

10. Πολυατομικά Μόρια

Περίληψη

Οι ιδιότητες των πολυατομικών μορίων μπορούν να υπολογισθούν μέσω των στατιστικών συνόλων με βάση τις διαμοριακές αλληλεπιδράσεις. Εδώ παρουσιάζεται ο υπολογισμός των θερμοδυναμικών ιδιοτήτων θεωρώντας πρότυπα ανεξάρτητων μοριακών βαθμών ελευθερίας.

Προαπαιτούμενη Γνώση

Στατιστικά Σύνολα, Κλασική Μηχανική, Κβαντική Μηχανική

10.1 Εισαγωγή

Οι θερμοδυναμικές ιδιότητες μπορούν να παραχθούν μέσω των στατιστικών συνόλων, εφόσον έχουν καθορισθεί οι μοριακοί βαθμοί ελευθερίας και οι αλληλεπιδράσεις τους. Σε πρώτη προσέγγιση, οι βαθμοί θεωρούνται ανεξάρτητοι και μπορούν να μελετηθούν από μόνοι τους. Στο όριο υψηλών θερμοκρασιών αρκεί η κλασική μηχανική περιγραφή της μοριακής κίνησης μέσω της χαμιλτονιανής συνάρτησης. Σε χαμηλές θερμοκρασίες, γίνεται αναγκαία η χρήση των ενεργειακών σταθμών της κβαντικής μηχανικής. Το όριο εφαρμογής εξαρτάται από την απόσταση των ενεργειακών σταθμών σε σχέση με την θερμοκρασία και γι' αυτό ορίζονται χαρακτηριστικές θερμοκρασίες για κάθε βαθμό ελευθερίας, $\Theta = \Delta E/k$, με ΔE την διαφορά των δύο πρώτων κβαντικών ενεργειακών σταθμών. Όταν $T < \Theta$ επικρατεί η κβαντική συμπεριφορά, ενώ όταν $T > \Theta$ ο λόγος της ενεργειακής διαφοράς $\Theta/T < 1$ γίνεται μικρός και τα αθροίσματα στην συνάρτηση καταμερισμού μπορούν να αντικατασταθούν με ολοκληρώματα. Αυτό το συνεχές όριο παράγει αποτελέσματα που ταυτίζονται με αυτά της κλασικής μηχανικής. Σε αυτές τις συνθήκες είναι ευκολότερη η χρήση της κλασικής μηχανικής εξ αρχής. Παράδειγμα είναι η συνεισφορά των μοριακών βαθμών του διατομικού μορίου της μεταφοράς, της περιστροφής και της δόνησης στη θερμοχωρητικότητα C_v . Όπως είδαμε, κεφάλαια 7.4.1-7.4.4, η μεταφορική και η περιστροφική κίνηση περιγράφονται καλά μέσω της κλασικής μηχανικής σε συνθήκες περιβάλλοντος, για τη δόνηση όμως απαιτείται η χρήση των διακριτών ενεργειακών σταθμών της κβαντικής μηχανικής. Σε χαμηλότερες θερμοκρασίες, και η περιστροφή απαιτείται να περιγραφεί κβαντικά.

Στα μοριακά συστήματα υπάρχουν και ηλεκτρονιακοί βαθμοί ελευθερίας που δύσκολα διεγείρονται, καθώς και βαθμοί που σχετίζονται με την κατάσταση των πυρήνων. Αυτοί συνεισφέρουν σταθερούς παράγοντες στην συνάρτηση καταμερισμού. Στην συνέχεια παρουσιάζεται η συμμετοχή όλων των βαθμών στη συνάρτηση καταμερισμού καθώς και στις θερμοδυναμικές ιδιότητες.

10.2 Ατομικά Συστήματα

Στα ατομικά συστήματα, η συνάρτηση καταμερισμού μπορεί να περιλάβει όρους που αφορούν τους ηλεκτρονιακούς και πυρηνικούς βαθμούς ελευθερίας, εκτός της μεταφοράς $q_{\text{μετ}}$ (7.30),

$$Q(T, V, N) = \frac{q^N}{N!}, \quad (7.30)$$

με

$$q = q_{\text{μετ}} \cdot q_{\text{ηλεκ}} \cdot q_{\text{πυρ}} \quad (10.1)$$

και

$$q_{\text{ηλεκ}} = \sum_m g_{e,m} e^{-\beta E_{e,m}}, \quad (10.2)$$

$$q_{\text{πυρ}} = g_{n1}, \quad (10.3)$$

όπου $E_{e,m}$ και $g_{e,m}$ είναι οι ηλεκτρονιακές στάθμες και ο εκφυλισμός τους, καθώς και g_{n1} είναι ο εκφυλισμός της βασικής κατάστασης του πυρήνα που συχνά παραλείπεται. Οι συνεισφορές αυτές σε κανονικές συνθήκες προέρχονται από τις θεμελιώδεις καταστάσεις και, ειδικά για τα ηλεκτρόνια, θέτοντας το μηδέν της ενέργειας στη θεμελιώδη κατάσταση $E_{e,1} = 0$, προκύπτει η συνεισφορά

$$q_{\text{ηλεκ}} = g_{e,1} + g_{e,2} e^{-\beta \Delta E}, \quad (10.4)$$

με $\Delta E = E_{e,2} - E_{e,1}$ που είναι της τάξης του eV και επηρεάζουν ελάχιστα τα αποτελέσματα σε κανονικές συνθήκες. Οι συνεισφορές στην ενέργεια (7.13) και την εντροπία (7.10) για N σωματίδια γίνονται

$$\langle E \rangle_{\text{ηλεκ}} = kT^2 \left(\frac{\partial \ln q_{\text{ηλεκ}}^N}{\partial T} \right)_{V,N} = N \Delta E \frac{g_{e,2} e^{-\beta \Delta E}}{q_{\text{ηλεκ}}}, \quad (10.5)$$

