

Лекция 18.

Рассчитаем суммы по состояниям для различных *видов движения* (видов энергии!).

Молекулярная сумма по состояниям для поступательного движения.

П. стр. 215-220; Е. стр. 221-224.

Эту сумму можно посчитать в классическом приближении. Энергия поступательного движения прямо зависит от импульсов, и не зависит от координат:

$$E(p) = \frac{p^2}{2m} = \frac{mv^2}{2}$$

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

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

$$\frac{V}{h^3} \times \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{p_x^2}{2mkT}} dp_x \times \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{p_y^2}{2mkT}} dp_y \times \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{p_z^2}{2mkT}} dp_z \quad (1)$$

Экспонента в (1) не зависит от координат q_x, q_y, q_z . Интегрирование по координатам

проводится в пределах, заданных реальным объемом системы, т.е. от 0 до $(V)^{\frac{1}{3}}$ по

q_x, q_y, q_z . В результате интегрирования получаем объем V . Иногда записывают

$$Q_{\text{конф}} = V,$$

где $Q_{\text{конф}}$ - конфигурационный интеграл.

Интегралы по импульсам берутся от минус до плюс бесконечности.

Для расчета используем табличный интеграл :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\alpha x^2} dx = \left(\frac{\pi}{\alpha}\right)^{\frac{1}{2}} \quad (2)$$

Следовательно, получаем:

$$\alpha = \frac{1}{2mKT}; \quad \left(\frac{\pi}{\alpha}\right)^{\frac{1}{2}} = (2\pi mKT)^{\frac{1}{2}}; \quad \left(\frac{\pi}{\alpha}\right)^{\frac{3}{2}} = (2\pi mKT)^{\frac{3}{2}} \quad (3)$$

В результате при интегрировании (1), будет

$$Q = Q_{\text{пост}} Q_{\text{конф}} = (2\pi mKT)^{\frac{3}{2}} \frac{V}{h^3} \quad (4)$$

Эта величина – безразмерная.

Такой же результат мы получим, если используем квантовомеханическое выражение для энергии поступательного движения. Импульс квантуется, поэтому:

$$p = \frac{h}{2l} \times n; \quad E = \frac{h^2}{4l^2 2m} \times n^2 \quad n = 1, 2 \quad (5)$$

Параметр l – линейный размер ящика, в котором находится наш идеальный газ. Выражение для молекулярной суммы по состояниям имеет вид

$$Q = \sum_{n=1}^{\infty} e^{-\frac{h^2}{4l^2 2mkT} n^2} \quad (6)$$

Суммирование идет по числу n от 1 до бесконечности. Посмотрим на показатель степени. Он должен быть безразмерным.

$$\frac{h^2}{4l^2 2mkT} \times n^2$$

Поэтому,

$$\theta_{\text{пост}} = \frac{h^2}{8l^2 mk} \quad (7)$$

имеет размерность температуры и называется характеристической температурой поступательного движения. Типичные значения этой величины 10^{-8} К

Характеристическая поступательная температура мала, поэтому при изменении n на единицу экспонента в выражении (6) меняется практически непрерывно, и можно суммирование заменить интегрированием:

$$\int_0^{\infty} e^{-\frac{h^2}{4l^2 2mkT} x^2} dx = \frac{1}{2} \left(\frac{\pi}{\alpha} \right)^{1/2} = \frac{1}{2} * \left(\frac{\pi 2mkT 4l^2}{h^2} \right)^{1/2} = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{1/2} * l$$

Получаем для Q тот же самый результат, что и в (4):

$$Q_{\text{пост}} Q_{\text{конф}} = \left(2\pi mKT \right)^{\frac{3}{2}} \frac{V}{h^3}$$

Используем Q для расчета Z и термодинамических функций:

$$Z = \frac{Q^N}{N!} = \frac{\left(2\pi mkT \right)^{\frac{3N}{2}} * V^N}{h^{3N} * N!};$$

$$\ln Z = N \ln \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} + N \ln V - N \ln N + N \ln e =$$

$$N \ln \frac{\left(2\pi mkT \right)^{\frac{3}{2}} * V * e}{h^3 * N}$$

Для свободной энергии Гельмгольца поступательного движения получаем:

$$F = -kT \ln Z = -kTN \ln \frac{(2\pi mkT)^{\frac{3}{2}} * V * e}{h^3 * N}$$

Для энтропии поступательного движения получаем:

$$S = k \ln Z + kT (\partial \ln Z / \partial T)_V = R \ln \frac{(2\pi mkT)^{\frac{3}{2}} * V * e}{h^3 * N} + \frac{3}{2} R$$

Это - формула Закура-Тетроде.

