# ИДЕАЛНИ СИСТЕМИ

## Идеални гасови идентичних честица

Бозе-Ајнштајнову и Ферми-Диракову статистику потребно је применити на молекулске гасове само на веома ниским температурама јер је тада де Брољева топлотна таласна дужина молекула упоредива са средњим растојањем између молекула. Електрони имају много мању масу од атомских језгара те су код њих квантни ефекти изражени на вишим температурама него код молекула, последица тога је да се слободни електрони у металима на собној температури не понашају класично и зато је потребно узети у обзир Ферми-Диракову статистику да би се објасниле њихове особине.

Размотримо прво једночестична транслациона стања честице са масом, у ту сврху, посматрамо слободну честицу у коцки запремине $V = L^3$, чији су зидови тврди и не дозвољавају тунеловање (случај бесконачно дубоке јаме), испоставља се да облик граничних услова не утиче на крајњи резултат тако да би и периодични услови довели до истог резултата. Стање честице одређено је квантним бројевима $(n_x, n_y, n_z)$, који узимају вредности $n_x, n_y, n_z = 1, 2, 3, \dots$ (не разматрамо спин честице). Вектор таласног броја честице је $\vec{k} = \frac{\pi}{L}(n_x, n_y, n_z)$ а енергија износи $\varepsilon = \frac{p^2}{2m} = \frac{k^2\hbar^2}{2m}$. Што је већа енергија, то ће више различитих комбинација квантних бројева одговарати тој вредности. Другим речима, дегенерација енергијског нивоа слободне честице $g(\varepsilon)$ расте са квантним бројевима односно енергијом. Укупан број стања са енергијом $\varepsilon$ износи:

$$g(\varepsilon) = \sum_{n_x=1}^{\infty}\sum_{n_y=1}^{\infty}\sum_{n_z=1}^{\infty} \delta\left(\varepsilon - \frac{\hbar^2\pi^2}{2mL^2}(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)\right).$$

Ако је дужина стране $L$ велика, онда су размаци између енергијских нивоа веома мали. За велике вредности $\varepsilon$, квантни бројеви ће бити такође велики па су њихове промене за јединицу исто мале у односу на њихове вредности. Стога можемо сматрати да се квантни бројеви мењају непрекидно:

$$g(\varepsilon) = \frac{1}{8}\iiint \delta\left(\varepsilon - \frac{\hbar^2\pi^2}{2mL^2}(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)\right) dn_x\, dn_y\, dn_z ,$$

где смо допустили да квантни бројеви буду и позитивни и негативни. Зато имамо тада фактор $\frac{1}{8}$ испред интеграла. Пређимо са $(n_x, n_y, n_z)$ на $(p_x, p_y, p_z)$ координате уз Јакобијан $|J| = \left(\frac{L}{\pi\hbar}\right)^3$: $g(\varepsilon) = \frac{1}{8}\left(\frac{L}{\pi\hbar}\right)^3 \iiint \delta\left(\varepsilon - \frac{p^2}{2m}\right) dp_x\, dp_y\, dp_z$. Прелазак на сферне координате и интеграцијом угаоног дела добијамо:

$$g(\varepsilon) = \frac{V}{8\pi^3\hbar^3}\, 4\pi \int_0^{\infty} \delta\left(\varepsilon - \frac{p^2}{2m}\right) p^2\, dp$$

Искористимо правило за делта функцију $\delta(g(x)) = \sum_i \frac{\delta(x - x_i)}{|g'(x_i)|}$ где су $x_i$ нуле $g(x)$. У нашем случају је $g(p) = \varepsilon - \frac{p^2}{2m}$, $p_i = \sqrt{2m\varepsilon}$ је нула функције и $|g'(p_i)| = \frac{\sqrt{2m\varepsilon}}{m}$.

$$g(\varepsilon) = \frac{V}{2\pi^2\hbar^3}\int_0^{\infty} \frac{\delta(p - \sqrt{2m\varepsilon})}{\frac{\sqrt{2m\varepsilon}}{m}} p^2\, dp = \frac{V}{2\pi^2\hbar^3}\frac{m}{\sqrt{2m\varepsilon}}\, 2m\varepsilon = 4\pi V \frac{m}{h^3}\sqrt{2m\varepsilon} = 2\pi\left(\frac{2m}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}} V\sqrt{\varepsilon}.$$

