Wykład 13

Gazy cząsteczek homodwujądrowych oraz cząsteczek wieloatomowych

Gaz doskonały złożony z cząsteczek dwuatomowych

$$\varepsilon_{ijklm} = \varepsilon_i^{trans} + \varepsilon_{jkl}^{int} + \varepsilon_m^{nucl} \approx$$

$$\varepsilon_i^{trans} + \varepsilon_j^{rot} + \varepsilon_k^{osc} + \varepsilon_l^{el} + \varepsilon_m^{nucl}$$

$$q(V,T) = q_{trans} q_{rot,nucl} q_{osc} q_{el}$$

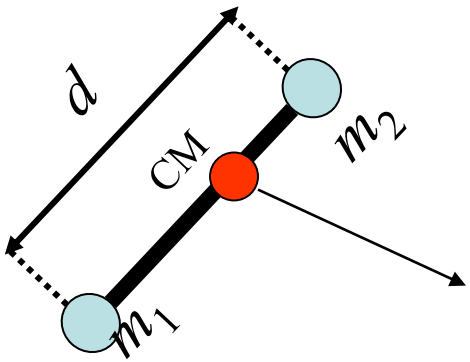
$$Q(N,V,T) = \frac{q^N}{N!}$$

Translacje: 3 stopnie swobody

Obroty: 2 stopnie swobody

Oscylacje: 1 stopień swobody

Translacyjna suma statystyczna i funkcje termodynamiczne

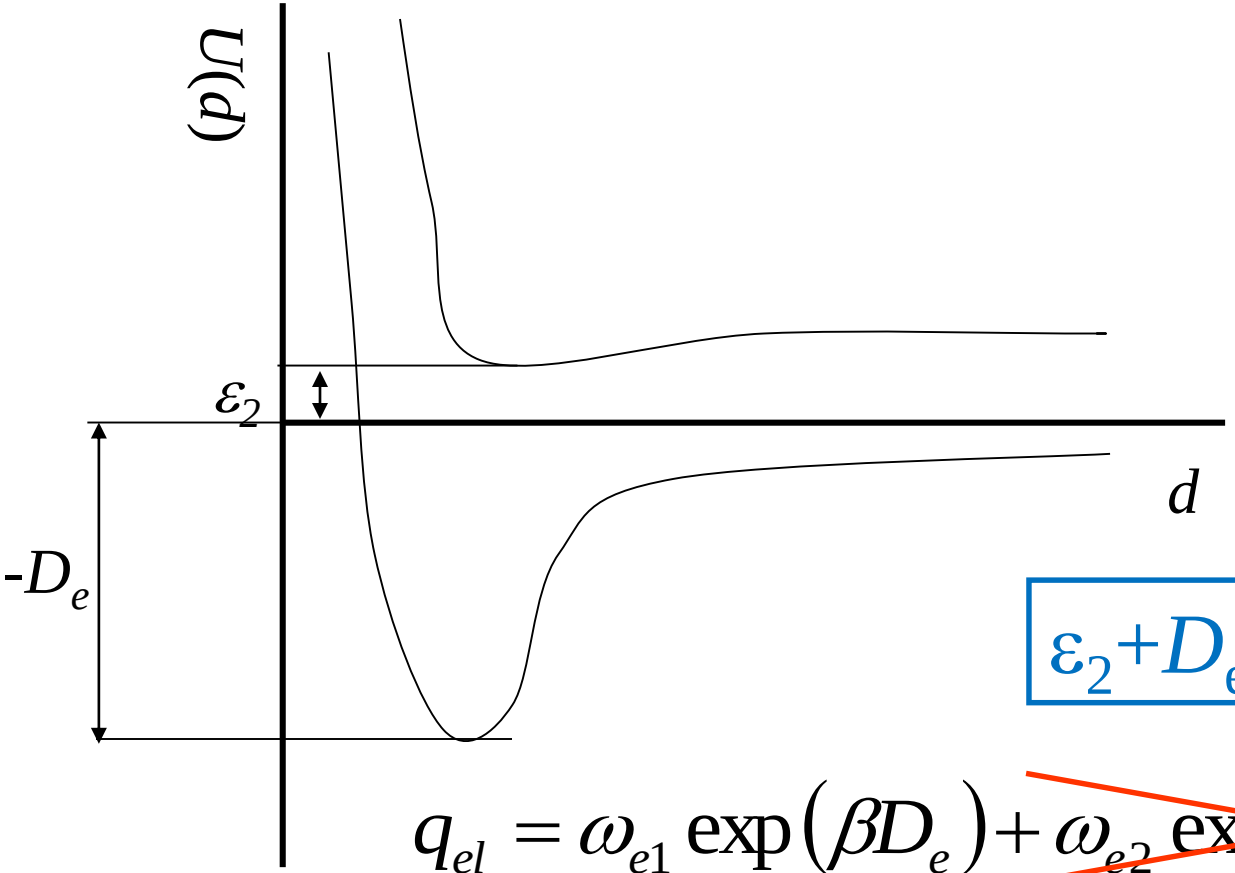


$$q_{trans} = \left(\frac{2\pi(m_1 + m_2)k_B T}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} V$$

$$E_{trans} = \frac{3}{2} N k_B T$$

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

Elektronowa suma statystyczna



$$\beta = 1/k_B T$$

$$\varepsilon_2 + D_e >> k_B T$$

$$q_{el} = \omega_{e1}\exp(\beta D_e) + \cancel{\omega_{e2}\exp(-\beta\varepsilon_2) + \ldots}$$

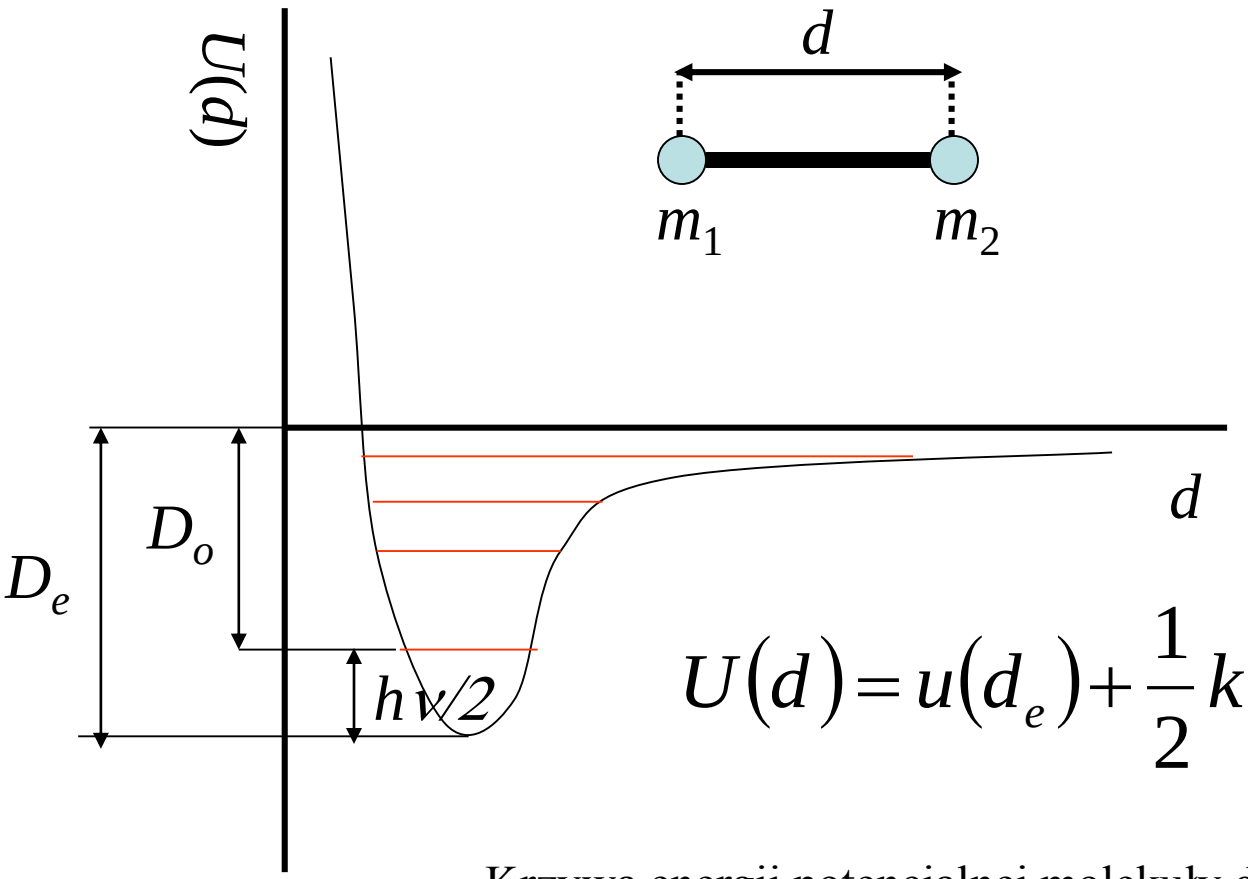
$$E_{el} = -ND_e + N\frac{\cancel{\Delta\varepsilon_1\omega_1\exp(-\beta\Delta\varepsilon_1) +}}{\cancel{\omega_0 + \omega_1\exp(-\beta\Delta\varepsilon_1) +}}$$

$$C_{V,el} = N\frac{\cancel{\Delta\varepsilon_1^2\omega_0\omega_1\exp(-\beta\Delta\varepsilon_1) + \cdots}}{k_B T^2(\cancel{\omega_0 + \omega_1\exp(-\beta\Delta\varepsilon_1) + \cdots})^2} \cong 0$$

