

Termodynamika statystyczna

Cele teorii

- Stworzenie pomostu pomiędzy teorią mikroświata (teorią molekuł i ich oddziaływań) a teorią zjawisk makroskopowych
- Wyjaśnienie (ilościowe) własności układów makroskopowych w oparciu o znajomość własności indywidualnych molekuł (uzyskanych metodami chemii kwantowej lub spektroskopii)
- Zrozumienie definicji wielkości termodynamicznych i praw termodynamiki fenomenologicznej w oparciu o prawa mechaniki kwantowej
- Wnioskowanie o własnościach pojedynczych molekuł i ich oddziaływaniu na podstawie znajomości własności układów makroskopowych (ma to znaczenie głównie historyczne)

Przedmiot badań

Znając:

- stałe uniwersalne (k , \hbar , c , e , m_e)
- parametry „materiałowe” charakteryzujące molekuly rozważanych substancji
 - masy, ładunki i spiny jąder i elektronów
 - geometrie molekuł (symetria, parametry geometryczne)
 - stałe siłowe
 - energie wzbudzeń elektronowych
 - potencjały oddziaływań międzymolekularnych

formalizm termodynamiki statystycznej pozwala obliczać:

- funkcje termodynamiczne (S , G , C_V)
- równanie stanu
- stałe równowagi reakcji
- szybkości reakcji chemicznych
- własności elektryczne i magnetyczne substancji
- temperatury i ciepła przejść fazowych
- parametry charakteryzujące zjawiska krytyczne

Różnice między układami mikroskopowymi a makroskopowymi (1)

MIKRO

Ruch cząstek jest zdeterminowany przez prawa dynamiki gdzie równania ruchu są niezależne od kierunku płynięcia czasu (symetria $t \rightarrow -t$)

MAKRO

Zachodzą procesy nieodwracalne prowadzące do stanów równowagi, w których własności układu nie zależą od czasu („strzałka czasu”)

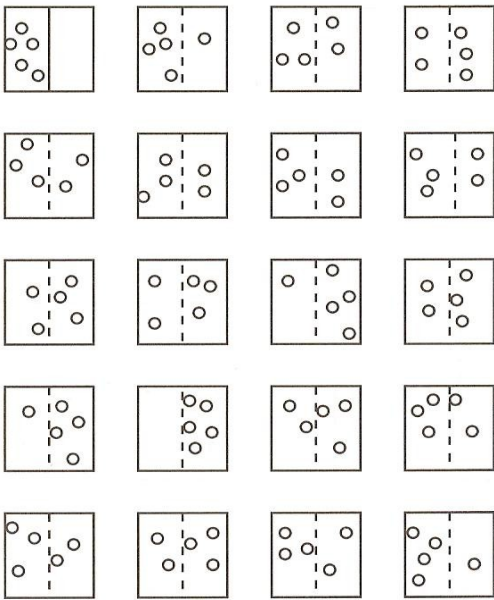
aparatus matematyczny:

ewolucja czasowa układu

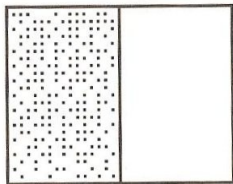
prawdopodobieństwo zajścia stanu

Nieodwracalność procesów makroskopowych jest pozornie sprzeczna z twierdzeniem Poincarego o powrocie, które mówi, że układ dynamiczny o skończonej energii i objętości zawsze wraca po pewnym czasie do swego stanu początkowego

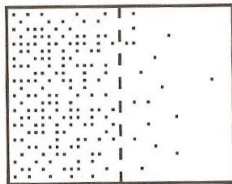
Proces praktycznie odwracalny: rozprężanie gazu 5 atomów do próżni



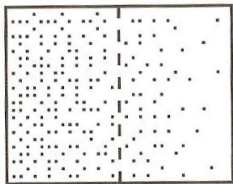
Proces praktycznie nieodwracalny: rozprężanie gazu 200 atomów do próżni



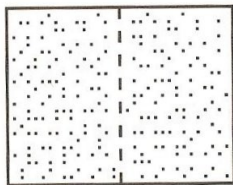
(a)



(b)



(c)



(d)

Różnice między układami mikroskopowymi a makroskopowymi (2)

MIKRO

Dla układu N cząstek mamy $3N$ współrzędnych położenia i $3N$ współrzędnych pędów \rightarrow razem **$6N$ zmiennych** niezależnych

MAKRO

Stany równowagi charakteryzowane są przez niewielką liczbę parametrów; dla układu jednokładnikowego wystarczą takie **3 parametry** (np. E, V, N)

Parametry stanu układów termodynamicznych makroskopowych:

- ekstensywne — proporcjonalne do wielkości układu, charakteryzują układ globalnie
objętość V , entropia S , liczba cząstek N
- intensywne — niezależne od wielkości układu charakteryzują układ lokalnie; też: iloraz parametrów ekstensywnych
ciśnienie p , temperatura T , potencjał chemiczny μ

Różnice między układami mikroskopowymi a makroskopowymi (3)

MIKRO

Położenia i pędy są **ściśle określone** przez warunki początkowe i równania ruchu

MAKRO

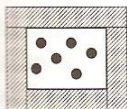
Własności układów makroskopowych są zwykle **zmiennymi losowymi o bardzo małych fluktuacjach względnych**; na ogół fluktuacje te maleją z wielkością układu jak $1/\sqrt{N}$