και

$$\langle S \rangle_{\text{ηλεκ}} = k \ln q_{\text{ηλεκ}}^N + kT \left(\frac{\partial \ln q_{\text{ηλεκ}}^N}{\partial T} \right)_{V,N} = Nk \ln(g_{e,1} + g_{e,2} e^{-\beta \Delta E}) + N \Delta E \frac{g_{e,2} e^{-\beta \Delta E}}{q_{\text{ηλεκ}}}, \quad (10.6)$$

Παραδείγματα ατομικών σταθερών παρατίθενται στον πίνακα 10.1, βασισμένα στις βάσεις δεδομένων του NIST (National Institute of Standards and Technology των ΗΠΑ): <http://www.nist.gov/pml/data/asd.cfm>.

Άτομο	Κατάσταση $2S+1 X_J$	Εκφυλισμός/ Πολλαπλότητα $2J + 1$	Ενέργεια (eV) (1 eV = 80.65 cm ⁻¹ = 23.06 kcal/mol)
H	$^2S_{1/2}$	2	0
	$^2P_{1/2}$	2	10.2
He	1S_0	1	0
	3S_1	3	19.8
Li	$^2S_{1/2}$	2	0
	$^2P_{1/2}$	2	1.8
O	2P_2	5	0
	3S_1	3	0.02
F	$^2P_{3/2}$	4	0
	$^2P_{1/2}$	2	0.05
Cl	$^2P_{3/2}$	4	0
	$^2P_{1/2}$	2	0.11

Πίνακας 10.1 Ατομικές σταθερές των δύο πρώτων ενεργειακών σταθμών.

10.3 Διατομικά Μόρια

Ο καθορισμός της συνάρτησης καταμερισμού γίνεται ευκολότερα όταν οι βαθμοί ελευθερίας διαχωρίζονται. Η εισαγωγή συζεύξεων βελτιώνει τα αποτελέσματα, ειδικά στα συστήματα με έντονες αλληλεπιδράσεις, όπως στα πυκνά συστήματα, Κεφ. 11. Προσεγγίζοντας το σύστημα ως ιδανικό (ανεξάρτητα σωματίδια) η συνάρτηση καταμερισμού για μη διακρίσιμα σωματίδια γίνεται

$$Q(T, V, N) = \frac{q^N}{N!}, \quad (7.30)$$

με

$$q = q_{\text{μop}} \cdot q_{\text{ηλεκ}} \cdot q_{\text{πυρ}}, \quad (10.7)$$

όπου $q_{\text{ηλεκ}}$ και $q_{\text{πυρ}}$ είναι όροι που οφείλονται στις ηλεκτρονιακές καταστάσεις και τον πυρήνα αντιστοίχως. Ο τελευταίος όρος είναι σταθερός και γι' αυτό αγνοείται. Ομοίως, και οι ηλεκτρονιακές διεγέρσεις συνήθως επηρεάζουν ελάχιστα την Q , καθώς οι ηλεκτρονιακές στάθμες απέχουν πολύ, με συνέπεια μόνο η θεμελιώδης να συνεισφέρει,

$$q_{\text{ηλεκ}} = g_{e,1} + g_{e,2} e^{-\Delta E/kT}, \quad (10.8)$$

όπου το μηδέν της ενέργειας έχει τεθεί στο ελάχιστο του διαμοριακού δυναμικού της θεμελιώδους κατάστασης, $\Delta E = V_{e,2} - V_{e,1}$. Εάν το μηδέν της ενέργειας τεθεί στη δυναμική ενέργεια που λαμβάνει η θεμελιώδης κατάσταση σε άπειρη απόσταση, τότε

$$q_{\text{ηλεκ}} = g_{e,1} e^{De/kT} + g_{e,2} e^{-E_2/kT}, \quad (10.9)$$

όπου $-De$ είναι η ενέργεια του ελάχιστου του δυναμικού της θεμελιώδους ηλεκτρονιακής κατάστασης και E_2 η αντίστοιχη ενέργεια της πρώτης διεγερμένης κατάστασης. Αν και ο ορισμός του μηδενός της ενέργειας δεν επηρεάζει τα αποτελέσματα, αλλά απλώς μετατοπίζει την ενεργειακή κλίμακα, άσκηση 7.8, η σύμβαση πρέπει να καθορίζεται εξ αρχής και να τηρείται κατά την διάρκεια των υπολογισμών.

