

# Квантовохимични методи

---

## ЛЕКЦИЯ 17

### Статистически суми. Молекулна статистическа сума. Изчисляване на термодинамични функции по статистически суми.

**Макроскопски методи (физикохимия):** невъзможност за отчитане на молекулния строеж на веществата и намиране на абсолютните стойности на вътрешната енергия, енталпията др.

**Статистически методи:** позволяват изчисляване на абсолютните стойности на  $U$ ,  $H$ ,  $G$ ,  $F$ ,  $S$ , като използват апарата на теорията на вероятностите.

Стойностите на тези величини произлизат от молекулния строеж на частиците (връзка между квантовохимичните методи и термодинамичните величини).

**Макросъстояние състояние:** определя се от термодинамичните параметри (познати ни от термодинамиката – налягане, температура, плътност и др.).

**Микросъстояние състояние:** определено от положението (координатата) и скоростта на движение (импулс) на всяка молекула.

**Степени на свобода на молекула:** определя се от независими параметри, които могат свободно да се променят.

На всяка степен свобода съответства една пространствена координата за положението на молекулата и скоростта или импулса на частицата.

# Квантовохимични методи

## Сума на състоянието Q (статистическа сума)

Система от  $N$  молекули, в която молекулите се намират на различни квантови състояния.

закона за разпределението на Болцман:

$$N_i = C \cdot e^{-E_i / kT}$$

брой молекули  
на  $i$ -тото  
състояние

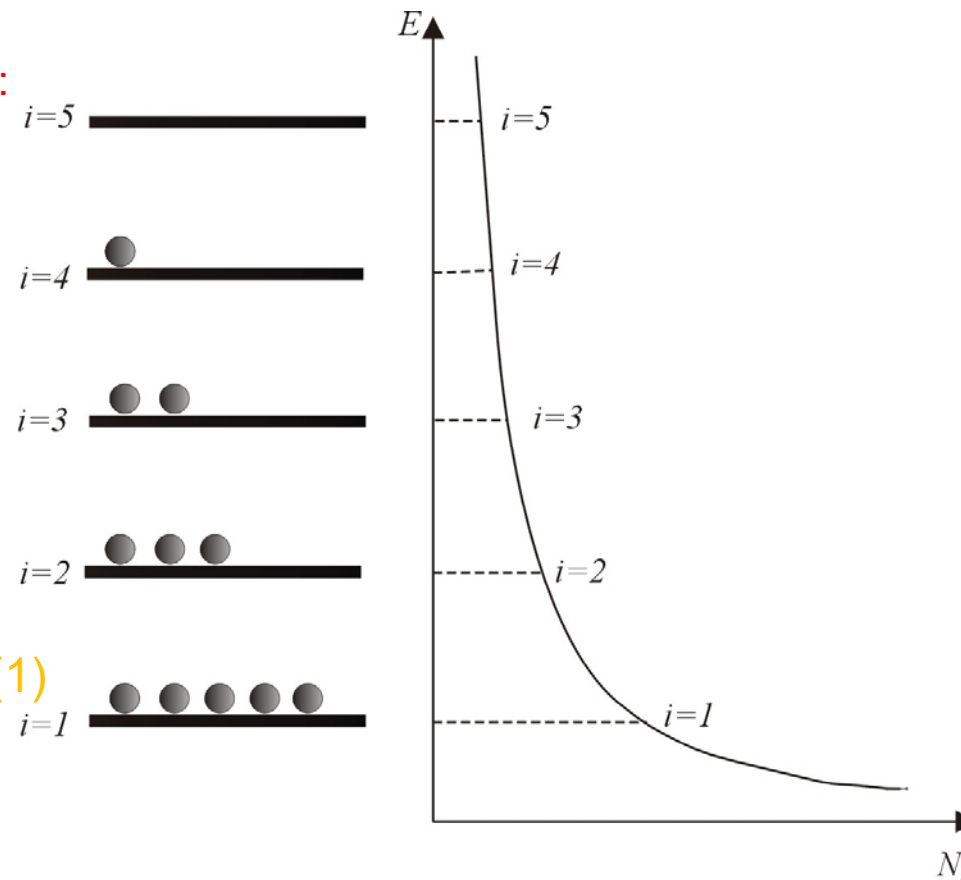
общ брой  
молекули

$$N_1 + N_2 + N_3 + \dots = N$$

$$N = \sum_i N_i = \sum_i C \cdot e^{-E_i / kT} = C \cdot \sum_i e^{-E_i / kT} = C \cdot Q \quad (1)$$

$$Q = \sum_i e^{-E_i / kT}$$

сума на състоянието (статистическа сума)  
Сумата на състоянието няма размерност.



$N_i$  като функция на  $E_i$  при постоянна температура

С увеличаване на енергията стойността на  $N_i$  намалява!