Fluktuacja względna $\delta(X)$ zmiennej losowej X to stosunek

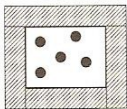
$$\delta(X) = \frac{\sqrt{\sigma^2(X)}}{\langle X \rangle}$$

- $\langle X \rangle$ — wartość średnia zmiennej losowej X
- $\sigma^2(X)$ — wariancja zmiennej losowej X (średnie kwadratowe odchylenie od wartości średniej: $\sigma^2(X) = \langle (X - \langle X \rangle)^2 \rangle$)

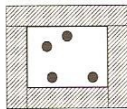
Fluktuacje gęstości



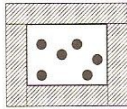
1



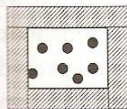
2



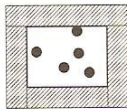
3



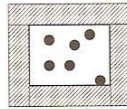
4



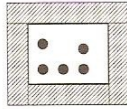
5



6



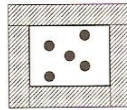
7



8



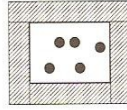
9



10



11



12

Wyprowadzenie: Fluktuacje liczby cząstek n
w elemencie objętości v w zbiorniku o objętości V

Przypadek 1 cząstki

- Wprowadzamy zmienną losową:

$n_1 = \{0, 1\}$ — liczba egzemplarzy cząstki 1 w objętości v

- Łatwo znajdujemy p-stwa poszczególnych zdarzeń ($p = \frac{v}{V}$):

$$P(n_1 = 0) = 1 - \frac{v}{V} = 1 - p$$

$$P(n_1 = 1) = \frac{v}{V} = p$$

- Obliczamy średnią i wariancję:

$$\langle n_1 \rangle = \sum_{n_1} n_1 P(n_1) = 0 \cdot (1 - p) + 1 \cdot p = p$$

$$\langle n_1^2 \rangle = \sum_{n_1} n_1^2 P(n_1) = 0^2 \cdot (1 - p) + 1^2 \cdot p = p$$

$$\sigma^2(n_1) = \langle n_1^2 \rangle - \langle n_1 \rangle^2 = p - p^2 = p(1 - p)$$

Przypadek N cząstek

- definiujemy N niezależnych zmiennych losowych n_i , gdzie n_i jest liczbą cząstek o numerze i w objętości v
- rozkłady p-stwa dla zmiennych n_i mają taką samą średnią i wariancję:

$$\langle n_i \rangle = \langle n_1 \rangle = p, \quad \sigma^2(n_i) = \sigma^2(n_1) = p(1-p)$$

- rozkład p-stwa dla całkowitej liczby cząstek w objętości v to suma niezależnych zmiennych:

$$n = \sum_{i=1}^N n_i$$

- z centralnego twierdzenia granicznego dostajemy średnią i wariancję zmiennej n :

$$\langle n \rangle = N \langle n_1 \rangle = Np, \quad \sigma^2(n) = N \sigma^2(n_1) = Np(1-p)$$

- ostatecznie, fluktuacja to:

$$\delta(n) = \frac{\sqrt{\sigma^2(n)}}{\langle n \rangle} = \frac{\sqrt{Np(1-p)}}{Np} = \sqrt{\frac{(1-p)}{Np}} = \sqrt{\frac{(1-p)}{\langle n \rangle}} \approx \frac{1}{\sqrt{\langle n \rangle}}$$

Postulaty mechaniki statystycznej

Definicje

- Makrostan** jest to stan układu wyznaczony przez niewielką liczbę parametrów makroskopowych niezbędnych do jego jednoznacznego określenia
- Mikrostan** jest to konkretny stan kwantowy układu (opis kwantowy) lub mała komórka w przestrzeni fazowej układu (opis klasyczny)

Postulaty

- Postulat 1:** Jeśli układ izolowany (o stałej energii) jest w stanie równowagi to wszystkie dozwolone mikrostany są jednakowo prawdopodobne
- Postulat 2:** W makroskopowym układzie izolowanym spontaniczne procesy przebiegają tak, że liczba dozwolonych mikrostanów wzrasta

Zespół (rozkład) statystyczny → zbiór wszystkich możliwych mikrostanów realizujących zadany makrostan

Najczęściej używane formalizmy zespołu statystycznego:

① Mikrokanoniczny

- dla układów izolowanych
 - brak przepływu energii na sposób ciepła i na sposób pracy
 - brak przepływu masy
- ustalone E, V, N

② Kanoniczny

- dla układów zamkniętych termostatowanych
 - kontakt układu z termostatem o określonej temperaturze
 - jest przepływ energii na sposób ciepła, brak na sposób pracy
 - brak przepływu masy
- ustalone T, V, N

③ Wielki kanoniczny

- dla układów otwartych termostatowanych
 - jak w zamkniętym termostatowanym
 - ale dodatkowo dopuszczony przepływ masy
- ustalone T, V, μ

Zespół mikrokanoniczny

- Wielkość podstawowa

Suma stanów $\Omega(E, V, N)$ — liczba mikrostanów układu o objętości V , liczbie cząstek N , oraz o określonej energii (zawartej w przedziale $[E, E + \delta E]$, $\delta E \propto 10^{-30}$ J)

- Statystyczna definicja entropii:

$$S = k \ln \Omega$$

Statystyczne definicje innych wielkości termodynamicznych

- temperatura:

$$\frac{1}{T} = k \left(\frac{\partial \ln \Omega}{\partial E} \right)_{V, N}$$

- ciśnienie:

$$p = kT \left(\frac{\partial \ln \Omega}{\partial V} \right)_{E, N}$$

Zespół mikrokanoniczny \rightarrow zespół kanoniczny

Układ zamknięty (U) jest w kontakcie termicznym z termostatem (T) o ustalonej temperaturze T . Razem tworzą układ izolowany, który można rozpatrywać w formalizmie zespołu mikrokanonicznego.

