

## Лекция 20

Сумма по состояниям для вращательного движения.

**П. стр. 228-230**

Рассмотрим двухатомную молекулу, состоящую из двух разных атомов. Момент инерции такой системы:

$$I = m_1 r_1^2 + m_2 r_2^2 = \mu r_0^2; \quad r_0 = r_1 + r_2; \quad m_1 r_1 = m_2 r_2$$

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \quad (1)$$

Момент инерции определяет вращательную энергию:  $E = I\omega^2/2$ , где  $\omega$  - угловая скорость.

Квантовомеханическое решение задачи о жестком ротаторе дает:

$$E = \frac{h^2}{8\pi^2 I} \times J(J+1) \quad \text{где } J = 0, 1, \dots \quad (2)$$

Вырожденность уровня  $g = (2J+1)$ .

Так, при  $J=2$  энергия уровня равна

$$E = \frac{h^2}{8\pi^2 I k} \times 6 \quad (3)$$

а вырожденность уровня  $g = 5$ ; т.е. есть пять уровней с одинаковой энергией. Сумма по состояниям выражается соотношением:

$$Q = \sum_{J=0}^{\infty} (2J+1) \times e^{-\frac{h^2}{8\pi^2 I k T} J(J+1)} \quad (4)$$

Вращательные уровни лежат достаточно близко друг к другу. Вращательная характеристическая температура

$$\theta_{\text{вр}} = \frac{h^2}{8\pi^2 Ik} \quad (5)$$

обычно не превышает нескольких градусов или нескольких десятков градусов. Типичные примеры:

$$\theta_{\text{вр}} (\text{H}_2) = 85\text{K}; \quad \theta_{\text{вр}} (\text{I}_2) = 0.05\text{K}$$

Суммирование при  $T > \theta_{\text{вр}}$  можно заменить интегрированием по переменной  $J$ .

$$Q = \int_{J=0}^{\infty} (2J+1) \times e^{-\frac{h^2}{8\pi^2 IkT} J(J+1)} dJ = \int_{J=0}^{\infty} e^{-\frac{h^2}{8\pi^2 IkT} J(J+1)} d(J(J+1)) \quad (6)$$

(забираю  $2J+1$  под знак дифференциала!). Вводим новый аргумент  $x = J(J+1)$ . Можно записать:

$$Q = \int_0^{\infty} e^{-ax} dx = -(a)^{-1} \times e^{-ax} \Big|_0^{\infty} = a^{-1} \quad (7)$$

Для суммы по состояниям вращательного движения двухатомной молекулы получаем:

$$Q = \frac{8\pi^2 IkT}{h^2} = T/\theta_{\text{вр}} \quad (8)$$

Вращательные суммы - промежуточный случай между поступательным движением (чисто классическое интегрирование, уровни очень близкие, поступательная температура очень низкая) и колебательным движением (уровни дискретные, интегрирование вводить нельзя, колебательная температура - несколько тысяч градусов). Оценка разности между суммой и интегралом для вращательного движения двухатомной молекулы дается с помощью ряда Эйлера – Маклорена:

$$\sum_{J=0}^{J=\infty} (2J+1) e^{-\frac{h^2}{8\pi^2 IkT} J(J+1)} - \int_{J=0}^{\infty} e^{-\frac{h^2}{8\pi^2 IkT} J(J+1)} dJ(J+1) = 1/3 + 1/6 \theta_{\text{вр}}/T$$

$$\sum_{J=0}^{J=\infty} (2J+1) e^{-\frac{h^2}{8\pi^2 IkT} J(J+1)} = \frac{T}{\theta_{\text{вр}}} + \frac{1}{3} + \frac{\theta_{\text{вр}}}{6T} \quad (9)$$

При высоких температурах интегрирование даст хорошую оценку, т.к.

$$T/\theta_{\text{вр}} \gg 1/3 + 1/6 \theta_{\text{вр}}/T \quad (10)$$

При низких температурах и относительно высоких вращательных температурах нужно использовать прямое суммирование. Достаточно использовать несколько первых членов ряда  $J=0; J=1; J=2 \dots$ :

$$Q = 1 + 3e^{-\frac{2h^2}{8\pi IKT}} + 5e^{-\frac{6h^2}{8\pi IKT}} \dots \quad (11)$$

### Двухатомные гомоядерные молекулы. Ядерная сумма по состояниям.

При расчете вращательных сумм по состоянию двухатомной гомоядерной молекулы необходимо учитывать ограничения, накладываемые симметрией волновой функции.

