

# Wykład 12

Gazy atomowe oraz cząsteczek  
heterodwujądrowych

# Jednoatomowy gaz doskonały w granicy niskich gęstości

$$Q(N, V, T) = \frac{q(V, T)^N}{N!}$$

$$\beta = \frac{1}{k_B T}$$

$$q(V, T) = \sum_i \exp(-\beta \varepsilon_i)$$

$$\varepsilon_{ijk} = \varepsilon_i^{trans} + \varepsilon_j^{el} + \varepsilon_k^{nucl}$$

$$\begin{aligned} q(V, T) &= \sum_i \sum_j \sum_k \exp\left[-\beta(\varepsilon_i^{trans} + \varepsilon_j^{el} + \varepsilon_k^{nucl})\right] \\ &= \sum_i \exp(-\beta \varepsilon_i^{trans}) \sum_j \exp(-\beta \varepsilon_j^{el}) \sum_k \exp(-\beta \varepsilon_k^{nucl}) \\ &= q_{trans} q_{el} q_{nucl} \end{aligned}$$

$$q_{trans} = \sum_i \exp(-\beta \varepsilon_i^{trans})$$

translacyjna suma statystyczna

$$q_{el} = \sum_j \exp(-\beta \varepsilon_j^{el})$$

elektronowa suma statystyczna

$$q_{nucl} = \sum_k \exp(-\beta \varepsilon_k^{nucl})$$

jądrowa suma statystyczna

Translacyjna suma statystyczna

$$q_{trans} = \left( \frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} V$$

$$\beta = \frac{1}{k_B T}$$

# Translacyjna suma statystyczna

Energia cząstki swobodnej o masie  $m$   
w pudle sześciennym o boku  $a$

$$\varepsilon_{n_x n_y n_z} = \frac{h^2}{8ma^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \quad n_x, n_y, n_z = 1, 2, \dots$$

$$q_{trans} = \sum_{n_x=1}^{\infty} \sum_{n_y=1}^{\infty} \sum_{n_z=1}^{\infty} \exp(-\beta \varepsilon_{n_x n_y n_z})$$

$$= \sum_{n_x=1}^{\infty} \sum_{n_y=1}^{\infty} \sum_{n_z=1}^{\infty} \exp\left[-\frac{\beta h^2}{8ma^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)\right]$$

$$= \sum_{n_x=1}^{\infty} \exp\left(-\frac{\beta h^2}{8ma^2} n_x^2\right) \sum_{n_y=1}^{\infty} \exp\left(-\frac{\beta h^2}{8ma^2} n_y^2\right) \sum_{n_z=1}^{\infty} \exp\left(-\frac{\beta h^2}{8ma^2} n_z^2\right)$$

$$= \left[ \sum_{n=1}^{\infty} \exp\left(-\frac{\beta h^2}{8ma^2} n^2\right) \right]^3$$

$$\beta = \frac{1}{k_B T}$$

Podstawiając  $m=10^{-22}$  g,  $a=10$  cm oraz przyjmując typowe  $n$  rzędu  $10^{10}$  (temperatura pokojowa) dostajemy

$$\Delta = \frac{\beta h^2 (n+1)^2}{8ma^2} - \frac{\beta h^2 n^2}{8ma^2} = \frac{\beta h^2 (2n+1)}{8ma^2} \approx 10^{-20} (2n+1) = 2 \times 10^{-10}$$

Wobec tak małej różnicy kolejnych energii oraz olbrzymiej liczby poziomów energetycznych sumę po  $n$  można zastąpić całką.

$$q_{trans} = \left[ \sum_{n=1}^{\infty} \exp\left(-\frac{\beta h^2}{8ma^2} n^2\right) \right]^3 = \left[ \int_{n=0}^{\infty} \exp\left(-\frac{\beta h^2}{8ma^2} n^2\right) dn \right]^3$$

$$= \left[ \frac{1}{2} \sqrt{\frac{8\pi ma^2}{\beta h^2}} \right]^3 = \left( \frac{2\pi mk_B T}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} V = \frac{V}{\Lambda^3}$$

$$\beta = \frac{1}{k_B T}$$

$$\Lambda = \frac{h}{\sqrt{2\pi mk_B T}}$$

długość termicznej fali De Broglie'a

Statystyka boltzmannowska jest stosowalna jezeli  $\Lambda^3/V \ll 1$

Wkład translacyjny do energii gazu doskonałego w przeliczeniu na jedną cząstkę:

$$\begin{aligned}\bar{\varepsilon}_{trans} &= k_B T^2 \left( \frac{\partial \ln q_{trans}}{\partial T} \right)_V = k_B T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left[ \frac{3}{2} \ln T + \frac{3}{2} \ln \left( \frac{2\pi m k_B}{h^2} \right) + \ln V \right] \\ &= \frac{3}{2} k_B T\end{aligned}$$