Размотримо систем идентичних честица са транслационим степенима слободе. У том случају, суме по стањима у изразима за $N$, $E$ и $P$ у Бозе-Ајнштајновој и Ферми-Дираковој статистици постају интеграли по једночестичним енергијама отежињени са функцијом $g(\varepsilon)$:

$$N = 2\pi\left(\frac{2m}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}} V \int_0^{\infty} \frac{\sqrt{\varepsilon}\,\lambda e^{-\beta\varepsilon}}{1 \pm \lambda e^{-\beta\varepsilon}}\, d\varepsilon$$

$$E = 2\pi\left(\frac{2m}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}} V \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon^{3/2}\lambda e^{-\beta\varepsilon}}{1 \pm \lambda e^{-\beta\varepsilon}}\, d\varepsilon$$

$$P = \pm\frac{2\pi}{\beta}\left(\frac{2m}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}} \int_0^{\infty} \sqrt{\varepsilon}\,\ln(1 \pm \lambda e^{-\beta\varepsilon})\, d\varepsilon$$

Пример: Покажимо да за идеалне гасове бозона и фермиона са масом важи следећа веза $PV = \frac{2}{3}E$, као што важи у случају Болцманове статистике.

Решење: Трансформишимо израз за енергију помоћу парцијалне интеграције:

$$E = 2\pi\left(\frac{2m}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}} V \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon^{3/2}\lambda e^{-\beta\varepsilon}\, d\varepsilon}{1 \pm \lambda e^{-\beta\varepsilon}} = 2\pi\left(\frac{2m}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}} V \int_0^{\infty} \varepsilon^{3/2}\frac{d\varepsilon}{\frac{1}{\lambda}e^{\beta\varepsilon} \pm 1} = \left\{\begin{array}{ll} u = \varepsilon^{3/2} & du = \frac{3}{2}\varepsilon^{1/2} d\varepsilon \\ dv = \frac{d\varepsilon}{\frac{1}{\lambda}e^{\beta\varepsilon} \pm 1} & v = \mp\frac{1}{\beta}\ln(1 \pm \lambda e^{-\beta\varepsilon}) \end{array}\right\} =$$

$$= 2\pi\left(\frac{2m}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}} V\left[\mp\varepsilon^{\frac{3}{2}}\frac{1}{\beta}\ln\left(1\pm\lambda e^{-\beta\varepsilon}\right)\Big|_0^\infty \pm\frac{3}{2}\frac{1}{\beta}\int_0^\infty\sqrt{\varepsilon}\ln\left(1\pm\lambda e^{-\beta\varepsilon}\right)d\varepsilon\right] = \pm\frac{3}{2}\frac{2\pi}{\beta}\left(\frac{2m}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}}V\int_0^\infty\sqrt{\varepsilon}\ln\left(1\pm\lambda e^{-\beta\varepsilon}\right)d\varepsilon = \frac{3}{2}PV.$$

помоћу Лопиталовог правила се може показати да $\ln\Big|_0^\infty \to 0$.

Слабо дегенерисани гасови имају малу активност и њихове особине мало одступају од недегенерисаних гасова за које можемо применити Болцманову статистику. Тада се P и E могу представити као степени ред по честичној густини $n=\frac{N}{V}$. Одредимо сада најнижу корекцију у односу на недегенерисани гас за E и P. Пошто је активност слабо дегенерисаних гаса мала, једначине за N, E и P се могу представити као степени редови по активности. Из једначине за N можемо обрнути ред и представити активност као степени ред по честичној густини. Заменом активности у једначине за E и P добијамо степене редове по n.

