Примена Болцманове статистике на идеалне атомске и молекулске гасове

Молекули ≡ ЈЕЗГРА + e^-

Унутрашње кретање → БО апроксимација

Кретање центра масе

$$q_{tr}=\frac{1}{h^3}\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{\beta p^2}{2m}}\, d\vec r\, d\vec p$$

$$q_{tr} = V\left(\frac{2\pi m kT}{h^2}\right)^{\frac32}$$

Идеални гасови:

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

Канонски ансамбл

$$\varepsilon = \varepsilon_{tr}+\varepsilon_{rot}+\varepsilon_{vib}+\varepsilon_{el}+\varepsilon_{nuc}$$

$$q = q_{tr}(V,T)\cdot q_{rot}(T)\cdot q_{vib}(T)\cdot q_{el}(T)\, q_{nuc}(T)$$

e^- кретање

$$q_{el}=\sum_{i=0}^{\infty} g_i e^{-\beta\varepsilon_i}$$

„g_i“ „g“

Језгарно кретање

Ро-вибронско ⟷ ($\frac{1}{\sigma} q_{rot} q_{nuc}$) Нуклеонско кретање

$$q_{nuc}=\sum_i g_i e^{-\beta\varepsilon_i} \to g_0 e^{-\beta\varepsilon_0}+g_1e^{-\beta\varepsilon_1}+\dots =$$

$$= g_0+g_1 e^{-\beta\varepsilon_1'}+\dots \approx g_0 = \prod_{i=1}^{n}(2S_i+1)$$

$q_{rot},$

Ротација

$$q_{rot}=\sum_{i=0}^{\infty} g_i e^{-\beta\varepsilon_i}$$

$J=\sqrt{j(j+1)}\,\hbar;\ J_z = m_j\hbar$

$m_j=-j,\dots,0,\dots,j$

$g_j=2j+1$

$j=0,1,2,3,\dots$

$E=\frac{J^2}{2I}=\frac{j(j+1)\hbar^2}{2I}$ ← различит

Вибрација

$$E_{vib}=\sum_{n=0}^{\infty}\left(n+\frac12\right)\omega\hbar$$

$3N-3-2 = 3N-5$ линеарни молекули

$3N-3-3 = 3N-6$ нелинеарни молекули

$$q_{vib}=\sum_{n=0}^{\infty} g_n e^{-\beta\omega\hbar\left(n+\frac12\right)} = e^{-\frac12\beta\omega\hbar}\sum_{n=0}^{\infty}\left(e^{-\beta\omega\hbar}\right)^n \Rightarrow \quad \left(\frac{1}{1-x}\right),\ g_n \to 1$$

$$q_{vib}=\frac{e^{-\frac12\beta\omega\hbar}}{1-e^{-\beta\omega\hbar}}$$

$3N-5$ линеарне, $3N-6$ нелинеарне:

$$q_{vib}=\prod_{i=1}^{f}\frac{e^{-\frac12\beta\omega_i\hbar}}{1-e^{-\beta\omega_i\hbar}}$$

$$\Theta_{vib}=\frac{\omega\hbar}{k}$$

1) Двоатомски молекули O–O

$I=\mu r^2$, $\mu=\frac{m_1m_2}{m_1+m_2}$

$$E=\frac{j(j+1)\hbar^2}{2\mu r^2}=Bhc\,j(j+1)$$

$$B=\frac{\hbar^2}{2Ihc}\ \dots\ [cm^{-1}]\quad cm^{-1}\quad \Theta_r=\frac{Bhc}{k}$$

$\tilde\nu$ B = 1–10 cm^{-1}

$$q_{rot}=\sum_{j=0}^{\infty}(2j+1)\, e^{-\beta Bhc\, j(j+1)} \qquad T \gg \Theta_r$$

$$q_{rot}=\int_0^{\infty}(2j+1)\, e^{-\beta Bhc\, j(j+1)}\,dj \Rightarrow q_{rot}=\frac{kT}{\sigma Bhc}$$

2) Линеарни вишеатомски

$I=\sum_i m_i r_i^2 \to B$

$$q_{rot}=\frac{kT}{\sigma Bhc}$$

3) Нелинеарни вишеатомских

I – тензор

$I \xrightarrow{diag} I=\begin{pmatrix} I_A & 0 & 0\\ 0 & I_B & 0\\ 0 & 0 & I_C\end{pmatrix}$

а) Сферне чигре CH_4

$I_A=I_B=I_C$

$$q_{rot}=\frac{\sqrt\pi}{\sigma}\left(\frac{kT}{Bhc}\right)^{\frac32}$$

б) Симетричне чигре

$I_A=I_B\neq I_C$

$$q_{rot}=\frac{\sqrt\pi}{\sigma}\left(\frac{kT}{Bhc}\right)\left(\frac{kT}{Chc}\right)^{\frac12}$$