$\Delta\varepsilon_1 = \varepsilon_2 + D_e$

$\beta = 1/k_B T$

Oscylacyjna suma statystyczna



$$U(d) = u(d_e) + \frac{1}{2}k(d - d_e)^2 + \ldots$$

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

$$\varepsilon_n = h\nu\left(n+\frac{1}{2}\right) \qquad \nu = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{k}{\mu}} \qquad \mu = \frac{m_1 m_2}{m_1+m_2}$$

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

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

$$\Theta_{osc} = \frac{h\nu}{k_B}$$ charakterystyczna temperatura oscylacji

$$\varepsilon_n = k_B\Theta_{osc}(n+1/2)$$

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

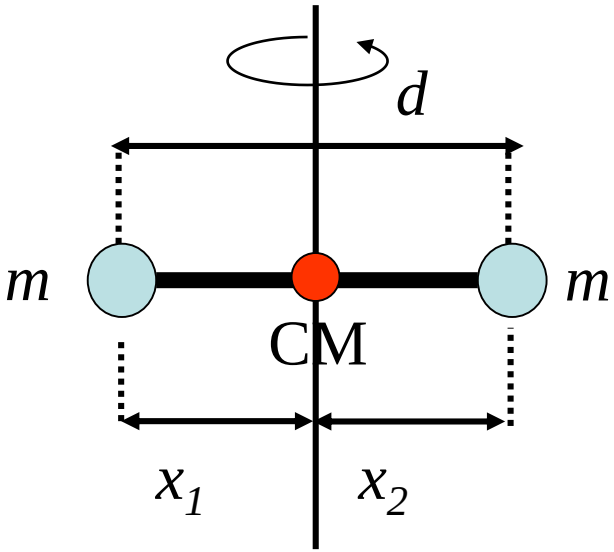
$$C_{V,osc} = \frac{\partial E_{osc}}{\partial T} = Nk_B \left(\frac{\Theta_\nu}{T} \right)^2 \frac{\exp\left(\frac{\Theta_\nu}{T}\right)}{\left(\exp\left(\frac{\Theta_\nu}{T}\right) - 1 \right)^2}$$

Dla wysokich temperatur (Θ_ν<<T)

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

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

Energia rotacji



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

$$\varepsilon_J^{rot} = \bar{B} J (J+1)$$

degeneracja poziomu J wynosi $2J+1$

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

B: stała rotacyjna; I: moment bezwładności

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

$$\varepsilon_J = k_B \Theta_{\mathrm{rot}} J(J+1)$$

Rotacyjna suma statystyczna cząsteczek heterodwujądrowych

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

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

Dla dostatecznie wysokich temperatur

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

$$=\int_0^{\infty}\exp\left[-\beta\overline{B}J(J\pm1)\right]d\left[J(J+1)\right]=\frac{1}{\beta\overline{B}}=\frac{8\pi^2Ik_BT}{h^2}=\frac{T}{\Theta_r}$$

$$\Theta_r=\frac{h^2}{8\pi^2Ik_B}=\overline{B}/k_B$$

Dokładniej:

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

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

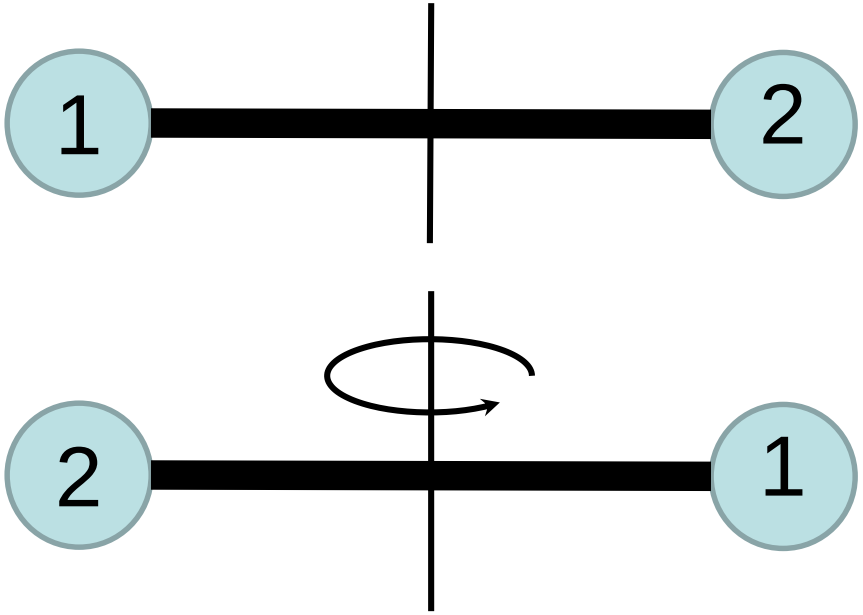
$$C_{V,rot} = \frac{\partial E_{rot}}{\partial T} = N k_B + \ldots$$

Table 6–1. **Molecular constants for several diatomic molecules***

molecule	electronic state	$\bar{\omega}$ (cm^{-1})	Θ_v (°K)	$\bar{B}$ (cm^{-1})	Θ_r (°K)	$k \times 10^{-5}$ (dynes/cm)	D_0 (kcal/mole)
H_2	$^1\Sigma_g^+$	4320	6215	59.3	85.3	5.5	103.2
D_2	$^1\Sigma_g^+$	3054	4394	29.9	42.7	5.5	104.6
Cl_2	$^1\Sigma_g^+$	561	808	0.244	0.351	3.2	57.1
Br_2	$^1\Sigma_g^+$	322	463	0.0809	0.116	2.4	45.4
I_2	$^1\Sigma_g^+$	214	308	0.0373	0.0537	1.7	35.6
O_2	$^3\Sigma_g^-$	1568	2256	1.437	2.07	11.6	118.0
N_2	$^1\Sigma_g^+$	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_2	$^1\Sigma_g^+$	159	229	0.154	0.221	0.17	17.3
K_2	$^1\Sigma_g^+$	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.

Cząsteczki homodwujądrowe



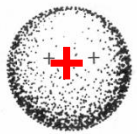
$$\Psi(\mathbf{1},\mathbf{2}) = \overset{\text{spinowa}}{\Psi_n(s_1, s_2)}\overset{\text{rotacyjna}}{\Psi_r(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2)}$$

$$\Psi(\mathbf{2},\mathbf{1}) = \begin{cases} \Psi(\mathbf{1},\mathbf{2}) & \text{jądra o parzystym spinie (np. } {}^{12}\text{C)} \\ -\Psi(\mathbf{1},\mathbf{2}) & \text{jądra o nieparzystym spinie (np. } {}^{1}\text{H)} \end{cases}$$

Rotacyjne funkcje cząsteczek homodwujądrowych

J=0

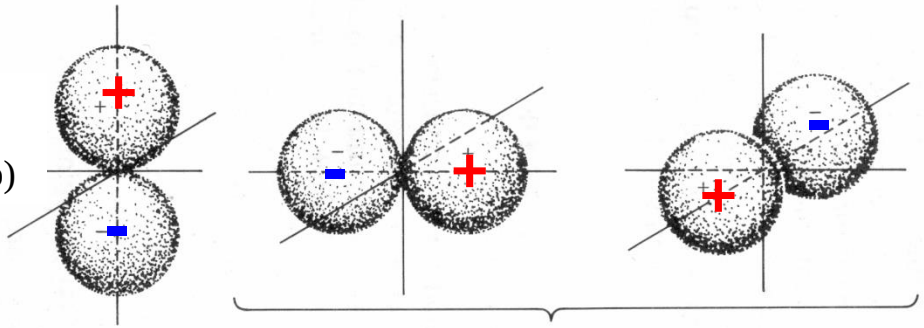
(jak orbital s)