$$N = 2\pi\left(\frac{2m}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}}V\int_0^\infty\frac{\lambda\sqrt{\varepsilon}e^{-\beta\varepsilon}d\varepsilon}{1\pm\lambda e^{-\beta\varepsilon}} = 2\pi\left(\frac{2m}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}}V\lambda\int_0^\infty\sqrt{\varepsilon}e^{-\beta\varepsilon}\sum_{n=1}^\infty(\mp1)^{n-1}\left(\lambda e^{-\beta\varepsilon}\right)^{n-1}d\varepsilon = 2\pi\left(\frac{2m}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}}V\sum_{n=1}^\infty(\mp1)^{n-1}\lambda^n$$

$$\int_0^\infty\sqrt{\varepsilon}e^{-\beta\varepsilon n}d\varepsilon = \left\{\begin{matrix} n\beta\varepsilon = t \\ \varepsilon = \frac{t}{n\beta} \quad d\varepsilon = \frac{dt}{n\beta}\end{matrix}\right\} = 2\pi\left(\frac{2m}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}}V\sum_{n=1}^\infty(\mp1)^{n-1}\lambda^n\int_0^\infty\frac{t^{1/2}}{(n\beta)^{1/2}}e^{-t}\frac{dt}{n\beta} = 2\pi\left(\frac{2m}{\beta h^2}\right)^{\frac{3}{2}}V\sum_{n=1}^\infty(\mp1)^{n-1}\frac{\lambda^n}{n^{3/2}}\frac{\sqrt{\pi}}{2}$$

$$= \frac{V}{\lambda_T^3}\sum_{n=1}^\infty(-1)^{n-1}\frac{\lambda^n}{n^{3/2}}$$

Из ове једначине изразимо честичну густину:

$$n = \frac{N}{V} = \frac{1}{\lambda_T^3}\sum_{n=1}^\infty(\mp1)^{n-1}\frac{\lambda^n}{n^{3/2}} = \frac{1}{\lambda_T^3}\left(\lambda\mp\frac{\lambda^2}{2^{3/2}}+\frac{\lambda^3}{3^{3/2}}\mp\ldots\right)$$

Желимо сада да обрнемо ред тако да добијемо $\lambda$ као степени ред по $n$. То се може урадити тако што се $\lambda$ прикаже као степени ред по $n$: $\lambda = a_0 + a_1 n + a_2 n^2 + a_3 n^3 + \ldots$ и замени са десне стране једначине. Изједначавањем коефицијената уз исти степен $n$ са леве и десне стране добијамо вредности. Овде ћемо користити бржу методу засновану на итерацији. Изразимо први члан $\lambda$ из заграде са десне стране израза преко $n$: $\lambda = n\lambda_T^3 \pm \frac{\lambda^2}{2^{3/2}} \mp \frac{\lambda^3}{3^{3/2}} \pm \ldots$ Заменимо тај $\lambda$ поново у тај израз и задржимо само два најнижа члана: $\lambda = n\lambda_T^3 \pm \frac{1}{2^{3/2}}\left(n\lambda_T^3\pm\frac{\lambda^2}{2^{3/2}}\mp\ldots\right)^2 \mp \frac{1}{3^{3/2}}\left(n\lambda_T^3\pm\frac{\lambda^2}{2^{3/2}}\mp\ldots\right)^3 \pm\ldots = n\lambda_T^3 \pm \frac{n^2\lambda_T^6}{2^{3/2}}+\ldots$

Степени ред E по $\lambda$ можемо добити упоредо са степеним редом N по $\lambda$. Разлика је што E садржи интеграл по $\varepsilon$ члана $\varepsilon^{\frac{3}{2}}$ уместо $\varepsilon^{1/2}$ што даје у степеном реду интеграл $\frac{t^{3/2}}{(\beta n)^{3/2}}$. Решење интеграла је $\Gamma\left(\frac{5}{2}\right)=\frac{3}{2}\Gamma\left(\frac{3}{2}\right)$. Стога је

$$E = \frac{3}{2}\frac{V}{\beta\lambda_T^3}\sum_{n=1}^\infty(\mp1)^{n-1}\frac{\lambda^n}{n^{5/2}} = \frac{3}{2}\frac{V}{\beta\lambda_T^3}\left[\left(\lambda_T^3 n\pm\frac{n^2\lambda_T^6}{2^{3/2}}+\ldots\right)\mp\frac{1}{2^{5/2}}\left(\lambda_T^3 n\pm\frac{n^2\lambda_T^6}{2^{3/2}}+\ldots\right)^2+\ldots\right]$$