Wkład translacyjny do energii i pojemności cieplnej

$$\begin{aligned}\bar{E}_{trans} &= N \bar{\varepsilon}_{trans} = \frac{3}{2} N k_B T \\ C_{V,trans} &= \left( \frac{\partial \bar{E}_{trans}}{\partial T} \right)_{V,N} = \frac{3}{2} N k_B\end{aligned}$$

# Elektronowa suma statystyczna

$$q_{el} = \omega_{e0} + \omega_{e1} \exp(-\beta \Delta \varepsilon_1) + \dots$$

$$\beta = \frac{1}{k_B T}$$

$\omega_{ei}$  – degeneracja  $i$ -tego poziomu elektronowego,

$\Delta \varepsilon_i$  – różnica energii pomiędzy  $i$ -tym wzbudzonym stanem elektronowym a stanem podstawowym.

Dla większości atomów jedyny istotny wkład do elektronowej sumy statystycznej w niezbyt wysokich temperaturach pochodzi od pierwszego poziomu energetycznego. Wyjątkami są np. tlen i fluor.

Table 5-1. Atomic energy states

atom	electron configuration	term symbol	degeneracy $g = 2J + 1$	energy (cm <sup>-1</sup> )	energy (eV)
H	1s	<sup>2</sup> S <sub>1/2</sub>	2	0	0
	2p	<sup>2</sup> P <sub>1/2</sub>	2	82258.907	10.20
	2s	<sup>2</sup> S <sub>1/2</sub>	2	82258.942	
	2p	<sup>2</sup> P <sub>3/2</sub>	4	82259.272	
He	1s <sup>2</sup>	<sup>1</sup> S <sub>0</sub>	1	0	
	1s2s	<sup>3</sup> S <sub>1</sub>	3	159850.318	19.82
Li		<sup>1</sup> S <sub>0</sub>	1	166271.70	
	1s <sup>2</sup> 2s	<sup>2</sup> S <sub>1/2</sub>	2	0	
	1s <sup>2</sup> 2p	<sup>2</sup> P <sub>1/2</sub>	2	14903.66	1.85
		<sup>2</sup> P <sub>3/2</sub>	4	14904.00	
O	1s <sup>2</sup> 3s	<sup>2</sup> S <sub>1/2</sub>	2	27206.12	
	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>4</sup>	<sup>3</sup> P <sub>2</sub>	5	0	
		<sup>3</sup> P <sub>1</sub>	3	158.5	0.02
		<sup>3</sup> P <sub>0</sub>	1	226.5	0.03
		<sup>1</sup> D <sub>2</sub>	5	15867.7	1.97
		<sup>1</sup> S <sub>0</sub>	1	33792.4	4.19
F	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>5</sup>	<sup>2</sup> P <sub>3/2</sub>	4	0	
		<sup>2</sup> P <sub>1/2</sub>	2	404.0	0.05
		<sup>4</sup> P <sub>5/2</sub>	6	102406.50	12.70
	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>4</sup> 3s	<sup>4</sup> P <sub>3/2</sub>	4	102681.24	
		<sup>4</sup> P <sub>1/2</sub>	2	102841.20	
		<sup>2</sup> P <sub>3/2</sub>	4	104731.86	
		<sup>2</sup> P <sub>1/2</sub>	2	105057.10	

Source: C. E. Moore, "Atomic Energy States," *Natl. Bur. Standards, Circ.*, **1**, p. 467, 1949.

