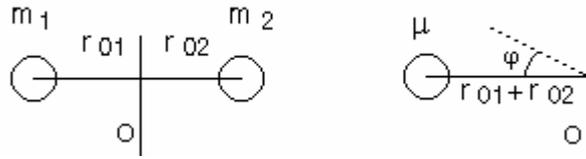


Вращательная сумма по состояниям.

В классической механике простейшая модель - жесткий ротатор. Энергия вра-



щения кинетическая и равна $E = m_1 v_1^2 / 2 + m_2 v_2^2 / 2$. Момент инерции $I = m_1 r_{01}^2 + m_2 r_{02}^2$. здесь v - линейная скорость движения массы, r_{01} и r_{02} - расстояния центров масс до оси вращения. Для упрощения можно ввести приведенную массу $m = m_1 m_2 / (m_1 + m_2)$. И

$1/m = 1/m_1 + 1/m_2$. Можно показать, что $I = m_1 r_{01}^2 + m_2 r_{02}^2 = m(r_{01} + r_{02})^2$. При выводе равенства используем равенство сил: $m_1 r_{01} = m_2 r_{02}$. Вращению двухатомной молекулы соответствуют две степени свободы, т.к. положение оси вращения характеризуется углом φ и вращательным импульсом

p_j . Решение уравнения Шредингера дает энергию вращения (J - момент вращения, $\frac{h^2}{8\pi^2 I}$ -

вращательный квант, I порядка 10^{-46} в единицах СИ): $\varepsilon_{вр}(J) = \frac{h^2}{8\pi^2 I} J(J+1)$, J меняется от 0 до ∞ , но

это не строго, т.к. при больших J разлетится. Кроме квантового числа J , связанного с моментом количества движения, вращение характеризуется квантовым числом M (проекция момента количества движения на фиксированную ось), принимающим значения от $-J$ до $+J$. Энергия при этом не меняется, т.е. каждый уровень энергии имеет вырождение $2J+1$. Вращательная сумма по состояниям для двух степеней свободы жесткого ротатора

$$q^2 = \sum_{J=0}^{\infty} (2J+1) \exp\left(-\frac{h^2 J(J+1)}{8\pi^2 I k T}\right) \sum_{M=-J}^J \exp\left(-\frac{M^2 h^2}{8\pi^2 I k T}\right)$$

Вводим характеристическую температуру $\theta = \frac{h^2}{8\pi^2 I k}$ и тогда $\varepsilon = k\theta J(J+1)$. Характеристическая

температура вращения:

H_2 85 K, I_2 0,5 K, O_2 2,07K, D_2 42K, N_2 2,85K
 HCl 14,5, HI 9,0, OCS 0,3, PF_3 0,33

Для остальных двухатомных молекул q лежат в промежутке. Чем больше момент инерции (как правило, тяжелее частицы и больше приведенная масса m), тем меньше q . По сравнению с колебательной характеристической температуры вращательная много ниже комнатной. При $q = 30$ и $T = 360$ $J = 3$, но при $q = 0,1$ $T = 360$ $J = 40$.

Гетероядерные молекулы.

При температурах меньше характеристической ($q/T > 1$) заменять сумму интегралом нельзя, т.к. квант вращательной энергии $k\theta$ соизмерим с kT . Но ряд для вычисления быстро сходится и можно достаточно точно использовать формулу

$$q = 1 + 3 \exp\left(-\frac{2\theta}{T}\right) + 5 \exp\left(-\frac{6\theta}{T}\right) + 7 \exp\left(-\frac{12\theta}{T}\right)$$

быстро стремится к нулю: так для 3-го члена ко 2-му равно $5 \exp(-4q/T) / 3$, т.е.

3-й член \ll 2-го. Вычисления при разных q/T дают значения суммы

q/T 1, 2, 4, 6, 10
 q 1,42, 1,06, 1,001, 1,00002, 1.

Т.е. при низких температурах квантовое число вращения $J = 0$.