$$= \frac{3}{2}kTV\left(n\pm\frac{n^2\lambda_T^3}{2^{3/2}}\mp\frac{n^2\lambda_T^3}{2^{5/2}}+\ldots\right) = \frac{3}{2}kTVn\left(1\pm\left(\frac{1}{2^{3/2}}-\frac{1}{2^{5/2}}\right)\lambda_T^3+\ldots\right) = \frac{3}{2}kTN\left(1\pm\frac{\lambda_T^3}{2^{5/2}}+\ldots\right)$$

Најнижи коефицијент за корекцију енергије у развоју по густини износи $\pm\frac{\lambda_T^3}{2^{5/2}}$. Слично можемо извести корекцију за притисак. Користимо развој $\ln(1+x)=\sum_{n=1}^\infty(-1)^{n+1}\frac{x^n}{n}$:

$$\frac{P}{kT} = 2\pi\left(\frac{2m}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}}\int_0^\infty\sqrt{\varepsilon}\ln\left(1\pm\lambda e^{-\beta\varepsilon}\right)d\varepsilon = 2\pi\left(\frac{2m}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}}\int_0^\infty\sqrt{\varepsilon}\sum_{n=1}^\infty(\mp1)^{n+1}\frac{\left(\lambda e^{-\beta\varepsilon}\right)^n}{n}d\varepsilon = 2\pi\left(\frac{2m}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}}\sum_{n=1}^\infty(\mp1)^{n+1}\frac{\lambda^n}{n}$$

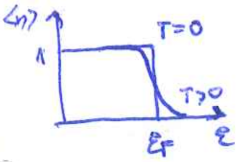
$\int_0^\infty\varepsilon^{1/2}e^{-\beta\varepsilon n}d\varepsilon$. Ово је исти интеграл који се појављује у развоју N, стога је

$$\frac{P}{kT} = \frac{1}{\lambda_T^3}\sum_{n=1}^\infty(\mp1)^{n+1}\frac{\lambda^n}{n^{5/2}} = \frac{1}{\lambda_T^3}\sum_{n=1}^\infty\left[n\lambda_T^3\pm\frac{n^2\lambda_T^6}{2^{3/2}}+\ldots\mp\frac{1}{2^{5/2}}\left(n\lambda_T^3\pm\frac{n^2\lambda_T^6}{2^{3/2}}+\ldots\right)^2+\ldots\right]$$

$$= \frac{1}{\lambda_T^3}\sum_{n=1}^\infty(\mp1)^{n+1}\left[n\lambda_T^3\pm\frac{n^2\lambda_T^6}{2^{3/2}}\mp\frac{n^2\lambda_T^6}{2^{5/2}}+\ldots\right] = n\left(1\pm\frac{\lambda_T^3}{2^{5/2}}n+\ldots\right)$$

Најнижи коефицијент у развоју (други виријални коефицијент) износи $B(T)=\pm\frac{\lambda_T^3}{2^{5/2}}$.

Ограничење које не дозвољава да се два фермиона нађу у истом транслационом енергетском нивоу ефективно се исказује као одбојна сила која повећава притисак и енергију. Обрнуто важи за бозоне, они се ефективно привлаче иако је гас идеалан. Пошто постоје међумолекулске интеракције, квантни ефекти на високим температурама су замаскирани међумолекулским интеракцијама јер су мањи од њих. На веома ниским температурама, квантни ефекти постају доминантни јер су честице присиљене да попуњавају само најниже транслационе нивое што одговара јако дегенерисаном гасу. Размотримо идеални јако дегенерисани гас фермиона као модел за слободне електроне у металима. Напоменимо да електрони имају спинску дегенерацију $g_s = 2$, тј. два електрона са супротним спиновима могу да стану у једну просторну орбиталу. На $T=0K$ сви фермиони заузимају транслационе нивое од најнижег до највишег који се зове Фермијев ниво и одговара хемијском потенцијалу на $0K$. Подсетимо се да су транслациони нивои практично непрекидни и да њихова дегенерација расте са енергијом као $\sqrt{\varepsilon}$. Средња заузетост транслационих стања




