**Лекция 6** Сумма по состоянию системы и сумма по состоянию молекулы.

Цель: Раскрыть физический смысл суммы по состоянию системы и суммы по состоянию молекулы.

Известно, что полная энергия молекулы может быть распределена между отдельными её видами: поступательной, вращательной, колебательной и электронной. Все эти виды энергии в общем случае дискретны. Расстояния между электронными уровнями энергии составляют 1-5 эВ (10 000-50 000 см -1), между колебательными – 0,1-0,4 эВ (1000-4000 см -1), между вращательными -10-100 см -1 (1 см -1/молекула = 11,972 Дж/моль). Квантование поступательных степеней свободы зависит от объема системы, и для объемов около 1 см3 расстояния между уровнями настолько малы, что распределение уровней можно считать непрерывным. Если объем мал (наночастицы), то расстояние между уровнями энергии поступательного движения могут быть сопоставимы с вращательными и колебательными квантами энергии.

Для многих целей достаточно хорошим приближением является предположение о независимости отдельных видов энергии молекулы. В этом случае полная энергия *i*-го уровня представляет собой сумму отдельных видов энергии, а статистическая сумма представляет собой произведение статсумм, соответствующих отдельным типам движения:

*Ei = Ei пост + Ei вр + Ei кол + Ei Эл*, (1)

*Z = Zпост Zвр Zкол Zэл Zяд.сп*. (2)

В последнее выражение добавлена статсумма *Zяд.сп*, связанная с ядерным спиновым вырождением системы.

Если за начало отсчета выбрать значение, соответствующее наинизшему энергетическому состоянию, то статсумма отдельного вида движения будет характеризовать число уровней энергии, заселенных при данной температуре. Полная статсумма будет характеризовать полное число уровней энергии, заселенных при данной температуре.

Рассмотрим выражения для статсумм отдельных видов энергии.

*Поступательная статсумма*. При вычислении суммы по состояниям поступательного движения идеального газа молекула рассматривается как частица, обладающая только массой и способностью перемещаться в пространстве.

Энергия ничем не ограниченного поступательного движения, вообще говоря, не квантуется, т.е. может изменяться непрерывно. Этим данный вид движения отличается от других, имеющих периодический характер, - колебание, вращение и др. Поэтому *Zпост* следует вычислять путем интегрирования, но не суммирования. Однако можно показать, что поступательное движение, ограниченное по своей протяженности, приобретает как бы свойства периодического, и его энергия может принимать только определенные дискретные значения. Рассмотрим простейшую квантовомеханическую задачу – частицу в потенциальном ящике или, как говорят, просто частицу в ящике.

Представим частицу, например молекулу газа, движущуюся в прямоугольном ящике с размерами *lx, ly* и *lz*. Следует отметить, что свойства такой системы как частица – ящик таковы, что потенциальная энергия частицы *Епот (х, у, z)* внутри ящика постоянна и может быть принята равной нулю. На границах же ящика потенциальная энергия частицы, как считается, возрастает до бесконечности, что означает фактическую невозможность выхода частицы за пределы ящика.

*Zпост (х) = *. (8)

Совершенно аналогичные результаты получаются при вычислении сумм по состояниям движения, параллельного двум другим координатам. Поскольку движения вдоль всех трех координат независимы, полная сумма по состояниям поступательного движения частицы в потенциальном ящике выразится произведением

*Zпост = Zпост (х)⋅ Zпост (у)⋅ Zпост (z) = *

или

*Zпост = *, (9)

где *V* – объем ящика, в котором находятся молекулы; *m* – масса молекулы; *M* – молекулярная масса; *NA* – число Авогадро; *h* – постоянная Планка; *k* – постоянная Больцмана. Подставив в уравнение (3) численные значения констант, имеем

*Zпост =* 5,943⋅1030(*MT*)*3/2V*, (10)

где *М* в кг/моль, *V* в м3, или

*Zпост =* 5,943⋅1027(*МТ*)*3/2 V*, (11)

где *М* в кг/моль, *V* в л.

