ЛЕКЦИЯ 10

Теплоемкость. Броуновское движение. Явления переноса

10.1. Теплоемкость молекулы

Помимо вращательных степеней свободы существуют и колебательные. Рассмотрим H_2 — двухатомную молекулу.

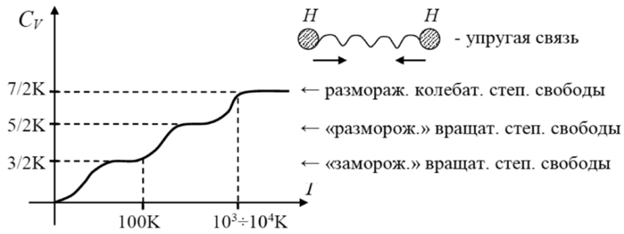

Рис. 10.1.

$$\bar{K} + \bar{\Pi} = 2\bar{K} = 2\frac{KT}{2} = KT.$$

Многоатомная нелинейная молекула: 3 поступательных + 3 вращательных + 3 колебательных степеней свободы.

$$\bar{\varepsilon} = \bar{\varepsilon}_{\text{пост}} + \bar{\varepsilon}_{\text{вращ}} + \bar{\varepsilon}_{\text{колеб}} = 3 \cdot \frac{KT}{2} + 3 \cdot \frac{KT}{2} + (3 \cdot 3 - 6)KT = 6KT,$$

Здесь $(3 \cdot 3 - 6)$ — сколько колебательных степеней свободы.

N-атомная молекула: $3N$ степеней свободы, из них колебательных $3N - 6$. Для линейных молекул (CO_2 например): $3N - 5$ колебательных степеней свободы.

$$3\frac{KT}{2} + 2\frac{KT}{2} + (3 \cdot 3 - 5)_{KT} = \frac{13}{2}KT \quad (\text{для } CO_2).$$

Эти подсчеты имеют приближенное отношение к реальности.

Примеры:

$$\text{при}\, T \simeq 300K \quad C_V = \begin{cases} \frac{3}{2}K, \gamma = \frac{5}{3}, & \text{но} \quad \gamma_{Cl_2} = 1,36 \\ \frac{5}{2}K, \gamma = \frac{7}{5}, & \qquad \gamma_{H_2} = 1,41 \\ \frac{7}{2}K, \gamma = \frac{4}{3}, & \qquad \gamma_{SO_2} = 1,26\,(\text{теор. } 1.33) \\ & \qquad \gamma_{CO_2} = 1,29\,(\text{теор. } 1.4) \end{cases}$$

— на практике могут быть существенные отличия от классической теории теплоемкости. Отклонение определяется тем, что несмотря на то, что температуры еще очень маленькие, отдельные молекулы начинают колебаться и начинают возбуждать колебательные степени свободы — теплоемкость повышается.

10.2. Статсумма двухатомной молекулы по колебательным уровням

Рассмотрим двухатомную молекулу и газ из этих молекул как газ осцилляторов — учтем только колебательную составляющую их энергии.

$$\varepsilon = \hbar\omega\left(n + \frac{1}{2}\right), n = 0, 1, 2, \ldots$$

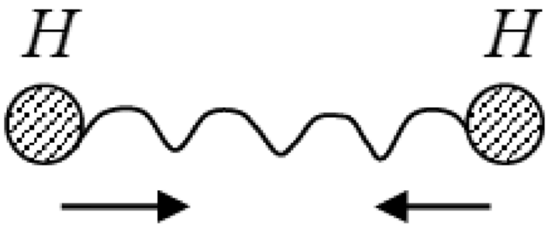

Рис. 10.2.

Энергия квантового осциллятора квантуется. $\omega^2 = \frac{K}{\mu}$, K — характеристика упругой связи, μ — приведенная масса. При $n = 0$ система совершает нулевые колебания. Найдем среднюю энергию:

$$\omega_n = \exp\left(-\frac{\varepsilon_n}{KT}\right) \Big/ \sum_{n=0}^{\infty} \exp\left(-\frac{\varepsilon_n}{KT}\right)$$

— вероятность для молекулы занять уровень n.

$$\sum_{n=0}^{\infty} \exp\left(-\frac{\varepsilon_n}{KT}\right) = Z(\lambda) \text{ — статистическая сумма, } \frac{1}{KT} = \lambda.$$

$$\Rightarrow \quad \omega_n = \frac{1}{Z} \exp\left(-\lambda \varepsilon_n\right),$$

$$Z(\lambda) = \sum_{n=0}^{\infty} \exp\left(-\lambda \hbar\omega \left(\frac{1}{2} + n\right)\right) = \exp\left(-\frac{\lambda}{2} \hbar\omega\right) \sum_{n=0}^{\infty} \mathrm{e}^{-n\lambda\hbar\omega},$$

$$\bar{\varepsilon} = \sum_{n=0}^{\infty} \varepsilon_n \omega_n = \frac{1}{Z} \sum_{n=0}^{\infty} \varepsilon_n \cdot \exp(-\lambda\varepsilon_n) = -\frac{\partial}{\partial\lambda} \ln Z(\lambda),$$