Prawdopodobieństwo, że U jest w pewnym stanie kwantowym i o energii E_i :

$$\begin{aligned} p(E_i) &= \frac{\text{liczba stanów w U+T: U w stanie } i \text{ o energii } E_i, \text{ T ma energię } E_0 - E_i}{\text{całkowita liczba stanów w U+T dla energii } E_0} \\ &= \frac{\Omega_U(E_i) \cdot \Omega_T(E_0 - E_i)}{\Omega_{U+T}(E_0)} \end{aligned}$$

$$\ln p(E_i) = C + \ln \Omega_T(E_0 - E_i)$$

$$= C + \ln \Omega_T(E_0) + (-E_i) \left(\frac{\partial \ln \Omega_T(E)}{\partial E} \right)_{V,N} \Big|_{E=E_0} + \frac{1}{2} (-E_i)^2 \left(\frac{\partial^2 \ln \Omega_T(E)}{\partial E^2} \right)_{V,N} \Big|_{E=E_0} + \mathcal{O}(E_i^3)$$

$$\left(\frac{\partial \ln \Omega_T(E)}{\partial E} \right)_{V,N} = \frac{1}{kT}$$

$$\left(\frac{\partial^2 \ln \Omega_T(E)}{\partial E^2} \right)_{V,N} = \left(\frac{\partial(1/kT)}{\partial E} \right)_{V,N} = -\frac{1}{kT^2} \left(\frac{\partial T}{\partial E} \right)_{V,N} = -\frac{1}{kT^2 C_V^T}$$

$$\ln p(E_i) = C - \frac{E_i}{kT} - \frac{E_i}{2kT} \cdot \frac{E_i}{C_V^T} + \mathcal{O}(E_i^3) \approx C - \frac{E_i}{kT} \quad \text{dla } E_i \ll C_V^T T$$

$$p(E_i) = C e^{-E_i/kT}$$

Zespół kanoniczny Gibbsa

- Wielkość podstawowa

Suma statystyczna $Q(T, V, N)$ — układ termostatowany o zadanej temperaturze T nie ma określonej energii; suma statystyczna określa prawdopodobieństwo, że układ jest w stanie kwantowym i o energii E_i :

$$P_i = \frac{1}{Q} e^{-E_i/kT}$$

- Obliczanie sumy statystycznej
 - jako sumy po stanach kwantowych i

$$Q = \sum_i e^{-E_i/kT}$$

- jako sumy po poziomach energetycznych j o degeneracji g_j

$$Q = \sum_j g_j e^{-E_j/kT}$$

Zespół kanoniczny Gibbsa

Znając sumę statystyczną $Q = Q(T, V, N)$ możemy łatwo obliczyć funkcje termodynamiczne układu

- energia swobodna:

$$F = -kT \ln Q \quad (\text{inaczej } Q = e^{-F/kT})$$

- energia wewnętrzna (średnia energia układu):

$$E = kT^2 \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_{V,N}$$

- entropia:

$$S = k \ln Q + kT \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_{V,N} = k \ln Q + \frac{E}{T}$$

- ciśnienie:

$$p = kT \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V} \right)_{T,N}$$

Suma statystyczna dla molekuł

Jeśli:

- zanedbamy oddziaływanie między molekułami gazu,
- temperatura T nie jest bardzo niska,

to Q ma szczególnie prostą postać:

$$Q = \frac{q^N}{N!}$$

gdzie

- N jest liczbą molekuł w układzie,
- q jest sumą statystyczną dla jednej molekuły, zwaną też **molekularną funkcją podziału**

$$q = \sum_i e^{-\epsilon_i/kT}$$

- czynnik $N!$ bierze pod uwagę nierozróżnialność cząsteczek gazu

Suma statystyczna dla molekuł

Dla szttywnych molekuł, molekularna funkcja podziału q jest w przybliżeniu równa iloczynowi funkcji podziału dla różnych stopni swobody ruchu w cząsteczce:

translacyjna q_{tr}

rotacyjna q_{rot}

oscylacyjna q_{osc}

elektronowa q_{el}

jądrowa q_{nucl}

$$q = q_{\text{tr}} q_{\text{rot}} q_{\text{osc}} q_{\text{el}} q_{\text{nucl}}$$

$$\left(Q = \frac{q^N}{N!} = \frac{q_{\text{tr}}^N}{N!} q_{\text{rot}}^N q_{\text{osc}}^N q_{\text{el}}^N q_{\text{nucl}}^N \right)$$

