

Лекция 18.

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

Молекулярная сумма по состояниям для поступательного движения.

**П. стр.215-220.**

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

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

Сумма по состоянию равна

$$Q_{\text{пост.}} = \iiint_{\Omega} e^{-\frac{E(p,q)}{2kTm}} \frac{dp_x dp_x dp_x dq_x dq_y dq_z}{h^3} = \iiint_{\Omega} e^{-\frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2kTm}} \frac{dp_x dp_x dp_x dq_x dq_y dq_z}{h^3}$$

Поступательная энергия не зависит от пространственных координат  $q_x, q_y, q_z$ . Интегрирование по ним проводится в пределах, заданных реальным объемом системы, т.е. от 0 до  $V^{1/3}$  и дает объем,  $V$ :

$$Q_{\text{пост.}} = \iiint_{\Omega} e^{-\frac{E(p,q)}{2kTm}} \frac{dp_x dp_y dp_z dq_x dq_y dq_z}{h^3} = \frac{V}{h^3} \iiint_{\Omega} e^{-\frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2kTm}} dp_x dp_y dp_z$$

Интеграл по трем импульсам можно представить в виде произведения трех одинаковых интегралов

$$Q_{\text{пост.}} = \frac{V}{h^3} \times \int_{\Omega} e^{-\frac{p_x^2}{2kTm}} dp_x \times \int_{\Omega} e^{-\frac{p_y^2}{2kTm}} dp_y \times \int_{\Omega} e^{-\frac{p_z^2}{2kTm}} dp_z \quad (1)$$

Интегралы по импульсам берутся в пределах от  $-\infty$  до  $+\infty$ . Для расчета используется табличный интеграл

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-ax^2} dx = \left( \frac{\pi}{a} \right)^{1/2} \quad (2)$$

В нашем случае

$$a = \frac{1}{2mkT}; \quad \left(\frac{\pi}{a}\right)^{1/2} = (2mkT)^{1/2} \quad (3)$$

В результате интегрирования (1) получаем

$$Q_{\text{пост.}} = \frac{V}{h^3} \times (2\pi mkT)^{3/2} \quad (4)$$

Это безразмерная величина.

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

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

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  $\Pi$  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

$$F_{\text{пост.}} = -kT \ln Z = -kTN \ln \left( \frac{\left( 2\pi mkT \right)^{3/2} V}{Neh^3} \right)$$

Энтропия поступательного движения равна

$$S_{\text{пост.}} = - \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = R \ln \left( \frac{\left( 2\pi mkT \right)^{3/2} V}{Neh^3} \right) + \frac{3}{2} RT \times \frac{1}{T} = R \ln \left( \frac{\left( 2\pi mkT \right)^{3/2} V}{Neh^3} \right) + \frac{3}{2} R$$

Это формула Закура-Тетроде для поступательной энтропии. Можно воспользоваться уравнением Менделеева-Клапейрона и заменить объем на  $kT/p$ :

$$S = R \ln \left( \frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3 N} \times \frac{kT}{p} e \right) + \frac{3}{2} R$$

Для практических расчетов последнюю формулу можно переписать так:

$$S(\text{Дж моль К}^{-1}) = \frac{5}{2} R \ln T + \frac{3}{2} \ln M - R \ln p - 9,677$$

Здесь температура,  $T$ , выражена в градусах Кельвина, давление,  $p$ , – в барах, масса,  $M$ , в углеродных единицах.

Формула Закура-Тетроде хорошо описывает поступательную энтропию идеального газа при всех практически значимых температурах. Однако, при  $T \rightarrow 0$  эта энтропия, согласно формуле, должна стремиться к  $-\infty$ , а не к нулю, как требует Третий закон. Формула перестает работать правильно! Объясняют, что при  $T \rightarrow 0$  классический идеальный газ *вырождается*. Выражение для плотности вероятности, которое мы используем в каноническом ансамбле, перестает работать. Его следует заменить на квантово-механическое (статистика Бозе-Эйнштейна или Ферми-Дирака).

Рассчитаем теперь поступательную теплоемкость,  $c_v$ , идеального газа. Продифференцируем формулу Закура-Тетроде по температуре и воспользуемся известным термодинамическим соотношением:

$$c_v = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_v = \frac{3}{2} R$$

Поступательная теплоемкость идеального газа не зависит от температуры, однако, когда  $T \rightarrow 0$  идеальный газ вырождается и  $c_v \rightarrow 0$ .

Для давления идеального газа получаем:

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

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

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

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

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

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?

