

# ТЕРМОДИНАМИКА и СТАТИСТИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

## Лекция 7 Двухатомные молекулы.

лектор: Образовский Е. Г.

3 мая 2022 г.

План лекции:

План лекции:

- Вращательные степени свободы

## План лекции:

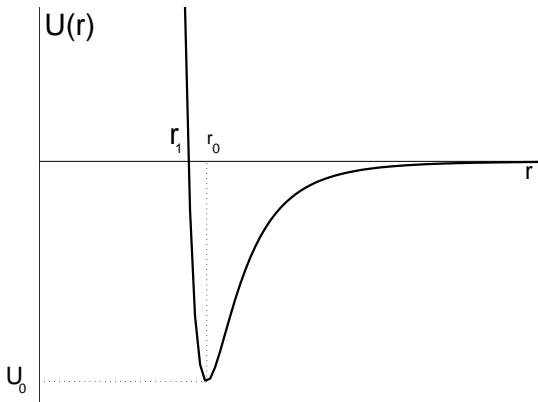
- Вращательные степени свободы
- Колебательные степени свободы

## План лекции:

- Вращательные степени свободы
- Колебательные степени свободы
- Молекулы состоящие из тождественных атомов

# двухатомные молекулы

Энергия взаимодействия атомов в молекуле в зависимости от расстояния между ними.



## двухатомные молекулы

Энергия молекулы складывается из электронной ( $\varepsilon_0 = u(r_0)$ ), колебательной, вращательной и поступательной:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 + \varepsilon_{vib} + \varepsilon_{rot} + \varepsilon_{tr}. \quad (424)$$

Тогда статистическая сумма факторизуется (распадается на независимые множители)

$$Z = Z_{tr} \cdot Z_{rot} \cdot Z_{vib} e^{-\varepsilon_0/T}, \quad (425)$$

а свободная энергия представляется в виде суммы

$$F = F_{tr} + F_{rot} + F_{vib} + N\varepsilon_0. \quad (426)$$

Выражение для  $F_{tr}$  мы уже получили

$$F_{tr} = -NT \ln \left[ \frac{eV}{N} \left( \frac{mT}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \right], \quad (427)$$

## двухатомные молекулы

Рассмотрим теперь вращательные степени свободы. Для двухатомной молекулы

$$\varepsilon_{rot} = \frac{\hbar^2}{2I} j(j+1), \quad (428)$$

где  $j = 0, 1, 2, \dots$  – квантовые числа углового момента,  $I = \mu r_0^2$  – момент инерции молекулы. Статистическая сумма имеет вид

$$Z_{rot} = \sum_{j=0}^{\infty} (2j+1) \exp \left[ -\frac{\hbar^2}{2IT} j(j+1) \right]. \quad (429)$$

При низких температурах  $T \ll \hbar^2/(2I)$

$$Z_{rot} \approx 1 + 3 \exp \left[ -\frac{\hbar^2}{IT} \right]. \quad (430)$$

Средняя энергия равна

$$\bar{\varepsilon}_{rot} = -\frac{\partial \ln Z_{rot}}{\partial \beta} \approx \frac{3\hbar^2}{I} \exp \left[ -\frac{\hbar^2}{IT} \right]. \quad (431)$$



Свободная энергия равна

$$F_{rot} = -T \ln Z_{rot} \approx -3T \exp \left[ -\frac{\hbar^2}{IT} \right]. \quad (432)$$

Тогда энтропия

$$S_{rot} = -\frac{\partial F_{rot}}{\partial T} \approx 3 \left( 1 + \frac{\hbar^2}{IT} \right) \exp \left[ -\frac{\hbar^2}{IT} \right]. \quad (433)$$

При  $T \rightarrow 0$  вращательная энтропия и теплоемкость экспоненциально стремятся к нулю. Двухатомный газ ведет себя как одноатомный.