Faktoryzacja taka jest możliwa gdy energia ϵ_i i -tego stanu kwantowego molekuly daje się przedstawić jako suma energii translacji, rotacji, oscylacji, etc.

$$\epsilon_i = \epsilon_{n_1 n_2 n_3}^{\text{tr}} + \epsilon_{JKM}^{\text{rot}} + \epsilon_{v_1 \dots v_f}^{\text{osc}} + \epsilon_l^{\text{el}} + \epsilon_{\lambda}^{\text{nucl}}$$

Translacyjna funkcja podziału

Korzystając z modelu cząstki o masie m w trójwymiarowym pudle potencjału o objętości $V = L^3$, wzór na energie ma postać:

$$\epsilon_{n_1 n_2 n_3}^{\text{tr}} = \frac{h^2}{8mL^2} (n_1^2 + n_2^2 + n_3^2)$$

gdzie $n_1 \geq 1, n_2 \geq 1, n_3 \geq 1$

Funkcja q_{tr} zdefiniowana jest formalnie tak samo jak q

$$q_{\text{tr}} = \sum_{n_1 n_2 n_3}^{\infty} \exp(-\epsilon_{n_1 n_2 n_3}^{\text{tr}}/kT)$$

Sumowanie po n_1, n_2, n_3 można sfaktoryzować i zastąpić przez całkowanie, otrzymując ostatecznie

$$q_{\text{tr}} = (2\pi mkT)^{3/2} \frac{V}{h^3} = \frac{V}{\lambda_B^3}$$

gdzie $\lambda_B = \frac{h}{\sqrt{2\pi mkT}}$ to tzw. **termiczna długość fali de Broglie**.

Wkład translacyjny do funkcji termodynamicznych układu

Znając translacyjną sumę statystyczną

$$Q_{\text{tr}} = (q_{\text{tr}})^N / N!$$

możemy obliczyć:

- translacyjną energię wewnętrzną E^{tr} (zauważamy, że $Q_{\text{tr}} \sim T^{3N/2}$)

$$E^{\text{tr}} = \frac{3}{2} NkT$$

- translacyjną pojemność cieplną C_V^{tr}

$$C_V^{\text{tr}} = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_{V,N} = \frac{3}{2} Nk$$

- translacyjną entropię S^{tr}

$$S^{\text{tr}} = Nk \ln \frac{(2\pi mkT)^{3/2} V}{h^3 N} + \frac{5}{2} Nk = Nk \ln \frac{v}{\lambda_B^3} + \frac{5}{2} Nk,$$

gdzie $v = V/N$ to objętość dostępna dla pojedynczej molekuly
Jest to **wzór Sackura i Tetrode** — stosowalny gdy $v > \lambda_B^3$.

Rotacyjna funkcja podziału

Wzór na energie poziomów rotacyjnych dla molekuł liniowych:

$$\epsilon_J^{\text{rot}} = \frac{\hbar^2}{2I} J(J+1)$$

gdzie $J \geq 0$, a I jest momentem bezwładności molekuły
($I = \mu R^2$ dla molekuł dwuatomowych, $\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$)

Rotacyjna funkcja podziału dana jest zatem wzorem:

$$q_{\text{rot}} = \sum_{J=0}^{\infty} \sum_{M=-J}^J e^{-\epsilon_J^{\text{rot}}/kT} = \sum_{J=0}^{\infty} (2J+1) e^{-J(J+1) \frac{\Theta_{\text{rot}}}{T}} \approx \frac{T}{\gamma \Theta_{\text{rot}}}$$

gdzie Θ_{rot} jest **charakterystyczną temperaturą rotacji** $\Theta_{\text{rot}} = \frac{\hbar^2}{2Ik}$

- wzór stosuje się dla molekuł liniowych symetrycznych ($\gamma = 2$) i asymetrycznych ($\gamma = 1$)
- wzór ten jest słuszny tylko dla $T \gg \Theta_{\text{rot}}$
- na ogół $T \gg \Theta_{\text{rot}}$ bo Θ_{rot} jest rzędu 1 K lub mniejsze; tylko dla H_2 $\Theta_{\text{rot}} = 85$ K

Rotacyjna funkcja podziału — molekuly wieloatomowe nieliniowe

Dla baka sferycznego, symetrycznego lub asymetrycznego

$$q_{\text{rot}} = \frac{\sqrt{\pi}}{\gamma} \sqrt{\frac{T^3}{\Theta_A \Theta_B \Theta_C}},$$

gdzie Θ_A , Θ_B , i Θ_C są temperaturami charakterystycznymi obliczonymi z użyciem I_A , I_B i I_C – momentów bezwładności molekuly względem jej osi głównych

$$\Theta_A = \frac{\hbar^2}{2I_A k}, \quad \Theta_B = \frac{\hbar^2}{2I_B k}, \quad \Theta_C = \frac{\hbar^2}{2I_C k}$$

- γ to **liczba symetrii** równa liczbie takich permutacji jąder identycznych, które można uzyskać przez obroty molekuly:
 - $\gamma=n$ dla symetrii C_n , C_{nv} , C_{nh}
 - $\gamma=2n$ dla symetrii D_n , D_{nh} lub D_{nd} ,
 - $\gamma=12$ dla symetrii T_d ,
 - $\gamma=24$ dla symetrii O_h .
- wzór ten jest słuszny jedynie gdy $T \gg \Theta_A$, $T \gg \Theta_B$, i $T \gg \Theta_C$.