Для теплоемкости при постоянном объеме получаем:

$$c_v = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = 2kT \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_V + kT^2 \left(\frac{\partial^2 \ln Z}{\partial T^2} \right)_V = 3R - 3/2R = 3/2R$$

Для давления получаем:

$$p = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T = kT \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial V} \right)_T =$$

$$kTN \left(\frac{\partial \ln \left(\frac{(2\pi mkT)^{\frac{3}{2}} * V * e}{h^3 * N} \right)}{\partial V} \right)_V = \frac{RT}{V}$$

Для энергии Гиббса одного моля идеального газа (химический потенциал μ !) получаем

$$G = \mu = F + pV = F + RT =$$

$$-kTN \ln \frac{(2\pi mkT)^{\frac{3}{2}} * V * e}{h^3 * N} + RT \ln e = -RT \ln \frac{(2\pi mkT)^{\frac{3}{2}} * V}{h^3 * N}$$

Стандартное значение химического потенциала:

$$\mu^0 = -RT \ln \frac{(2\pi mkT)^{\frac{3}{2}} * V}{h^3 * N} = -RT \ln \frac{(2\pi mkT)^{\frac{3}{2}} * \left(\frac{RT}{p = 1bar} \right)}{h^3 * N}$$

(Объём считается при стандартном значении давления $p = 1bar$)

Суммирование или интегрирование?

В разных суммах по состоянию расстояние между уровнями энергии – разное.

Энергии поступательного движения образуют сплошной спектр.
Электронные уровни, наоборот, очень далеко отстоят друг от друга.

- 1) Если уровни находятся близко друг от друга, суммирование можно заменить интегрированием, как мы это делали в случае поступательного движения.
- 2) Если уровни находятся далеко друг от друга, то нужно проводить прямое суммирование. Если уровни энергии находятся очень далеко друг от друга, то соответствующие экспоненты будут практически равны нулю. При суммировании этими экспонентами можно пренебречь.
- 3) О расстоянии между уровнями будем судить по *характеристической температуре*.

Характеристическая температура рассчитывается по формуле

$$\theta_{хар} = \varepsilon / k$$

где $\theta_{хар}$ - характеристическая температура, ε - разница энергий между уровнями,
(см. рис. 1).

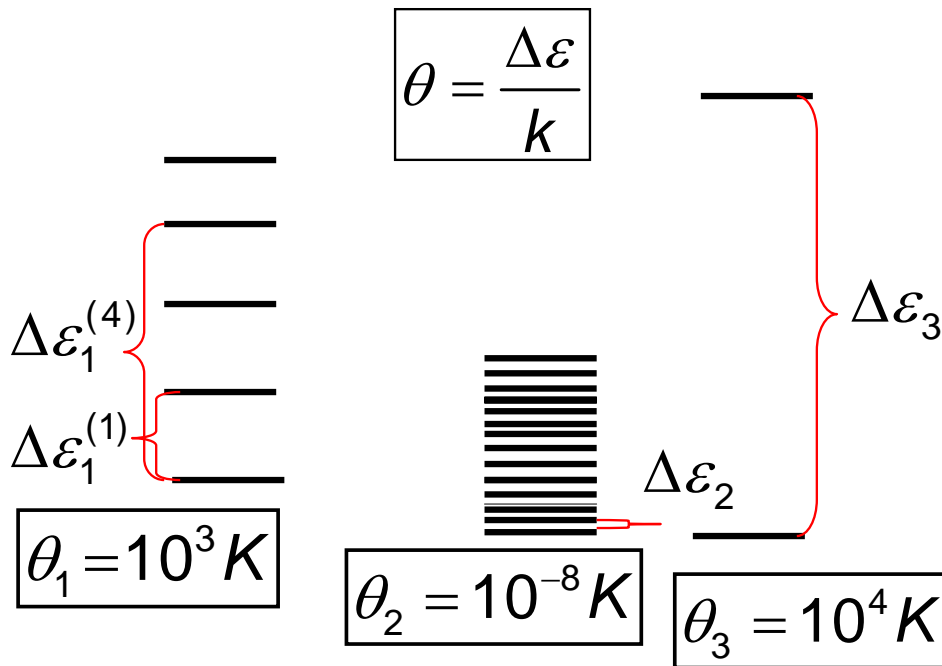


Рис.1. Типичные характеристические температуры для различных видов движения, колебательного θ_1 , поступательного θ_2 и электронного θ_3 (оценочные значения).

Электронная сумма по состояниям для молекул и атомов.

П. стр. 242-243.