где

$$\ln Z(\lambda) = -\lambda \cdot \frac{\hbar\omega}{2} + \ln\left[\sum_{n=0}^{\infty} \left(\exp(-\lambda\hbar\omega)\right)^n\right] =$$

(далее показатель прогрессии $q = \exp(-\lambda\hbar\omega)$)

$$= -\lambda \cdot \frac{\hbar\omega}{2} + \ln\frac{1}{1-q} = -\lambda \cdot \frac{\hbar\omega}{2} - \ln\left(1 - e^{-\lambda\hbar\omega}\right),$$

здесь уже нет никаких сумм. Следовательно,

$$\boxed{\bar{\varepsilon}} = \frac{\partial}{\partial\lambda}\left[\frac{\lambda\hbar\omega}{2} + \ln\left(1 - e^{-\lambda\hbar\omega}\right)\right] = \frac{\hbar\omega}{2} + \frac{\hbar\omega\,\mathrm{e}^{-\lambda\hbar\omega}}{1 - \mathrm{e}^{-\lambda\hbar\omega}} = \boxed{\frac{\hbar\omega}{2} + \frac{\hbar\omega}{e^{\hbar\omega/KT} - 1}}$$

— **формула Планка** для подсчета средней энергии газа осцилляторов.

$$1 \text{ моль}: \quad \bar{E} = \frac{\hbar\omega}{2} N_A + \frac{\hbar\omega\, N_A}{e^{\hbar\omega/KT} - 1}.$$

Рассчитаем теперь молярную колебательную теплоемкость:

$$C_{\text{кол}} = \frac{d\bar{E}}{dT} = \left(\frac{\hbar\omega\, N_A}{e^{\hbar\omega/KT} - 1}\right)'_T = N\hbar\omega \cdot \frac{\frac{\hbar\omega}{KT^2} e^{\hbar\omega/KT}}{\left(e^{\hbar\omega/KT} - 1\right)^2} \quad \Rightarrow$$

$$\boxed{C_{\text{кол}} = R \cdot \frac{\left(\frac{\hbar\omega}{KT}\right)^2 e^{\hbar\omega/KT}}{\left(e^{\hbar\omega/KT} - 1\right)^2}.}$$

Исследуем эту функцию:

1. Классическая область: $KT \gg \hbar\omega$

$$\Rightarrow \quad e^{\hbar\omega/KT} \approx 1 + \frac{\hbar\omega}{KT} \quad \Rightarrow \quad C_{\text{кол}} = R.$$

2. Квантовый случай: $KT \gg \hbar\omega$

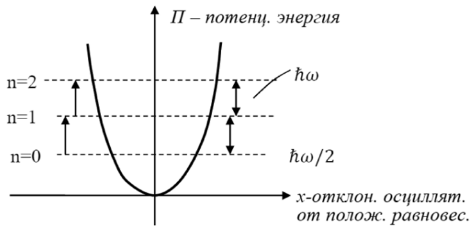

Рис. 10.3.

$$\Rightarrow \quad C_{\text{кол}} = R\left(\frac{\hbar\omega}{KT}\right)^2 e^{-\frac{\hbar\omega}{KT}}.$$

У квантовых осцилляторов возможны переходы только на единичку вверх, нельзя перескочить через уровень.

10.3. Характеристическая температура

Характеристическая температура — это температура, при которой размораживаются колебательные степени свободы. Она определяется из условия:

$T_{\text{кол}} = \dfrac{\hbar\omega}{K}$ при $T < T_{\text{кол}}$ «заморожены» колебательные степени свободы;
при $T > T_{\text{кол}}$ они «размораживаются».

Вращательные уровни:

$$E_{\text{вр}} = \frac{L^2}{2I}, \quad L \sim \hbar \,(\text{из квантовой механики}),$$

I — момент инерции двухатомной молекулы $I = \mu d^2$, μ — приведенная масса, d — расстояние между ядрами.

$$\text{Тогда} \quad E_{\text{вр}} = \frac{\hbar^2}{2I} = 2 \cdot \frac{KT_{\text{вр}}}{2} \quad \Rightarrow \quad T_{\text{вр}} = \frac{\hbar^2}{2KI},\ I = \mu d^2.$$

Вращательные температуры $\sim 100\,K$, колебательные — от $1000\,K$ до $10000\,K$.

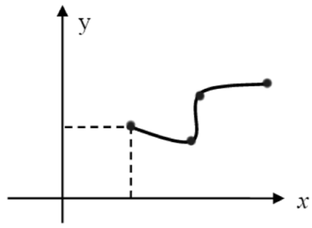

Рис. 10.4.