Η συνεισφορά των μοριακών βαθμών ελευθερίας προσεγγίζεται μέσω της διαχώρισής τους, οπότε

$$q_{\text{μop}} = q_{\text{μετ}} q_{\text{περ}} q_{\text{δov}}. \quad (10.10)$$

Σε κανονικές συνθήκες, η μεταφορά και η περιστροφή μπορούν να μελετηθούν μέσω της κλασικής μηχανικής, η δόνηση όμως απαιτεί συνήθως την χρήση κβαντικών ενεργειακών σταθμών, όπως φαίνεται από τις τιμές της $\Theta_{\text{δov}}$ του Πίνακα 10.2. Οι συναρτήσεις καταμερισμού έχουν παραχθεί στο κεφάλαιο 7, ($\beta = 1/kT$),

$$q_{\text{μετ}} = V \left(\frac{2\pi m}{h^2 \beta} \right)^{3/2}, \quad (10.11)$$

$$q_{\text{περ}}(T) = \frac{1}{\sigma} \frac{T}{\Theta_{\text{περ}}}, \quad (10.12)$$

και

$$q_{\text{δον}}(T) = \frac{1}{2 \sinh \left(\frac{\Theta_{\text{δον}}}{2T} \right)}, \quad (10.13)$$

όπου m είναι η μάζα του μορίου, $\Theta_{\text{περ}} = \hbar^2/2Ik$ και $\Theta_{\text{δον}} = \hbar \omega/k$ είναι χαρακτηριστικές θερμοκρασίες περιστροφής και δόνησης, σ είναι αριθμός συμμετρίας και ω είναι συχνότητα δόνησης. Η περιστροφική συνάρτηση καταμερισμού $q_{\text{περ}}$ έχει παραχθεί στο όριο των υψηλών θερμοκρασιών και είναι ακριβής σε κανονικές συνθήκες. Εάν απαιτείται η χρήση της σε χαμηλές θερμοκρασίες, θα πρέπει να χρησιμοποιηθεί η κβαντική έκφραση της ενέργειας περιστροφής και να αθροισθούν οι συνεισφορές των όρων της $q_{\text{περ}}$ (7.76).

Η θεμελιώδης συνάρτηση της ενέργειας Helmholtz δίδεται από την (7.8)

$$A(T, V, N) = -kT \ln Q(T, V, N),$$

απ' όπου υπολογίζονται ιδιότητες του συστήματος, Κεφ. 7-9, (Callen, 1960). Μοριακές σταθερές για μιά σειρά διατομικών μορίων παρατίθενται στον Πίνακα 10.2 βασισμένες στις βάσεις δεδομένων του NIST: <http://www.nist.gov/pml/data/msd-di/index.cfm> και <http://physics.nist.gov/cgi-bin/MolSpec/diaperiodic.pl>.

Μόριο	Κατάσταση- Εκφυλισμός	$\tilde{\omega}$ (cm^{-1})	$\Theta_{\delta\text{ov}}$ (K)	B (cm^{-1})	$\Theta_{\text{περ}}$ (K)	D_0 (kcal/mol)
H ₂	$^1\Sigma_g^+ - 1$	4400	6332	60.9	87.6	103.2
N ₂	$^1\Sigma_g^+ - 1$	2358	3393	2.001	2.99	225.1
O ₂	$^3\Sigma_g^- - 3$	1580	2274	1.438	2.07	118.0
Cl ₂	$^1\Sigma_g^+ - 1$	560	805	0.244	0.351	57.1
CO	$^1\Sigma^+ - 1$	2170	3122	1.932	2.78	255.8
NO	$^2\Pi_{1/2} - 2$	1904	2739	1.672	2.42	150.0
HCl	$^1\Sigma^+ - 1$	2991	4303	10.59	15.2	102.2
Na ₂	$^1\Sigma_g^+ - 1$	159	229	0.154	0.221	17.3
K ₂	$^1\Sigma_g^+ - 1$	92.3	133	0.0561	0.081	11.8

Πίνακας 10.2 Επιλεγμένες σταθερές διατομικών μορίων.

10.4 Πολυατομικά Μόρια

Όπως και στα γραμμικά μόρια, η συνάρτηση καταμερισμού για ένα πολυατομικό μοριακό σύστημα μπορεί κατ' αρχάς να προσεγγισθεί μέσω του ιδανικού αερίου (McQuarrie, 1973), οπότε η συνάρτηση καταμερισμού για μη διακρίσιμα σωματίδια θα είναι:

$$Q(T, V, N) = \frac{q^N}{N!}, \quad (7.30)$$

με

$$q = q_{\text{μop}} \cdot q_{\text{ηλεκ}} \cdot q_{\text{πυρ}}, \quad (10.7)$$

όπου $q_{\text{μop}}$, $q_{\text{ηλεκ}}$ και $q_{\text{πυρ}}$ είναι συναρτήσεις ενός μορίου, όροι που οφείλονται στις μοριακές κινήσεις, τις ηλεκτρονιακές καταστάσεις και τον πυρήνα αντιστοίχως. Ο τελευταίος όρος είναι σταθερός και τίθεται ίσος με τη μονάδα. Ομοίως, και οι ηλεκτρονιακές διεγέρσεις συνήθως επηρεάζουν ελάχιστα την Q , καθώς οι ηλεκτρονιακές στάθμες απέχουν πολύ, με

συνέπεια μόνο η θεμελιώδης να συνεισφέρει,

$$Q_{ηλεκ} = g_{e,1}. \quad (10.14)$$

όπου το μηδέν της ενέργειας έχει τεθεί στο ελάχιστο του διαμοριακού δυναμικού της θεμελιώδους κατάστασης. Ο υπολογισμός της συνεισφοράς της κίνησης του μοριακού στελέχους απαιτεί τον καθορισμό των βαθμών ελευθερίας του συστήματος.