Рассмотрим молекулу водорода. Ее волновая функция должна быть антисимметрична:

$$\Psi = \Psi_{\text{пост}} * \Psi_{\text{эл}} * \Psi_{\text{кол}} * \Psi_{\text{яд}} * \Psi_{\text{вр}} \quad (12)$$

В правой части (12)  $\Psi_{\text{пост}}$ ,  $\Psi_{\text{эл}}$  (для основного состояния) и  $\Psi_{\text{кол}}$  - симметричны. Для того, чтобы всё произведение было антисимметричным, должно быть

если  $\Psi_{\text{яд}}$  - симметрично; то  $\Psi_{\text{вр}}$  - антисимметрично, в сумме по состояниям для вращательного движения суммирование возможно только по нечетным  $J$ ;

если  $\Psi_{\text{яд}}$  - антисимметрично, то  $\Psi_{\text{вр}}$  - симметрично, в сумме по состояниям суммирование идет по четным  $J$ .

Суммы по состояниям для вращательного движения по четным  $Q_{\text{врч}}$  и нечетным  $Q_{\text{врнч}}$  значениям квантового числа  $J$  при температурах выше характеристической вращательной температуры приблизительно равны:

$$Q_{\text{врч}} \approx Q_{\text{врнч}} \approx \frac{1}{2} Q_{\text{вр}} \quad (13)$$

Разница между энергиями ядерных уровней высока. Поэтому, ядерная сумма по состояниям, определяются только вырожденностью основных ядерных уровней (ср. с электронными

суммами по состоянию). Положение уровней не меняется при химических и фазовых превращениях. Для атома

$$Q_{яд} = g_0$$

$$F_{яд} = -kT \ln g_0; \quad S_{яд} = k \ln g_0; \quad c_{v,яд} = 0 \quad (14)$$

Для молекулы ядерная сумма по состояниям равна произведению ядерных сумм входящих в неё атомов

$$Q_{яд} = \prod_i g_i \quad (15)$$

У молекулы водорода есть две формы, отличающиеся симметрией ядерной волновой функции.

Для пароводорода (антисимметричная ядерная волновая функция) и ортоводорода (симметричная ядерная волновая функция) вырожденности равны, соответственно,

$$g_{яд} = 1 \text{ (пароводород)} \text{ и } g_{яд} = 3 \text{ (ортоводород)}.$$

Для молекулы водорода получаем с учетом (13)

$$Q_{яд} Q_{вр} = Q_{ядсим} \times Q_{врнч} + Q_{ядасим} \times Q_{врч} =$$

$$3Q_{врнч} + Q_{врч} = 4 \times \frac{Q_{вр}}{2} \quad (16)$$

Таким образом, у гомоядерной молекулы водорода вращательная сумма по состояниям равна половине суммы, рассчитанной по формуле (8).

У орто- и пара- водорода поступательная, колебательная и электронная суммы по состояниям одинаковы, а ядерная и вращательная суммы - разные.

Отношение полных молекулярных сумм по состояниям для пара и ортоводорода:

$$\frac{Q_{пара}}{Q_{орто}} = \frac{1}{3} \times \frac{Q_{врч}}{Q_{врнч}} = \frac{1}{3} \quad (17)$$

Соотношение, подобное (16), выполняется для любой гомоядерной молекулы, поэтому

$$Q_{вр} = Q_{врсим} = Q_{врасим} = 4\pi^2 I k T / h^2 = 1/2 * T / \theta_{вр} \quad (18)$$

Рассчитать ядерную сумму по состояниям для молекул сложно, однако, при расчете термодинамических функций для любой химической реакции или фазового превращения эта сумма сокращается, поскольку количество атомов в этих случаях одинаково в начальный и конечный моменты процесса, и выполняется соотношение (15).

