Семинар 10

Распределение Больцмана. Элементы статистической физики.

Теория

Барометрическая формула (изотермическое приближение):

$$dp = -\rho g \cdot dz = -\frac{\mu p}{RT} g \cdot dz;$$

$$\frac{p}{p_0} = \exp\left(-\frac{\mu g z}{RT}\right) = \frac{n}{n_0} = \frac{\rho}{\rho_0}.$$

Распределение Больцмана – определяет число частиц, имеющих известную потенциальную энергию в заданном объеме.

$$n = n_0 \exp\left(-\frac{E_P}{kT}\right) \quad => \quad dN = A\exp\left(-\frac{E_P}{kT}\right)dV .$$

Уравнение Аррениуса: $k_w = A\exp\left(-\frac{E_A}{kT}\right)$.

Доля молекул на энергетическом уровне: $\alpha_i = \dfrac{g_i \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right)}{\sum_{i=1}^{n} g_i \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right)} = \dfrac{g_i}{Z}\exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right)$,

где $Z = \sum_{i=1}^{n} g_i \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right)$ – статистическая сумма.

Вычисление термодинамических функций через статистические суммы:

$$S^0_{(T)} = R\ln\frac{Z^0_{(T)}}{N_A} + RT\left(\frac{\partial \ln Z^0_{(T)}}{\partial T}\right)_P ;$$

$$C^0_{(T)} = T\left(\frac{\partial S^0_{(T)}}{\partial T}\right)_P = RT^2\left(\frac{\partial^2 \ln Z^0_{(T)}}{\partial T^2}\right)_P + 2RT\left(\frac{\partial \ln Z^0_{(T)}}{\partial T}\right)_P ;$$

$$H^0_{(T)} = H^0_{(0)} + RT^2\left(\frac{\partial \ln Z^0_{(T)}}{\partial T}\right)_P ;$$

Статсуммы для идеального газа:

$Z_{пост} = \dfrac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3}V$; $\quad Z_{вращ} = \dfrac{8\pi^2 IkT}{h^2\sigma}$ (для линейной молекулы)