

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 ω - угловая скорость.

Квантовомеханическое решение задачи о жестком ротаторе определяет значения энергии вращательных уровней двухатомной молекулы:

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

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

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

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 .

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

(забираем $2J+1$ 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:

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

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

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

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

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

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

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

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

Ядерная сумма по состояниям. Двухатомные гомоядерные молекулы.

Ядра атомов вращаются, следовательно, имеют вращательную ядерную энергию, которая квантуется. Может быть рассчитана ядерная сумма (сумма по состояниям ядерного спина!)

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

$$Q_{яд} = g_{0,яд} \quad F_{яд} - E_0 = -RT \ln g_{0,яд}; \quad S_{яд} = R \ln g_{0,яд}; \quad c_v = 0 \quad (12)$$

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

$$Q_{яд} = \prod_i g_{0,i,яд}, \quad F_{яд} - E_0 = -RT \sum_i \ln g_{0,i,яд}; \quad S_{яд} = R \sum_i \ln g_{0,i,яд}; \quad c_{v,яд} = 0 \quad (13)$$

Положение уровней ядерной энергии не меняется при химических и фазовых превращениях. Суммы по состояниям ядерного спина продуктов и реагентов равны. Следовательно,

$$\Delta F_{яд} = -RT \left(\ln \frac{\prod_i g_i(\text{продукты})}{\prod_i g_i(\text{реагенты})} \right) = 0; \quad \Delta S_{яд} = R \left(\ln \frac{\prod_i g_i(\text{продукты})}{\prod_i g_i(\text{реагенты})} \right) = 0 \quad (14)$$

При расчете полной суммы по состояниям молекул ядерные суммы по состояниям обычно не учитываются. Полная сумма, рассчитанная без учета вклада ядерного спина, называется *практической*.

Вращательные суммы по состояниям гомоядерной двухатомной молекулы.

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

Полная волновая функция гомоядерной молекулы Ψ обязана быть симметричной (+) или антисимметричной (-) относительно перестановки ядер. Симметричные Ψ реализуются для ядер с четной массой, а для ядер с нечетной массой, наоборот, характерны $\Psi (-)$. Полную волновую функцию можно представить в виде произведения:

$$\Psi = \psi_{\text{пост.}} \times \psi_{\text{кол.}} \times \psi_{\text{эл.}} \times \psi_{\text{яд.}} \times \psi_{\text{вр.}} \quad (15)$$

Тогда симметрия произведения функций $\Psi_{\text{пост}} * \psi_{\text{эл}} * \psi_{\text{кол}} * \psi_{\text{яд}}$ определит симметрию $\Psi_{\text{вр.}}$.

Волновая функция, соответствующая вращательному движению гомоядерной молекулы, должна быть симметричной или антисимметричной. Это означает, что для гомоядерной молекулы будут реализовываться, соответственно, вращательные уровни либо только с четными значениями J ($J = 0, 2, 4, \dots$), либо только с нечетными J ($J = 1, 3, 5, \dots$). В первом случае $\Psi_{\text{вр}}$ будет симметричной, во втором – антисимметричной волновой функцией.

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:

$$Q_{\text{врч}} \approx Q_{\text{врнч}} \approx \frac{1}{2} Q_{\text{вр}} \quad (16)$$

Это означает, что для любой гомоядерной молекулы вращательная сумма по состояниям в два раза меньше суммы, рассчитанной по формуле (8).

Рассмотрим молекулу водорода, H_2 . Ее волновая функция должна быть антисимметрична относительно перестановки ядер H (масса ядра H равна единице, т.е. нечетна). :

$$\Psi (-) = \psi_{\text{пост.}} (+) \times \psi_{\text{кол.}} (+) \times \psi_{\text{эл.}} (+) \times \psi_{\text{яд.}} \times \psi_{\text{вр.}} \quad (17)$$

В правой части (17) $\Psi_{\text{пост}}$, $\Psi_{\text{эл}}$ и $\Psi_{\text{кол}}$ (для основного состояния) - симметричны.

Для того, чтобы всё произведение было антисимметричным, должно быть:

- если $\Psi_{\text{яд}}$ - симметрична; то $\Psi_{\text{вр}}$ - антисимметрична, т.е. молекула может иметь только вращательные энергии, соответствующие вращательным уровням с нечетным J ;

- если $\Psi_{\text{яд}}$ - антисимметрична, то $\Psi_{\text{вр}}$ - симметрична, т.е. молекула может иметь только вращательные энергии, соответствующие вращательным уровням с четным J ;

У молекулы водорода вырожденность основного уровня ядерного спина равна $g_{\text{яд}} = 4$, т.е. существуют четыре уровня с одинаковой (самой низкой) энергией ядерного спина. Трех из них соответствует симметричная $\Psi_{\text{яд}}$, одному – антисимметричная.