Wkład rotacyjny do funkcji termodynamicznych układu

Znając rotacyjną sumę statystyczną

$$Q_{\text{rot}} = (q_{\text{rot}})^N$$

możemy obliczyć (molekuły **liniowe**, **nieliniowe**):

- rotacyjną energię wewnętrzną E^{rot}

$$E^{\text{rot}} = NkT \qquad E^{\text{rot}} = \frac{3}{2}NkT$$

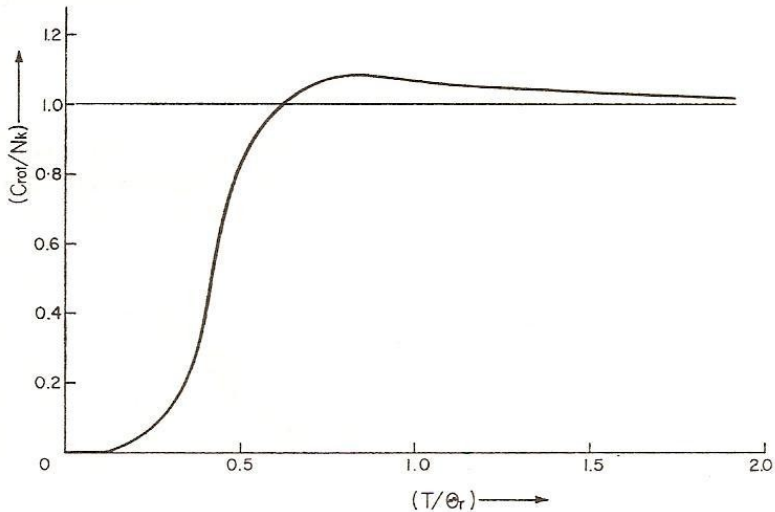
- rotacyjną pojemność cieplną C_V^{rot}

$$C_V^{\text{rot}} = Nk \qquad C_V^{\text{rot}} = \frac{3}{2}Nk$$

- rotacyjną entropię S^{rot}

$$S^{\text{rot}} = Nk \ln \frac{T}{\gamma \Theta_{\text{rot}}} + Nk \qquad S^{\text{rot}} = Nk \ln \left[\frac{\sqrt{\pi}}{\gamma} \sqrt{\frac{T^3}{\Theta_A \Theta_B \Theta_C}} \right] + \frac{3}{2}Nk$$

Rotacyjna pojemność cieplna
Molekuła dwuatomowa heterojądrowa



Oscylacyjna funkcja podziału

Dla molekuł dwuatomowych energia oscylacji dana jest wzorem

$$\epsilon_v^{\text{osc}} = v h \nu$$

gdzie $v \geq 0$, a ν jest częstością drgań, $\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{\kappa}{\mu}}$

Oscylacyjna funkcja podziału ma zatem postać

$$q_{\text{osc}} = \sum_{v=0}^{\infty} e^{-\frac{v h \nu}{kT}} = \frac{1}{1 - e^{-\Theta_{\text{osc}}/T}} \approx \frac{T}{\Theta_{\text{osc}}}$$

gdzie Θ_{osc} jest **charakterystyczną temperaturą oscylacji** $\Theta_{\text{osc}} = \frac{h\nu}{k}$

- temperatury Θ_{osc} są wysokie,
np. $\Theta_{\text{osc}} \approx 6000$ K dla H_2 , $\Theta_{\text{osc}} \approx 3000$ K dla CO
- przybliżenie $q_{\text{osc}} \approx \frac{T}{\Theta_{\text{osc}}}$ działa tylko dla $T \gg \Theta_{\text{osc}}$,
tzn. jest nieodpowiednie dla temperatur pokojowych

Oscylacyjna funkcja podziału — molekuly wieloatomowe

Dla molekuly wieloatomowej, dla której występuje f drgań normalnych o częstościach ν_j (N to liczba atomów w cząsteczce),

- $f = 3N - 6$ dla molekuł nieliniowych,
- $f = 3N - 5$ dla molekuł liniowych,

energia oscylacji jest sumą energii wszystkich drgań, a zatem q_{osc} jest iloczynem wkładów pochodzących od wszystkich drgań:

$$q_{\text{osc}} = \prod_{j=1}^f \frac{1}{1 - e^{-h\nu_j/kT}}$$

Wkład oscylacyjny do funkcji termodynamicznych układu

Znając oscylacyjną sumę statystyczną dla pojedynczego drgania

$$Q_{\text{osc}} = (q_{\text{osc}})^N$$

możemy obliczyć wkład pochodzący od tego drgania do:

- oscylacyjnej energii wewnętrznej E^{osc}

$$E^{\text{osc}} = \frac{Nh\nu}{e^{h\nu/kT} - 1} \stackrel{T \gg \Theta_{\text{osc}}}{\approx} NkT$$