1eV=26.9 kcal/mol



Populacje pierwszego stanu ( $^2P_{1/2}$ ) wzbudzonego atomu fluoru w różnych temperaturach

T(K)	$f_1$
200	0.027
400	0.105
600	0.160
800	0.195
1000	0.219
1200	0.236
2000	0.272

$$\beta = \frac{1}{k_B T}$$

$$f_2 = \frac{\omega_{e1} e^{-\beta \Delta \varepsilon_1}}{\omega_{e0} + \omega_{e1} e^{-\beta \Delta \varepsilon_1} + \omega_{e2} e^{-\beta \Delta \varepsilon_2} + \dots}$$

# Jądrowa suma statystyczna

Ponieważ różnice energii pomiędzy poziomami energetycznymi jądra wynoszą miliony elektronowoltów, jedyny znaczący wkład do jądrowej sumy statystycznej wnosi pierwszy poziom energetyczny (chyba, że będziemy rozpatrywali temperatury panujące we wnętrzu gwiazd albo w epicentrum wybuchu jądrowego). Zatem jądrowa suma statystyczna jest równa degeneracji pierwszego poziomu jądrowego. Nie wnosi ona nic istotnego do funkcji termodynamicznych.

$$Q_{nucl} = \omega_{n0} \dots$$

Uwaga! W przypadku symetrycznych cząsteczek dwuatomowych poprawne zliczanie stanów jąder jest istotne z uwagi na wymóg zachowania symetrii całkowitej funkcji falowej układu.

# Funkcje termodynamiczne jednoatomowego gazu doskonałego

$$\begin{aligned}
 F(N, V, T) &= -k_B T \ln Q = -Nk_B T \ln(q_{trans} q_{el} q_{nucl}) + k_B T \ln N! \\
 &= -Nk_B T \ln \left[ \left( \frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{V e}{N} \right] - Nk_B T \ln(\omega_{e0} + \omega_{e1} e^{-\beta \Delta \varepsilon_1} + \dots) + Nk_B T \ln \omega_{n0} \\
 E &= k_B T^2 \left( \frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_{N, V} = \frac{3}{2} Nk_B T + N \frac{\Delta \varepsilon_1 \omega_{e1} e^{-\beta \Delta \varepsilon_1} + \Delta \varepsilon_2 \omega_{e2} e^{-\beta \Delta \varepsilon_2} + \dots}{\omega_{e0} + \omega_{e1} e^{-\beta \Delta \varepsilon_1} + \omega_{e2} e^{-\beta \Delta \varepsilon_2} + \dots} \\
 p &= k_B T \left( \frac{\partial \ln Q}{\partial V} \right)_{N, T} = \frac{Nk_B T}{V} \\
 S &= \frac{3}{2} Nk_B + Nk_B \ln \left[ \left( \frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{V e}{N} \right] + Nk_B \ln(\omega_{e0} + \omega_{e1} e^{-\beta \Delta \varepsilon_1} + \dots) \\
 &\quad + N \frac{\Delta \varepsilon_1 \omega_{e1} e^{-\beta \Delta \varepsilon_1} + \Delta \varepsilon_2 \omega_{e2} e^{-\beta \Delta \varepsilon_2} + \dots}{T(\omega_{e0} + \omega_{e1} e^{-\beta \Delta \varepsilon_1} + \omega_{e2} e^{-\beta \Delta \varepsilon_2} + \dots)} + Nk_B \ln \omega_{n0}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\mu(T, p) &= -k_B T \left( \frac{\partial \ln Q}{\partial N} \right)_{V, T} = -k_B T \ln \frac{q}{N} \\
&= -k_B T \ln \left[ \left( \frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{V}{N} \right] - k_B T \ln q_{el} q_{nucl} \\
&= -k_B T \ln \left[ \left( \frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{k_B T}{p} \right] - k_B T \ln q_{el} q_{nucl} \\
&= -k_B T \ln \left[ \left( \frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} k_B T \right] - k_B T \ln q_{el} q_{nucl} + k_B T \ln p \\
&= \mu_0(T) + k_B T \ln p = \mu'_0(T) + k_B T \ln C \\
\mu_0(T) &= -k_B T \ln \left[ \left( \frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} k_B T \right] - k_B T \ln q_{el} q_{nucl}
\end{aligned}$$