је једнака јединици до Фермијевог нивоа а после њега одједном нули. Пошто постоји само једно микро стање, онда је $\Omega(E) = 1$ и $S = k\ln\Omega(E) = 0$. Вредност Фермијеве енергије можемо одредити из честичне суме: $N = 2\pi g_s \left(\frac{2m}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}} V \int_0^{\varepsilon_F} \sqrt{\varepsilon}\, d\varepsilon = \frac{4\pi g_s}{3}\left(\frac{2m}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}} V \varepsilon_F^{\frac{3}{2}} \Rightarrow$
$\varepsilon_F = \frac{h^2}{2m}\left(\frac{3}{4\pi g_s}\right)^{\frac{2}{3}}\left(\frac{N}{V}\right)^{2/3}$. За слободне електроне у металу она износи од 2 до 10 eV.

Енергија фермиона на $T=0K$ износи $E = 2\pi g_s \left(\frac{2m}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}} V \int_0^{\varepsilon_F} \varepsilon^{\frac{3}{2}} d\varepsilon = 2\pi g_s \left(\frac{2m}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}} V \varepsilon^{\frac{5}{2}} \cdot \frac{2}{5} = \frac{3}{5} N\varepsilon_F$.

Енергија по фермиону износи $\frac{3}{5}\varepsilon_F$. Пошто израз $PV = \frac{2}{3}E$ важи за све температуре, притисак фермиона постоји на $0K$. За слободне електроне у металу он износи $\approx 10^5$ atm. Овај огромни притисак је компензован привлачним јонима у кристалној решетки. На температурама изнад $0K$ само мали број фермиона $\Delta N \approx \frac{kT}{\varepsilon_F}N$ у близини Фермијевог нивоа може да се побуди и пређе изнад Фермијевог нивоа јер је $\varepsilon_F \gg kT$ (на $T=298K$, $kT \approx \frac{1}{40}$eV). Фермиони који су на нижим нивоима немају где да пређу на више јер су они већ заузети. Разлика између енергија фермиона на температурама $T>0K$ и $T=0K$ износи $\Delta E \approx \frac{kT}{\varepsilon_F}NkT$. Стога је топлотни капацитет линеаран са температуром, $C_V \approx \frac{kT}{\varepsilon_F}kN$. Његова вредност је знатно мања од вредности добијене помоћу Болцманове статистике $\frac{3}{2}kN$. За слободне електроне у металима, њихов допринос на собној температури укупном топлотном капацитету метала је занемарљив у односу на допринос јона из кристалне решетке.

<u>Идеални гасови честица са унутрашњим степенима слободе</u>

Молекули су сложени системи честица који се састоје од атомских језгара и електрона. За разлику од електрона који су елементарне честице, атомска језгра се састоје од нуклеона који су такође сложене честице. Када разматрамо енергијске нивое молекула, желимо да их рашчланимо на једноставније чланове чије вредности можемо лакше одредити. Могућност да засебно посматрамо кретање одређених степени слободе потиче из адијабатског принципа у механици. Ако су фреквенције кретања тих степени слободе различитих редова величине, онда без обзира на спрезање можемо разматрати посебно сваки степен слободе. Кретање спорог степена слободе не утиче на брзи јер спори степен слободе изгледа статично у односу на брзи. Кретање брзог степена слободе не утиче на спори него само статички помера његову фреквенцију јер се брзи степен слободе прилагођава тренутно спором степену. У квантној механици, адијабатски принцип се односи уместо фреквенција кретања на размаке између енергијских нивоа. Ако се раздвајања између нивоа који одговарају различитим степенима слободе неколико редова величине разликују онда се укупна енергија може представити као збир енергија тих степени слободе. У молекулима, различити спински и просторни степени слободе имају различите густине енергијских нивоа. Стога је укупна енергија једног молекула једнака збиру ~~[illegible]~~ чланова који одговарају различитим степенима слободе и партициона функција је једнака производу партиционих функција ~~које~~ ~~[illegible]~~ одговарају тим чланљима. Увек можемо раздвојити кретање центра масе молекула од релативног кретања око центра масе (унутрашње кретање). Тада је укупна енергија молекула једнака збиру транслационе енергије центра масе $\varepsilon_{tr}$ и унутрашње енергије $\varepsilon_u$: $\varepsilon = \varepsilon_{tr} + \varepsilon_u$, а партициона функција за један молекул износи $q = q_{tr}(T,V) \cdot q_u(T)$. Канонска партициона функција за идеалан гас молекула износи $Q = \frac{q^N}{N!} = \frac{(q_{tr}(T,V) \cdot q_u(T))^N}{N!} = \frac{q_{tr}^N(T,V)}{N!} \cdot q_u^N(T)$.