Термодинамические функции для вращательного движения двухатомных молекул:

$$F = -kTN \ln Q_{\text{вр}} = -kTN \ln (T/\theta_{\text{вр}}) \quad (\text{гетероядерная молекула});$$

или

$$F = -kTN \ln Q_{\text{вр}} = -kTN \ln (T/2\theta_{\text{вр}}) \quad (\text{гомоядерная молекула})$$

$$c_V = -T \left( \frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \right)_V = T \left( \frac{R \ln \frac{T}{\theta_{\text{вр}}} + R}{\partial T} \right)_V = R \quad (19)$$

Величина теплоемкости одинакова для гомо- и гетероядерной молекулы и не зависит от температуры.

При небольших значениях  $\frac{\theta_{\text{вр}}}{T}$  для подсчета вращательной суммы по состояниям нужно использовать суммирование вместо интегрирования (см. формулу (11)).

В этом случае могут получиться и значения теплоемкости, превышающие  $R$ .

Появляется максимум теплоемкости по температуре! Математически это похоже на зависимость от температуры электронной теплоемкости атома хлора.

#### Вращательная сумма по состояниям для многоатомной молекулы.

Сумма по состояниям для нелинейной многоатомной молекулы в хорошем приближении дается формулой:

$$Q_{\text{вр}} = \frac{\pi^{\frac{1}{2}}}{\sigma} \left( \frac{8\pi^2 I_A kT}{h^2} \right)^{\frac{1}{2}} \left( \frac{8\pi^2 I_B kT}{h^2} \right)^{\frac{1}{2}} \left( \frac{8\pi^2 I_C kT}{h^2} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (20)$$

для линейной молекулы, включая двухатомную,  $I_A = I_B = I$ :

$$Q_{вр} = \left( \frac{8\pi^2 I kT}{\sigma h^2} \right) \quad (21)$$

где  $\sigma$  - число симметрий или число операций симметрии, которые переводят молекулу «саму в себя». Для молекулы воды  $\sigma = 2$ ; для  $\text{CH}_4$   $\sigma = 12$ . Для любой гетероатомной двухатомной молекулы  $\sigma = 1$ , а для гомоатомной –  $\sigma = 2$ .

Если учитываются ядерные функции по состояниям, то выражение (21) следует записать так

$$Q_{яд} Q_{вр} = \frac{\pi^{\frac{1}{2}}}{\sigma} \left( \frac{8\pi^2 I_A kT}{h^2} \right)^{\frac{1}{2}} \left( \frac{8\pi^2 I_B kT}{h^2} \right)^{\frac{1}{2}} \left( \frac{8\pi^2 I_C kT}{h^2} \right)^{\frac{1}{2}} \left( \prod_i g_i \right) \quad (22)$$

#### Внутреннее вращение.

Необходимо дополнительно учитывать вращение отдельных фрагментов молекулы друг относительно друга. Подобное явление называется внутренним вращением. В этом случае нужно рассчитать обычную вращательную сумму, а потом домножить ее на сумму для внутреннего вращения. Пример внутреннего вращения – движение метильных групп в этане (см. рис.1(а)). Если подобное вращение происходит *свободно*, то

$$Q_{свв} = \frac{\pi^{\frac{1}{2}}}{\sigma_{свв}} \left( \frac{8\pi^2 I_A kT}{h^2} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (23)$$

#### Заторможенное внутреннее вращение.

Внутреннее вращение может быть ограничено влиянием других частей молекулы. На рис. 1 (б) показано, как меняется энергия системы при вращении метильных фрагментов в этане. Поворот на  $60^0$  градусов приводит к переходу от максимальной энергии к минимальной:

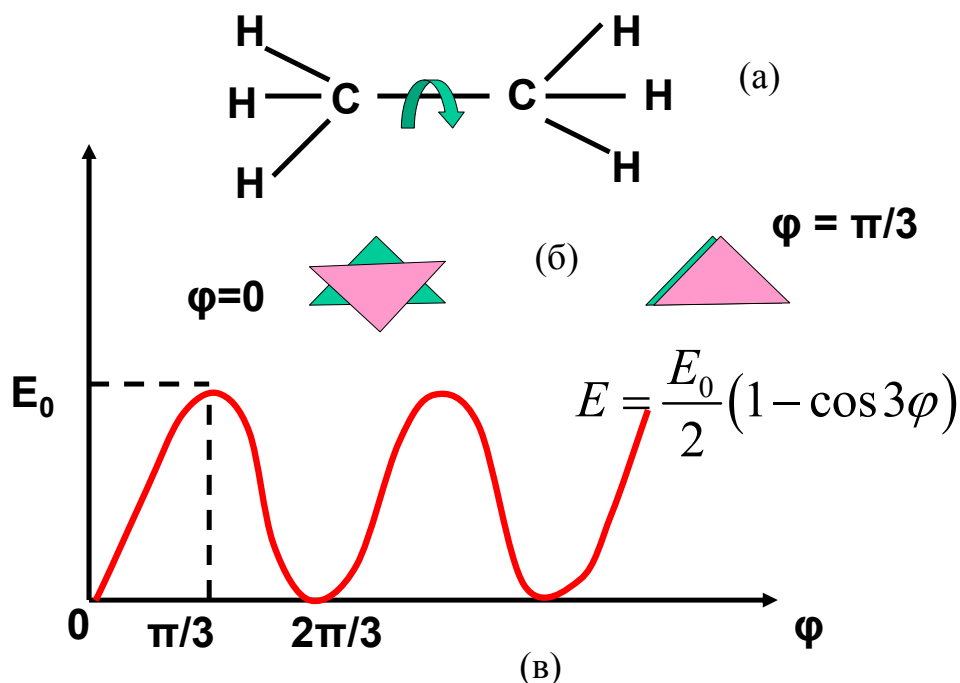


Рис. 1. (а) Внутреннее вращение в молекуле этана: метильные группы вращаются вокруг связи С-С; (б) взаимное расположение метильных групп, соответствующее максимальной ( $\varphi = \pi/3$ ) и минимальной ( $\varphi = 0$ ) энергии; (в) зависимость энергии от угла поворота.

Непрерывное изменение энергии при изменении угла описывается эмпирической формулой:

$$E_{\text{звв}} = \frac{E_0}{2} (1 - \cos 3\varphi)$$

Для суммы по состояниям заторможенного внутреннего вращения получаем

$$Q_{\text{звв}} = \frac{(2\pi I_{\text{вв}} kT)^{\frac{1}{2}}}{\sigma_{\text{вв}} h} \int_0^{2\pi} e^{-\frac{E_0}{2kT}(1-\cos 3\varphi)} d\varphi \quad (24)$$

Если энергия торможения равна нулю, интеграл равен  $2\pi$  и восстанавливается формула (23) для свободного вращения.

Степени свободы внутреннего вращения заменяют колебательные степени свободы, поэтому

$$3N = 3 \text{ пост.} + 3 \text{ вращ.} + f \text{ внут.вр.} + (3N - 6 - f) \text{ кол.} \quad (25)$$

Расчет полной молекулярной суммы по состояниям для идеального газа. Итоговое обсуждение.

Все формулы на примере  $H_2O$  (нелинейная молекула, число атомов  $n = 3$ ; число колебаний  $N = 3n - 6 = 3$ ).

Поступательная сумма:

$$Q_{\text{пост}} \times Q_{\text{конф}} = \frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} \times V$$

Вращательная сумма:

$$Q_{\text{вр}} = \frac{\pi^{\frac{1}{2}}}{\sigma} \left( \frac{8\pi^2 I_A kT}{h^2} \right)^{\frac{1}{2}} \left( \frac{8\pi^2 I_B kT}{h^2} \right)^{\frac{1}{2}} \left( \frac{8\pi^2 I_C kT}{h^2} \right)^{\frac{1}{2}}$$

Внутреннего вращения нет.

Колебательная сумма:

$$Q_{\text{кол}} = \prod_{i=1}^3 Q_i = \prod_{i=1}^3 \frac{e^{-\frac{h\nu_i}{2kT}}}{\left( 1 - e^{-\frac{h\nu_i}{kT}} \right)}$$

Электронная сумма:  $g_{\text{эл}}^0$

Ядерная сумма:  $g_{\text{яд}}^0 = g_{\text{яд}}^0(H)g_{\text{яд}}^0(H)g_{\text{яд}}^0(O)$ .

Обычно ядерная сумма по состояниям считается равной единице.

