<u>Формулы статистической термодинамики в химической кинетике.</u>

<u>Средний модуль скорости молекул идеального газа</u>

Элемент вероятности в μ пространстве имеет вид:

$$dw(p,q)=\frac{1}{Q_{пост}}\exp\left(-\frac{E(p,q)}{kT}\right)\frac{dp_x dp_y dp_z dq_x dq_y dq_z}{h^3} \quad (1)$$

Перед нами элемент вероятности (вся правая часть) и плотность вероятности

$$\rho(p,q)=\frac{1}{Q_{пост}}\exp\left(-\frac{E(p,q)}{kT}\right) \quad (2)$$

в фазовом пространстве размерности 6.
$Q_{пост}$ – это сумма (интеграл) по состояниям. Он в данном случае равен

$$Q_{пост}=\iiint_{p,q}\exp\left(-\frac{E(p,q)}{kT}\right)\frac{dp_x dp_y dp_z dq_x dq_y dq_z}{h^3}=$$

$$\iiint_{p,q}\exp\left(-\frac{p_x^2}{2mkT}-\frac{p_y^2}{2mkT}-\frac{p_z^2}{2mkT}\right)\frac{dp_x dp_y dp_z dq_x dq_y dq_z}{h^3}=$$

$$=\frac{\left(2\pi mkT\right)^{\frac{3}{2}}}{h^3}\times V \quad (3)$$

Интегрирование ведется по всему фазовому пространству, т.е. по трем координатам q в пределах объема, занимаемого системой, и трем составляющим импульсам p_x, p_y, p_z от $-\infty$ до $+\infty$. V – это объем системы. Хотя мы пишем, что энергия – это функция импульсов и координат, для идеального газа она не зависти от q_x, q_y, q_z.

d w(p,q) в уравнении (1) - это вероятность того, что частица попадает в элементарный фазовый объем, т.е. имеет пространственные координаты между

$$q_x \text{ и } q_x + dq_x \text{ и т.д.}$$

и импульсы между :

$$p_x \text{ и } p_x + dp_x \text{ и т.д.}$$

Энергия частиц и плотность вероятности в уравнениях (1-3) не зависят от координат. Поэтому, можно проинтегрировать (1) по всем координатам q и, с учетом (3), сократить объем и постоянную Планка:

$$dw(p_x p_y p_z) =$$

$$\iiint\limits_q \frac{h^3}{(2\pi mkT)^{\frac{3}{2}} V} \exp\left(-\frac{p_x^2}{2mkT} - \frac{p_y^2}{2mkT} - \frac{p_z^2}{2mkT} \right) \frac{dp_y dp_z dq_x dq_y dq_z}{h^3}$$

$$= \frac{Vh^3}{(2\pi mkT)^{\frac{3}{2}} Vh^3} \exp\left(-\frac{p_x^2}{2mkT} - \frac{p_y^2}{2mkT} - \frac{p_z^2}{2mkT} \right) dp_x dp_y dp_z =$$

$$= \frac{1}{(2\pi mkT)^{\frac{3}{2}}} \exp\left(-\frac{p_x^2}{2mkT} - \frac{p_y^2}{2mkT} - \frac{p_z^2}{2mkT} \right) dp_x dp_y dp_z =$$

$$= \rho\,(p_x, p_y, p_z)\, dp_x\, dp_y\, dp_z \qquad (4)$$

Полученные элемент вероятности $d\,w(p_x,p_y,p_z)$ и плотность вероятности $\rho\,(p_x,p_y,p_z)$ зависят только от трех импульсов частицы.

Найдем элемент вероятности, зависящий от трех составляющих скорости частиц. Всюду в (4) заменяем импульсы p на mv, благодаря этому появляется m^3:

$$d\,w(v_x,v_y,v_z) =$$

$$\frac{m^3}{(2\pi mkT)^{\frac{3}{2}}} \exp\left(-\frac{mv_x^2}{2kT} - \frac{mv_y^2}{2kT} - \frac{mv_z^2}{2kT} \right) dv_x dv_y dv_z \qquad (5)$$