В природе существуют две формы молекул водорода, отличающиеся симметрией ядерной волновой функции. Для *параводорода* (антисимметричная ядерная волновая функция) и *ортоводорода* (симметричная ядерная волновая функция) вырожденности равны, соответственно, $g_{\text{яд}} = 1$ (параводород) и $g_{\text{яд}} = 3$ (ортоводород).

В соответствие с условием (17) у параводорода заполняются только четные уровни вращательной энергии ($\Psi_{\text{яд.}}(-) \times \Psi_{\text{вр.}}(+)$), а у ортоводорода – только нечетные ($\Psi_{\text{яд.}}(+)\times\Psi_{\text{вр.}}(-)$).

Для молекулы водорода получаем с учетом (16, 17)

$$Q_{\text{яд}}Q_{\text{вр}} = Q_{\text{ядсим}} \times Q_{\text{врнч}} + Q_{\text{ядасим}} \times Q_{\text{врч}} = 3Q_{\text{врнч}} + Q_{\text{врч}} = 4 \times \frac{Q_{\text{вр}}}{2} \quad (18)$$

У орто- и пара- водорода поступательная, колебательная и электронная суммы по состояниям одинаковы, вращательные суммы приблизительно одинаковые, а ядерные суммы - разные.

Отношение полных молекулярных сумм по состояниям для пара и ортоводорода:

$$\frac{Q_{\text{пара}}}{Q_{\text{орто}}} = \frac{1}{3} \times \frac{Q_{\text{врч}}}{Q_{\text{врнч}}} = \frac{1}{3} \quad (19)$$

Термодинамические функции для вращательного движения двухатомных молекул:

$$F - E_0 = -kNT \ln Q_{ep} = -kNT \ln \frac{T}{\theta_{ep}} \quad (\text{гетероядерная молекула})$$

или

$$F - E_0 = -kNT \ln Q_{ep} = -kNT \ln \frac{T}{2\theta_{ep}} \quad (\text{гомоядерная молекула})$$

$$c_V = -T \left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \right)_V = T \left(\frac{\partial (R \ln \frac{T}{\theta_{ep}} + R)}{\partial T} \right)_V = T \left(\frac{\partial (R \ln \frac{T}{2\theta_{ep}} + R)}{\partial T} \right)_V = R \quad (20)$$

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

При низких температурах ($\theta_{ep} \geq T$) для подсчета вращательной суммы по состояниям нужно использовать суммирование вместо интегрирования (см. формулу (11)).

В этом случае получаются теплоемкости, отличные от R .

На рисунке 1 приведены зависимости от температуры вращательной теплоемкостей «чистых» пара- и ортоводорода и природного водорода, являющегося смесью пара- и ортоводорода в соотношении 1:3.

Для всех трех веществ, согласно (20), вращательная теплоемкость при температурах $T > \theta_{ep}$ одинакова и равна R . При низких температурах подсчет вращательной суммы по состояниям для параводорода следует вести по формуле

$$Q_{врч} = 1 + 5e^{-\frac{6h^2}{8\pi^2 I kT}} + \dots (J = 0, 2, \dots)$$

а для ортоводорода

$$Q_{врч} = 3e^{-\frac{2h^2}{8\pi^2 I kT}} + 7e^{-\frac{12h^2}{8\pi^2 I kT}} + \dots (J = 1, 3, \dots)$$

При низких температурах основной вклад вносят первые слагаемые. Можно видеть, что $Q_{врч} > Q_{врч}$ и вращательная теплоемкость должна быть у параводорода больше, чем у ортоводорода. (см. рисунок 1).