Расстояние между соседними уровнями энергии – разное для различных видов энергии. Энергии поступательного движения образуют практически сплошной спектр. Электронные уровни, наоборот, очень далеко отстоят друг от друга и т.д. Каким способом нам придется рассчитывать  $Z$  и  $Q$ ? Будем интегрировать или суммировать, т.е считать суммы рядов, что труднее?

Строго говоря, всякая энергия квантуется и, следовательно, необходимо проводить суммирование.

Однако, если уровни энергии находятся близко друг от друга, суммирование можно заменить интегрированием, как мы это делали в случае поступательного движения.

Если уровни находятся далеко друг от друга, необходимо вести прямое суммирование.

Если уровни энергии находятся очень далеко друг от друга, то в сумме по состояниям экспоненты, соответствующие далеким уровням практически будут равны нулю. В показателе степени у них будут стоять большие отрицательные числа!

О расстоянии между энергетическими уровнями будем судить по *характеристической температуре*.

Характеристическая температура рассчитывается по формуле

$$\theta_{хар} = \Delta \mathcal{E} / k$$

где  $\theta_{хар}$  - характеристическая температура,  $\Delta \mathcal{E}$  - разница энергий между соседними

уровнями, (см. рис. 1). Если для системы уровней  $\Delta \mathcal{E}$  постоянно, т.е. любые два соседних уровня находятся на одинаковом расстоянии (*эквилидистантны*), то предложенная для расчета

$\theta_{хар}$  формула срабатывает. Чаще бывает, что  $\Delta \mathcal{E}$  в системе уровней зависит от квантового

числа и меняется от уровня к уровню. Тогда нужно либо признать, что  $\theta_{хар}$  тоже меняется,

либо определить  $\theta_{хар}$  несколько иначе:

$$\theta_{хар} \times f(n) = \Delta \mathcal{E} / k$$

$\theta_{хар}$  - в этой формуле остается константой, а  $f(n)$  - учитывает зависимость  $\Delta \mathcal{E}$  от квантового числа. При расчете суммы по состояниям поступательного движения (см. формулы (5)-(7))

$$\theta_{пост} = \frac{h^2}{8l^2mk}, \text{ а } f(n) = (n+1)^2 - n^2$$

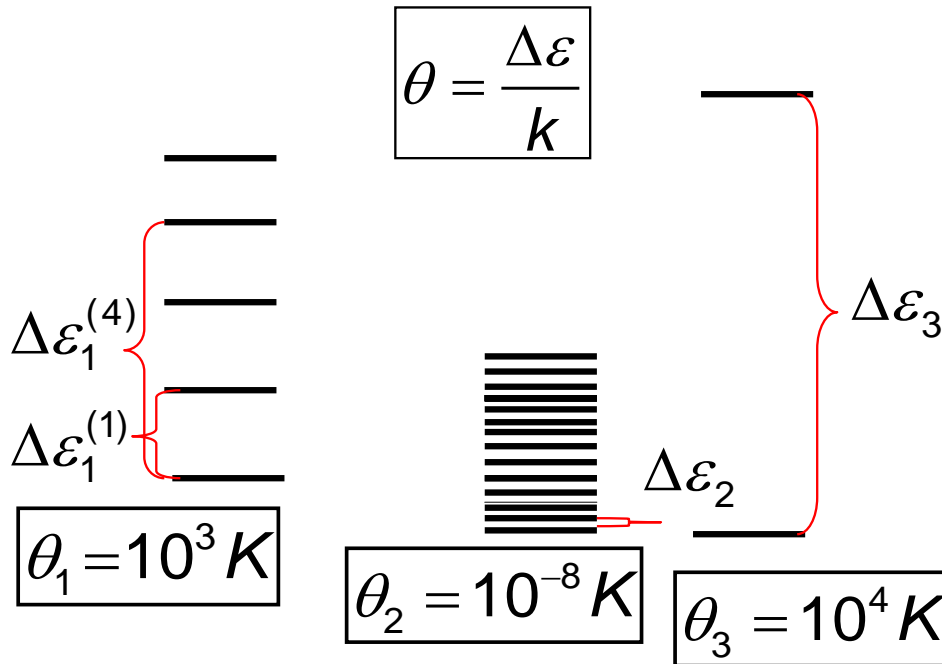


Рис.1. Типичные характеристические температуры для различных видов движения, колебательного  $\theta_1$ , поступательного  $\theta_2$  и электронного  $\theta_3$  (оценочные значения).