M=0

J=1

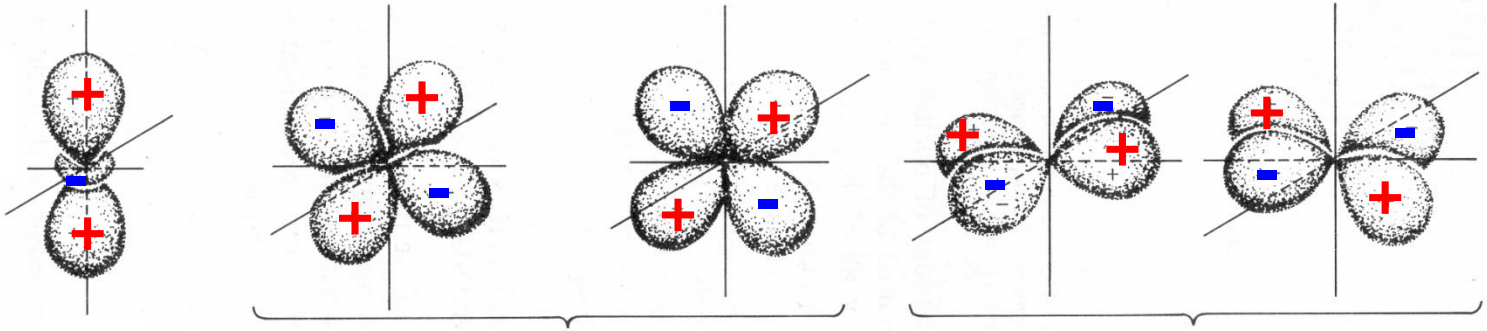
(jak orbitale p)



M=0 M=±1

J=2

(jak orbitale d)



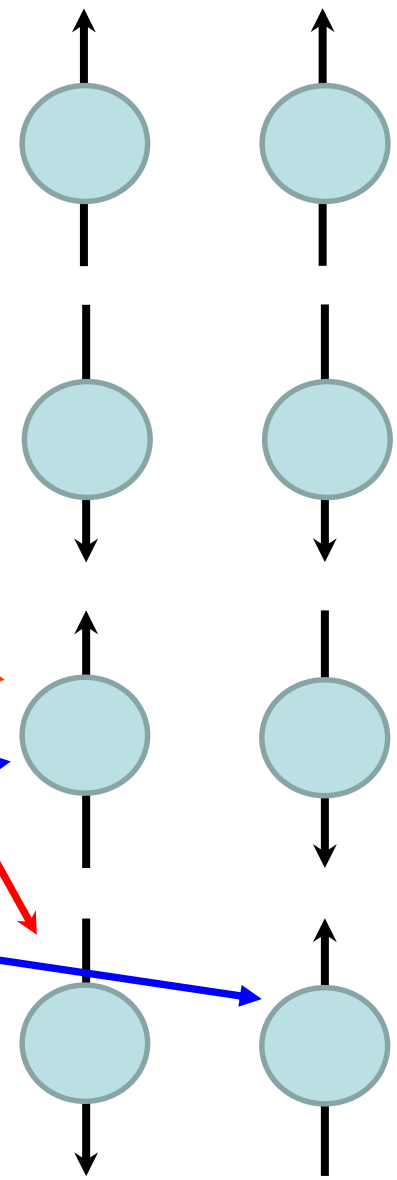
M=0 M=±1 M=±2

Funkcje spinowe na przykładzie cząsteczki wodoru ($^1H_2$)

$$\Psi_s = \begin{cases} \alpha(1)\alpha(2) \\ \beta(1)\beta(2) \\ \alpha(1)\beta(2) + \alpha(2)\beta(1) \\ \alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1) \end{cases}$$

3 kombinacje symetryczne

1 kombinacja antysymetryczna



Całkowita jądrowa funkcja falowa cząsteczki wodoru musi być nieparzysta, ponieważ protony są fermionami.

$$\Psi = \begin{cases} \left.\begin{matrix} \alpha(1)\alpha(2) \\ \beta(1)\beta(2) \\ \alpha(1)\beta(2) + \alpha(2)\beta(1) \end{matrix}\right] \Psi_r(J = 1,3,5 \dots) \\ \\ \alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)] \; \Psi_r(J = 0,2,4 \dots) \end{cases}$$

3 kombinacje

1 kombinacja

H-C≡C-H

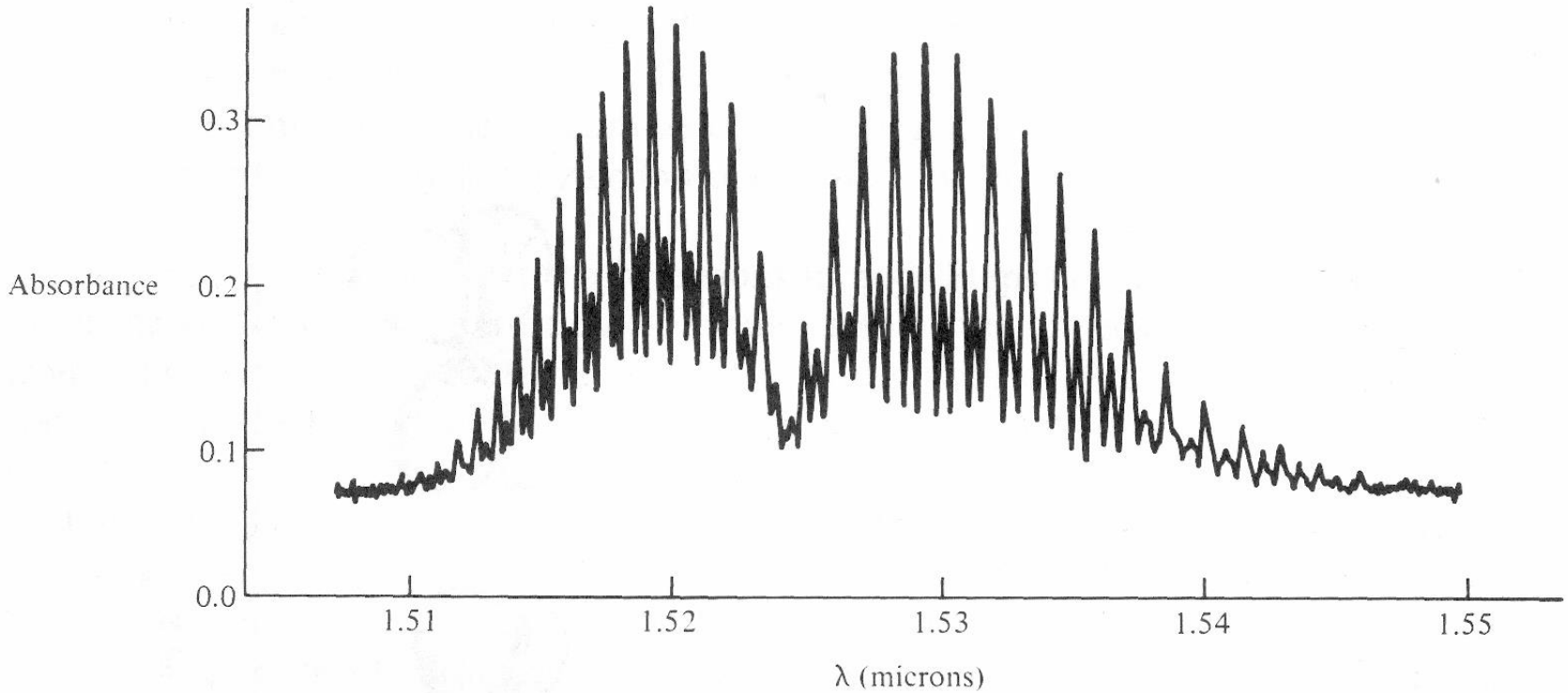


Figure 6–7. **The vibration–rotation spectrum of acetylene. This represents one vibrational line. The alternation in the intensity of the lines is due to the statistical weights of the rotational levels.** (From L. W. Richards, *J. Chem. Ed.*, **43**, p. 645, 1966.)

Ilustracja dozwolonych kombinacji rotacyjnych i spinowych jądrowych funkcji falowych; intensywności przejść rotacyjnych odpowiadających zmianom rotacyjnej liczby kwantowej z parzystej na nieparzystą są trzykrotnie większe niż dla prześć odwrotnych.