Η ακριβής ανάλυση των βαθμών ελευθερίας (BE) του διατομικού μορίου [Παράρτημα Α] γενικεύεται και στα πολυατομικά μόρια, με τη διαφορά ότι οι σχέσεις που προκύπτουν είναι εκτενείς. Εμφανίζονται ανάλογοι βαθμοί ελευθερίας, όπως της μεταφοράς ή του κέντρου βάρους, της (συνολικής) περιστροφής και της σχετικής κίνησης. Οι τελευταίοι προσεγγίζονται ως δονήσεις που περιλαμβάνουν τη σύγχρονη κίνηση πολλών ατόμων. Όταν οι BE είναι ασύζευκτοι, οι όροι της χαμιλτονιανής απλοποιούνται και η μελέτη της κίνησης των μορίων συστηματοποιείται πιο εύκολα. Συνήθως, η μεταφορά εξετάζεται ανεξάρτητα από τους υπόλοιπους BE ως κίνηση σε αδρανειακό σύστημα, όπως επίσης και η περιστροφή, αλλά ως κίνηση σε μοριακό σύστημα αναφοράς με σταθερές ροπές αδράνειας. Αυτό γίνεται εύκολα με την προϋπόθεση ότι αποσυνδέονται η δονητική κίνηση από την περιστροφή. Μία πρώτη προσέγγιση βασίζεται στην θεώρηση το μόριο να παραμένει άκαμπτο καθώς περιστρέφεται. Αυτός ο περιορισμός ισχύει μόνο για την περιστροφή. Ειδικά στη σχετική κίνηση (ή δόνηση), όπου η δυναμική ενέργεια συζεύγει τις θέσεις των ατόμων, αναζητούνται γενικευμένες μεταβλητές, (κανονικοί τρόποι δόνησης, ΚΤΔ), που να είναι ασύζευκτες και να προσομοιάζουν με δονήσεις. Με αυτή την προσέγγιση, οι δονήσεις περιγράφονται ως ανεξάρτητοι αρμονικοί ταλαντωτές και η συνεισφορά τους στις θερμοδυναμικές ιδιότητες υπολογίζεται άμεσα.

10.4.1 Κανονικοί Τρόποι Δόνησης

Σε ένα μόριο με N άτομα οι συνολικοί βαθμοί ελευθερίας είναι $3N$, αφαιρώντας τους τρεις βαθμούς του κέντρου βάρους και τους δύο ή τρεις της περιστροφής, ανάλογα με το αν το μόριο είναι γραμμικό ή όχι, προκύπτει ότι οι δονητικοί βαθμοί είναι $\kappa = 3N - 5$ ή $3N - 6$. Όταν διαχωρίζεται η δονητική κίνηση από την μεταφορά και την περιστροφή του μορίου, η δονητική ενέργεια εκφράζεται συναρτήσει των (σχετικών) μεταβλητών δόνησης, $\{\mathbf{r}_\kappa\}$, όπως και στην περίπτωση του διατομικού μορίου [Παράρτημα Α], με δυναμική ενέργεια $U(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_\kappa)$ ή $U(\{\mathbf{r}_\kappa\})$ και με κινητική ενέργεια

$$T = \sum_{n=1}^{\kappa} p_n^2 / 2m_n . \quad (10.15)$$

Θέτοντας $\{\rho_{\kappa}\} = \{\rho_1, \rho_2, \dots, \rho_{\kappa}\}$ τις θέσεις ισορροπίας, για μικρές απομακρύνσεις των ατόμων από την ισορροπία $\xi_n = \mathbf{r}_n - \rho_n$, η κινητική ενέργεια δεν αλλάζει, γιατί τα ρ_n είναι σταθερά, με $p_n = m_n \frac{\partial \mathbf{r}_n}{\partial t} = m_n \frac{\partial (\mathbf{r}_n - \rho_n)}{\partial t} = m_n \frac{\partial \xi_n}{\partial t}$ και το δυναμικό προσεγγίζεται με σειρά Taylor γύρω

από το σημείο ισορροπίας, (ελάχιστο δυναμικού), $\left(\frac{\partial U(\{\mathbf{r}_{\kappa}\})}{\partial \mathbf{r}_n} \right)_{\rho_{\kappa}} = 0$ για κάθε $1 \leq n \leq \kappa$. Για μικρές απομακρύνσεις από την ισορροπία το δυναμικό γίνεται

$$U(\{\mathbf{r}_{\kappa}\}) = U(\{\rho_{\kappa}\}) + \frac{1}{2} \sum_{n=1, m=1}^{\kappa, \kappa} \frac{\partial^2 U(\{\mathbf{r}_{\kappa}\})}{\partial \mathbf{r}_n \partial \mathbf{r}_m} (\mathbf{r}_n - \rho_n)(\mathbf{r}_m - \rho_m),$$

ή

$$U(\{\mathbf{r}_{\kappa}\}) = U(\{\rho_{\kappa}\}) + \frac{1}{2} \sum_{n=1, m=1}^{\kappa, \kappa} \frac{\partial^2 U(\{\mathbf{r}_{\kappa}\})}{\partial \xi_n \partial \xi_m} \xi_n \xi_m, \quad (10.16)$$

όπου το $U(\{\rho_{\kappa}\}) = U_0$ είναι σταθερά. Η σταθερά αυτή μπορεί να αφαιρεθεί αλλάζοντας το μηδέν της ενέργειας, επομένως, μπορούμε να θέσουμε

$$U(\{\mathbf{r}_N\}) = \frac{1}{2} \sum_{n=1, m=1}^{\kappa, \kappa} A_{nm} \xi_n \xi_m, \quad (10.17)$$