$p = C N_A k_B T$

# Gaz doskonały złożony z cząsteczek dwuatomowych

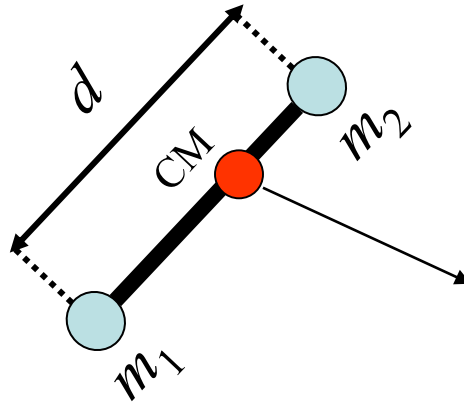
$$\begin{aligned}\mathcal{E}_{ijklm} &= \mathcal{E}_i^{trans} + \mathcal{E}_{jkl}^{int} + \mathcal{E}_m^{nucl} \approx \\ &\mathcal{E}_i^{trans} + \mathcal{E}_j^{rot} + \mathcal{E}_k^{osc} + \mathcal{E}_l^{el} + \mathcal{E}_m^{nucl} \\ q(V, T) &= q_{trans} q_{rot,nucl} q_{osc} q_{el}\end{aligned}$$

Translacje: 3 stopnie swobody

Obroty: 2 stopnie swobody

Oscylacje: 1 stopień swobody

# Translacyjna suma statystyczna i funkcje termodynamiczne

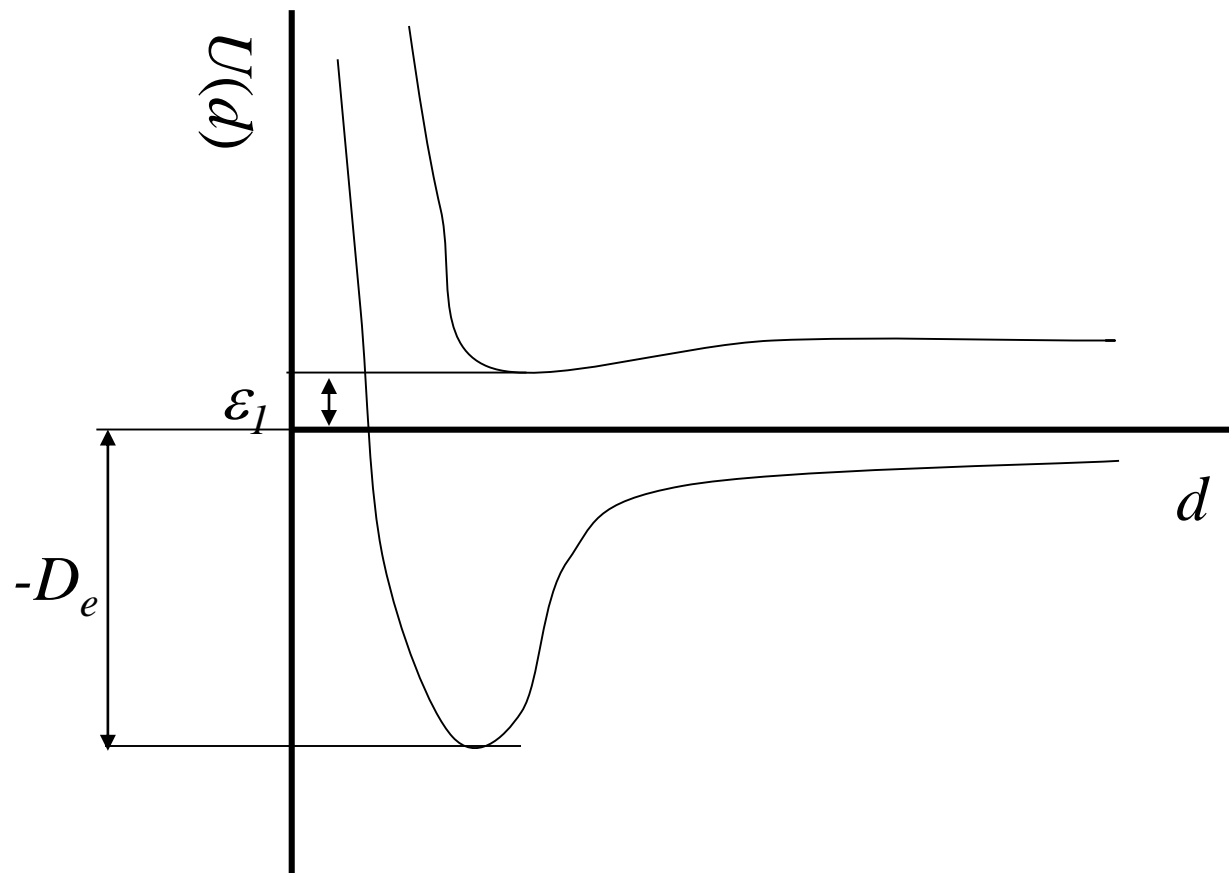


$$q_{trans} = \left( \frac{2\pi(m_1 + m_2)k_B T}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} V$$