Теперь нам нужен элемент вероятности, зависящий только от модуля скорости V и не зависящий от ее направления. Для того, чтобы его получить, нужно перейти к сферическим координатам и проинтегрировать по всем допустимым углам φ и θ:

$$dv_x\, dv_y\, dv_z = V^2\, dV \sin\theta\, d\theta\, d\varphi$$

$$d\,w(V, \varphi, \theta) = \frac{m^3}{(2\pi mkT)^{\frac{3}{2}}} \exp\left(-\frac{mV^2}{2kT}\right) V^2 dV \times \int_0^{\pi} \sin\theta d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi \qquad (6)$$

Интегрирование идет по φ от 0 до 2π и по θ от 0 до π . В результате получаем

$$\int_0^{\pi} \sin\theta d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi = 2\times 2\pi = 4\pi$$

и, следовательно,

$$d\,w(V) = \frac{4\pi m^3}{(2\pi mkT)^{\frac{3}{2}}} \exp\left(-\frac{mV^2}{2kT}\right) V^2 dV \qquad (7)$$

Теперь наша плотность вероятности зависит только от модуля скорости V

$$\rho(V) = \frac{4\pi m^3}{(2\pi mkT)^{\frac{3}{2}}} \exp\left(-\frac{mV^2}{2kT}\right) V^2 \qquad (8)$$

Это распределение Максвелла молекул по модулю скорости в идеальном газе. Плотность вероятности - размерная величина, размерность - единица на скорость. Элемент вероятности (формула 7) - это доля молекул в идеальном газе, которая имеет модуль скорости от V до V+dV.

Средний модуль скорость в идеальном газе можно рассчитать по формуле:

$$\langle V\rangle = \int_0^{\infty} V\rho(V)dV = \frac{4\pi m^3}{(2\pi mkT)^{\frac{3}{2}}} \int_0^{\infty} \exp\left(-\frac{mV^2}{2kT}\right) V^3 dV \qquad (9)$$

Интегрирование по модулю скорости ведется от 0 до ∞. Несобственный интеграл равен

$$\int_0^\infty \exp\left(-\frac{mV^2}{2kT}\right)V^3 dV = \frac{1}{2}\times\frac{1}{\alpha^2} = 2\left(\frac{kT}{m}\right)^2$$

$$\alpha = \frac{m}{2kT}$$

$$\langle V\rangle = \frac{4\pi m^3}{(2\pi mkT)^{\frac{3}{2}}}\times 2\left(\frac{kT}{m}\right)^2 = \left(\frac{8kT}{\pi m}\right)^{\frac{1}{2}} \tag{10}$$

Выражение для среднего модуля скорости войдет в формулу для расчета константы скорости химической реакции ТАС. (Формула Трауца – Льюиса).

Средняя скорость при одномерном движении.

Представим себе предыдущую задачу в фазовом пространстве размерности 2.
Тогда плотность вероятности равна

$$dw(p_x, q_x) = \frac{1}{Q_{пост}}\exp\left(-\frac{E(p_x, q_x)}{kT}\right)\frac{dp_x dq_x}{h} \tag{11}$$

$$Q_{пост} = \iint\limits_{p,q}\exp\left(-\frac{E(p_x, q_x)}{kT}\right)\frac{dp_x dq_x}{h} = \frac{(2\pi mkT)^{\frac{1}{2}}}{h}\times L \tag{12}$$

Интегрирование ведется от по координате q от $(-L/2)$ до $(L/2)$, и импульсу p от $-\infty$ до $+\infty$. L – линейный размер пространства. Частицы могут двигаться только вдоль одной оси. Уравнения (11) и (12) аналогичны уравнениям (1) и (3).

$d\,w(p_x,q_x)$ - это вероятность того, что частица имеет пространственные координаты между

$$q \text{ и } q + dq_x$$

и импульс между :

$$p_x \text{ и } p_x + dp_x$$

(элемент вероятности).

Функция

$$\rho(p_x,q_x) = \; = \frac{h}{(2\pi mkT)^{\frac{1}{2}} L} \exp\left(-\frac{E(p_x,q_x)}{kT} \right) \frac{dp_x dq_x}{h} \qquad (13)$$

есть плотность вероятности.

$Q_{пост}$ – это поступательная сумма по состоянию для одномерного движения. Выражение (12)используется при выводе формулы для константы скорости в ТАК.