με $A_{n,m} = \frac{\partial^2 U(\{\mathbf{r}_{\kappa}\})}{\partial \xi_n \partial \xi_m}$. Η κινητική ενέργεια με αυτές τις μεταβολές γίνεται

$$T = \frac{1}{2} \sum_{n=1}^{\kappa} m_n \left(\frac{\partial \xi_n}{\partial t} \right)^2 . \quad (10.18)$$

Ο πίνακας $A_{n,m}$ έχει μη-διαγώνια στοιχεία που συσχετίζουν τις μεταβλητές ξ στην (10.17), αλλά τα στοιχεία του είναι σταθερά και επομένως μπορεί να διαγωνοποιηθεί με γραμμικό μετασχηματισμό μεταβλητών χωρίς να χαλάσει η μορφή της κινητικής ενέργειας. Δηλαδή, υπάρχουν κ μεταβλητές q_v που είναι γραμμικοί συνδυασμοί των ξ_v ,

$$q_v = \sum_{n=1}^{\kappa} c_{v,n} \xi_n, \quad (10.19)$$

και προσδίδουν στον A διαγώνια μορφή: ο $A_{n,m}$ γίνεται $K_{n,n}$. Η δυναμική ενέργεια, με χρήση ξανά του δείκτη n στην θέση του v, γίνεται

$$U(\{\mathbf{r}_N\}) = \frac{1}{2} \sum_{n=1}^{\kappa} K_{n,n} q_n^2, \quad (10.20)$$

και ανάλογα η κινητική ενέργεια,

$$T = \frac{1}{2} \sum_{n=1}^{\kappa} \mu_n \left(\frac{\partial q_n}{\partial t} \right)^2, \quad (10.21)$$

ή συνολικά

$$H = T + U = \frac{1}{2} \sum_{n=1}^{\kappa} \mu_n \left(\frac{\partial q_n}{\partial t} \right)^2 + \frac{1}{2} \sum_{n=1}^{\kappa} K_{n,n} q_n^2. \quad (10.22)$$

Παρατηρούμε ότι η χαμιλτονιανή σε αυτή την μορφή έχει διαχωρισθεί σε ανεξάρτητους όρους κ τρόπων δόνησης που ομοιάζουν με αρμονικούς ταλαντωτές συχνότητας $\omega_n = (K_{n,n}/\mu_n)^{1/2}$. Μπορούμε τώρα να υπολογίσουμε τις συνεισφορές των δονήσεων, αφού πρώτα καθορισθούν οι συχνότητες των κανονικών τρόπων δόνησης. Αυτό μπορεί να γίνει φασματοσκοπικά από φάσματα υπερύθρου ή μέσω θεωρητικών υπολογισμών της δυναμικής ενέργειας του μορίου $U(\{\mathbf{r}_N\})$. Τελικά, η συνάρτηση καταμερισμού ενός μορίου για την δόνηση θα είναι, (7.71),

$$q_{\delta ov}(T) = \prod_{n=1}^{\kappa} \frac{1}{e^{\hbar\omega_n/2kT} - e^{-\hbar\omega_n/2kT}} = \prod_{n=1}^{\kappa} \frac{1}{2\sinh\left(\frac{\hbar\omega_n\beta}{2}\right)}, \quad (10.23)$$

με $\beta = 1/kT$. Η ενέργεια υπολογίζεται μέσω της (7.88),

$$E_{\delta ov} = \hbar \sum_{n=1}^{\kappa} \omega_n \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{e^{\hbar\omega_n/kT} - 1} \right) = k \sum_{n=1}^{\kappa} \Theta_{\delta ov,n} \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{e^{\Theta_{\delta ov,n}/T} - 1} \right), \quad (10.24)$$

όπου $\Theta_{\delta\omega, n} = \hbar \omega_n / k$ και η θερμοχωρητικότητα μέσω της (7.92)

$$C_{v, \delta\omega} = \sum_{n=1}^{\kappa} \frac{(\hbar \omega_n)^2}{kT^2} \frac{e^{\hbar \omega_n / kT}}{(e^{\hbar \omega_n / kT} - 1)^2} = k \sum_{n=1}^{\kappa} \left(\frac{\Theta_{\delta\omega, n}}{kT} \right)^2 \frac{e^{\Theta_{\delta\omega, n} / T}}{(e^{\Theta_{\delta\omega, n} / T} - 1)^2}. \quad (10.25)$$

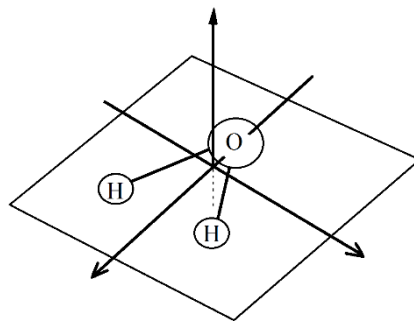
Σε ένα σύστημα με N σωματίδια οι ιδιότητες γίνονται $NE_{\delta\omega}$ και $NC_{v, \delta\omega}$.