$$E_{trans} = \frac{3}{2} Nk_B T$$

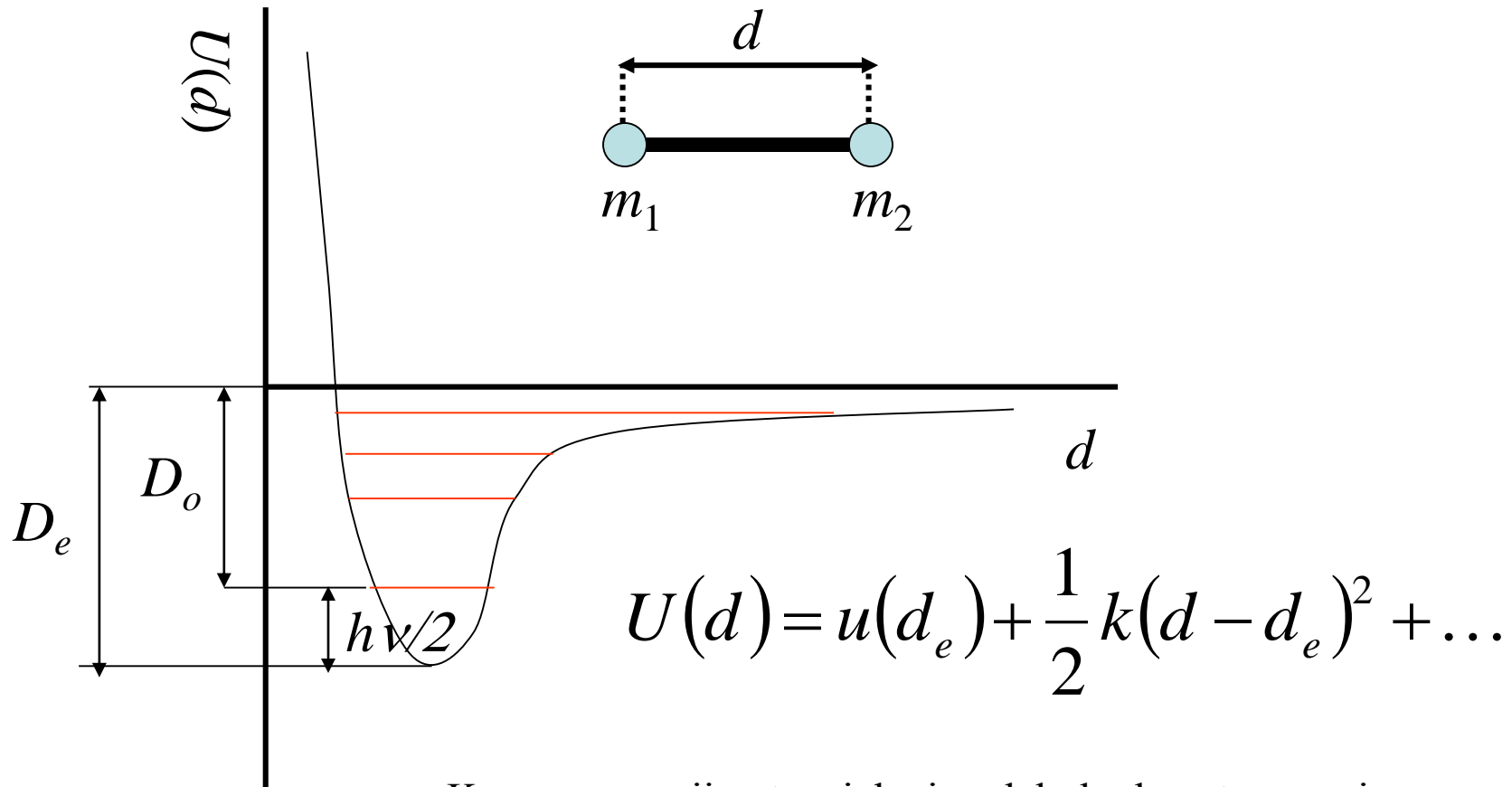
$$C_{V,trans} = \frac{3}{2} Nk_B$$

# Elektronowa funkcja rozdziału



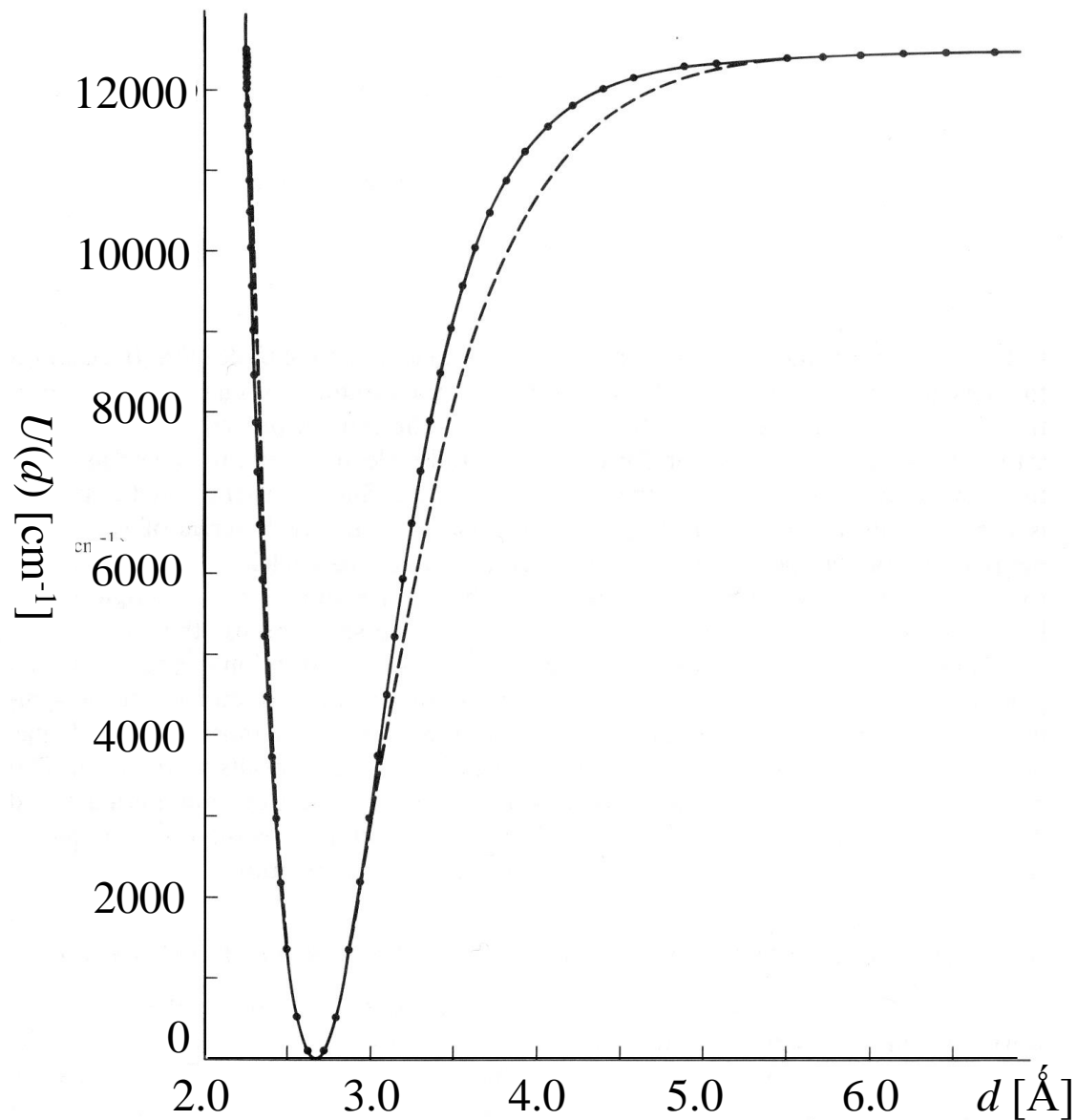
$$\beta = \frac{1}{k_B T}$$

$$q_{el} = \omega_{e0} \exp(\beta D_e) + \omega_{e1} \exp(-\beta \varepsilon_1) + \dots$$



Krzywa energii potencjalnej molekuły dwuatomowej w zależności od odległości  $d$  między atomami z zaznaczonymi na czerwono skwantowanymi poziomami energetycznymi.  $D_0$  jest faktyczną energią dysocjacji molekuły a  $D_e$  energią mierzoną od minimum energii do energii odpowiadającej rozdzielonym atomom.