При $q/T \ll 1$ (квант вращательной энергии меньше kT) используют формулу Эйлера -

$$\sum_{n=a}^{\infty} f(n) = \int_a^{\infty} f(x) dx + \frac{1}{2} f(a) - \frac{1}{12} f'(a) + \frac{1}{720} f'''(a) - \frac{1}{30240} f^{(5)}(a), \text{ где } f(n) \text{ функция от } n,$$

принимая дискретные значения с единичным интервалом по n , $f(x)$ - непрерывная функция от x , $f'(x)$, $f'''(x)$ и $f^{(5)}(x)$ - ее первая, третья и пятая производные при $x = a$. Формула верна при условии: в бесконечности $f(x)$ и ее производные равны 0. В нашем случае (переменная $t = x^2 + x$) при $a = 0$ функция и производные:

$$f(x) = (2x + 1) \exp\left\{-\frac{\theta}{T}[x(x + 1)]\right\} \text{ и } \int_0^{\infty} (2x + 1) \exp\left\{-\frac{\theta}{T}[x(x + 1)]\right\} dx =$$

$$\int_0^{\infty} \exp\left\{-\frac{\theta}{T}t\right\} dt = -\frac{T}{\theta} \exp\left\{-\frac{\theta}{T}t\right\} \Big|_0^{\infty} = \frac{T}{\theta}.$$

Нетрудно определить производные $f(x)$ при $x = a$.

$$f'(0) = 2 - \frac{\theta}{T}, \quad f'''(0) = -12\frac{\theta}{T} + 12\left(\frac{\theta}{T}\right)^2 - \left(\frac{\theta}{T}\right)^3 \text{ и для пятой производной}$$

$$f^{(5)}(0) = 120\left(\frac{\theta}{T}\right)^2 - 180\left(\frac{\theta}{T}\right)^3 + 30\left(\frac{\theta}{T}\right)^4 - \left(\frac{\theta}{T}\right)^5.$$

У нас $dx = (2J + 1)dJ$. Подстановка полученных выражений функции $f(x)$ и ее производных дает (пренебрежем членами со степенями больше 3)

$$q_{\text{гетер}} = \frac{T}{\theta} \left[\frac{\theta}{3T} + \frac{1}{15} \frac{\theta^2}{T^2} + \frac{4}{315} \frac{\theta^3}{T^3} + \dots \right] \text{ при } T \gg \theta \quad q_{\text{гетер}} = \frac{T}{\theta} = \frac{8\pi^2 I k T}{h^2}.$$

Расчет дает при T/θ : 100, 10, 5 значения $q = 100,334$, 10,34 и 5,35.

Или для водорода при 500 К $q/T = 5,85$.

Второй член ряда будет равен 0,5(6), 3-й: $1,927 \cdot 10^{-3}$ и 4-й: $6,24 \cdot 10^{-5}$.

Т.е. при не больших T/θ надо учитывать не только первый член ряда.

Менее строго, но можно использовать интегрирование суммы (по Ландау):

$$q^2 = \sum_{J=0}^{\infty} (2J + 1) \exp\left[-\frac{h^2 J(J + 1)}{8\pi^2 I k T}\right] = \sum_{J=0}^{\infty} (2J + 1) \exp\left[-\frac{\theta J(J + 1)}{T}\right] = \sum_{J=0}^{\infty} (2J + 1) \exp[-bJ(J + 1)].$$

При больших $T \gg \theta$ и для тяжелых молекул (I велико) $b = \frac{h^2}{8\pi^2 I k T}$ будет мало. Введем переменную

$$Z = J^2 + J \text{ и } dZ = (2J + 1)dJ. \text{ Тогда } q^2 = \int_0^{\infty} e^{-bZ} dZ = 1/b = \frac{8\pi^2 I k T}{h^2}. \text{ Оценка квантового числа по}$$

формуле $e = kT$ при $T = 800\text{K}$ дает для HCl ($\theta = 14,5$) $J = 7$, для PF_3 ($\theta = 0,33$) $J = 49$, а для гипотетического числа ($\theta = 0,1$) $J = 89$. Т.е. достаточно строго.