10.4.2 Περιστροφή

Η περιστροφική κίνηση στα μόρια απλοποιείται, αν θεωρηθεί το μόριο άκαμπτο, οπότε αποκλείεται η σύζευξη με την δόνηση και οι ροπές αδράνειας είναι σταθερές. Στη γενική περίπτωση, σε κατάλληλο μοριακό σύστημα αναφοράς με αρχή το κέντρο βάρους, εμφανίζονται τρεις κύριες ροπές αδράνειας που χαρακτηρίζουν την περιστροφή του μορίου, Σχήμα 10.1. Για ένα μόριο με M άτομα, οι ροπές ως προς τους κύριους άξονες i , $\{x, y, z\}$, του μορίου ορίζονται ως

$$I_{ii} = \sum_{n=1}^M m_n r_{i,n}^2, \quad (10.26)$$

όπου $r_{i,n}$ είναι η απόσταση του ατόμου n , μάζας m_n , από τον κύριο άξονα στην κατεύθυνση i .



Σχήμα 10.1 Σχηματική αναπαράσταση των κυρίων αξόνων περιστροφής του H_2O .

Το \mathbf{I} είναι πίνακας που πάντα στο μοριακό σύστημα αναφοράς μπορεί να έχει μόνο διαγώνια στοιχεία $\{I_{xx}, I_{yy}, I_{zz}\}$. Σε αυτήν την περίπτωση, οι ροπές ορίζονται συμβατικά ως I_A , I_B και I_C , καθώς και οι αντίστοιχες περιστροφικές σταθερές ως \bar{A} , \bar{B} και \bar{C} , όπου

$$\bar{X} = h/8\pi^2 c I_X \quad (10.27)$$

είναι περιστροφική σταθερά σε cm^{-1} με I_X μία αντίστοιχη ροπή αδράνειας, c είναι η ταχύτητα του φωτός. Μέσω αυτών ορίζονται οι χαρακτηριστικές θερμοκρασίες περιστροφής σε $[\text{K}]$,

$$\Theta_X = \bar{X} hc/k. \quad (10.28)$$

Εάν απαιτείται η χρήση τους σε χαμηλές θερμοκρασίες, θα πρέπει να χρησιμοποιηθεί η κβαντική έκφραση της ενέργειας περιστροφής και να αθροισθούν οι συνεισφορές των όρων της $q_{\text{περ}}$ (7.76).

Οι διάφορες περιπτώσεις που προκύπτουν στην περιστροφική κίνηση ανάλογα με την γεωμετρία των μορίων εξετάζονται ξεχωριστά.

α) Στην περίπτωση γραμμικού μορίου, όπως το οξυγόνο O_2 , το διοξείδιο του άνθρακα CO_2 , το υδροκυάνιο HCN , το ακετυλένιο HCCH κ.α. ισχύουν ό,τι και στον περιστροφέα, Κεφ. 7.4.4. Εδώ, μπορούμε να θέσουμε $I_A = 0$, κατά μήκος του μορίου και $I_B = I_C = I$ κάθετα σε αυτό, οπότε

$$\bar{B} = \bar{C} = h/8\pi^2 c I_B = h/8\pi^2 c I \quad (10.29)$$

και

$$\Theta_B = \Theta_C = \Theta_{\text{περ}} = \bar{B} hc/k = h^2/8\pi^2 k I. \quad (10.30)$$

Η σχέση αυτή είναι ίδια με αυτή που χρησιμοποιήθηκε στην συνάρτηση καταμερισμού του περιστροφέα (7.77),

$$q_{\text{περ}}(T) = \frac{1}{\sigma} \frac{T}{\Theta_{\text{περ}}},$$

εδώ σ είναι ο αριθμός συμμετρίας του μορίου [Κεφ. 7.4.4]. Μέσω της $q_{\text{περ}}$ υπολογίζεται η συνεισφορά της περιστροφής στην ενέργεια

$$\langle E_{\text{περ}} \rangle = N k T^2 \left(\frac{\partial \ln q_{\text{περ}}}{\partial T} \right)_{V,N} = N k T, \quad (10.31)$$

τη θερμοχωρητικότητα

$$\langle C_{V, \text{περ}} \rangle = \left(\frac{\partial \langle E_{\text{περ}} \rangle}{\partial T} \right)_{V,N} = N k \quad \text{κ.λ.π.} \quad (10.32)$$

β) Όταν και οι τρεις ροπές είναι ίσες, $I_A = I_B = I_C$, ορίζεται ο σφαιρικός στρόμβος (σβούρα).

Οι περιστροφικές σταθερές ταυτίζονται $\bar{A} = \bar{B} = \bar{C}$ καθώς οι ροπές αδράνειας είναι ίσες μεταξύ τους. Στην κατηγορία αυτή ανήκουν μόρια όπως το μεθάνιο CH_4 και το εξαφθοριούχο θείο SF_6 .

γ) Όταν οι δύο ροπές είναι ίσες και η τρίτη είναι μη-μηδενική, ορίζεται ο συμμετρικός στρόμβος, με $I_A = I_B < I_C$ ή $I_A < I_B = I_C$. Στην πρώτη περίπτωση έχουμε μόρια πεπλατυσμένα στους πόλους (μορφή δίσκου), όπως το βενζόλιο C_6H_6 , και στην δεύτερη επιμήκη μόρια (μορφή αυγού), όπως το χλωροφόρμιο CH_3Cl .