## двухатомные молекулы

При высоких температурах  $T \gg \hbar^2/(2I)$  можно перейти от суммирования к интегрированию. Для двухатомной молекулы, состоящей из разных атомов, получим

$$Z_{rot} \approx \int_0^{\infty} \exp \left[ -\frac{\hbar^2}{2IT} x \right] dx = \frac{2IT}{\hbar^2}, \quad (434)$$

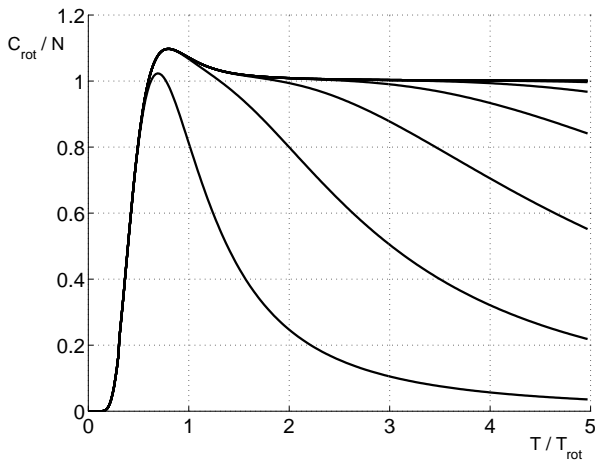
где  $x = j(j+1)$ . При вычислении статсуммы молекулы, содержащей одинаковые атомы, нужно также принимать во внимание их тождественность. В частности, при высоких температурах нужно разделить статсумму на число возможных перестановок, сводящихся к поворотам (называемое *числом симметрии*); для двухатомной молекулы, состоящей из одинаковых атомов, это число равно 2. На теплоёмкость это не повлияет, но окажется существенно для определения условий химического равновесия.

Вклад в теплоемкость двухатомной молекулы от 2-х вращательных степеней свободы показана на рис. Характерная температура  $T_{rot} = \hbar^2/(2I)$ , разделяющая области высокой и низкой температуры, для подавляющего большинства молекул составляет несколько  $^{\circ}K$ ; исключение составляет водород  $T_{rot} = 85^{\circ}K$  и его изотопы.

# двухатомные молекулы

Вращательная теплоемкость в зависимости от температуры.

Учитывается 2, 3, ..., 7 вращательных уровней. Температура измерена в единицах  $T_{rot} = \hbar^2/2I$



Колебательные степени свободы рассматриваем в гармоническом приближении, т.е. потенциальную энергию взаимодействия двух атомов вблизи минимума аппроксимируем потенциалом гармонического осциллятора. Обозначая через  $W = U_0 - \hbar\omega/2$  энергию диссоциации молекулы (где  $U_0$  – абсолютное значение потенциальной энергии в минимуме), запишем энергию колебаний как

$$\varepsilon_{vib} = n\hbar\omega - W, \quad (435)$$

где  $n = 0, 1, 2, \dots$ , так что

$$Z_{vib} = \sum_{n=0}^{\infty} \exp\left[\frac{W - n\hbar\omega}{T}\right] = \frac{\exp(W/T)}{1 - \exp(-\hbar\omega/T)}. \quad (436)$$

Свободная энергия равна

$$F_{vib} = T \ln (1 - \exp(-\hbar\omega/T)) - W, \quad (437)$$

а энтропия

$$S_{vib} = -\ln (1 - \exp(-\hbar\omega/T)) + \frac{\hbar\omega/T}{\exp(\hbar\omega/T) - 1}. \quad (438)$$

Средняя энергия колебаний равна

$$\bar{\varepsilon}_{vib} = \frac{\hbar\omega}{\exp(\hbar\omega/T) - 1} - W, \quad (439)$$

так что теплоемкость

$$C_{vib} = \left(\frac{\hbar\omega}{T}\right)^2 \frac{\exp(\hbar\omega/T)}{(\exp(\hbar\omega/T) - 1)^2}. \quad (440)$$

При низких температурах  $T \ll \hbar\omega$  вклад в теплоемкость от колебательной степени свободы экспоненциально мал, а при высокой температуре стремится к единице. Характерные значения  $\hbar\omega$  для большинства молекул составляют несколько тысяч градусов.