Гомоядерные молекулы.

При расчете сумм по состояниям для таких молекул возникает дополнительная ситуация, связанная с ограничениями квантового числа. У таких молекул могут быть только четные или нечетные квантовые уровни. Особенность таких молекул - наличие симметрии. Дополнительно надо использовать принцип Паули: для молекул, содержащих электроны и ядра с полуцелым спином, полная волновая функция должна быть антисимметричной. Т.е. симметрия ядер и электронов обуславливает симметрию волновой функции. Полная волновая функция складывается из поступательной и внутренних. Поступательная всегда симметрична. Для функций внутренних степеней свободы $\Psi = \Psi_{\text{к о л}} \Psi_{\text{вращ}} \Psi_{\text{эл}} \Psi_{\text{яд}}$.

Колебательная симметрична, т.е. все зависит от соотношений ядерной, электронной и вращательной. Например орто - H_2 . Спин протона 1/2, суммарная функция должна быть антисимметрична. В орто- H_2 спины ядер параллельны и $q_{\text{яд}} = 3$, ядерная волновая функция симметрична, электронная тоже. Т.е. должна быть антисимметрична вращательная волновая функция. Поэтому используем только нечетные квантовые числа J. Для пара- H_2 спины ядер антипараллельны, $q_{\text{яд}} = 1$, ядерная функция антисимметрична, вращательная будет симметрична, т.е. будут только четные квантовые числа. Без вывода: сумма по состояниям будет равна 1/2 суммы вычисленной по формулам для гетероядерной молекулы. Т.е. ввели число симметрии s .

Выражения для термодинамических функций.

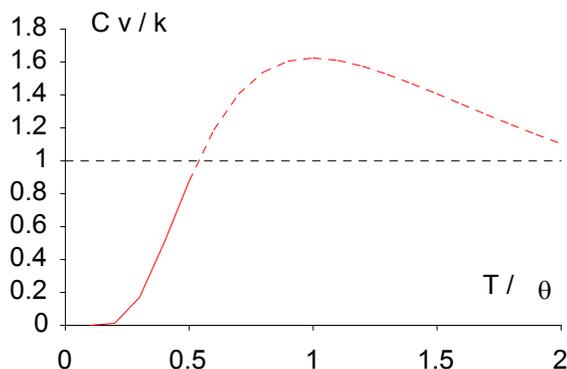
Поскольку характеристическая температура вращения обычно мала, то для химии можно разбирать только случай высоких температур. Тогда получим соотношения

$$F = -kT \ln \frac{8\pi^2 I k T}{\sigma h^2}, \quad U = kT, \quad S = k \ln \frac{8\pi^2 I k T}{\sigma h^2} + k \quad \text{и} \quad C_v = k.$$

Более строго теплоемкость зависит от температуры. Рассмотрим область низких температур. Пренебрегая членами, кроме 1 - го, получим $q \approx 1 + 3 \exp(-2\theta / T)$, разложим в ряд и $\ln q \approx 3 \exp(-2\theta / T)$.

$$\text{Тогда } U = 6k\theta \cdot \exp(-2\theta / T) \text{ и } C_v = 12k \left(\frac{\theta}{T} \right)^2 \exp(-2\theta / T).$$

При $T \rightarrow 0$ и $C_v \rightarrow 0$.



Понятно, что формула не работает при высоких T : для расчета брали формулу, полученную при условии $q / T > 1$. В пределе высоких температур теплоемкость равна k .

У многоатомных молекул имеется три момента инерции (I_A, I_B, I_C) и три числа симметрии относительно их осей $\sigma_A, \sigma_B, \sigma_C$. Точного решения уравнения Шредингера нет. Применяем классическую механику и получаем сумму по состояниям вводим число симметрии:

$$q^3 = \frac{\sqrt{\pi}}{\sigma_A \sigma_B \sigma_C} \left(\frac{8\pi^2 I_A k T}{h^2} \right)^{1/2} \left(\frac{8\pi^2 I_B k T}{h^2} \right)^{1/2} \left(\frac{8\pi^2 I_C k T}{h^2} \right)^{1/2}.$$

У симметричного волчка два момента равны (аммиак), у сферического - все три равны (метан).