δ) Στην τελευταία περίπτωση, όταν και οι τρεις ροπές διαφέρουν, ορίζεται ο ασύμμετρος στρόμβος. Συμβατικά, συνήθως ως A άξονας ορίζεται ο άξονας μεγαλύτερης συμμετρίας με $I_A \leq I_B \leq I_C$. Μόρια όπως το νερό H_2O και η αμμωνία NH_3 ανήκουν σε αυτή την κατηγορία.

Επειδή η περίπτωση αυτή είναι γενική και παράγει τις προηγούμενες μέσω απλοποιήσεων, εξετάζεται εδώ λεπτομερώς. Στο όριο των υψηλών θερμοκρασιών διευκολύνει η χρήση της κλασικής μηχανικής που περιγράφει την περιστροφή ενός συμπαγούς μορίου μέσω της χαμιλτονιανής

$$H = \frac{1}{2I_A \sin^2 \theta} [(p_\varphi - p_\psi \cos \theta) \cos \psi - p_\theta \sin \theta \sin \psi]^2 + \frac{1}{2I_B \sin^2 \theta} [(p_\varphi - p_\psi \cos \theta) \sin \psi + p_\theta \sin \theta \cos \psi]^2 + \frac{1}{2I_C} p_\psi^2. \quad (10.33)$$

Εδώ μεταβλητές είναι οι γωνίες προσανατολισμού Euler (θ, φ, ψ) με ($0 \leq \theta \leq \pi, 0 \leq \varphi \leq 2\pi, 0 \leq \psi \leq 2\pi$) και οι αντίστοιχες ορμές τους ($p_\theta, p_\varphi, p_\psi$). Προκειμένου να υπολογιστεί η συνάρτηση καταμερισμού

$$q_{\text{περ}} = \frac{1}{h^3} \int d\mathbf{R}_{\text{περ}} \int d\mathbf{P}_{\text{περ}} e^{-H/kT}, \quad (7.46)$$

με $v = 3$, λόγω της ύπαρξης τριών περιστροφικών βαθμών ελευθερίας, βοηθάει να τεθεί η χαμιλτονιανή στη μορφή

$$H = A[p_\theta + \alpha(p_\phi - p_\psi \cos\theta)]^2 + B(p_\phi - p_\psi \cos\theta)^2 + \frac{1}{2I_C} p_\psi^2. \quad (10.34)$$

με

$$A = \frac{1}{2} \left(\frac{\sin^2\psi}{I_A} + \frac{\cos^2\psi}{I_B} \right), \quad \alpha = \frac{I_A - I_B}{I_A I_B \sin\theta} \sin\psi \cos\psi \left(\frac{\sin^2\psi}{I_A} + \frac{\cos^2\psi}{I_B} \right)^{-1} \text{ και}$$

$$B = \frac{1}{2I_A I_B \sin^2\theta} \left(\frac{\sin^2\psi}{I_A} + \frac{\cos^2\psi}{I_B} \right)^{-1}. \quad (10.35)$$

Μπορούμε τώρα να ολοκληρώσουμε τα διαφορικά με την εξής σειρά dp_θ , dp_ϕ , dp_ψ . Τα ολοκληρώματα των (στροφ-) ορμών είναι γκαουσιανά, της μορφής

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\alpha(x+\beta)^2} dx = \sqrt{\pi/\alpha},$$

και εμφανίζεται και ένα ολοκλήρωμα του $\sin\theta$, οπότε συνολικά λαμβάνουμε τις ακόλουθες συνεισφορές

$$q_{περ} = \frac{1}{\sigma h^3} \int d\theta d\phi d\psi I p_\theta I p_\phi I p_\psi, \quad (10.36)$$

με

$$I p_\theta = (2\pi kT)^{1/2} \left(\frac{\sin^2\psi}{I_A} + \frac{\cos^2\psi}{I_B} \right)^{-1/2}, \quad I p_\phi = (2\pi kT I_A I_B)^{1/2} \sin\theta \left(\frac{\sin^2\psi}{I_A} + \frac{\cos^2\psi}{I_B} \right)^{1/2} \text{ και}$$

$$I p_\psi = (2\pi kT I_C)^{1/2}. \quad (10.37)$$

Τελικά, η συνάρτηση καταμερισμού μετά από ολοκλήρωση των $d\theta$, $d\phi$ και $d\psi$ παίρνει τη μορφή

$$q_{\text{περ}} = \frac{\sqrt{\pi}}{\sigma h^3} (8\pi^2 kT I_A)^{1/2} (8\pi^2 kT I_B)^{1/2} (8\pi^2 kT I_C)^{1/2}, \quad (10.38)$$

ή

$$q_{\text{περ}} = \frac{\sqrt{\pi}}{\sigma} \frac{T^{3/2}}{(\Theta_A \Theta_B \Theta_C)^{1/2}}, \quad (10.39)$$

με θερμοκρασίες περιστροφής $\Theta_X = \bar{X} hc/k = h^2/8\pi^2 k I_X$ και περιστροφικές σταθερές $\bar{X} = h/8\pi^2 c I_X$. Μπορεί τώρα να υπολογισθεί η συνεισφορά της περιστροφής στην ενέργεια Helmholtz,

$$\langle A_{\text{περ}} \rangle = -kT \ln q_{\text{περ}}^N = -NkT \ln \frac{\sqrt{\pi}}{\sigma} \frac{T^{3/2}}{(\Theta_A \Theta_B \Theta_C)^{1/2}}, \quad (10.40)$$