Унутрашње кретање се због адитивног принципа може разложити на кретање језгарних спинова, електронских спинова, ротационо кретање језгара, вибрационо кретање језгара, електронско кретање и кретање нуклеона у језгрима. Енергије које одговарају тим кретањима имају следећи поредак по вредностима: $\varepsilon_{ns} \ll \varepsilon_{es} \ll \varepsilon_{rot} \ll \varepsilon_{vib} \ll \varepsilon_{el} \ll \varepsilon_{nuc}$. Разлика између првог и последњег члана је чак 12 редова величине. Напомињемо да за неке молекуле где није могуће раздвојити кретање због блиских вредности енергија. Тада треба узети енергијске нивое заједничке за више степени слободе. Ако важи ово раздвајање различитих степени слободе онда је партициона функција за унутрашње кретање језгара $q_u = q_{ns} \cdot q_{es} \cdot q_{rot} \cdot q_{vib} \cdot q_{el} \cdot q_{nuc}$.

Неки степен слободе доприноси топлотном капацитету ако је размак између основног и првог побуђеног енергијског нивоа $\Delta\varepsilon_{01} \approx kT$. Ако је $\Delta\varepsilon_{01} \gg kT$ онда тај степен не доприноси топлотном капацитету и он се назива успаван степен слободе. У специјалном случају када су сви нивои подједнако заузети што се дешава када је број нивоа коначан а њихов размак мали, онда је партициона функција за тај степен слободе константа и она не доприноси топлотном капацитету. Ако је $\Delta\varepsilon \ll kT$, онда је много енергијских нивоа побуђено. Тада се сума у партиционој функцији може заменити интегралом јер се енергетски нивои непрекидно мењају. То се назива високотемпературска апроксимација. Такви степени слободе се понашају класично па за њих важи теорема о еквипартицији енергије.

Молекул са ~~N~~ N језгара има 3N језгарних степени слободе јер свако језгро може да се помера у три x, y, и z правца. Број степени слободе за транслацију центра масе износи три. Број ротационих степени слободе зависи од тога да ли је молекул линеаран или нелинеаран. За нелинеарне молекуле, постоје три ротациона степена слободе који одговарају ротацијама око ~~[illegible]~~ три осе. У случају линеарних молекула, постоје два ротациона степена слободе јер нема ротације око осе на којој су атоми. Преостали степени слободе се односе на вибрационо кретање језгара и износе 3N − 6 за нелинеарне и 3N − 5 за линеарне молекуле.

Размотримо партиционе функције за различите степене слободе молекула - почнимо од транслационих степени слободе центра масе. Када смо разматрали идентичне честице, рекли смо да је размак између транслационих енергијских нивоа толико мали за велике запремине суда да се може сматрати да се они непрекидно мењају. Транслациона партициона функција износи $q_{tr} = \int_0^\infty g(\varepsilon) e^{-\beta\varepsilon} d\varepsilon = 2\pi \left(\frac{2m}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}} V \int_0^\infty \sqrt{\varepsilon}\, e^{-\beta\varepsilon} d\varepsilon = \left\{ \begin{array}{l} \beta\varepsilon = x \\ d\varepsilon = \frac{dx}{\beta} \end{array} \right\} = 2\pi \left(\frac{2m}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}} V \int_0^\infty \frac{x^{1/2}}{\beta^{1/2}} e^{-x} \frac{dx}{\beta} = V \left(\frac{2\pi m}{\beta h^2}\right)^{\frac{3}{2}}$ што је израз који смо добили раније интеграљењем у фазном простору класичне кинетичке енергије.