Для линейных молекул $S_{вр, лин} = 19,1444[\lg T - \lg s - \lg q] + 8,3143$ в Дж/моль.

для многоатомных $S_{вр, мн} = 19,1444[1,5 \cdot \lg T - \lg s - 0,5 \lg(q_A q_B q_C)] + 17,230$ в Дж/моль.

Теорема о равном распределении энергии.

В классической статистической термодинамике была сформулирована теорема о равном распределении энергии. Суть ее в том, что при рассмотрении сумм по состояниям в рамках классического подхода оказывается, что на каждую степень свободы поступательного и вращательного движений приходится $kT/2$ энергии, а на теплоемкость $k/2$. На колебательную соответственно вдвое больше, т.к. колебание имеет две степени свободы. В классической механике энергию частицы можно представить в виде суммы двух сумм квадратичных членов через p - импульсы и q - координаты:

$$\varepsilon_{клас} = \sum a_i p_i^2 + \sum b_i q_i^2. \quad \text{Так} \quad \varepsilon_{пост} = \frac{p^2}{2m}, \quad \varepsilon_{вращ} = \frac{p^2_{\phi}}{2I}, \quad \varepsilon_{кул} = \frac{p^2}{2\mu} + \frac{\chi q^2}{2}$$

При большом числе уровней энергии сумму можно заменить интегралом

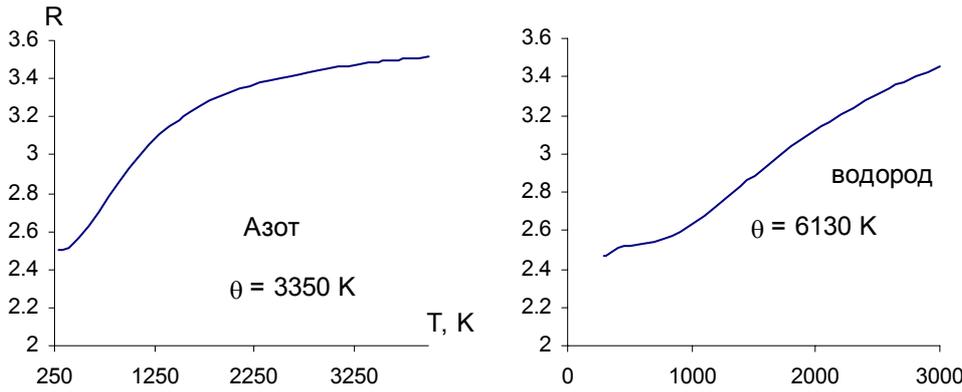
$$\sum_{-\infty}^{+\infty} \exp \left(-\frac{a_i p_i^2}{kT} \right) dp_i = \sqrt{\frac{\pi kT}{a_i}} = \text{const}_1 \sqrt{T} \quad \text{и} \quad \sum_{-\infty}^{+\infty} \exp \left(-\frac{b_i q_i^2}{kT} \right) dq_i = \sqrt{\frac{\pi kT}{b_i}} = \text{const}_2 \sqrt{T}.$$

Поэтому величина $\ln Z$ будет содержать всегда $\ln T^{1/2}$ на каждое слагаемое и в выражении для энергии

$$(U - U_0) = kT^2 \left(\frac{\partial \ln q_{мол}}{\partial T} \right)_v \quad \text{и} \quad C_v = \left(\frac{\partial U_{мол}}{\partial T} \right)_v \quad \text{системы на каждую степень свободы будет } (1/2)$$

kT , а в C $(1/2)k$. Можно было ожидать отклонений только для сложных молекул в колебательных составляющих, т.к. у них потенциальная энергия колебания пропорциональна $(r - r_0)^n$ и $n \neq 2$. Но

опыты показали странные зависимости.