# Квантовохимични методи

Предвид изродеността на квантовите състояния:

$$Q = \sum_i g_i \cdot e^{-E_i/kT}$$

статистическото тегло на  $i$ -тото квантово състояние (израждането на състоянието)

От уравнение (1):  $C = \frac{N}{Q}$

законът на Балцман придобива вида:

$$N_i = \frac{N}{Q} e^{-E_i/kT} = C$$

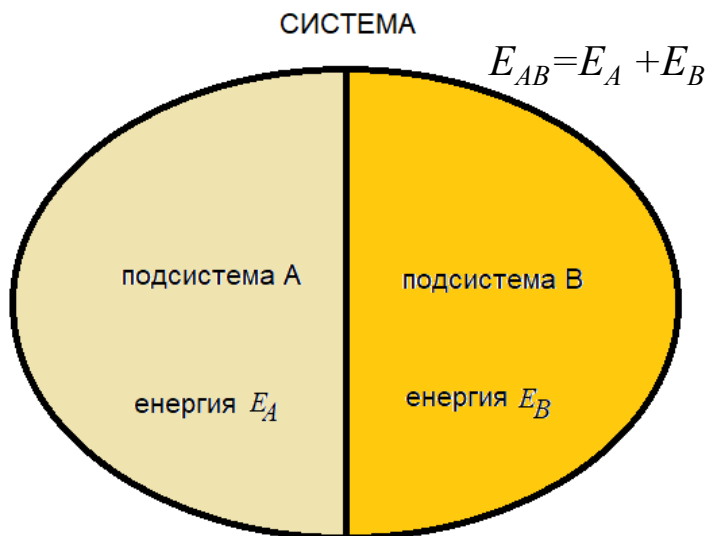
неизродено –  $g=1$   
двукратно изродено –  $g=2$   
трикратно изродено –  $g=3$  .....

Вероятност за намиране на молекула на  $i$ -тото квантово състояние:  $P_i = \frac{N_i}{N} = \frac{1}{Q} \cdot e^{-E_i/kT}$

Сумата на състоянието, разгърната по всички състояния на системата:

$$Q = g_1 \cdot e^{-E_1/kT} + g_2 \cdot e^{-E_2/kT} + g_3 \cdot e^{-E_3/kT} + \dots$$

редът е бързо сходящ → можем да се ограничим само до няколко члена



$$Q_{AB} = \sum_{(AB)} e^{-E_{AB}/kT} =$$

$$= \sum_{(A)} \sum_{(B)} e^{-(E_A + E_B)/kT} = \underbrace{\sum_{(A)} e^{-E_A/kT}}_{=Q_A} \cdot \underbrace{\sum_{(B)} e^{-E_B/kT}}_{=Q_B}$$

# Квантовохимични методи

$$Q_{AB} = Q_A Q_B$$

**мултипликативност на статистическата сума**

**Молекулна сума на състоянието  $q$  (молекулна статистическа сума)**

сума на състоянието на една молекула:  $q$

сумата на състоянието на една многомолекулна система:  $Q$

$$Q = q^N \quad \text{или} \quad Q = \frac{q^N}{N!}$$

кристални вещества -  
присъщо е предимно  
вибрационно  
движение

за газове и течности – знаменателят възниква,  
заради постъпателната сума на състоянието

Енергията на една молекула представлява сума от постъпателна ( $\varepsilon_n$ ), ядрена ( $\varepsilon_\gamma$ ), електронна ( $\varepsilon_e$ ), вибрационна ( $\varepsilon_v$ ) и ротационна ( $\varepsilon_p$ ) енергия.

$$\varepsilon = \varepsilon_n + \varepsilon_\gamma + \varepsilon_e + \varepsilon_v + \varepsilon_p$$

$$q = \sum g_{i,n} \cdot e^{-\varepsilon_{i,n}/kT} \sum g_{i,\gamma} \cdot e^{-\varepsilon_{i,\gamma}/kT} \sum g_{i,e} \cdot e^{-\varepsilon_{i,e}/kT} \sum g_{i,v} \cdot e^{-\varepsilon_{i,v}/kT} \sum g_{i,p} \cdot e^{-\varepsilon_{i,p}/kT}$$

$$q = q_n \cdot q_\gamma \cdot q_e \cdot q_v \cdot q_p$$

# Квантовохимични методи

## Постъпателна молекулна сума на състоянието, $q_n$

$$\varepsilon_n = \varepsilon_k = \frac{p^2}{2m} = \frac{1}{2m} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)$$

при липса на външно поле е равна на кинетичната енергия на молекулата

постъпателни степени свобода

$$q_n^{(3)} = \frac{1}{h^3} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2mkT}} dp_x dp_y dp_z \underbrace{\int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} dx dy dz}_{\text{обем на системата, } V}$$

$$q_n^{(3)} = \frac{1}{h^3} \left( \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{p_x^2}{2mkT}} dp_x \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{p_y^2}{2mkT}} dp_y \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{p_z^2}{2mkT}} dp_z \right) V$$

табличен интеграл:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\alpha x^2} dx = \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}$$

$$q_n^{(3)} = \frac{1}{h^3} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}} V \quad \text{или} \quad q_n^{(3)} = \left( \frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} V$$

