

Лекция 18.

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.

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

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

Квантовое число  $n$  принимает значение от 1 до бесконечности. Параметр  $l$  – линейный размер ящика, в котором находится наш идеальный газ.

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

Посмотрим на показатель степени  $\frac{h^2}{4l^2 2mkT} \times n^2$ . Он безразмерен.

Поэтому, величина

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

имеет размерность температуры и называется *характеристической температурой поступательного движения*.

Для атома водорода при  $l = 1 \text{ см}$

$$\theta_{\text{пост}} = 10^{-8} \text{ К}$$

Характеристическая поступательная температура мала, поэтому при изменении  $\mathbf{p}$  на единицу функция под знаком суммы в (4) меняется практически непрерывно. Можно суммирование заменить интегрированием:

$$\int_0^{\infty} e^{-\frac{h^2}{4l^2 2mkT} x^2} dx = \frac{1}{2} \left( \frac{\pi}{\alpha} \right)^{1/2} = \frac{1}{2} * \left( \frac{\pi 2mkT 4l^2}{h^2} \right)^{1/2} = \left( \frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{1/2} * l \quad (8)$$

Для трех импульсов получим выражение, совпадающее с (4)

$$Q = Q_{\text{пост}} Q_{\text{конф}} = (2\pi mkT)^{\frac{3}{2}} \frac{V}{h^3} \quad (9)$$

Используем  $Q$  для расчета  $Z$  и термодинамических функций:

$$Z = \frac{Q^N}{N!} = \frac{(2\pi mkT)^{\frac{3N}{2}} * V^N}{h^{3N} * N!}; \quad (10)$$

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

$$N \ln \frac{(2\pi mkT)^{\frac{3}{2}} * V * e}{h^3 * N} \quad (11)$$

Для свободной энергии Гельмгольца поступательного движения получаем:

$$F = -kT \ln Z = -kTN \ln \frac{(2\pi mkT)^{\frac{3}{2}} * V * e}{h^3 * N} \quad (12)$$

Для энтропии поступательного движения получаем:

$$S = k \ln Z + kT (\partial \ln Z / \partial T)_v = R \ln \frac{(2\pi mkT)^{\frac{3}{2}} * V * e}{h^3 * N} + \frac{3}{2} R \quad (13)$$

Это - формула Закура-Тетроде.

Для теплоемкости при постоянном объеме получаем:

$$c_v = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = 2kT \left( \frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_V + kT^2 \left( \frac{\partial^2 \ln Z}{\partial T^2} \right)_V = 3R - 3/2R = 3/2R \quad (14)$$

Уравнение (13) не согласуется с Третьим законом термодинамики. Это - не недостаток статистического подхода. При низких температурах классический идеальный газ перестает существовать, «вырождается». Однако, при температурах до 1К формула продолжает работать правильно.

Для давления получаем:

$$p = - \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_T = kT \left( \frac{\partial \ln Z}{\partial V} \right)_T = kTN \left( \frac{\partial \ln \left( \frac{(2\pi mkT)^{\frac{3}{2}} * V * e}{h^3 * N} \right)}{\partial V} \right)_V = \frac{RT}{V} \quad (15)$$

Для энергии Гиббса одного моля идеального газа (химический потенциал  $\mu$ !) получаем:

$$G = \mu = F + pV = F + RT = -kTN \ln \frac{(2\pi mkT)^{\frac{3}{2}} * V * e}{h^3 * N} + RT \ln e = -RT \ln \frac{(2\pi mkT)^{\frac{3}{2}} * V}{h^3 * N} \quad (16)$$

Стандартное значение химического потенциала:

$$\mu^0 = -RT \ln \frac{(2\pi mkT)^{\frac{3}{2}} * V}{h^3 * N} = -RT \ln \frac{(2\pi mkT)^{\frac{3}{2}} * \left( \frac{RT}{p = 1bar} \right)}{h^3 * N} \quad (17)$$

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

### Суммирование или интегрирование?

При расчете сумм по состояниям для различных видов движения будем использовать квантовомеханические значения энергий уровней и суммировать соответствующие экспоненты (см. уравнение (4))

В разных суммах 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*.

$$\theta_{хар} = \epsilon/k \quad (18)$$

### Электронная сумма по состояниям молекулы и атома.

**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:

:

$$Q_{эл} = \sum_0^{\infty} z_i e^{-\epsilon_i/kT} = e^{-\epsilon_0/kT} * \sum_0^{\infty} z_0 + z_1 e^{-(\epsilon_1-\epsilon_0)/kT} + .. z_i e^{-(\epsilon_i-\epsilon_0)/kT} = z_0 * e^{-\epsilon_0/kT}$$

$$Z_{эл} = Q_{эл}^N \quad F_{эл} - N\epsilon_0 = F_{эл} - E_{0,эл} = -kNT \ln z_0 \quad (19)$$

На  $N!$  делить уже не нужно.

Характеристическая электронная температура, обычно 10000К и выше.

Вклад в энтропию и теплоемкость:

$$S_{\text{эл}} = R \ln z_0, \quad c_{v,\text{эл}} = 0 \quad (20)$$

В теплоемкость электронная сумма обычно вклада не вносит.

Теплоемкость атомарного хлора.

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

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

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

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

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

На рис. 1 приводится температурная зависимость теплоемкости  $C_v$  хлора (нетипичный случай!) и неона (типичный случай!):

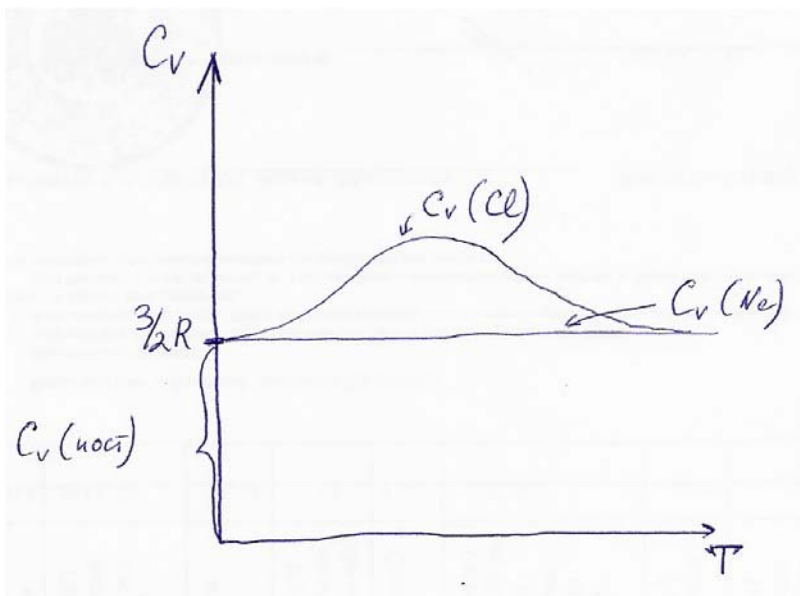


Рис. 1. Теплоемкость  $C_v$  одноатомных газов  $Ne$  и  $Cl$ .

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 :  $S(298K) = 146.23$  и  $146.48$  Дж/моль/К, соответственно.