Для H_2 следовало ожидать теплоемкость $C_V = (3/2 + 2/2 + 1)k = 7/2 k$. Но при комнатных температурах теплоемкость была равна $5/2 k$ (нет колебательной степени свободы), а при температуре близкой к $-200^\circ C$ получили $3/2 k$. Т.е. с понижением температуры исчезали и колебательные и вращательные степени свободы. Отличие состоит в том, что классическая статистика работает при достаточно высоких температурах. При низких температурах надо считать по формулам квантовой статистики. Если температура ниже характеристической для данного движения, вклад от него уменьшается до 0. Если температура заметно больше значения энергии, выраженной в De/k , (De - расстояние между уровнями энергии) то классический и квантовый подходы совпадают. При $T \ll De$ практически все частицы находятся на основном энергетическом уровне (в сумме по состояниям экспонента равна нулю), сумма по состояниям равна g_0 - вырожденность основного уровня и колебания заморожены, классический подход будет неприменим.

Нежесткие (квазижесткие) молекулы.

За счет ангармоничности колебаний при больших квантовых числах момент инерции растет, т.к. меняется g . При больших энергиях, соответствующих большим квантовым числам, ротор растягивается.

Внутреннее вращение

У некоторых молекул можно представить вращение группы атомов вокруг связи: этан. Возможно вращение метильных групп и возникают шахматные и затененные конформации. Классическая механика дает для суммы внутреннего вращения (2-й интеграл дает 2π):

$$q = \frac{1}{\sigma h} \int_0^\infty \exp\left(-\frac{p_\phi^2}{2I^*kT}\right) dp_\phi \int_0^{2\pi} d\phi = \frac{\sqrt{\pi}}{\sigma} \left(\frac{8\pi^2 I^* kT}{h^2}\right)^{1/2}, \phi - \text{угол поворота, } p_\phi - \text{импульс. } I^* -$$

приведенный момент инерции волчка = $I_{\text{волчка}}(I_x - I_{\text{волчка}}) / I_x$. I_x - момент инерции молекулы относительно оси вращения x .

Расчет заторможенного вращения.

Очевидно, что существует барьер вращения. Потенциал вращения задают как $u = u_0 f(j) = u_0(1 - \cos kj) / 2$. k - число минимумов на потенциальной кривой от 0 до 2π и обычно равно числу симметрии волчка. u_0 определяется из микроволновых спектров. Величина барьера обычно несколько кДж/моль (порядок 10 - 20). Так для этана (число симметрии 3) $f(j) = u_0(1 - \cos 3j) / 2$ и $u_0 = 10$ кДж/моль. При $u_0 \ll kT$ фрагмент вращается свободно. Наоборот - заторможенное вращение. Внутреннее вращение увеличивает энтропию молекулы.

Классическое приближение. Интегрируем по всем значениям углового импульса и углам поворота. В предыдущую формулу добавляем потенциал внутреннего вращения

$$q = \frac{1}{\sigma h} \int_{-\infty}^\infty \int_0^{2\pi} \exp\left[-\frac{p_\phi^2}{2IkT} - \frac{u_0 \{1 - \cos(\sigma\phi)\}}{2kT}\right] dp_\phi d\phi = \frac{(2\pi IkT)^{1/2}}{\sigma h} \int_0^{2\pi} \exp\left[-\frac{u_0 \{1 - \cos(\sigma\phi)\}}{2kT}\right] d\phi.$$

При $u_0 = 0$ интеграл равен 2π , а в других случаях лучше ЭВМ.

Электронная сумма по состояниям. Ландсберг 142.