Электронные уровни достаточно далеко отстоят друг от друга. Сумма по состояниям определяется суммированием. Разница между нулевым и первым уровнем настолько велика, что практически при всех расчетах в электронной сумме по состояниям достаточно ограничиться первым слагаемым под знаком суммы:

$$Q_{\text{эл}} = \sum_0^{\infty} z_i e^{-\varepsilon_i/kT} \approx e^{-\varepsilon_0/kT} * \sum_0^{\infty} z_0 + z_1 e^{-(\varepsilon_1-\varepsilon_0)/kT} + \dots z_i e^{-(\varepsilon_i-\varepsilon_0)/kT} \approx z_0 * e^{-\varepsilon_0/kT}$$

$$Z_{\text{эл}} = Q_{\text{эл}}^N \quad F_{\text{эл}} - N\varepsilon_0 = F_{\text{эл}} - E_{0,\text{эл}} = -kNT \ln z_0$$

На $N!$ делить уже не нужно.

Характеристическая электронная температура, обычно 10000К и выше.

Вклад в энтропию и теплоемкость:

$$S_{\text{эл}} = R \ln z_0, \quad c_{v,\text{эл}} = 0$$

В теплоемкость электронная сумма обычно вклада не вносит.

Теплоемкость атомарного хлора.

У атома хлора характеристическая электронная температура $\theta_{эл} = 1300 \text{ K}$ для первого возбужденного электронного уровня.

В случае хлора необходимо, помимо первой, учитывать и вторую экспоненту в сумме:

$$Q_{эл} = \sum_0^{\infty} z_i e^{-\varepsilon_i/kT} = e^{-\varepsilon_0/kT} * (z_0 + z_1 e^{-(\varepsilon_1 - \varepsilon_0)/kT})$$

$$F_{эл} - E(0) = -kT \ln(z_0 + z_1 e^{-(\varepsilon_1 - \varepsilon_0)/kT})$$

$$C_{v,эл} = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = -T \left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \right)_V$$

На рис.2 приводится экспериментальная зависимость теплоемкости для идеального газа, состоящего из атомов хлора (нетипичный случай!) и неона (типичный случай!). В случае неона вклад в теплоемкость вносит только поступательное движение, в случае хлора – поступательное и электронное. Вспомним, что для идеальных газов всегда

$$C_p = C_V + R$$

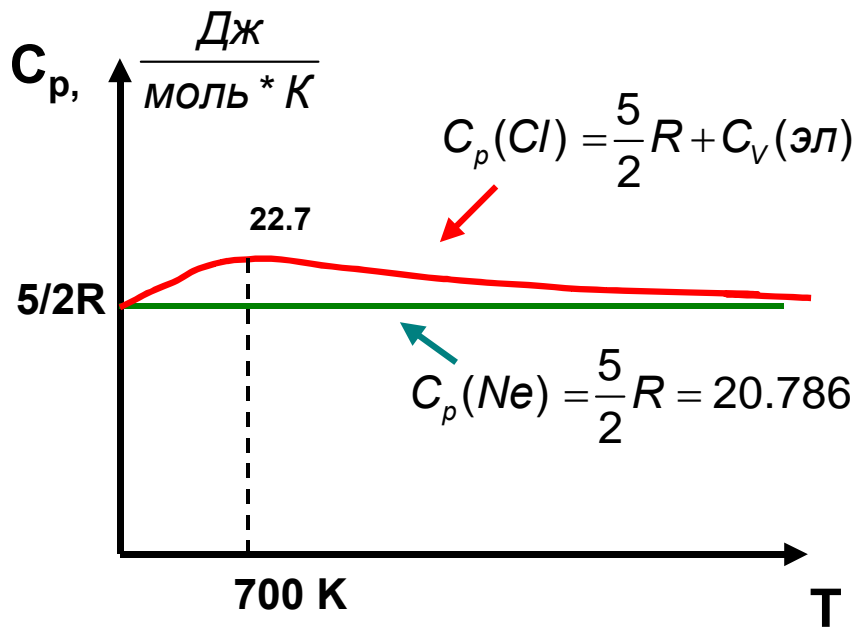


Рис. 2. Экспериментальные зависимости теплоемкостей неона и хлора от температуры. Теплоемкость неона не зависит от температуры. Максимум теплоемкости хлора при 700К связан со вкладом электронного движения.

У атомов теплоемкость есть сумма электронной и поступательной теплоемкости .

Можно сравнить энтропии одноатомных газов, рассчитанные по формулам статистической термодинамики (формула Закура - Тетроде + электронная составляющая) и измеренные через теплоемкости в рамках классической термодинамики:

Для Ne получаем : $S(298\text{K}) = 146.23$ и 146.48 Дж/моль/К, соответственно.