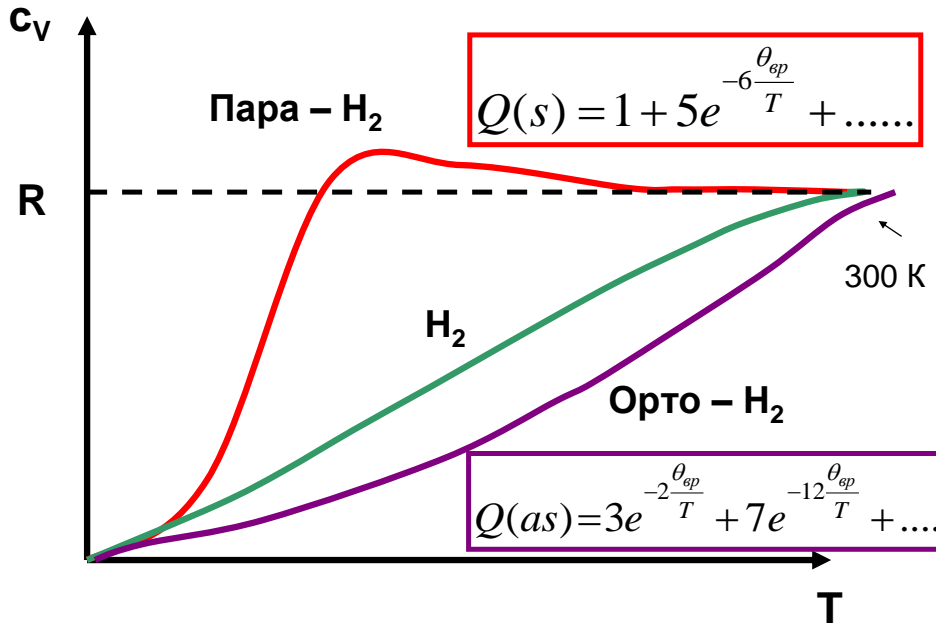


Рисунок 1. Вращательные теплоемкости пара-, ортоводорода и природного водорода H_2 .

Вращательная сумма по состояниям для многоатомной молекулы.

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

$$Q_{врч} = \frac{\pi^2}{\sigma} \left(\frac{8\pi^2 I_A kT}{h^2} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{8\pi^2 I_B kT}{h^2} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{8\pi^2 I_C kT}{h^2} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (21)$$

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

$$Q_{врч} = \left(\frac{8\pi^2 I kT}{\sigma h^2} \right) \quad (22)$$

где σ - число симметрий или число операций симметрии, которые переводят молекулу «саму в себя». Для молекулы воды $\sigma = 2$; для CH_4 $\sigma = 12$. Для любой гетероатомной двухатомной молекулы $\sigma = 1$, а для гомоатомной – $\sigma = 2$.

Если учитываются ядерные функции по состояниям, то выражение (22) следует записать так

$$Q_{\text{яд}} Q_{\text{вр}} = \frac{\pi^{\frac{1}{2}}}{\sigma} \left(\frac{8\pi^2 I_A kT}{h^2} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{8\pi^2 I_B kT}{h^2} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{8\pi^2 I_C kT}{h^2} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\prod_i g_{0,\text{яд},i} \right) \quad (23)$$

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.2(а)).

Если подобное вращение происходит *свободно*, то

$$Q_{\text{свв}} = \frac{\pi^{\frac{1}{2}}}{\sigma_{\text{свв}}} \left(\frac{8\pi^2 I_{\text{свв}} kT}{h^2} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (24)$$

Здесь $I_{\text{свв}}$ - момент инерции, соответствующий внутреннему вращению.

Заторможенное внутреннее вращение.

Внутреннее вращение может быть ограничено влиянием других частей молекулы. На рис. 2 (б) показано, как меняется энергия системы при вращении метильных фрагментов в этане. Поворот на 60° градусов приводит к переходу от максимальной энергии к минимальной:

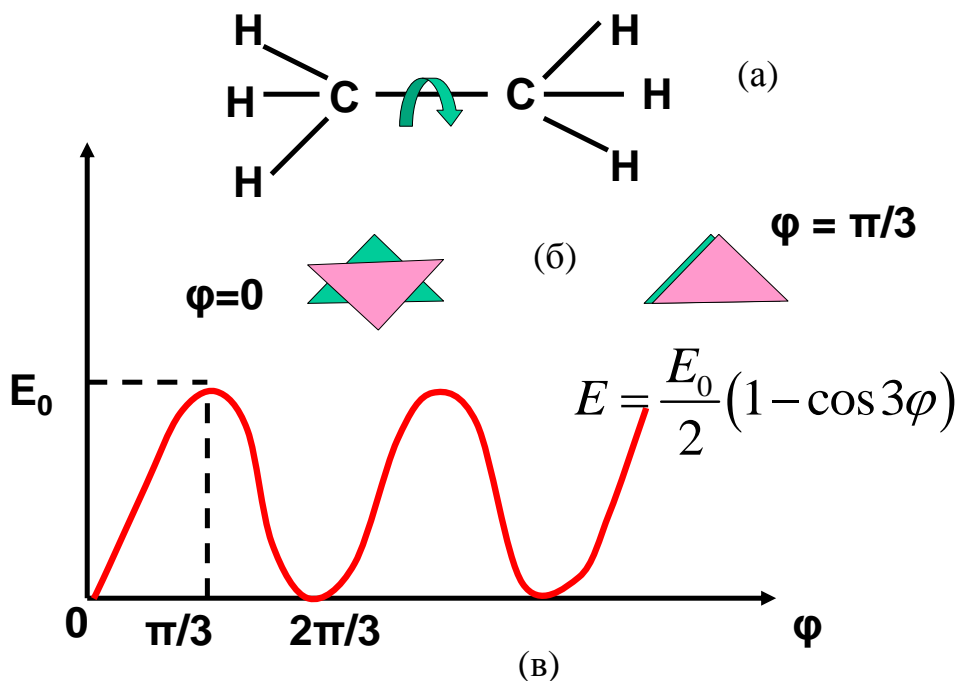


Рисунок 2. (а) Внутреннее вращение в молекуле этана: метильные группы вращаются вокруг связи С-С; (б) взаимное расположение метильных групп, соответствующее максимальной ($\varphi = \pi/3$) и минимальной ($\varphi = 0$) энергии; (в) зависимость энергии от угла поворота.

Непрерывное изменение энергии при изменении угла описывается эмпирической формулой:

$$E_{366} = \frac{E_0}{2} (1 - \cos 3\varphi)$$

Для суммы по состояниям заторможенного внутреннего вращения получаем

$$Q_{366} = \frac{(2\pi I_{66} kT)^{\frac{1}{2}}}{\sigma_{66} h} \int_0^{2\pi} e^{-\frac{E_0}{2kT}(1-\cos 3\varphi)} d\varphi \quad (25)$$

Если энергия торможения равна нулю, интеграл равен 2π и восстанавливается формула (24) для свободного вращения.

Степени свободы внутреннего вращения заменяют колебательные степени свободы, поэтому

$$3N = 3 \text{ пост.} + 3 \text{ вращ.} + f \text{ внут.вр.} + (3N - 6 - f) \text{ кол.} \quad (26)$$

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 (конфигурационную часть записываем в виде отдельного множителя!):

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

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:

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

Электронная сумма: $g_{0,\text{эл}}$

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

Для того, чтобы рассчитать «практическую» молекулярную сумму, необходимо знать массу, момент инерции и число симметрий, все частоты колебаний и вырожденность основного электронного уровня. Для расчета полной молекулярной суммы нужно еще знать $g_{0,\text{яд}}$. Расчет суммы для внутреннее вращение требует дополнительных сведений.

Необходимые для расчетов параметры берутся из экспериментальных данных. 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:

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

$$U - E_0 = F - E_0 + TS = -kT \ln Z + kT \ln Z + kT^2 \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T}\right)_V = -RT \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T}\right)_V$$

$$G - E_0 = F + pV = -kT \ln Z + kT = -RT \ln \frac{Qe}{N} + RT \ln e = -RT \ln \frac{Q}{N}$$

$$\mu - E_0 = -kT \ln Z + RT = -RT \ln \frac{Q}{N}$$

$$H - E_0 = U - E_0 + PV = kT^2 \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T}\right)_V + RT = RT^2 \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T}\right)_V + RT$$

$$c_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v = 2kT \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_v + kT^2 \left(\frac{\partial^2 \ln Z}{\partial T^2} \right)_v = 2RT \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_v + RT^2 \left(\frac{\partial^2 \ln Q}{\partial T^2} \right)_v$$

$$c_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p = 2kT \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_p + kT^2 \left(\frac{\partial^2 \ln Z}{\partial T^2} \right)_p = 2RT \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_p + RT^2 \left(\frac{\partial^2 \ln Q}{\partial T^2} \right)_p + R$$

Пример расчета энтропии.

Для H_2O (это нелинейная молекула!) получим:

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

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

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

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_2O (газ)

Термодинамическое определение:

$$S^0 = \int_0^{273K} \frac{c_p(\text{тв})}{T} dT + \Delta S_{\text{пл}} + \int_{273K}^{373K} \frac{c_p(\text{ж})}{T} dT + \Delta S_{\text{исп}} + \int_{373K}^{400K} \frac{c_p(\text{газ})}{T} dT = 198.5 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \times \text{К}}$$

Статистический расчет дает

$$S^0 = 198.681 \text{ Дж/моль К}$$