в) Асиметричне чигре

$I_A\neq I_B\neq I_C$

$$q_{rot}=\frac{\sqrt\pi}{\sigma}\left(\frac{kT}{Ahc}\right)^{\frac12}\left(\frac{kT}{Bhc}\right)^{\frac12}\left(\frac{kT}{Chc}\right)^{\frac12}$$

$$q_{rot}=\frac{\sqrt\pi}{\sigma}\left(\frac{kT}{hc}\right)^{\frac32}\frac{1}{\sqrt{ABC}}$$

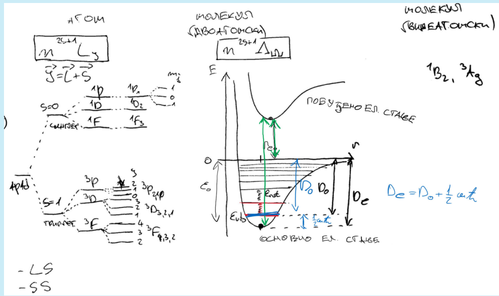
Фактор симетрије

σ

H_2: H–H ②

CH_4: $\sigma=12$

Електронска стања код атома и молекула



Веза између De и Do

$q_{el}=\sum_i g_i e^{-\beta\varepsilon_i}$ $\quad g_i=2J+1$

$$q_{el}=g_0e^{-\beta\varepsilon_0}+g_1e^{-\beta\varepsilon_1}+\dots$$

$$q_{el}=g_0e^{-\beta(-D_e)}+g_1e^{-\beta(\varepsilon_1'-D_e)}+\dots$$

$$q_{el}=e^{\beta D_e}\left(g_0+g_1e^{-\beta\varepsilon_1'}+\dots\right)=q_{el}^0\, e^{\beta D_e}$$

De и Do

$$q_{vib}\cdot q_{el}=\prod_{i=1}^{f}\frac{e^{-\frac12\beta\omega_i\hbar}}{1-e^{-\beta\omega_i\hbar}}\cdot\sum_{j=0}^{\infty} g_j e^{-\beta\varepsilon_j} =$$

$$=\underbrace{\prod_{i=1}^{f}\frac{1}{1-e^{-\beta\omega_i\hbar}}}_{q_{vib}^0}\, e^{-\beta\sum_{i=1}^{f}\frac12\omega_i\hbar}\cdot e^{\beta D_e}\cdot q_{el}^0 =$$

$$= q_{vib}^0\cdot q_{el}^0\, e^{\beta\overbrace{\left(D_e-\sum\frac12\omega_i\hbar\right)}^{D_0}} = q_{vib}^0\, q_{el}^0\, e^{\beta D_0}$$

Примери

Најзаузетији ротациони ниво

$$\frac{\langle n_j\rangle}{\langle N\rangle}=\frac{g_j\, e^{-\beta Bhc J(J+1)}}{q_{rot}}=\frac{(2J+1)\,e^{-\beta Bhc J(J+1)}}{q_{rot}}\ \Big/\ \frac{d}{dJ}$$

$g_j = 2J+1$

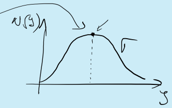
$$\frac{1}{q_{rot}}\left[2e^{-\beta Bhc J(J+1)}+(2J+1)\,e^{-\beta Bhc J(J+1)}\left(-\beta Bhc(2J+1)\right)\right]=0$$

$$2-(2J+1)^2\beta Bhc=0$$

$$\Rightarrow J_{mv}=\sqrt{\frac{kT}{2Bhc}}-\frac12$$

⇓

B ⇒ (T)



q_{rot}

$F=-kT\ln q_{rot}$

$f=-RT\ln q_{rot}$

$S=-\left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_{V,N}$

23. задатак

$$Q=\frac{1}{N!}\left(q_{tr}\, q_{rot}\, q_{vib}\right)^N$$

A, B, C $\quad\sigma=2$

$\Theta_{rot} \ll 300\,K$

$f=3N-6$

$f=3$

$\tilde\nu_1, \tilde\nu_2, \tilde\nu_3$ $\quad\Theta_{vib} \gg 300\,K$

$$Q=\frac{1}{N!}\left[V\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{\frac32}\frac{\sqrt\pi}{\sigma}\left(\frac{kT}{hc}\right)^{\frac32}\frac{1}{\sqrt{A\cdot B\cdot C}}\prod_{i=1}^{3}\frac{1}{1-e^{-\beta\omega_i\hbar}}\right]^N$$

$$\langle E\rangle=-\left(\frac{\partial\ln Q}{\partial\beta}\right)_{V,N}=\frac32kT+\frac32kT+\sum_{i=1}^{3}\frac{hc\tilde\nu_i}{e^{\beta hc\tilde\nu_i}-1}$$

$$C_{V,m}=\left(\frac{\partial\langle E\rangle}{\partial T}\right)_{V,N}\approx\frac32R+\frac32R=24{,}9\ \frac{J}{K\,mol}$$

+ 26. задатак