και στην εντροπία, σχέση (7.9),

$$\langle S_{\text{περ}} \rangle = -\left(\frac{\partial \langle A \rangle}{\partial T}\right)_{V,N} = Nk \left(\frac{3}{2} + \ln \frac{\sqrt{\pi}}{\sigma} \frac{T^{3/2}}{(\Theta_A \Theta_B \Theta_C)^{1/2}}\right). \quad (10.41)$$

Αντίστοιχα, για την ενέργεια ισχύει

$$\langle E_{\text{περ}} \rangle = NkT^2 \left(\frac{\partial \ln q_{\text{περ}}}{\partial T}\right)_{V,N} = \frac{3}{2} NkT, \quad (10.42)$$

και για τη θερμοχωρητικότητα

$$\langle C_{V, \text{περ}} \rangle = \left(\frac{\partial \langle E_{\text{περ}} \rangle}{\partial T}\right)_{V,N} = \frac{3}{2} Nk \quad \text{κλπ.} \quad (10.43)$$

Οι σχέσεις αυτές ανάγονται στις αντίστοιχες σχέσεις των περισσότερο συμμετρικών μορίων που περιγράφονται από πρότυπα συμμετρικών και σφαιρικών στρόμβων. Αυτές οι περιπτώσεις προκύπτουν εξισώνοντας κατάλληλα τις ροπές αδράνειας. Σχέσεις μεγαλύτερης ακρίβειας για χαμηλές θερμοκρασίες λαμβάνονται με τη χρήση ενεργειακών σταθμών της κβαντικής μηχανικής, όπως στην περίπτωση του γραμμικού μορίου, Κεφάλαιο 7.4.4.

Μόριο	Εκφυλισμός Βασικής Ενεργειακής Στάθμης	A, B, C (cm ⁻¹) \bar{X}	$\Theta_{\text{περ}}$ (K) $\Theta_{\text{περ}}=1.439 \bar{X}$	$\hat{\omega}$ (cm ⁻¹) - $\Theta_{\text{δov}}=1.439 \hat{\omega}$ - Εκφυλισμός δόνησης	D ₀ (kcal/mol) E _{0-δov} (cm ⁻¹)
CO ₂	[¹ Σ _g] 1	0.39021	0.56166	1333 - 1918-1 2349 - 3380-1 667 - 960-2	381.5 2508.0
H ₂ O	[¹ A ₁] 1	27.87700 14.51200 9.28500	39.8272 20.88277 13.36112	3657 - 5262-1 1595 - 2205-1 3756 - 5405-1	219.3 4504.0
NH ₃	[¹ A ₁] 1	9.44430 9.44430 6.19600	13.58848 13.58848 8.91604	3337 - 4802-1 950 - 1367-1 3444 - 4956-2 1627 - 2341-2	276.8 7214.5
SO ₂	[¹ A ₁] 1	2.02736 0.34417 0.29354	2.91737 0.49526 0.4224	1151 - 1656-1 518 - 745-1 1362 - 1960-1	254.0 1515.4
NO ₂	[² A ₁] 2	8.00120 0.43364 0.41040	11.51373 0.59057 0.59057	1318 - 1897-1 750 - 1079-1 1618 - 2328-1	221.8 1843.0
CH _{4 n}	[¹ A ₁] 1	A = B = C 5.24120	7.54209	2917 = 4198-1 1534 - 2207-2 3019 - 4344-3 1306 - 1879-3	392.1 9480.0

CH ₃ Cl	[¹ A ₁] 1			2966 - 4268-1	370.7
				1355 - 1950-1	
		5.09700	7.33458	732 - 1053-1	
		0.44340	0.63805	3042 - 4377-2	
		0.44340	0.63805	1455 - 2094-2	
				1015 - 1461-2	

Πίνακας 10.3 Επιλεγμένες σταθερές πολυατομικών μορίων.

Ο συνδυασμός των αποτελεσμάτων για τους μοριακούς βαθμούς, δόνησης και περιστροφής αλλά και τις ηλεκτρονιακές καταστάσεις οδηγεί στον υπολογισμό θερμοδυναμικών ιδιοτήτων, όπως τα θερμοδυναμικά δυναμικά και οι σταθερές ισορροπίας. Στον πίνακα 10.3 παρατίθενται μοριακές σταθερές, από όπου μπορούν να παραχθούν οι συναρτήσεις καταμερισμού μορίων μέχρι τεσσάρων ατόμων. Τα δεδομένα ελήφθησαν από τις βάσεις δεδομένων του NIST: <http://www.nist.gov/pml/data/msd-tri/index.cfm> και <http://cccbdb.nist.gov/alldata1.asp>.

Βιβλιογραφία

McQuarrie, D. A. (1973). *Statistical Mechanics*. New York: Harper and Row, Κεφ. 8.

Callen, H. B. (1960). *Thermodynamics*. New York: John Wiley, Σελ. 324.

Ασκήσεις

10.1 Ποιά είναι η περισσότερο πιθανή περιστροφική κατάσταση του O₂ σε θερμοκρασία 275 K;

10.2 Υπολογίστε τη συνεισφορά της δόνησης στο C_v ανά μόριο του αερίου CO στους 1500 K.

10.3 Βρείτε μία έκφραση μέσω του κανονικού στατιστικού συνόλου για τον υπολογισμό της εντροπίας ανάμιξης.

10.4 Υπολογίστε το C_v του CH₄ στα 500 K, χρησιμοποιώντας τον Πίνακα 10.3.