Ogólnie, jeżeli jądrowa liczba spinowa wynosi S, liczba wszystkich stanów spinowych wynosi $(2\underline{S}+1)^2$

<u>Dla jąder o całkowitym spinie:</u>

- liczba antysymetrycznych stanów spinowych, sprzężonych ze stanami rotacyjnymi o nieparzystej liczbie J: $S(2S+1)$
- liczba symetrycznych stanów spinowych, sprzężonych ze stanami rotacyjnymi o parzystej liczbie J: $(S+1)(2S+1)$

<u>Dla jąder o niecałkowitym spinie:</u>

- liczba antysymetrycznych stanów spinowych sprzężonych ze stanami rotacyjnymi o parzystej liczbie J: $S\ (2S+1)$
- liczba symetrycznych stanów spinowych sprzężonych ze stanami rotacyjnymi o nieparzystej liczbie J: $(S+1)(2S+1)$

Dla układów jąder o całkowitym spinie:

$$q_{rot,nucl}(T) = (S+1)(2S+1) \sum_{\substack{parzyste \\ J}} (2J+1)\exp\left(-\frac{\Theta_r J(J+1)}{T}\right)$$

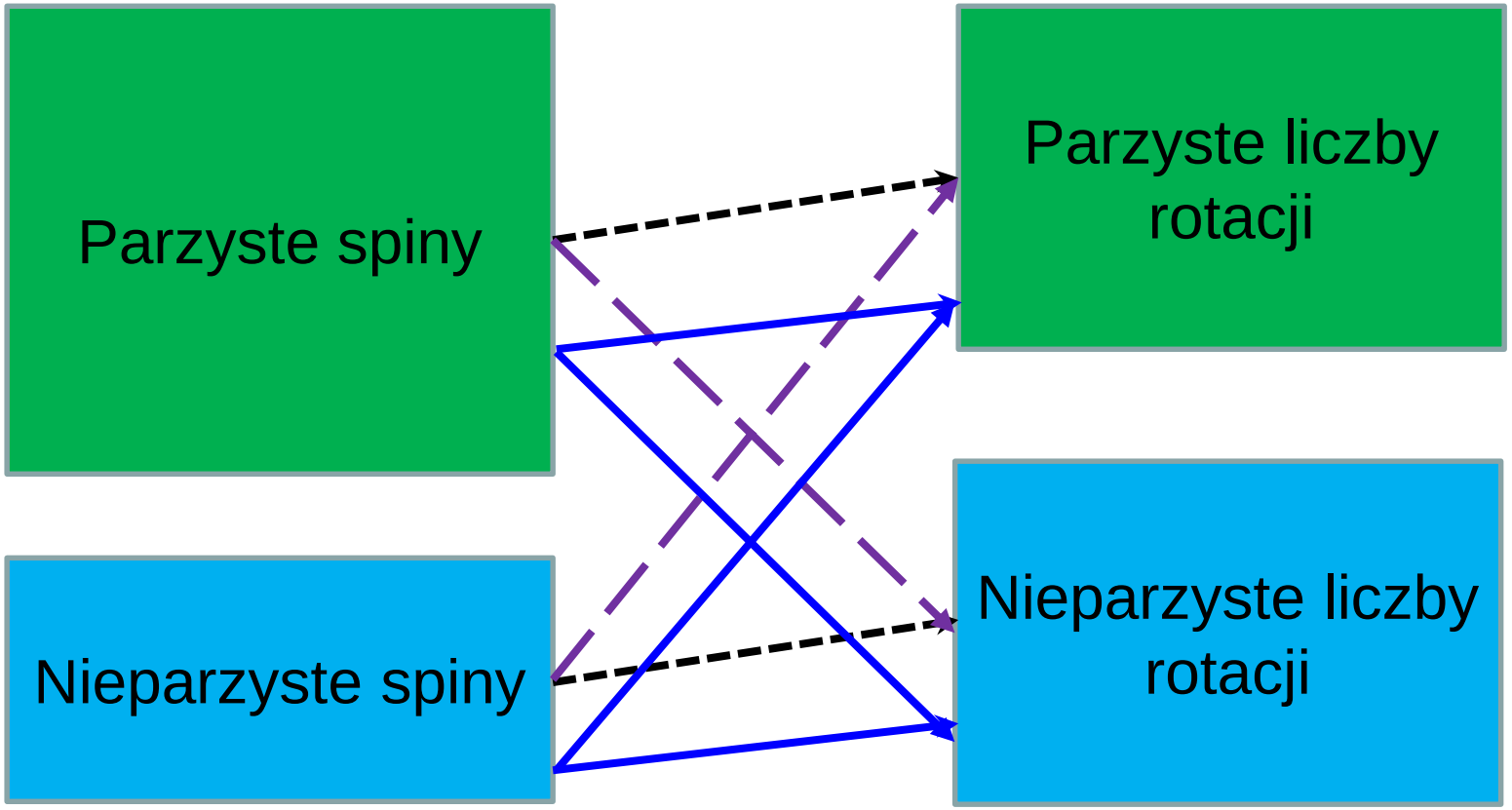
$$+S(2S+1) \sum_{\substack{nieparzyste \\ J}} (2J+1)\exp\left(-\frac{\Theta_r J(J+1)}{T}\right)$$

Dla układów jąder o niecałkowitym spinie:

$$q_{rot,nucl}(T) = S(2S+1) \sum_{\substack{parzyste \\ J}} (2J+1)\exp\left(-\frac{\Theta_r J(J+1)}{T}\right)$$

$$+(S+1)(2S+1) \sum_{\substack{nieparzyste \\ J}} (2J+1)\exp\left(-\frac{\Theta_r J(J+1)}{T}\right)$$

Ilustracja liczby wkładów do rotacyjno-jądrowej sumy statystycznej cząsteczek dwuatomowych



Cząsteczki symetryczne, jądra o całkowitym spinie

Cząsteczki symetryczne, jądra o niecałkowitym spinie

Cząsteczki niesymetryczne

Dla wysokich temperatur (duża średnia J) liczby stanów o parzystej liczbie J jest w przybliżeniu równa liczbie stanów o nieparzystej J

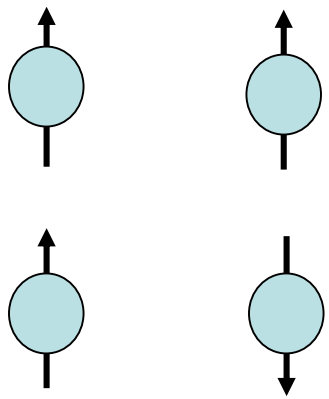
$$\sum_{\substack{parzyste \\ J}} = \sum_{\substack{nieparzyste \\ J}} \approx \frac{1}{2} \sum_{\substack{wszystkie \\ J}} \approx \frac{1}{2} \int_0^\infty (2J+1) \exp\left(-\frac{\Theta_r J(J+1)}{T} \right) dJ = \frac{T}{2\Theta_r}$$

$$q_{rot,nucl} = (2S+1)^2 \frac{T}{2\Theta_r} = \omega_{nucl} \frac{T}{2\Theta_r} = q_{nucl} q_{rot}$$

Liczba „2” jest liczbą symetrii (σ) cząsteczki homodwujądrowej. Ogólnie liczba symetrii cząsteczki dwuatomowej wynosi albo 1 (czaąsteczka heterodwujądrowa) albo 2 (cząsteczka homodwujądrowa)

$$q_{rot} = \frac{T}{\sigma \Theta_r} = \frac{8\pi^2 I k_B T}{\sigma h^2}$$

Gaz cząsteczek $^1H_2$ w niskich i wysokich temperaturach



Ortowodór

Parawodór

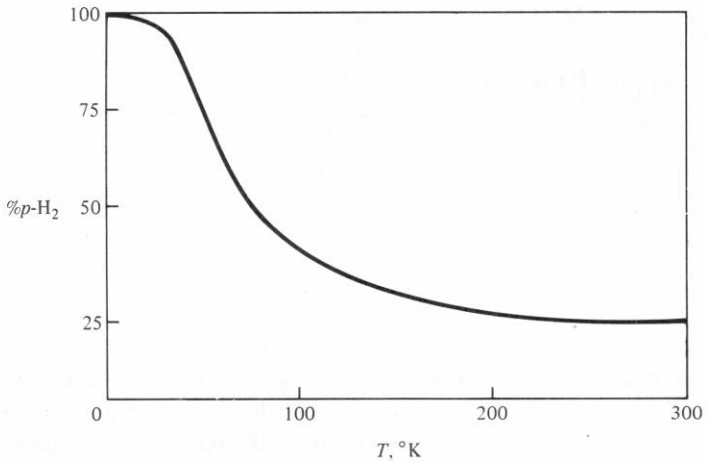


Figure 6–8. **The percentage of para-hydrogen in an equilibrium mixture as a function of temperature.**

$$q_{rot,nucl} = \sum_{\substack{parzyste \\ J}} (2J+1)\exp\left(-\frac{\Theta_r J(J+1)}{T}\right) + 3\sum_{\substack{nieparzyste \\ J}} (2J+1)\exp\left(-\frac{\Theta_r J(J+1)}{T}\right)$$

$$\frac{N_{orto}}{N_{para}} = \frac{3\sum_{\substack{nieparzyste \\ J}} (2J+1)\exp\left(-\frac{\Theta_r J(J+1)}{T}\right)}{\sum_{\substack{parzyste \\ J}} (2J+1)\exp\left(-\frac{\Theta_r J(J+1)}{T}\right)} \xrightarrow[T\to\infty]{} 3$$

Zależność pojemności cieplnej orto- i parawodoru oraz ich mieszanin od temperatury