Krzywa energii potencjalnej cząsteczki jodu wyznaczona na podstawie danych spektroskopii UV (R.D. Verma, J. Chem. Phys., 32, 738, 1960)

$$\varepsilon_k^{osc} = h\nu \left( n + \frac{1}{2} \right) \quad \nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad \mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$$

$$q_{osc} = \sum_{n=0}^{\infty} \exp \left[ -\beta h \nu \left( n + \frac{1}{2} \right) \right] = \frac{\exp \left( -\frac{1}{2} \beta h \nu \right)}{1 - \exp \left( -\beta h \nu \right)}$$

$$= \frac{\exp \left( -\frac{1}{2} \frac{h \nu}{k_B T} \right)}{1 - \exp \left( -\frac{h \nu}{k_B T} \right)} = \frac{\exp \left( -\frac{1}{2} \frac{\Theta_{osc}}{T} \right)}{1 - \exp \left( -\frac{\Theta_{osc}}{T} \right)}$$

$$\beta = \frac{1}{k_B T}$$

$$\Theta_{osc} = \frac{h \nu}{k_B}$$

charakterystyczna temperatura oscylacji

$$\bar{E}_{osc} = Nk_B T^2 \frac{\partial \ln q_{osc}}{\partial T} = Nk_B \left( \frac{\Theta_v}{2} + \frac{\Theta_v}{\exp\left(\frac{\Theta_v}{T}\right) - 1} \right)$$

$$C_{V,osc} = \frac{\partial E_{osc}}{\partial T} = Nk_B \left( \frac{\Theta_v}{T} \right)^2 \frac{\exp\left(\frac{\Theta_v}{T}\right)}{\left( \exp\left(\frac{\Theta_v}{T}\right) - 1 \right)^2}$$

Dla wysokich temperatur ( $\Theta_v \ll T$ )

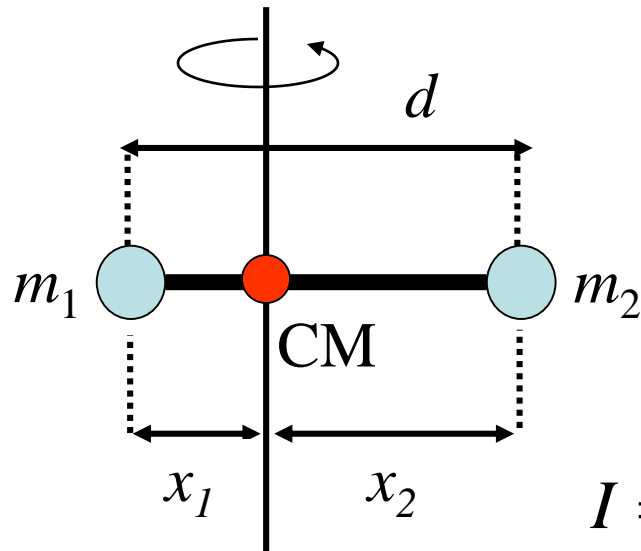
$$\bar{E}_{osc} \approx Nk_B T$$

$$C_{V,osc} \approx Nk_B$$

Charakterystyczne temperatury oscylacji cząsteczek dwuatomowych oraz wartości czynnika boltzmannowskiego w temperaturze 300 i 1000 K.