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:  
:

$$Q_{эл} = \sum_i g_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}} = e^{-\frac{\varepsilon_0}{kT}} \times \left\{ g_0 + g_1 e^{-\frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_0}{kT}} + g_2 e^{-\frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_0}{kT}} + \dots \right\} = g_0 e^{-\frac{\varepsilon_0}{kT}}$$

$$Z_{эл} = Q_{эл}^N; \quad F_{эл.} - E_{0,эл.} = F_{эл.} - N\varepsilon_{0,эл.} = -kTN \ln g_0$$

На  $N!$  здесь делить уже не нужно. Характеристическая электронная температура обычно 10000 К и выше.

Если мы учитываем только первое слагаемое в сумме, то  $Z_{эл}$  не зависит от температуры, и вклад этой суммы в энтропию и теплоемкость составляет

$$S_{эл} = kN \ln g_0; \quad c_{V,эл.} = 0$$

Теплоемкость атомарного хлора.

У атома хлора характеристическая температура, соответствующая разнице энергий между нулевым и первым возбужденным электронным состоянием составляет 1300К. В этом случае необходимо, помимо первого слагаемого, учитывать и вторую экспоненту в сумме

$$Q_{эл} = \sum_i g_i e^{-\frac{\varepsilon_{эл,i}}{kT}} = e^{-\frac{\varepsilon_{эл,0}}{kT}} \sum_i g_i e^{-\frac{\Delta\varepsilon_{эл,i}}{kT}} = e^{-\frac{\varepsilon_{эл,0}}{kT}} \left( g_0 + g_1 e^{-\frac{\Delta\varepsilon_{эл,1}}{kT}} \right)$$

$$F_{эл} - N\varepsilon_{эл,0} = -kTN \ln \left( g_0 + g_1 e^{-\frac{\Delta\varepsilon_{эл,1}}{kT}} \right), \quad c_v = -T \left( \frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \right)_V$$

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 поступательная сумма по состояниям, в случае хлора – поступательная и электронная суммы. Вспомним, что для идеальных газов всегда

$$c_p = c_v + R$$

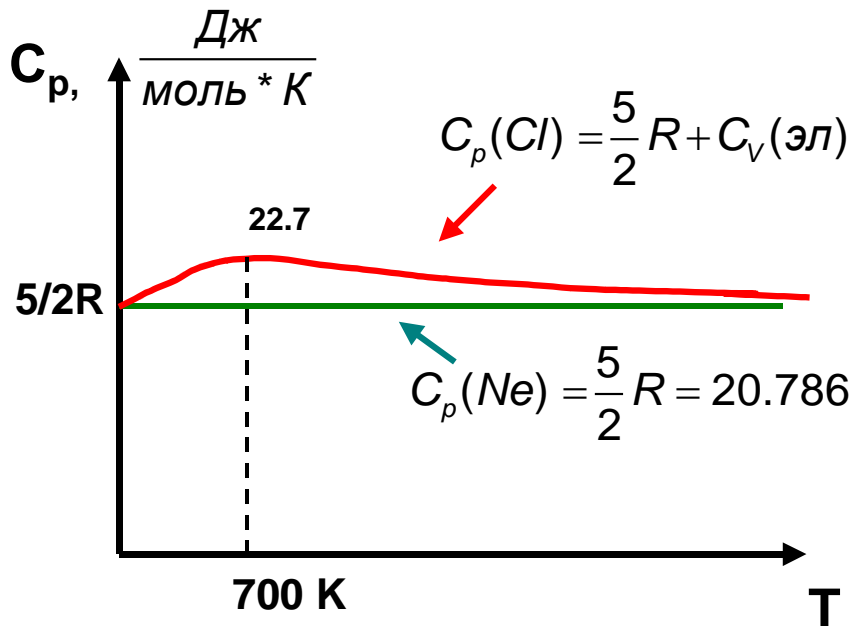


Рис. 2. Экспериментальные зависимости теплоемкостей неона и хлора от температуры. Теплоемкость неона не зависит от температуры. Максимум теплоемкости хлора при 700К



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 энтропии), и энтропии, определенные экспериментально по формулам классической термодинамики. Например, для паров магния (только одноатомные молекулы!) получаем

$$S^0_{\text{мер.}}(\text{Mg, газ}) = \int_0^{900} \frac{c_p(m\text{в})}{T} dT + \Delta S_{\text{пар-жидк}} = 170,9 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} * \text{K}}$$

$$S^0_{\text{Стат.}}(\text{Mg, газ}) = R \ln \frac{(2\pi mkT)^{\frac{3}{2}} V e}{h^3 N} + \frac{3}{2} R + S_{\text{эл}} = 171,5 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} * \text{K}}$$

Для того, чтобы энтропия, рассчитанная по формуле Закура-Тетроде была стандартной, необходимо в правую часть уравнения подставить объем,  $V$ , соответствующий давлению  $p^0 = 1 \text{ бар}$ .