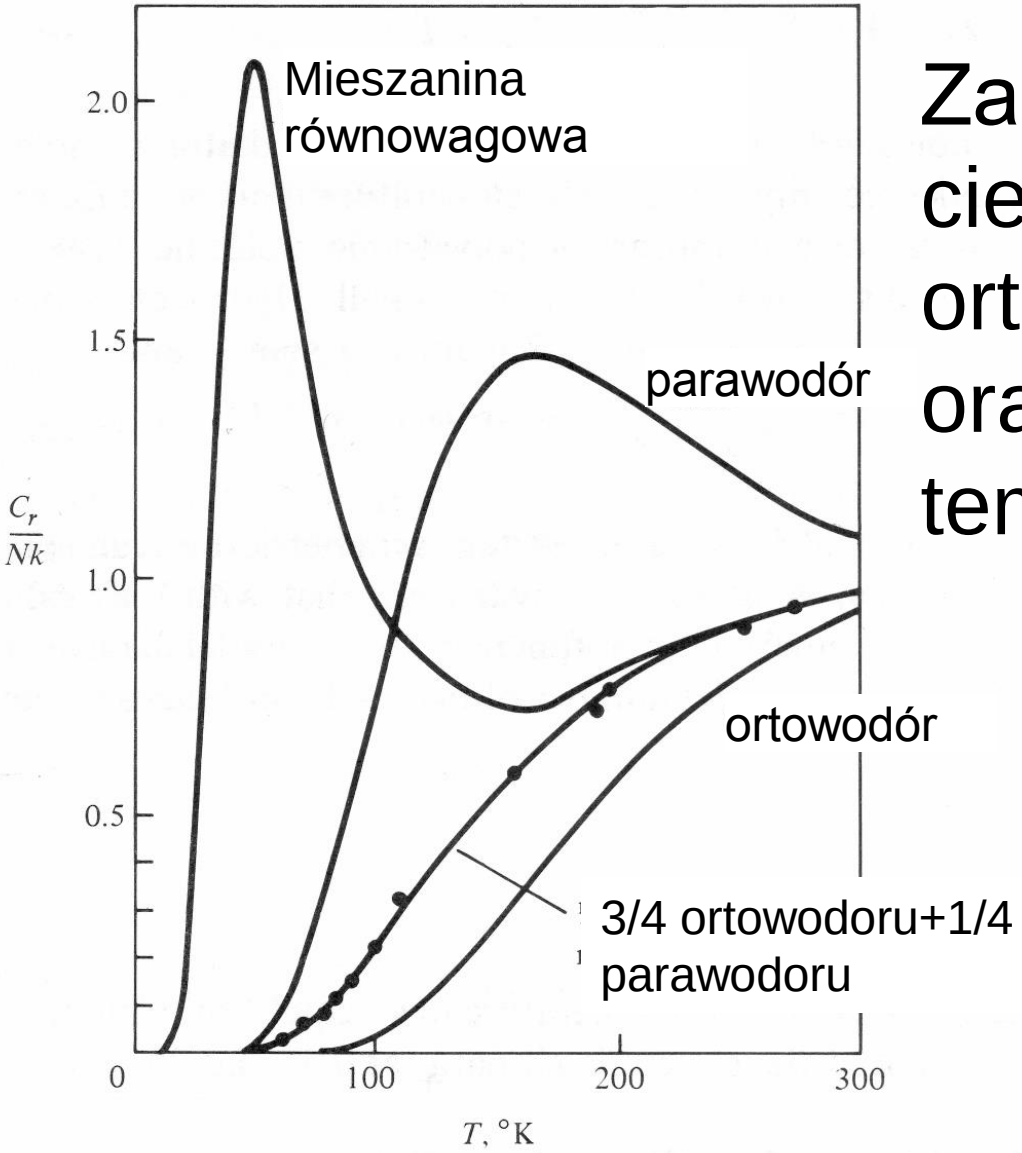


Figure 6–9. **The rotational and nuclear contribution to the molar heat capacity for ortho-hydrogen, para-hydrogen, an equilibrium mixture of ortho- and para-hydrogen, a metastable 75 percent ortho- and 25 percent para- mixture, and the experimental data.** (From K. F. Bonhoeffer and P. Harteck, *Z. Physikal. Chem.*, **4B**, p. 113, 1929.)

Funkcje termodynamiczne gazu złożonego z cząsteczek dwuatomowych

$$q(V,T)=\overbrace{\left(\frac{2\pi mk_BT}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}}V}^{\text{trans}}\overbrace{\frac{8\pi^2Ik_BT}{\sigma h^2}}^{\text{rot}}\overbrace{e^{-\frac{h\nu}{2k_BT}}\left(1-e^{-\frac{h\nu}{k_BT}}\right)}^{\text{osc}}\overbrace{\omega_{e1}e^{\frac{D_e}{k_BT}}}^{\text{el}}$$

$$F=-Nk_BT\left\{\ln\left[\left(\frac{2\pi mk_BT}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}}\frac{Ve}{N}\right]-\ln\left[\frac{8\pi^2Ik_BT}{\sigma h^2}\right]-\frac{h\nu}{2k_BT}-\ln\left(1-e^{-h\nu/k_BT}\right)+\frac{D_e}{k_BT}-\ln\omega_{e1}\right\}$$

$$E=Nk_BT\left(\frac{5}{2}+\frac{h\nu}{2k_BT}+\frac{h\nu/k_BT}{e^{h\nu/k_BT}-1}-\frac{D_e}{k_BT}\right)=Nk_BT\left(\frac{5}{2}+\frac{h\nu/k_BT}{e^{h\nu/k_BT}-1}-\frac{D_o}{k_BT}\right)$$

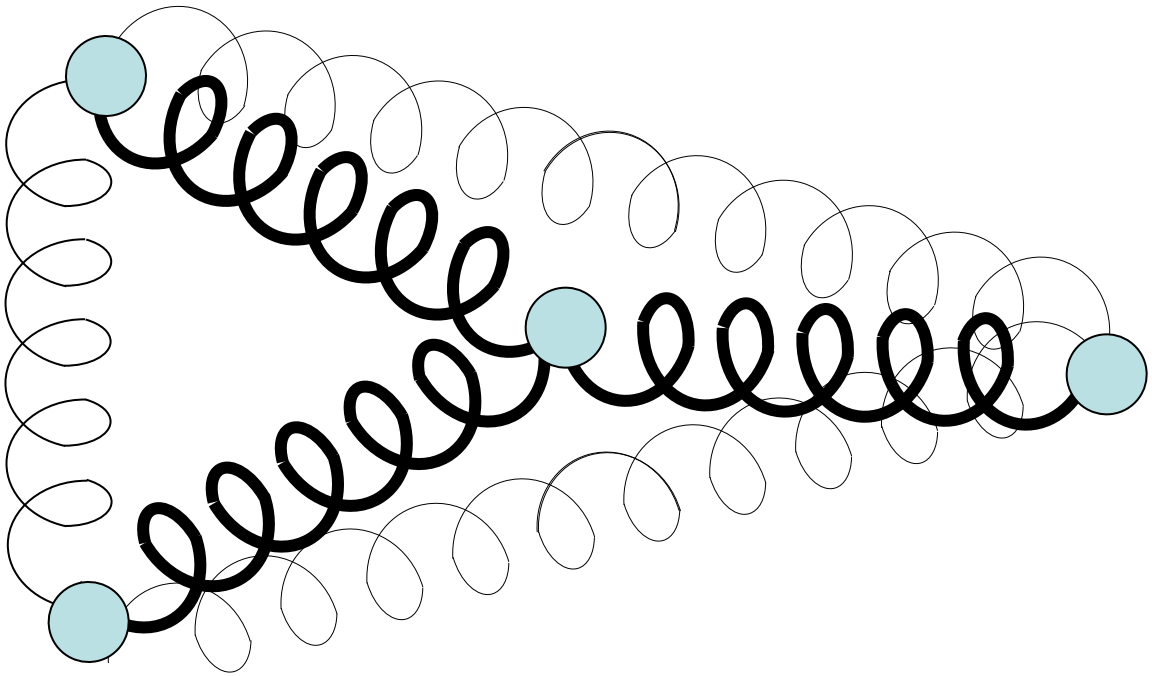
$$C_V=Nk_B\left[\frac{5}{2}+\left(\frac{h\nu}{k_BT}\right)^2\frac{e^{h\nu/k_BT}}{\left(e^{h\nu/k_BT}-1\right)^2}\right]$$

$$S=Nk_B\left[\ln\left(\frac{2\pi mk_BT}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}}\frac{Ve^{5/2}}{N}+\ln\frac{8\pi^2Ik_BTe}{\sigma h^2}+\frac{h\nu/k_BT}{e^{h\nu/k_BT}-1}-\ln\left(1-e^{-h\nu/k_BT}\right)+\ln\omega_{e1}\right]$$

$$pV=Nk_BT$$

$$\frac{\mu^0(T)}{k_BT}=-\ln\left(\frac{2\pi mk_BT}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}}k_BT-\ln\frac{8\pi^2Ik_BTe}{\sigma h^2}+\frac{h\nu}{2k_BT}+\ln\left(1-e^{-h\nu/k_BT}\right)+\frac{D_e}{k_BT}-\ln\omega_{e1}$$