Затем действуем так же, как в случае фазового пространства размерности 6 (см. выше): интегрируем (11) по координате q_x от $(-L/2)$ до $(L/2)$, т.е. в пределах линейного размера пространства, тогда:

$$dw(p_x) = \int_{-\frac{L}{2}}^{\frac{L}{2}} dw(p_x,q_x) \frac{dq_x}{h} \; =$$

$$\frac{Lh}{(2\pi mkT)^{\frac{1}{2}} Lh} \exp\left(-\frac{p_x^2}{2mkT} \right) dp_x =$$

$$= \frac{1}{(2\pi mkT)^{\frac{1}{2}}} \exp\left(-\frac{p_x^2}{2mkT} \right) dp_x \qquad (13)$$

выражаем в (13) импульс через скорость

$$p_x = mv_x$$

получаем выражение для элемента вероятности, зависящее от скорости

$$dw(v_x) = \frac{m}{(2\pi mkT)^{\frac{1}{2}}} \exp\left(-\frac{mv_x^2}{2kT}\right) dv_x \qquad (14)$$

Из формулы (14) видно, что скорости v_x и $(-v_x)$ одинаково вероятны. Поэтому средняя скорость одномерного движения равна нулю.

Нас будут интересовать только положительные значения скорости, т.е. движение в одну сторону, в заданном направлении вдоль оси x. Рассчитаем среднее значение $<v_x>$ при таком движении. Это среднее, конечно, не равно нулю!

$$< v_x > = \int_0^\infty v_x \times \frac{m}{(2\pi mkT)^{\frac{1}{2}}} \exp\left(-\frac{mv_x^2}{2kT}\right) dv_x \qquad (15)$$

Интегрирование по скорости ведется от 0 до ∞. Несобственный интеграл равен

$$\int_0^\infty v_x \times \exp\left(-\frac{mv_x^2}{2kT}\right) dv_x = \frac{1}{2\alpha}$$

$$\alpha = \frac{m}{2kT}$$

$$< v_x > = \frac{m}{\left(2\pi mkT\right)^{\frac{1}{2}}} \times \frac{2kT}{2m} = \left(\frac{kT}{2\pi m}\right)^{\frac{1}{2}} \qquad (16)$$

Выражение (16) для средней скорости одномерного движения в заданном направлении используется при выводе формулы для константы скорости в ТАК.

<u>Распределение по энергиям при одномерном движении.</u>

Из формулы (13) можно получить выражение для элемента вероятности, зависящего от кинетической энергии при одномерном движении. Заменяем в (13) импульс p_x на кинетическую энергию ε и умножаем на «два»:

$$\varepsilon = \frac{p_x^2}{2m},$$

$$d\varepsilon = \frac{p_x dp_x}{m} = \frac{(2m)^{\frac{1}{2}} \varepsilon^{\frac{1}{2}} dp_x}{m}$$

$$p_x = (2m)^{\frac{1}{2}} \varepsilon^{\frac{1}{2}},\ dp_x = (2)^{-\frac{1}{2}} m^{\frac{1}{2}} \varepsilon^{-\frac{1}{2}} d\varepsilon$$

$$dw(\varepsilon) = 2 \times \frac{\varepsilon^{-\frac{1}{2}} (2)^{-\frac{1}{2}} m^{\frac{1}{2}}}{(2\pi mkT)^{\frac{1}{2}}} \exp\left(-\frac{\varepsilon}{kT}\right) d\varepsilon = \frac{\varepsilon^{-\frac{1}{2}}}{(\pi kT)^{\frac{1}{2}}} \exp\left(-\frac{\varepsilon}{kT}\right) d\varepsilon \tag{17}$$

Уравнение (17) дает вероятность того, что кинетическая энергия частицы при одномерном движении находится в интервале от ε до $\varepsilon + d\varepsilon$, направление – любое. Умножение на «два» необходимо, поскольку скоростям v_x и $(-v_x)$ соответствуют одинаковые энергии, и плотность вероятности в правой части (17) должна быть удвоена. Проверьте сами, что $w(\varepsilon)$, определяемое уравнением (17), обладает свойством плотности вероятности, т.е.

$$\int_0^\infty dw(\varepsilon) = 1$$

Значит, умножение на двойку было необходимо!

Распределение (17) используется при выводе поправки Хиншельвуда.