Итак, суммарная теплоемкость двухатомного газа растет “ступеньками” от  $c_v = 3/2$  при  $T < \hbar^2/I$  до  $c_v = 5/2$  при  $T < \hbar\omega$  и, наконец, до  $c_v = 7/2$  — до температур, при которых происходит диссоциация.

Электронные возбуждения имеют величину, сравнимую с энергией диссоциации молекулы; “разорванное” состояние молекулы имеет несколько большую энергию, чем возбужденное и гораздо больший статистический вес. Поэтому в области температур, где могли бы дать вклад в теплоемкость электронные возбуждения, газ оказывается уже диссоциировавшим.

У подавляющего большинства молекул в нормальном электронном состоянии спин  $S = 0$  и нет орбитального момента вращения относительно оси молекулы  $L = 0$ .



Однако есть исключения, например молекула  $NO$ , для которой имеется дублетный электронный терм с шириной  $\Delta = 178^\circ K$  и обе компоненты дублета двукратно вырождены. В этом случае в статистической сумме появляется множитель

$$Z_{el} = g_0 + g_1 e^{-\Delta/T}, \quad (441)$$

и вклад в теплоемкость

$$C_{el} = \frac{\Delta^2}{T^2} \frac{g e^{\Delta/T}}{(1 + g e^{\Delta/T})^2}, \quad (442)$$

где  $g = g_0/g_1$ . Этот вклад стремится к нулю при  $T \ll \Delta$  и  $T \gg \Delta$  и имеет максимум при  $T \sim \Delta$ .

## двухатомные молекулы

Рассмотрим особенности молекул, состоящих из одинаковых атомов. В качестве примера найдем теплоемкости орто- и пара-водорода.

В случае молекулы, состоящей из одинаковых атомов, необходимо учитывать симметрию при перестановке ядер атомов. Например, для молекулы водорода волновая функция при перестановке двух протонов должна быть антисимметрична. Протоны могут находиться в состояниях с полным спином  $S = 0$  (параводород) и  $S = 1$  (ортоводород). Поскольку спиновая волновая функция ортоводорода симметрична, орбитальная должна быть антисимметрична, т. е. допустимы нечетные  $j = 1, 3, 5, \dots$

$$Z_{orto} = 3 \sum_{j=1,3,5,\dots} (2j+1) \exp \left[ -\frac{\hbar^2}{2IT} j(j+1) \right]. \quad (443)$$

При низких температурах  $T \ll \hbar^2/2I$  можно сохранить лишь первый член суммы

$$Z_{orto} \approx 9 \exp \left[ -\frac{\hbar^2}{IT} \right]. \quad (444)$$

Поэтому вклад в энергию равен постоянной величине и вращательная теплоемкость равна нулю.

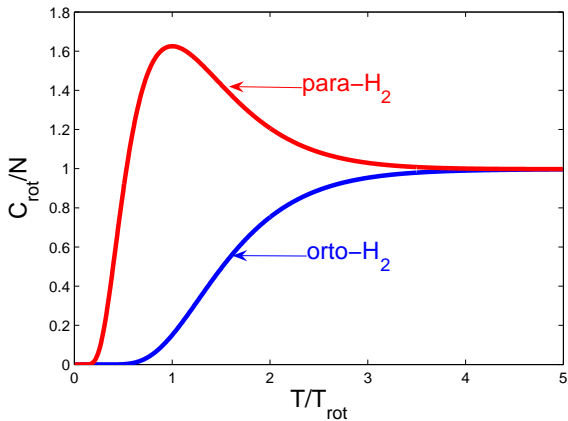
Спиновая волновая функция параводорода антисимметрична, тогда орбитальная должна быть симметрична, т. е. допустимы четные  $j = 0, 2, 4, \dots$

$$Z_{para} = \sum_{j=2,4,6,\dots} (2j+1) \exp \left[ -\frac{\hbar^2}{2IT} j(j+1) \right]. \quad (445)$$

Характерное время изменения спинового состояния ядер в нормальных условиях составляет несколько дней, поэтому пара- и ортоводород ведут себя как смеси разных газов. На рис. ?? приведены их теплоемкости. Заметный максимум для параводорода наблюдается за счет большого значения отношения степеней вырожденности состояний с  $j = 0$  и  $j = 2$ .