		$\exp(-\Theta_v/T)$	
związek	$\Theta_v$ [K]	300 K	1000 K
H <sub>2</sub>	6215	$1.04 \times 10^{-9}$	$2.03 \times 10^{-3}$
HCl	4227	$1.02 \times 10^{-6}$	$1.59 \times 10^{-2}$
N <sub>2</sub>	3374	$1.51 \times 10^{-5}$	$3.55 \times 10^{-2}$
CO	3100	$3.71 \times 10^{-5}$	$4.65 \times 10^{-2}$
Cl <sub>2</sub>	810	$6.72 \times 10^{-2}$	$4.45 \times 10^{-1}$
I <sub>2</sub>	310	$3.56 \times 10^{-1}$	$7.33 \times 10^{-1}$

# Poziomy energii rotacyjnej cząsteczek dwuatomowych



$$I = m_1 x_1^2 + m_2 x_2^2 = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} d^2 = \mu d^2$$

$$\varepsilon_J^{rot} = \bar{B} J(J+1) \quad \text{degeneracja poziomu } J \text{ wynosi } 2J+1$$

$$\bar{B} = \frac{h^2}{8\pi^2 I}$$

$B$ : stała rotacyjna;  $I$ : moment bezwładności

# Rotacyjna suma statystyczna cząsteczek heterodwujądrowych

$$(q_{rot,nucl} = q_{rot} q_{nucl})$$

$$q_{rot}(T) = \sum_{J=0}^{\infty} (2J+1) \exp[-\beta \bar{B} J(J+1)]$$

Dla dostatecznie wysokich temperatur

$$q_{rot}(T) \approx \int_0^{\infty} (2J+1) \exp[-\beta \bar{B} J(J+1)] dJ$$

$$= \int_0^{\infty} \exp[-\beta \bar{B} J(J+1)] d[J(J+1)] = \frac{1}{\beta \bar{B}} = \frac{8\pi^2 I k_B T}{h^2} = \frac{T}{\Theta_r}$$

$$\Theta_r = \frac{h^2}{8\pi^2 I k_B} = k_B \bar{B}$$

$$\beta = \frac{1}{k_B T}$$

Dokładniej:

$$q_{rot}(T) = \frac{T}{\Theta_r} \left\{ 1 + \frac{1}{3} \left( \frac{\Theta_r}{T} \right) + \frac{1}{15} \left( \frac{\Theta_r}{T} \right)^2 + \frac{1}{315} \left( \frac{\Theta_r}{T} \right)^3 + \dots \right\}$$

$$E_{rot} = k_B T^2 \frac{\partial \ln q_{rot}}{\partial T} = Nk_B T + \dots$$

$$C_{V,rot} = \frac{\partial E_{rot}}{\partial T} = Nk_B + \dots$$

Table 6-1. Molecular constants for several diatomic molecules\*

molecule	electronic state	$\bar{\omega}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\Theta_v$ ( $^{\circ}\text{K}$ )	$\bar{B}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\Theta_r$ ( $^{\circ}\text{K}$ )	$k \times 10^{-5}$ (dynes/cm)	$D_0$ (kcal/mole)
H <sub>2</sub>	$^1\Sigma_g^+$	4320	6215	59.3	85.3	5.5	103.2
D <sub>2</sub>	$^1\Sigma_g^+$	3054	4394	29.9	42.7	5.5	104.6
Cl <sub>2</sub>	$^1\Sigma_g^+$	561	808	0.244	0.351	3.2	57.1
Br <sub>2</sub>	$^1\Sigma_g^+$	322	463	0.0809	0.116	2.4	45.4
I <sub>2</sub>	$^1\Sigma_g^+$	214	308	0.0373	0.0537	1.7	35.6
O <sub>2</sub>	$^3\Sigma_g^-$	1568	2256	1.437	2.07	11.6	118.0
N <sub>2</sub>	$^1\Sigma_g^+$	2345	3374	2.001	2.88	22.6	225.1
CO	$^1\Sigma^+$	2157	3103	1.925	2.77	18.7	255.8
NO	$^2\Pi_{1/2}$	1890	2719	1.695	2.45	15.7	150.0
HCl	$^1\Sigma^+$	2938	4227	10.44	15.02	4.9	102.2
HBr	$^1\Sigma^+$	2640	3787	8.36	12.02	3.9	82.4
HI	$^1\Sigma^+$	2270	3266	6.46	9.06	3.0	70.5
Na <sub>2</sub>	$^1\Sigma_g^+$	159	229	0.154	0.221	0.17	17.3
K <sub>2</sub>	$^1\Sigma_g^+$	92.3	133	0.0561	0.081	0.10	15.8

\* These parameters were obtained from a variety of sources and do not necessarily represent the most accurate values since they are obtained under the rigid rotor-harmonic oscillator approximation.