1 mol идеален газ  $V = RT / P$

# Квантовохимични методи

За една степен на свобода на постъпателно движение:

$$q_n^{(1)} = \left( \frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{1/2} l$$

← пространствената  
размерност е линейна  
дължина

**Ротационна молекулна сума на състоянието,  $q_p$**

Двуатомна молекула:

$$\varepsilon_p = \frac{\hbar^2}{2\pi I} j(j+1) = \frac{h^2}{8\pi^2 I} j(j+1)$$

$$q_p^{(2)} = \int_0^{\infty} \underbrace{(2j+1)}_{\text{изроденост на ротационните състояния}} \cdot e^{-\frac{h^2}{8\pi^2 IkT} j(j+1)} dj$$

$\xrightarrow[\frac{dx}{dj} = 2j+1]{j(j+1) = x}$

$$q_p^{(2)} = \frac{8\pi^2 IkT}{h^2} \int_0^{\infty} e^{-\frac{h^2}{8\pi^2 IkT} x} d\left(\frac{h^2}{8\pi^2 IkT} x\right)$$

$$q_p^{(1)} = \frac{(8\pi^2 IkT)^{1/2}}{h} \quad \leftarrow \text{за една степен на свобода} \quad q_p^{(2)} = \frac{8\pi^2 IkT}{h^2}$$

табличен интеграл:

$$\int_0^{\infty} e^{-x} dx = 1$$

# Квантовохимични методи

Ротационните състояния на двуатомната молекула са свързани с ядрения спин на двете ядра  $i$  и  $i'$ .

$$(2i + 1)(2i' + 1) \quad \text{спиново израждане}$$

$$q_p^{(2)} = (2i + 1)(2i' + 1) \frac{8\pi^2 I k T}{s h^2}$$

Трябва да се включи *числото на симетрия* или *симетрично число* ( $s$ ), което е свързано с операциите на симетрия на двуатомната молекула (за водата  $s=2$ ).

$$q_p^{(2)} = (2i + 1)(2i' + 1) \frac{8\pi^2 I k T}{s h^2}$$

**Вибрационна молекулна сума на състоянието,  $q_v$ .**

$$\varepsilon_v = hc\bar{\nu} \left( v + \frac{1}{2} \right) \quad \bar{\nu} = 1/\lambda$$

**нулево вибрационно квантово състояние  $v=0$ :** за двуатомни молекули то не е изродено - за него  $g_i = 1$

$$\varepsilon_{0,v} = \frac{hc\bar{\nu}_0}{2}$$

# Квантовохимични методи

$$q_e = \sum_{v=0}^{\infty} e^{-\frac{hc\bar{\nu}(v+1/2)}{kT}} = e^{-\frac{1}{2} \frac{hc\bar{\nu}}{kT}} + e^{-\frac{3}{2} \frac{hc\bar{\nu}}{kT}} + e^{-\frac{5}{2} \frac{hc\bar{\nu}}{kT}} + \dots =$$

$$= e^{-\frac{1}{2} \frac{hc\bar{\nu}}{kT}} \left( 1 + e^{-\frac{hc\bar{\nu}}{kT}} + e^{-\frac{2hc\bar{\nu}}{kT}} + \dots \right)$$

безкрайно намаляваща геометрична прогресия

## Електронна молекулна сума на състоянието, $q_e$

Не е от съществено значение, тъй като при температури по-ниски от 2000 K рядко се наблюдава електронно възбуждане на молекулите.

$$q_e = \sum g_i \cdot e^{-\frac{\varepsilon_{i,e}}{kT}} = g_0 + g_1 \cdot e^{-\frac{\varepsilon_{1,e}}{kT}} + \dots$$

**Израждането на основното състояние:**  $2j+1$  ( $j$  - вътрешно квантово число на основното състояние, което за повечето двуатомни молекули е равно на нула).

↓  
За невъзбудени двуатомни молекули  $q_e = 1$ .

## Изчисляване на термодинамични функции по статистически суми

Производната на  $\ln Q$  по някаква променлива  $x$  има смисъл на средна стойност, която се записва в скоби от вида  $\langle \rangle$ .

$$\frac{\partial \ln Q}{\partial x} = \left\langle \frac{\partial}{\partial x} \left( -\frac{\varepsilon_i}{kT} \right) \right\rangle$$



# Квантовохимични методи

---

- вътрешна енергия

$$U = U_o + kT^2 \left( \frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_V \quad (2) \quad U - U_o = kT^2 \left( \frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_V$$

- топлинен капацитет при  $V=const$

Диференцира се (2) по температурата при  $V=const$ .

$$C_V = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = 2kT \left( \frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_V + kT^2 \left( \frac{\partial^2 \ln Q}{\partial T^2} \right)_V$$

- изохорен потенциал

$$F = -kT \ln Q$$

- изобарен потенциал

$$G = -kT \ln Q + kT \left( \frac{\partial \ln Q}{\partial \ln V} \right)_T$$

- ентропия

$$\left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = -S \quad \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_P = -S$$

$$S = k \ln Q + kT \left( \frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_V$$