**Вращательная статсумма**

Согласно квантовомеханическим расчетам вращательная энергия двухатомной молекулы с неизменным расстоянием между ядрами *re* (жесткий ротатор) выражается соотношением

*Eвр = *, (1)

где *I* – момент инерции молекулы, который часто задается в единицах 10 -47 кг⋅м2:

*I = *;

 *J* – вращательное квантовое число, принимающее целочисленные значения 0, 1, 2, … . Каждому уровню энергии вращения (значению *J*) соответствует вырожденность (статвес) каждого уровня равная (*2J + 1*). Напомним, что молекула называется *жесткой*, если её моменты инерции не зависят от её энергетического состояния. В большинстве случаев предположение о жестких молекулах оказывается оправданным. Для жестких линейных молекул вращательная статсумма (высокие температуры) имеет вид

*Zвр = *, (2)

где *σ* - число симметрии, равное числу различных положений молекулы (не поворотов !), в которых молекула совпадает сама с собой и в которые она может попасть только путем вращений её как целого (отражения, зеркальные повороты и инверсия не рассматриваются).

Введение числа *σ* связано с эффектами взаимодействия ядерных спинов и вращения из-за тождественности ядер, так как существуют молекулы как с одинаковыми, так и разными ядрами. Первые образуют так называемые *орто-* и *пара-*состояния. Реально это приводит к тому, что число вращательных состояний у молекул с тождественными ядрами в *σ* раз меньше, чем у аналогичной молекулы с различными ядрами. Для симметричных линейных молекул *σ* = 2, например, для *Н2*, *N2*, *О2*, *НССН*, а для линейных несимметричных молекул *σ* равно единице, например, для *HCl*, *HD*, *HCCD*.

Подставляя в (2) численные значения констант, находим

*Zвр =* (2,4828⋅10 -2⋅*IТ*)*/σ*, (3)

где *I* – момент инерции в единицах 10 -47 кг⋅м2.

**Колебательная статсумма**

В двухатомных молекулах возникает движение, связанное с изменением межатомных расстояний, - валентные колебания. В более сложных молекулах возможны также деформационные колебания различных видов, ведущие к изменению валентных углов.

На рисунке 1 изображена модель двухатомной молекулы с равновесным расстоянием между ядрами *re*.

*1)*

 *re*

*2)*

 *q1 q2*

Рис. 1. Смещение атомов в двухатомной молекуле относительно положения равновесия *re*:

*1* – положение, соответствующее минимуму потенциальной энергии молекулы (*Епот);*

*2* – молекула в «растянутом» состоянии с увеличенной потенциальной энергией

В нижней части рисунка показано смещение атомов относительно положения равновесия на суммарное расстояние *q = q1 + q2*. Возникающую при смещении возвращающую силу можно в первом приближении считать пропорциональной смещению или подчиняющейся закону Гука (её называют поэтому квазиупругой силой), т.е.

*F(q) = -Keq*,

где *Ке* – так называемая силовая постоянная.

Потенциальная энергия системы будет при этом квадратичной функцией смещения:

*Е(q) = Ке q2*. (1)

Зависимость потенциальной энергии молекулы от смещения выражается параболической кривой, показанной на рисунке 2 пунктирной линией. Сплошной линией показана действительная зависимость потенциальной энергии молекулы от расстояния между атомами в двухатомной молекуле. Эта кривая описывается эмпирической функцией Морзе:

*Епот = De *. (2)

Её наиболее существенное отличие от параболы состоит в стремлении *Епот* с увеличением *r* к пределу, равному *De* (спектроскопическая энергия диссоциации).

Параболическая функция пригодна лишь при малых смещениях. Движение частиц, возникающее при этих условиях, представляет собой гармоническое колебание с частотой

*ν = *, (3)

где *μ = * - приведенная масса молекулы.

Литература

1. Оспанова А.К., Омарова Р.А. Основы статистической термодинамики, Алматы. 2011. 105 с.
2. Оспанова А.К. и др. Теории и проблемы физической химии. Алматы. 2021. С. 198