# двухатомные молекулы

## Теплоемкость орто- пара-водорода



При высоких температурах отношение числа молекул в орто- и парасостояниях в равновесии равно 3, а при низких равно нулю.

Уровни энергии молекулы можно оценить, учитывая, что масса электрона мала по сравнению с массой иона,  $m/M \sim 10^{-4}$ . Для электронов в молекуле применимо *адиабатическое приближение*. Рассматривая их движение, можно считать ионы неподвижными. В итоге уровни энергии электронов будут зависеть от расстояний между ионами. Взаимодействие ионов в молекуле складывается из их электростатического взаимодействия и энергии электронов. Эта сумма для пары ионов имеет вид потенциальной ямы, причем ее глубина и ширина определяются уровнями энергии электронов (рис. ??).

Оценка:

$$E(r) \sim \frac{\hbar^2}{m_e r^2} - \frac{e^2}{r}. \quad (446)$$

Равновесное расстояние между ядрами

$$r_0 \sim \frac{\hbar^2}{m_e e^2} \sim a_B \sim 10^{-8} \text{ см}. \quad (447)$$

Момент инерции  $I \sim \mu r_0^2$ , характерная для вращений температура

$$T_r \sim \frac{\hbar^2}{2I} \sim \frac{\hbar^2}{\mu r_0^2}. \quad (448)$$



# двухатомные молекулы

Вблизи минимума

$$E(r) = E(r_0) + \frac{(r - r_0)^2}{2} \frac{d^2 E}{dr^2} \Big|_{r=r_0} = E(r_0) + \frac{1}{2} \mu \omega^2 (r - r_0)^2, \quad (449)$$

где

$$E(r_0) \sim \frac{\hbar^2}{m_e r_0^2}, \quad \omega \sim \frac{\hbar}{r_0^2} \sqrt{\frac{1}{m_e \mu}}. \quad (450)$$

Характерная температура для колебаний

$$T_{vib} \sim \hbar \omega \sim \frac{\hbar^2}{r_0^2} \sqrt{\frac{1}{m_e \mu}}. \quad (451)$$

Тогда

$$\frac{T_{vib}}{E(r_0)} \sim \sqrt{\frac{m_e}{\mu}} \sim 10^{-2}, \quad \frac{T_r}{E(r_0)} \sim \frac{m_e}{\mu} \sim 10^{-3} - 10^{-4}. \quad (452)$$

Теплоемкость многоатомных газов также складывается из вкладов поступательного движения, вращения и колебаний.

Вращения многоатомных молекул можно рассматривать классически.

Энергия вращения

$$\varepsilon_{rot} = \frac{M_1^2}{2I_1} + \frac{M_2^2}{2I_2} + \frac{M_3^2}{2I_3}, \quad (453)$$

где  $M_i$  – компоненты момента импульса,  $I_i$  – главные моменты инерции. Статистический интеграл

$$Z_{rot} \sim \prod_{i=1}^3 \int e^{-M_i^2/2I_i T} dM_i \sim T^{3/2}, \quad (454)$$

так что

$$C_{rot} = \frac{3}{2}. \quad (455)$$

# двухатомные молекулы

При высоких температурах проявляются добавки, обусловленные, например, взаимным влиянием колебаний и вращения молекул. При вычислении статсуммы молекулы, содержащей одинаковые атомы, нужно также принимать во внимание их тождественность. В частности, при высоких температурах дело сводится к тому, что нужно разделить статсумму на число возможных перестановок, сводящихся к поворотам (называемое *числом симметрии*); для двухатомной молекулы, состоящей из одинаковых атомов, это число равно 2. На теплоёмкость это не повлияет, но окажется существенно для определения условий химического равновесия.