Sprężyste cząsteczki wieloatomowe



Energia oscylacyjna cząsteczek wieloatomowych

$$E_p(q_1, q_2, \ldots, q_{3n}) \approx -D_e + \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{3n}\sum_{j=1}^{3n} k_{ij}\left(q_i - q_i^*\right)\left(q_j - q_j^*\right) = -D_e + \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{\alpha}\omega_i^2\xi_i^2$$

$$(q_1, q_2, \ldots, q_{3n}) = (x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2, \ldots, x_n, y_n, z_n)$$

$$\boldsymbol{\xi} = \mathbf{V}^T\mathbf{r}$$

$$\xi_i = \sum_{j=1}^{3n} v_{ji}\sqrt{m_j}\left(q_j - q_j^*\right), \qquad 1,2,\ldots,\alpha$$

$\omega_1^2 \ldots \omega_\alpha^2$ są wartościami własnymi a $\mathbf{v}_1,\ldots,\mathbf{v}_\alpha$ wektorami własnymi macierzy $\mathbf{W}$

$$\mathbf{W} = \begin{pmatrix} \frac{k_{11}}{m_1} & \frac{k_{12}}{\sqrt{m_1 m_2}} & \ldots & \frac{k_{1,3n}}{\sqrt{m_1 m_{3n}}} \\ \frac{k_{21}}{\sqrt{m_2 m_1}} & \frac{k_{22}}{m_2} & \ldots & \frac{k_{2,3n}}{\sqrt{m_2 m_{3n}}} \\ \ldots & \ldots & \ldots & \ldots \\ \frac{k_{3n,1}}{\sqrt{m_{3n} m_1}} & \frac{k_{3n,2}}{\sqrt{m_{3n} m_2}} & \ldots & \frac{k_{3n,3n}}{m_{3n}} \end{pmatrix}$$

Oscylacyjna suma statystyczna cząsteczek wieloatomowych

$$q_{osc} = \prod_{j=1}^{\alpha} \frac{\exp\left(-\frac{\Theta_{\nu j}}{2T}\right)}{1 - \exp\left(-\frac{\Theta_{\nu j}}{T}\right)}$$

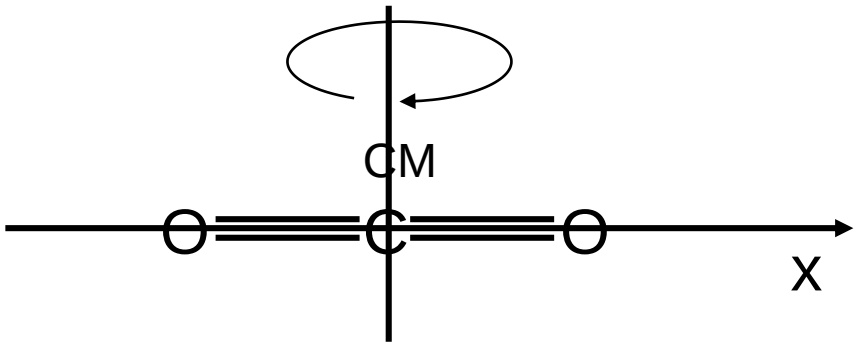
α=3N-5 dla cząsteczek liniowych

α=3N-6 dla cząsteczek nieliniowych

$$E_{osc} = N k_B \sum_{j=1}^{\alpha} \left[\frac{\Theta_{\nu j}}{2} + \frac{\Theta_{\nu j}}{\exp\left(\frac{\Theta_{\nu j}}{T}\right) - 1} \right]$$

$$C_{v,osc} = N k_B \sum_{j=1}^{\alpha} \left[\left(\frac{\Theta_{\nu j}}{T}\right)^2 \frac{\exp\left(\frac{\Theta_{\nu j}}{T}\right)}{\left(\exp\left(-\frac{\Theta_{\nu j}}{T}\right) - 1\right)^2} \right]$$

Rotacyjna suma stanów wieloatomowych cząsteczek liniowych

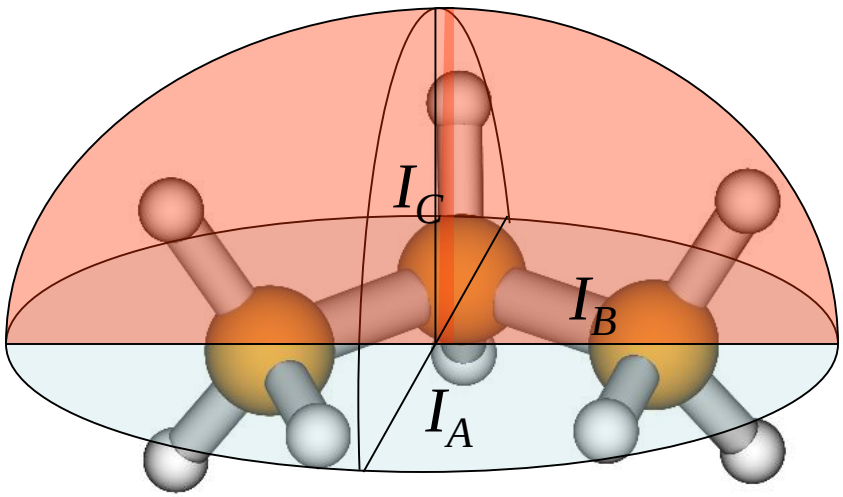


$$q_{rot} = \frac{T}{\sigma\Theta_r} = \frac{8\pi^2 I k_B T}{\sigma h^2} \qquad I = \frac{\sum_{i=1}^{n} m_i (x_i - x_{CM})^2}{\sum_{i=1}^{n} m_i}$$

σ=1 dla cząsteczek niesymetrycznych (np. S=C=O)

σ=2 dla cząsteczek symetrycznych (np. CO_2)

Cząsteczki nieliniowe



$$\mathbf{I} = \begin{pmatrix} \sum_{i=1}^{n} m_i\left[(y_i - y_{CM})^2 + (z_i - z_{CM})^2\right] & -\sum_{i=1}^{n} m_i(x_i - x_{CM})(y_i - y_{CM}) & -\sum_{i=1}^{n} m_i(x_i - x_{CM})(z_i - z_{CM}) \\ -\sum_{i=1}^{n} m_i(x_i - x_{CM})(y_i - y_{CM}) & \sum_{i=1}^{n} m_i\left[(x_i - x_{CM})^2 + (z_i - z_{CM})^2\right] & -\sum_{i=1}^{n} m_i(y_i - y_{CM})(z_i - z_{CM}) \\ -\sum_{i=1}^{n} m_i(x_i - x_{CM})(z_i - z_{CM}) & -\sum_{i=1}^{n} m_i(y_i - y_{CM})(z_i - z_{CM}) & \sum_{i=1}^{n} m_i\left[(x_i - x_{CM})^2 + (y_i - y_{CM})^2\right] \end{pmatrix}$$

$$= \mathbf{U}\begin{pmatrix} I_A & & \\ & I_B & \\ & & I_C \end{pmatrix}\mathbf{U}^{\mathbf{T}}$$

$$q_{rot} = \frac{\pi^{1/2}}{\sigma}\left(\frac{8\pi^2 I_A k_B T}{h^2}\right)^{1/2}\left(\frac{8\pi^2 I_B k_B T}{h^2}\right)^{1/2}\left(\frac{8\pi^2 I_C k_B T}{h^2}\right)^{1/2}$$

$$= \frac{\pi^{1/2}}{\sigma}\left(\frac{T^3}{\Theta_A \Theta_B \Theta_C}\right)^{1/2}$$

$$\Theta_X = \frac{h^2}{8\pi^2 I_X k_B}$$

$$E_{rot} = \frac{3}{2} N k_B T$$

$$C_{V,rot} = \frac{3}{2} N k_B$$

$$S_{rot} = N k_B \ln\left[\frac{\pi^{1/2}}{\sigma}\left(\frac{T^2 e^3}{\Theta_A \Theta_B \Theta_C}\right)^{1/2}\right]$$

Table 8–1. **Values of the characteristic rotational temperatures, the characteristic vibrational temperatures, and D_0 for polyatomic molecules***

molecule	Θ_{rot}(°K)			Θ_{vib}(°K)	D_0(kcal/mole)
CO_2		0.561		3360, 954(2), 1890	381.5
H_2O	40.1	20.9	13.4	5360, 5160, 2290	219.3
NH_3	13.6	13.6	8.92	4800, 1360, 4880(2), 2330(2)	276.8
ClO_2	2.50	0.478	0.400	1360, 640, 1600	90.4
SO_2	2.92	0.495	0.422	1660, 750, 1960	254.0
N_2O		0.603		3200, 850(2), 1840	263.8
NO_2	11.5	0.624	0.590	1900, 1980, 2330	221.8
CH_4	7.54	7.54	7.54	4170, 2180(2), 4320(3), 1870(3)	392.1
CH_3Cl	7.32	0.637	0.637	4270, 1950, 1050, 4380(2), 2140(2), 1460(2)	370.7
CCl_4	0.0823	0.0823	0.0823	660, 310(2), 1120(3), 450(3)	308.8

* 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.