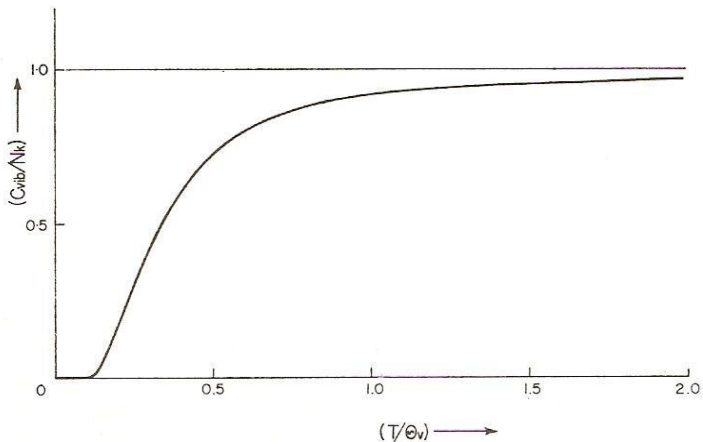
- oscylacyjnej pojemności cieplnej C_V^{osc}

$$C_V^{\text{osc}} = Nk \left(\frac{h\nu}{kT} \right)^2 \frac{e^{h\nu/kT}}{(e^{h\nu/kT} - 1)^2} \stackrel{T \gg \Theta_{\text{osc}}}{\approx} Nk$$

Energia wewnętrzna i pojemność cieplna dla molekuly wieloatomowej są sumami wkładów od poszczególnych drgań normalnych, np.:

$$E^{\text{osc}} = N \sum_{j=1}^f \frac{h\nu_j}{e^{h\nu_j/kT} - 1} \stackrel{T \gg \text{wszystkie } \Theta_{\text{osc}}}{\approx} fNkT$$

Oscylacyjna pojemność cieplna
Molekuła dwuatomowa
lub jedno drganie normalne molekuly wieloatomowej



Elektronowa funkcja podziału

Elektronową funkcję podziału obliczamy bezpośrednio z definicji, wykonując sumowanie po poziomach elektronowych molekuly, uwzględniając degenerację danego poziomu:

$$q_{el} = \sum_j g_j e^{-\epsilon_i^{el}/kT}$$

Na ogół wystarczy wziąć pod uwagę najniżej leżące stany elektronowe. Np. dla molekuly tlenu (O_2) najniżej leżące termy to:

- $^3\Sigma_g^-$ – stan podstawowy o degeneracji 3
- $^1\Delta_g$ – stan o energii wzbudzenia $\Theta_{el,1} = \Delta\epsilon_1^{el}/k = 11392$ K i degeneracji 2
- $^1\Sigma_g^+$ – stan o energii wzbudzenia $\Theta_{el,2} = \Delta\epsilon_2^{el}/k = 18984$ K i degeneracji 1

Stąd q_{el} ma dla O_2 postać:

$$q_{el} = 3 + 2e^{-\Theta_{el,1}/T} + e^{-\Theta_{el,2}/T}$$

Elektronowa funkcja podziału

Temperatury charakterystyczne związane ze wzbudzeniami elektronowymi są zwykle bardzo wysokie

→ zazwyczaj nie musimy uwzględniać wkładu elektronowego do energii wewnętrznej i ciepła właściwego

Sytuacja zmienia się gdy molekula posiada bardzo nisko leżące stany elektronowe wynikające z rozszczepienia spinorbitalnego. Np. dla molekuly tlenku azotu (NO) stan podstawowy $^2\Pi$ rozszczepia się na:

- $^2\Pi_{3/2}$ – stan podstawowy o degeneracji 2
- $^2\Pi_{1/2}$ – stan wzbudzony, $\Theta_{el} = \Delta\epsilon^{el}/k = 178\text{ K}$, o degeneracji 2

Stąd q_{el} ma dla NO postać:

$$q_{el} = 2 + 2e^{-\Theta_{el}/T}$$

Taka funkcja podziału daje charakterystyczne maksimum na wykresie pojemności cieplnej dla $T \approx 178\text{ K}$ zwane anomalią Schottkiego.

Jądrowa funkcja podziału

Energie wzbudzeń jądrowych są znacznie niższe niż energie występujące w reakcjach chemicznych. Dlatego w jądrowej funkcji podziału wystarczy jedynie uwzględnić degenerację wynikającą ze spinu jąder

$$q_{\text{nucl}} = \prod_I (2s_I + 1)$$

gdzie s_I jest spinem jądra I , a mnożenie przebiega po wszystkich jądrach w cząsteczce

- $s_{1\text{H}} = \frac{1}{2}$
- $s_{12\text{C}} = 0$
- $s_{14\text{N}} = 1$

W takim przybliżeniu nie musimy uwzględniać wkładu jądrowego do energii wewnętrznej i ciepła właściwego, ale ma on wkład do entropii

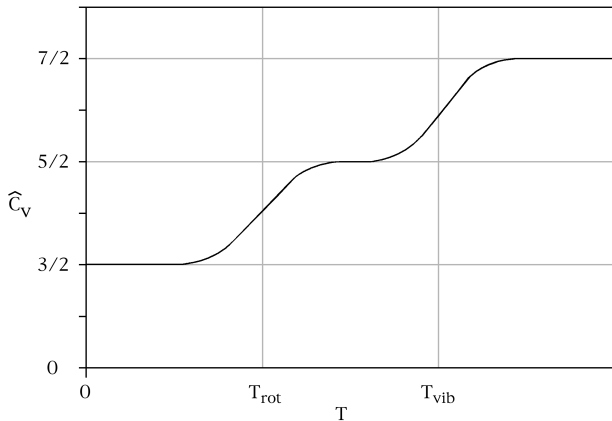
Zależność ciepła właściwego od temperatury