10.4. Броуновское движение

Опыт: Выбирается частица и каждые 10 сек указывается ее положение в пространстве. Размер частиц $\sim$ 1мкм, масса $\sim$ 10^{-11}г. Через τ положение частицы меняется, получается изрезанная траектория.

$$\bar{x} = \frac{1}{\tau}\int x(t)dt = 0 \text{ (т. к. функция знакоперем.)}$$

Значит, интересна величина:

$$\overline{x^2} = \frac{1}{\tau}\int x^2(t)dt.$$

Сила сопротивления в вязкой среде:

$$\vec{F}_{\text{тр}} = 6\pi\eta a\vec{v}, \qquad \vec{v} = B\cdot\vec{F}_{\text{тр}} = \frac{\vec{F}_{\text{тр}}}{6\pi\eta a},$$

a — размер частицы (радиус), $B = \frac{1}{6\pi\eta a}$ — подвижность незаряженной частицы, η — вязкость среды (динамическая).

Уравнение движения частицы в среде:

$$m\ddot{\vec{r}} = \vec{F} - \frac{1}{B}\dot{\vec{r}} \text{ — } \textbf{уравнение Ланжевена}.$$

Спроецируем его на ось x: $m\,\ddot{x} = F_x - \frac{1}{B}\dot{x}$.
Умножим все на x:

$$m\,x\,\ddot{x} = x\,F_x - \frac{1}{B}\,x\,\dot{x},$$

$$\begin{cases} \frac{d}{dt}(x^2) = 2\,x\,\dot{x}, \\ \frac{d^2}{dt^2}(x^2) = 2\,(\dot{x})^2 + 2\,x\,\ddot{x}; \end{cases} \quad\Rightarrow\quad \begin{cases} x\dot{x} = \frac{1}{2}\frac{dx^2}{dt}, \\ x\ddot{x} = \frac{1}{2}\frac{d^2x^2}{dt^2} - \dot{x}^2; \end{cases} \quad\Rightarrow$$

$$\Rightarrow\quad \frac{m}{2}\frac{d^2x^2}{dt^2} - m\dot{x}^2 = xF_x - \frac{1}{2B}\frac{dx^2}{dt}.$$

$$\frac{\overline{m\dot{x}^2}}{2} = \frac{KT}{2}, \qquad \overline{xF_x} = 0 \text{ (т. к } x \text{ и } F_x \text{ — две независимые величины).}$$

$$\frac{m}{2}\frac{d^2\overline{x^2}}{dt^2} + \frac{1}{2B}\frac{d\overline{x^2}}{dt} = KT.$$

Обозначим для удобства

$$z = \frac{d\overline{x^2}}{dt} \quad\Rightarrow\quad \frac{dz}{dt} = \frac{2KT}{m} - \frac{z}{mB} \quad\Rightarrow$$

$$\Rightarrow \quad \frac{dz}{\frac{2KT}{m} - \frac{z}{mB}} = dt \quad \Rightarrow \quad \boxed{z(t) = 2KTB\left(1 - e^{-t/mB}\right)}.$$

$\eta = 10^{-2}$ П (Гауссова система, вязкость воды),

$$a = 10^{-4}\,\text{см}, \qquad m = \frac{4}{3}\pi a^3 \rho \sim 10^{-11}\,\text{г}, \quad \Rightarrow \quad \frac{1}{Bm} = \frac{6\pi\eta a}{m} \sim 10^6\,\text{с}^{-1}.$$

Если мы подставим все это в экспоненту, то для $t > 10^{-5}$ с $e^{-t/Bm} \ll 1$, следовательно,

$$z(t) = 2KTB = \frac{d\overline{x^2}}{dt} \quad \Rightarrow \quad \boxed{\overline{x^2} = 2KTBt}$$

— **закон Эйнштейна – Смолуховского**.

$$\overline{x^2} = \frac{KT}{3\pi\eta a} t.$$

Другие координаты будут точно такими же.

Обозначим $KTB = D$ — коэффициент диффузии броуновской частицы. Тогда закон принимает вид: $\boxed{\overline{x^2} = 2Dt}$.

Если мы имеем дело с плоским слоем (двухмерный случай): $\overline{r^2} = 4Dt$, где $D = KTB = \frac{KT}{6\pi\eta a}$.

(трехмерный случай): $\overline{r^2} = 6Dt$.

10.5. Явления переноса.

За счет хаотического движения атомов и молекул переносится: масса (диффузия), энергия (теплопроводность), импульс (вязкость).

Длина свободного пробега — это расстояние, которая пробегает молекула от столкновения к столкновению. Рассматривать будем только двойные удары. Это явление не квантовое, длины волн де-Бройля каждой молекулы много меньше среднего расстояния между молекулами. Время свободного пробега много больше времени удара.