Расчет ведут просто суммируя при заданных уровнях электронной энергии. Параметры для расчета берут из электронных спектров. $q = \sum g_i e^{-\epsilon_i/kT} = g_0 + g_1 e^{-\epsilon_1/kT} + \dots$ Энергию основного уровня принимают за ноль. Т.е. $\epsilon_1 = \epsilon_{\text{ист}} - \epsilon_0$. (При заселенности только основного уровня сумма по состояниям при вырожденности 1 равна 1). Число членов очевидно зависит от того, насколько

энергия следующего уровня превышает kT . Для атома калия $e/k = 18000\text{K}$ и при 1000K экспонента от энергии равна 10^{-8} . Но для Cl_2 основной уровень имеет вырожденность $g_0 = 1$, частота 1-го уровня $559,7\text{ см}^{-1}$ ($1,6\text{ ккал/моль}$) и вырожденность 2, второго - $17832,7$ и 6. Энергия равна $e = h\nu$. Тогда вклад первого электронно-возбужденного состояния в сумму составляет при 300K $0,136$, при 500K $0,399$ и при 1000K $0,894$. Соответственно $4,33 \cdot 10^{-37}$, $3,11 \cdot 10^{-22}$ и $4,32 \cdot 10^{-11}$ для второго. Т.е. вклад 1-го возбужденного уровня заметен, а вторым и тем более более высокими можно пренебречь. Расчет вклада в термодинамические функции проводим по уже использованной схеме (W_i вероятность заселенности уровня с заданным значением энергии)

$$\langle \varepsilon_{\text{эл}} \rangle = \sum W_i \varepsilon_i, \quad W_i = \frac{g_i \exp(-\varepsilon_i / kT)}{\sum g_i \exp(-\varepsilon_i / kT)} = \frac{g_i \exp(-\varepsilon_i / kT)}{q_{\text{эл}}}$$
 и получим, например, (при учете

1-ого возбужденного уровня). Или через сумму по состояниям $q = g_0 [1 + \omega \exp(-\varepsilon / kT)]$, энергия и теплоемкость электронного движения с учетом только первого возбужденного уровня:

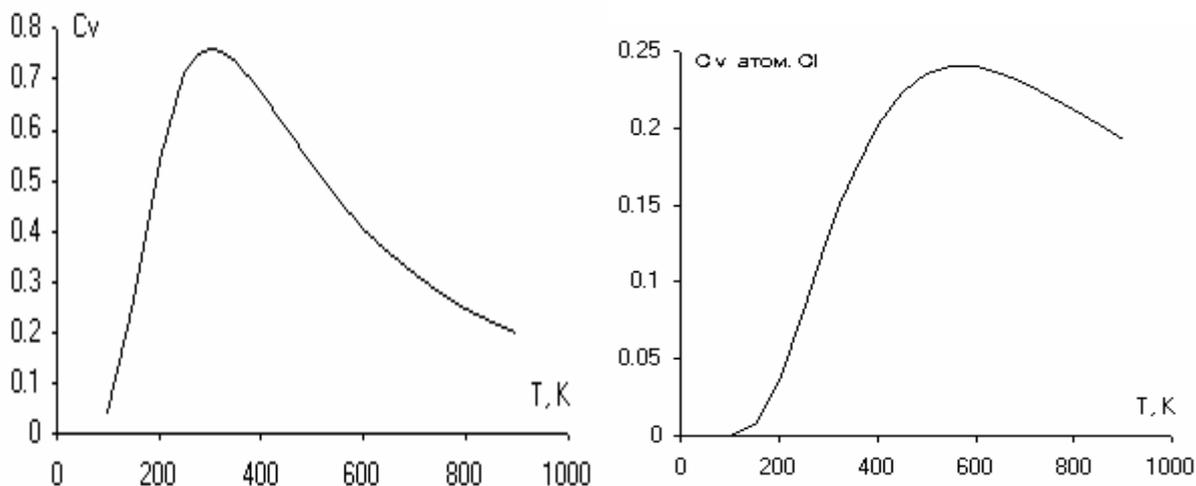
$$\varepsilon_{\text{эл}} = kT \left(\frac{\partial \ln q}{\partial T} \right)_v = \frac{\omega \varepsilon_1}{\exp(\varepsilon_1 / kT) + \omega}, \quad \text{где } \omega = \frac{g_1}{g_0}. \quad F = kT \ln [g_0 + g_1 \exp(-\varepsilon_1 / kT)] \text{ и}$$