*Для того, чтобы рассчитать полную молекулярную сумму, необходимо знать массу, момент инерции и число симметрий, все частоты колебаний и вырожденность основного электронного уровня. Расчет суммы для внутреннее вращение требует дополнительных сведений.*

Необходимые для расчетов параметры берутся из экспериментальных данных. спектроскопии. ИК- и КР- спектроскопия дают частоты колебаний, УФ- видимая



сведения об электронных переходах, электронография и рентгеноструктурный анализ позволяют определять структуры, а следовательно, моменты инерции молекул.

Возможен квантовомеханический расчет нужных параметров.

Формулы для расчета термодинамических функций идеального газа.

Вспомогательные соотношения:

$$Z = \frac{Q^N}{N!}; \quad \ln Z = N \ln \frac{Qe}{N}; \quad \frac{\partial \ln Z}{\partial T} = N \frac{\partial \ln Q}{\partial T}; \quad \frac{\partial^2 \ln Z}{\partial T^2} = N \frac{\partial^2 \ln Q}{\partial T^2}$$

Список формул для расчета термодинамических функций идеального газа, через  $Z$  и  $Q$ :

$$F - E_0 = -kT \ln Z = -RT \ln \frac{Qe}{N}$$

и далее, пользуясь обычными термодинамическими соотношениями:

$$S = -T (\partial F / \partial T)_v = k \ln Z + kT (\partial \ln Z / \partial T)_v = R \ln \frac{Qe}{N} + RT \left( \frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_v$$

$$U - E_0 = F - E_0 + TS = kT^2 (\partial \ln Z / \partial T)_v = RT^2 (\partial \ln Q / \partial T)_v$$

$$\begin{aligned} G - E_0 &= F - E_0 + PV = -kT \ln Z + V (\partial \ln Z / \partial V)_T = -R \ln \frac{Qe}{N} + RT \ln e = \\ &= -RT \ln \frac{Q}{N} = \mu - E_0 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} H - E_0 &= U - E_0 + PV = U - E_0 + RT = V (\partial \ln Z / \partial V)_T + kT^2 (\partial \ln Z / \partial T)_v = \\ &= RT + RT^2 (\partial \ln Q / \partial T)_v \end{aligned}$$

$$C_v = T (\partial S/\partial T)_v = 2 kT (\partial \ln Z/\partial T)_v + kT^2 (\partial^2 \ln Z/\partial T^2)_v =$$

$$= 2 RT (\partial \ln Q/\partial T)_v + RT^2 (\partial^2 \ln Q/\partial T^2)_v$$

Пример расчета энтропии.

Для H<sub>2</sub>O (это нелинейная молекула!) получим:

$$S^0 = R \ln \frac{(2\pi mkT)^{\frac{3}{2}} V e}{h^3 N} + \frac{3}{2} R +$$

$$R \ln \frac{\pi^{\frac{1}{2}}}{\sigma} \left( \frac{8\pi^2 I_A kT}{h^2} \right)^{\frac{1}{2}} \left( \frac{8\pi^2 I_B kT}{h^2} \right)^{\frac{1}{2}} \left( \frac{8\pi^2 I_C kT}{h^2} \right)^{\frac{1}{2}}$$

$$+ \frac{3}{2} R + R \sum_{i=1}^3 \ln \left( \frac{1}{1 - e^{-\frac{h\nu_i}{kT}}} \right) + R \sum_{i=1}^3 \frac{\left( \frac{h\nu_i}{kT} \right) e^{-\frac{h\nu_i}{kT}}}{\left( 1 - e^{-\frac{h\nu_i}{kT}} \right)} + R \ln g_{эл}^0 + R \ln g_{яд}^0$$

Выражение для поступательной энтропии (первое слагаемое) называется *формулой Закура – Тетроде*. Поступательная сумма по состояниям стандартизована. Объем соответствует давлению  $p = 1$  бар.

Точность расчета .

При 398 К, H<sub>2</sub>O (газ)

Термодинамическое определение:

$$S^0 = \int_0^{273K} \frac{c_p (мв)}{T} dT + \Delta S_{пл} + \int_{273K}^{373K} \frac{c_p (жс)}{T} dT + \Delta S_{исп}$$

$$+ \int_{373K}^{400K} \frac{c_p (газ)}{T} dT = 198.5 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \times \text{К}}$$

Статистический расчет дает

$$S^0 = 198.681 \text{ Дж/моль К}$$