Funkcje termodynamiczne gazu złożonego ze sprężystych liniowych cząsteczek wieloatomowych

trans rot osc el

$$q = \left(\frac{2\pi M k_B T}{h^2}\right)^{3/2} V \bullet \frac{T}{\sigma\Theta_r} \bullet \prod_{j=1}^{3n-5} \frac{e^{-\Theta_{\nu_j}/2T}}{1-e^{-\Theta_{\nu_j}/T}} \bullet \omega_{e1} e^{D_e/k_B T}$$

$$F = -Nk_B T\left\{\ln\left[\left(\frac{2\pi M k_B T}{h^2}\right)^{3/2}\frac{Ve}{N}\right] + \ln\left(\frac{T}{\sigma\Theta_r}\right) - \sum_{j=1}^{3n-5}\left[\frac{\Theta_{\nu_j}}{2T} + \ln\left(1-e^{-\Theta_{\nu_j}/T}\right)\right] + \frac{D_e}{k_B T} + \ln\omega_{e1}\right\}$$

trans rot osc el

$$E = Nk_B T\left[\frac{3}{2} + \frac{2}{2} + \sum_{j=1}^{3n-5}\left(\frac{\Theta_{\nu_j}}{2T} + \frac{\Theta_{\nu_j}/T}{e^{\Theta_{\nu_j}/T}-1}\right) - \frac{D_e}{k_B T}\right]$$

$$C_V = Nk_B\left[\frac{3}{2} + \frac{2}{2} + \sum_{j=1}^{3n-5}\left(\frac{\Theta_{\nu_j}}{T}\right)^2 \frac{e^{\Theta_{\nu_j}/T}}{\left(e^{\Theta_{\nu_j}/T}-1\right)^2}\right]$$

$$S = Nk_B\left\{\ln\left[\left(\frac{2\pi M k_B T}{h^2}\right)^{3/2}\frac{Ve^{5/2}}{N}\right] + \ln\left(\frac{Te}{\sigma\Theta_r}\right) + \sum_{j=1}^{3n-5}\left[\frac{\Theta_{\nu_j}/T}{e^{\Theta_{\nu_j}/T}-1} - \ln\left(1-e^{-\Theta_{\nu_j}/T}\right)\right] + \frac{D_e}{k_B T} + \ln\omega_{e1}\right\}$$

$$pV = Nk_B T$$

Funkcje termodynamiczne gazu złożonego ze sprężystych nieliniowych cząsteczek wieloatomowych

$$q = \overset{\text{trans}}{\left(\frac{2\pi M k_B T}{h^2}\right)^{3/2} V} \bullet \overset{\text{rot}}{\frac{\pi^{1/2}}{\sigma}\left(\frac{T^3}{\Theta_A \Theta_B \Theta_B}\right)^{1/2}} \bullet \overset{\text{osc}}{\prod_{j=1}^{3n-6} \frac{e^{-\Theta_{\nu_j}/2T}}{1-e^{-\Theta_{\nu_j}/T}}} \bullet \overset{\text{el}}{\omega_{e1} e^{D_e/k_B T}}$$

$$F = -Nk_B T \left\{ \ln\left[\left(\frac{2\pi M k_B T}{h^2}\right)^{3/2} \frac{Ve}{N}\right] + \ln\left[\frac{\pi^{1/2}}{\sigma}\left(\frac{T^3}{\Theta_A \Theta_B \Theta_B}\right)^{1/2}\right] - \sum_{j=1}^{3n-6}\left[\frac{\Theta_{\nu_j}}{2T} + \ln\left(1-e^{-\Theta_{\nu_j}/T}\right)\right] + \frac{D_e}{k_B T} + \ln \omega_{e1} \right\}$$

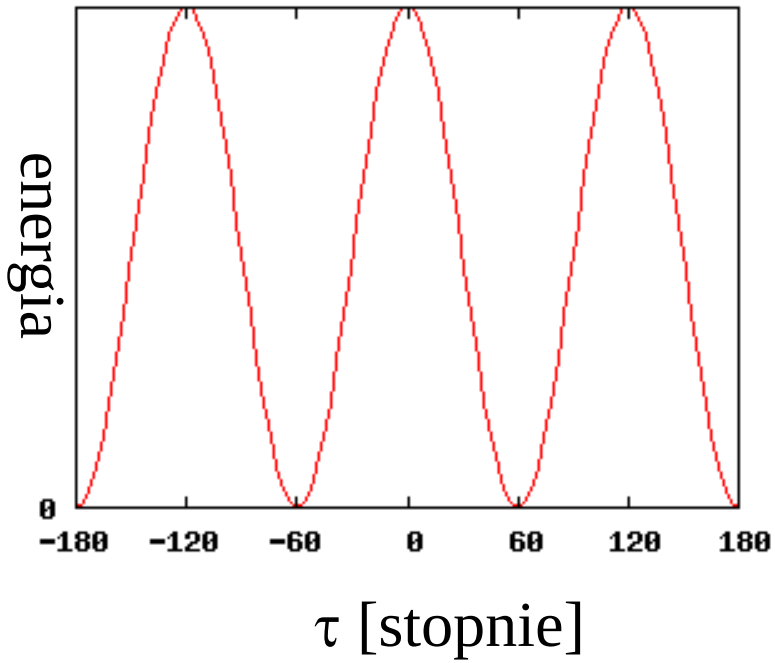
$$E = Nk_B T \left[\overset{\text{trans}}{\frac{3}{2}} + \overset{\text{rot}}{\frac{3}{2}} + \overset{\text{osc}}{\sum_{j=1}^{3n-6}\left(\frac{\Theta_{\nu_j}}{2T} + \frac{\Theta_{\nu_j}/T}{e^{\Theta_{\nu_j}/T}-1}\right)} - \overset{\text{el}}{\frac{D_e}{k_B T}} \right]$$

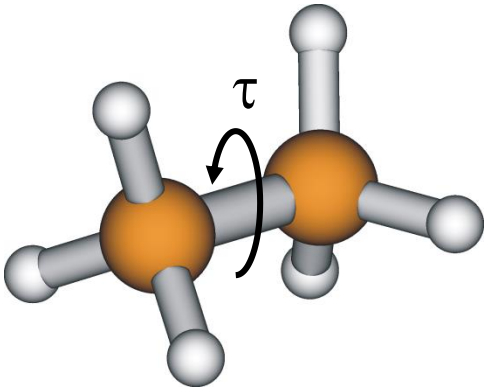
$$C_V = Nk_B \left[\frac{3}{2} + \frac{3}{2} + \sum_{j=1}^{3n-6}\left(\frac{\Theta_{\nu_j}}{T}\right)^2 \frac{e^{\Theta_{\nu_j}/T}}{\left(e^{\Theta_{\nu_j}/T}-1\right)^2} \right]$$

$$S = Nk_B \left\{ \ln\left[\left(\frac{2\pi M k_B T}{h^2}\right)^{3/2} \frac{Ve^{5/2}}{N}\right] + \ln\left[\frac{\pi^{1/2} e^{3/2}}{\sigma}\left(\frac{T^3}{\Theta_A \Theta_B \Theta_B}\right)^{1/2}\right] + \sum_{j=1}^{3n-6}\left[\frac{\Theta_{\nu_j}/T}{e^{\Theta_{\nu_j}/T}-1} - \ln\left(1-e^{-\Theta_{\nu_j}/T}\right)\right] + \frac{D_e}{k_B T} + \ln \omega_{e1} \right\}$$