$$c_v = k \frac{(\varepsilon_1 / kT)^2}{\left(1 + \frac{g_0}{g_1} e^{\varepsilon_1/kT}\right) \left(1 + \frac{g_1}{g_0} e^{-\varepsilon_1/kT}\right)} \quad \text{или} \quad C_v = \omega Nk \cdot \exp(\varepsilon_1 / kT) \frac{(\varepsilon_1 / kT)^2}{(\exp(\varepsilon_1 / kT) + \omega)^2}.$$

(Производная $1/[\exp(a/x) + b]$ равняется $\frac{a \exp(a/x) / x^2}{(\exp(a/x) + b)^2}$. $\ln C_{\text{эл}}$ максимален при

$$\varepsilon / kT = \ln \omega + \ln \left[\frac{\varepsilon / kT + 2}{\varepsilon / kT - 2} \right]. \quad \text{Для } \text{Cl}_2 \text{ с учетом первого уровня теплоемкость имеет максимум по } T.$$

Для Cl (частота 881 см^{-1}), $g_0 = 4$, $g_1 = 2$. На рис. $C_v = C_v / R$.



Главное в вырождении основного уровня и разнице энергий уровней. При невысоких температурах для большинства молекул, кроме кислорода, хлора, NO сумму можно считать ≈ 1 . Для оксида азота два двукратно вырожденных уровня, $w = 1$, $e/k = 174\text{K}$, максимальная теплоемкость $0,875\text{ ккал/моль}\cdot\text{K}$ при 72K , а для O_2 два уровня, нижний трижды вырожден, верхний - дважды, $w = 3,2$, $e/k = 11300\text{K}$ и при близком значении теплоемкости ($C_{\text{макс}} = 0,616$) температура существенно выше: при 4900K .

Ядерные суммы по состояниям.

Ядерная сумма невозбужденного состояния, по аналогии с электронной, при условии отсчета энергии от основного уровня, равна $q = g_j = 2S + 1$. S - суммарное квантовое число спина ядра. Для химии редко учитывают - слишком высокие температуры необходимы для того, чтобы возбудить ядра. Ниже покажем, что при расчете константы равновесия эти суммы по состояниям при отсутствии возбуждения сокращаются. Но могут быть исключения - водород. Полная волновая функция водорода антисимметрична. Электронная и колебательная суммы по состояниям симметричны. Орто и пара формы водорода будут иметь разные ядерные и вращательные суммы по состояниям. Спин ядра протона $1/2$. Для о-формы направления спина совпадают и ядерная сумма симметрична, $S = 1$

и сумма равна $g = 3$. Вращательная антисимметрична - берем только нечетные J . Для p - формы направления спина противоположны и ядерная сумма антисимметрична, $S = 0$, $g = 1$. Вращательная симметрична - четные J . При высоких температурах ($T \gg \theta_{вр} = 85K$) получим $q_{яд. орто} / q_{яд. пара} = 3$, т.к. вращательные суммы обеих форм при таких условиях одинаковы:

$$\varepsilon_{вр}(J) = \frac{h^2}{8\pi^2 I} J(J+1).$$

При низких температурах у орто и пара форм H_2 вращательные суммы будут разными. При $T \rightarrow 0$

предельное значение энергии $\varepsilon_{вр}(J) = \frac{h^2}{8\pi^2 I} J(J+1)$, где J надо брать минимальным. У орто формы

$J = 1$ и при $T \rightarrow 0$ сумма стремится к нулю: $\varepsilon = \frac{2h^2}{8\pi^2 I} > 0$, а $e^{-\varepsilon/kT} \rightarrow 0$. У p - H_2 $J = 0$, $\varepsilon = 0$, $\exp(-\varepsilon/kT)$

$\rightarrow 1$. И при $T \rightarrow 0$ получаем, что отношение $q(\text{орто})/q(\text{пара}) \rightarrow 0$.