$\Theta_{\text{rot}}^{\min}$, $\Theta_{\text{rot}}^{\max}$ to najmniejsza i największa charakterystyczna temperatura rotacji w cząsteczce

$\Theta_{\text{osc}}^{\min}$, $\Theta_{\text{osc}}^{\max}$ to najmniejsza i największa charakterystyczna temperatura oscylacji w cząsteczce

- $T \ll \Theta_{\text{rot}}^{\min}$ wkład dają tylko translacje
→ $C_V = \frac{3}{2}Nk$
- $\Theta_{\text{rot}}^{\max} \ll T \ll \Theta_{\text{osc}}^{\min}$ dochodzą rotacje
→ $C_V = \frac{5}{2}Nk$ dla liniowych i $C_V = 3Nk$ dla nieliniowych
- $\Theta_{\text{osc}}^{\max} \ll T$ dochodzą oscylacje
→ $C_V = \frac{5}{2}Nk + fNk$ dla liniowych i $C_V = 3Nk + fNk$ dla nieliniowych

Zależność ciepła właściwego od temperatury
Cząsteczki dwuatomowe $\hat{C}_V = C_V/Nk$

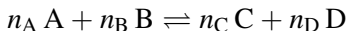


Ciepło właściwe dla bardzo wysokich temperatur

- CO_2 (3 atomy) — liniowa, 4 drgania
$$C_V = \frac{3}{2}Nk + Nk + 4Nk = 6.5Nk$$
- H_2O (3 atomy) — nieliniowa, 3 drgania
$$C_V = \frac{3}{2}Nk + \frac{3}{2}Nk + 3Nk = 6Nk$$
- NH_3 (4 atomy) — nieliniowa, 6 drgań
$$C_V = \frac{3}{2}Nk + \frac{3}{2}Nk + 6Nk = 9Nk$$

Równowagi chemiczne

W formalizmie zespołu kanonicznego można wyznaczyć stałą równowagi dla reakcji chemicznej przebiegającej w fazie gazowej



- stała ciśnieniowa

$$K_p(T) = \frac{p_C^{n_C} p_D^{n_D}}{p_A^{n_A} p_B^{n_B}}$$

gdzie p_X jest ciśnieniem parcjalnym substancji X

- stała ilościowa

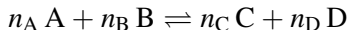
$$K_N(T) = \frac{N_C^{n_C} N_D^{n_D}}{N_A^{n_A} N_B^{n_B}}$$

gdzie N_X jest liczbą molekuł substancji X

Korzystając z równania $p = NkT/V$ wiążącego ciśnienie parcjalne z liczbą molekuł widzimy, że stała ilościowa i ciśnieniowa związane są zależnością

$$K_p(T) = \left(\frac{kT}{V} \right)^{n_C + n_D - n_A - n_B} K_N(T)$$

Równowagi chemiczne



Liczby molekuł poszczególnych reagentów są ze sobą powiązane poprzez zasadę zachowania liczby atomów, zatem rozpatrywany problem jest jednowymiarowy

Wprowadzamy parametr postępu reakcji ζ taki, że

$$N_X = N_X^0 + \zeta \nu_X$$

$$\nu_A = -n_A, \nu_B = -n_B \quad \nu_C = n_C, \nu_D = n_D$$

Warunek równowagi dla procesów izotermiczno-izochorycznych ma postać

$$\frac{dF}{d\zeta} = 0$$

czyli

$$\frac{dF}{d\zeta} = \sum_X \frac{\partial F}{\partial N_X} \frac{dN_X}{d\zeta} = \sum_X \nu_X \frac{\partial F}{\partial N_X} = 0$$

Równowagi chemiczne

$$\sum_X \nu_X \frac{\partial F}{\partial N_X} = 0$$

Dla reakcji zachodzących w fazie gazowej w pierwszym przybliżeniu zaniedbujemy wkład do sumy statystycznej pochodzący od oddziaływania między reagentami

$$Q = Q(N_A, N_B, N_C, N_D) = Q_A(N_A) Q_B(N_B) Q_C(N_C) Q_D(N_D), \quad Q_X(N_X) = \frac{q_X^{N_X}}{N_X!}$$

stąd energia swobodna

$$F = -kT \ln Q = -kT \sum_X \ln Q_X = -kT \sum_X (N_X \ln q_X - N_X \ln N_X + N_X)$$

i jej pochodne po liczbie molekuł

$$\frac{\partial F}{\partial N_X} = -kT (\ln q_X - \ln N_X) = -kT \ln \frac{q_X}{N_X}$$

Po wstawieniu do warunku na równowagę układu otrzymujemy

$$-kT \sum_X \nu_X \ln \frac{q_X}{N_X} = 0 \Rightarrow \prod_X \left(\frac{q_X}{N_X} \right)^{\nu_X} = 1 \Rightarrow \underbrace{\prod_X N_X^{\nu_X}}_{K_N(T)} = \prod_X q_X^{\nu_X}$$