$$pV = Nk_B T$$

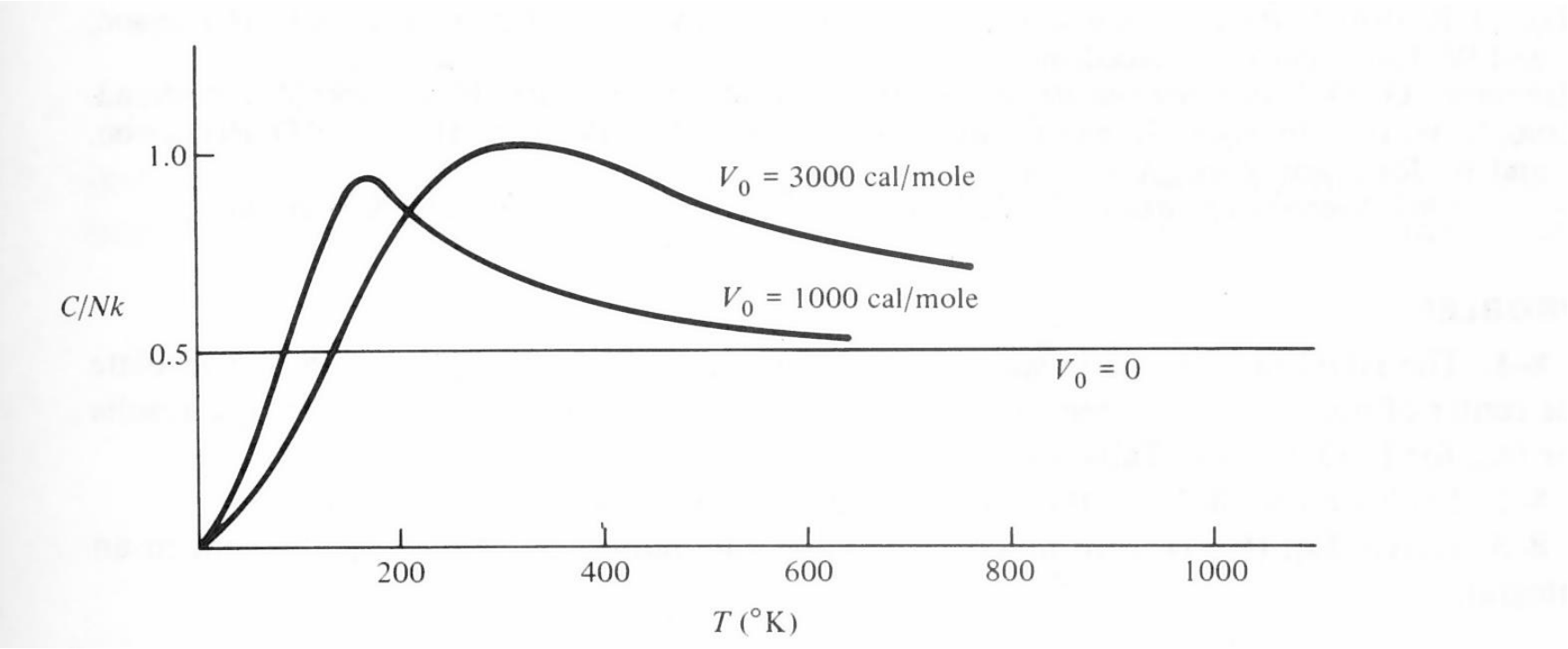
Obliczanie sumy statystycznej cząsteczek z zahamowaną rotacją (np. etanu)





$$-\frac{h^2}{8\pi^2 I_r}\frac{\partial^2\Psi}{\partial\tau^2}+\frac{1}{2}\left[V_0\left(1-\cos 3\tau\right)\right]\Psi=\varepsilon\Psi$$

Równanie to rozwiązuje się numerycznie; istnieją tabele wartości własnych (energii) w zależności od bariery rotacji V_0.



Przykładowe wkłady zahamowanej rotacji do ciepła właściwego w zależności od wysokości bariery.

Klasyczne obliczanie sum statystycznych

Suma translacyjna

$$E(p,x)=\frac{1}{2m}\left(p_x^2+p_y^2+p_z^2\right)$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-ax^2}\,dx=\sqrt{\frac{\pi}{a}}$$

$$q_{trans}^{klasyczne}=\iiint\iiint \exp\left(-\frac{\frac{1}{2m}\left(p_x^2+p_y^2+p_z^2\right)}{k_BT}\right)dp_x dp_y dp_z dxdydz=$$

$$V\left(\int_{-\infty}^{\infty}\exp\left(-\frac{p^2}{2mk_BT}\right)dv\right)^3=\left(2\pi mk_BT\right)^{\frac{3}{2}}V$$

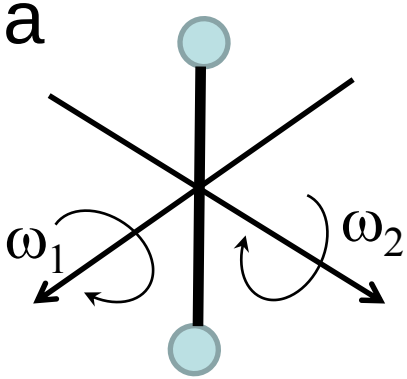
$$q_{trans}^{kwant}=\left(\frac{2\pi mk_BT}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}}V$$

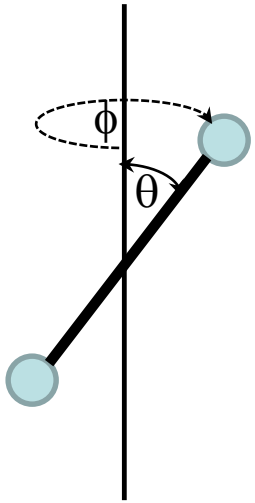
$$q_{trans}^{kwant}=\frac{q_{trans}^{klasyczne}}{h^3}$$

Tyle, że nie jest to zliczanie stanów w sensie definicji *q*; każdy wkład do q mnożymy przez $dp_x dp_y dp_z dxdydz$

Jednak jeżeli podzielimy wynik końcowy przez $dp_x dp_y dp_z dxdydz$ czynnik dostaniemy nieskończoność bo przecież jest on „dowolnie” mały…

Suma rotacyjna





$$E_{rot} = \frac{1}{2I}\left(p_{\omega_1}^2 + p_{\omega_2}^2\right)$$

$$q_{rot}^{klasyczne}$$

$$= \int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty}\int_{0}^{2\pi}\int_{0}^{\pi} \exp\left(-\frac{p_{\omega_1}^2 + p_{\omega_2}^2}{2Ik_BT}\right)\sin\theta\, d\theta d\varphi dp_{\omega_1} dp_{\omega_2} d\theta d\varphi$$

$$= \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{p_{\omega_1}^2}{2Ik_BT}\right) dp_{\omega_1} \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{p_{\omega_2}^2}{2Ik_BT}\right) dp_{\omega_2} \int_{0}^{\pi}\int_{0}^{2\pi} \sin\theta\, d\theta d\varphi$$

$$= \left(\sqrt{\pi 2Ik_BT}\right)^2 4\pi = 8\pi^2 Ik_BT$$

$$q_{rot}^{kwant} = \frac{8\pi^2 Ik_BT}{h^2}$$

$$q_{rot}^{kwant} = \frac{q_{rot}^{klasyczne}}{h^2}$$

I znowu każdy wkład do q mnożymy przez $dp_x dp_y dxdy$; to różni się od definicji q…

Suma oscylacyjna

$$E(p,x)=\frac{p^2}{2\mu}+\frac{1}{2}kx^2$$

$$q_{osc}^{klasyczne}=\int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty}\exp\left(-\frac{\frac{p^2}{2\mu}+\frac{1}{2}kx^2}{k_BT}\right)dxdp=\int_{-\infty}^{\infty}\exp\left(-\frac{p^2}{2\mu k_BT}\right)dp\int_{-\infty}^{\infty}\exp\left(-\frac{kx^2}{2k_BT}\right)dx=$$

$$\sqrt{2\pi\mu k_BT}\sqrt{\frac{2\pi k_BT}{k}}=2\pi k_BT\sqrt{\frac{\mu}{k}}=\frac{k_BT}{\nu}$$

$$q_{osc}^{kwant}=\frac{\exp\left(-\frac{h\nu}{2k_BT}\right)}{1-\exp\left(-\frac{h\nu}{k_BT}\right)}\xrightarrow[T\to\infty]{}\frac{k_BT}{h\nu}$$

każdy wkład do *q* mnożymy przez $dp_x dx$; znowu naginamy reguły…

$$q_{osc}^{kwant}=\frac{q_{osc}^{klasyczne}}{h}$$

Zatem:

$$q_{trans}^{kwant} = \frac{q_{trans}^{klas}}{h^3}$$ 3 translacyjne stopnie swobody

$$q_{rot}^{kwant} = \frac{q_{rot}^{klas}}{h^2}$$ Cząsteczka liniowa, 2 rotacyjne stopnie swobody

$$q_{vib}^{kwant} = \frac{q_{vib}^{klas}}{h}$$ Oscylator jednowymiarowy; 1 stopień swobody

„Kwantowe” q otrzymujemy zatem dzieląc „klasyczne” q przez h podniesioną do potęgi liczby stopni swobody.

Wszystko się natomiast zgadza, jeżeli założymy, że w świecie rzeczywistym „*dx*” i „*dp*” nie mogą być „dowolnie małe” lecz spełniają zależność:

$$dpdx = h$$

Ta zależność jest po prostu wymogiem aby sumy statystyczne były skończone i nie określa konkretnej wartości *h* podobnie, jak „czysto matematyczne” wyprowadzenie prawa Boltzmanna mówi, że musi istnieć „jakaś” stała β ale jej wartości nie określa.

Rezygnujący z doświadczeń greccy filozofowie mogli więc wyprowadzić i prawo Boltzmanna i zasadę nieoznaczoności.