Równowagi chemiczne

$$K_N(T) = \frac{\tilde{q}_C^{n_C} \tilde{q}_D^{n_D}}{\tilde{q}_A^{n_A} \tilde{q}_B^{n_B}}$$

\tilde{q}_X są funkcjami podziału zdefiniowanymi formalnie standardowym wzorem

$$\tilde{q}_X = \sum_i e^{-\tilde{\epsilon}_i^X/kT}$$

z tym, że energie wszystkich molekuł, $\tilde{\epsilon}_i^X$,

- muszą być obliczone względem tej samej energii odniesienia (np. energii rozdzielonych atomów)
- a nie względem energii stanu podstawowego danej molekuly E_0^X

$$\tilde{\epsilon}_i^X = E_i^X - E_{\text{atoms}} = (E_i^X - E_0^X) - (E_{\text{atoms}} - E_0^X) = \epsilon_i^X - D_0^X$$

gdzie D_0^X to energia atomizacji (energia dysocjacji na atomy).

W konsekwencji

$$\tilde{q}_X = e^{D_0^X/kT} q_X$$

Równowagi chemiczne

Jeśli korzystamy z funkcji podziału q_X obliczanych względem energii stanu podstawowego molekuł to stała równowagi $K_N(T)$ wyraża się wzorem

$$K_N(T) = e^{\Delta D_0/kT} \frac{q_C^{n_C} q_D^{n_D}}{q_A^{n_A} q_B^{n_B}}$$

gdzie

$$\Delta D_0 = n_C D_0^C + n_D D_0^D - n_A D_0^A - n_B D_0^B$$

Biorąc pod uwagę, że

- energia atomizacji molekuły X, D_0^X , jest równa energii atomów minus energia stanu podstawowego E_0^X
- liczba atomów nie zmienia się w trakcie reakcji chemicznej

widzimy, że

$$\Delta D_0 = -\Delta E_0$$

gdzie

$$\Delta E_0 = n_C E_0^C + n_D E_0^D - n_A E_0^A - n_B E_0^B$$

to energia reakcji dla zerowej temperatury ($\Delta E_0 < 0$ dla reakcji egzoterm.)

Wielki zespół kanoniczny Gibbsa

Tak jak temperatura decyduje o kierunku przepływu energii pomiędzy układami, które nie są izolowane adiabatycznie, tak potencjał chemiczny μ decyduje o kierunku przepływu cząstek pomiędzy układami otwartymi

- Wielkość podstawowa

Wielka suma statystyczna $\Xi(T, V, \mu)$ określa prawdopodobieństwo, że układ otwarty ma N cząstek i znajduje się w i -tym stanie kwantowym o energii E_i :

$$P_{iN} = \frac{1}{\Xi} e^{(\mu N - E_i)/kT}$$

- Definicja wielkiej sumy statystycznej

$$\Xi = \sum_N \sum_i e^{(\mu N - E_i)/kT}$$

Statystyki kwantowe Fermiego-Diraca oraz Bosego-Einsteina

Wielki zespół kanoniczny można zastosować do pojedynczego poziomu o energii ϵ .
Możemy obliczyć prawdopodobieństwo, że na tym poziomie będzie dokładnie N cząstek, a także średnią liczbę cząstek $\langle N \rangle$.

$$p_N = e^{N(\mu-\epsilon)/kT} \quad \text{bo możliwy jeden stan kwantowy } E_i = N\epsilon$$

fermiony: $N = 0, 1$ bozony: $N = 0, 1, 2, 3, \dots$

wielka suma statystyczna

$$\Xi = \sum_N p_N$$

fermiony: $\Xi = 1 + e^{(\mu-\epsilon)/kT}$ bozony: $\Xi = \frac{1}{1 - e^{(\mu-\epsilon)/kT}}$

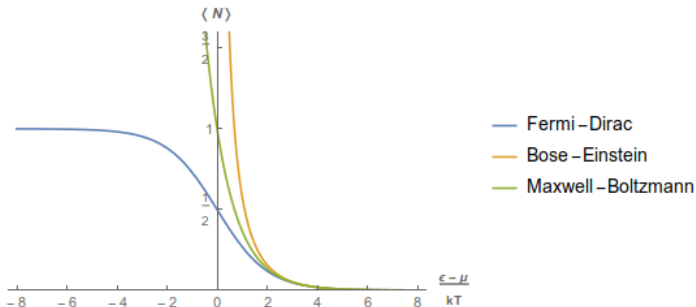
średnia liczba cząstek na poziomie

$$\langle N \rangle = \frac{1}{\Xi} \sum_N N p_N$$

fermiony: $\langle N \rangle = \frac{1}{e^{(\epsilon-\mu)/kT} + 1}$

bozony: $\langle N \rangle = \frac{1}{e^{(\epsilon-\mu)/kT} - 1}$

Statystyki kwantowe Fermiego-Diraca oraz Bosego-Einsteina



- dla fermionów energia μ oddziela stany w większości obsadzone od w większości nieobsadzonych (energia Fermiego)
- dla bozonów $\mu < 0$; osiągnięcie $\mu = 0$ możliwe w niskich temperaturach, wtedy \rightarrow kondensacja Bosego-Einsteina
- dla wysokich energii obie statystyki są dobrze przybliżane rozkładem Maxwella-Boltzmannna $\langle N \rangle = e^{(\mu - \epsilon)/kT}$