Ротациона партициона функција се у неким случајевима не може разматрати без узимања у обзир спина језгра због симетријских услова. Размотрићемо прво ротационе енергијске нивое па ћемо касније узети у обзир спин језгара. За двоатомски молекул, у апроксимацији крутог ротора ротациона енергија износи $\varepsilon_{rot} = \frac{J(J+1)\hbar^2}{2I} = Bhc\,J(J+1)$, $J = 0, 1, 2, 3 \ldots$ је ротациони квантни број, $B$ је ротациона константа која има јединицу таласног броја, $I = \mu r^2$ је момент инерције, где је $\mu = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2}$ редукована маса ($m_1$ и $m_2$ су масе атома) а $r$ је растојање између језгара. Ротациона константа се често користи уместо момента инерције за одређивање енергије ротационих нивоа јер се она директно добија из спектроскопског експеримента. Дегенерација ротационих нивоа износи $2J + 1$. Ротациона партициона функција једнака је

$q_{rot} = \sum_{j=0}^{\infty} (2j+1) e^{-\beta Bhcj(j+1)}$, али је познат збир ове суме у облику неког израза што морамо сабирати члан по члан док је следећи члан већи од неке унапред изабране вредности. Спрезање ротационог и језгарног спинског кретања морамо узети у обзир у хомонуклеарним молекулима који се састоје од језгара истог изотопа. У квантној механици, таласна функција мора бити симетрична (за бозоне) или антисиметрична (за фермионе) у односу на измену спинских и просторних координата идентичних честица. Пошто транслација и вибрација језгра не доводе до измене језгара не утичу на парност таласне функције у сред измене језгара. Ротација изменује просторне координате језгара и њену парност морамо спрегнути са парношћу спинске функције језгара. Парност ротационе функције зависи од квантног броја $j$ према изразу $(-1)^j$. Ако је спин једног језгра $S_n$, онда постоји $2S_n+1$ спинска стања (пројекција на z осу) и $g_{ns} = (2S_n+1)^2$ спинских стања за оба језгра. Од тих стања, $(S_n+1)(2S_n+1)$ су симетрична а $S_n(2S_n+1)$ су антисиметрична. Ако су језгра фермиони, ротационе нивое са парним квантним бројем $j$ треба да повежемо са антисиметричним спинским стањима а ротационе нивое са непарним квантним бројем $j$ са симетричним спинским стањима. Тада добијамо ротационо-нуклеарну партициону функцију $q_{rot-nuc} = S_n(2S_n+1) \sum_{j=0,2,4,\ldots} (2j+1) e^{-\beta Bhcj(j+1)} + (S_n+1)(2S_n+1) \cdot \sum_{j=1,3,5,\ldots} (2j+1) e^{-\beta Bhcj(j+1)}$. У случају да су језгра бозони, ротационе нивое са парним квантним бројем $j$ треба спрегнути са симетричним спинским стањима а нивое са непарним квантним бројем $j$ са антисиметричним спинским стањима. Тада је ротационо-нуклеарна партициона функција:

$$q_{rot-nuc} = (S_n+1)(2S_n+1) \sum_{j=0,2,4,\ldots} (2j+1) e^{-\beta Bhcj(j+1)} + S_n(2S_n+1) \sum_{j=1,3,5,\ldots} (2j+1) e^{-\beta Bhcj(j+1)}$$

У случају хетеронуклеарних молекула који имају језгра различитих изотопа, измена положаја језгара не доводи до истог стања. У том случају постоји $g_{ns} = (2S_{n_1}+1)(2S_{n_2}+1)$ језгарних спинских стања, где су $S_{n_1}$ и $S_{n_2}$ спинови првог и другог језгра. Због тога се ротационо-нуклеарна партициона функција може факторисати на нуклеарну и ротациону партициону функцију: $q_{rot-nuc} = q_{nuc} \cdot q_{rot} = (2S_{n_1}+1)(2S_{n_2}+1)\, q_{rot}$.

Размак између језгарних спинских стања је веома мали и она су подједнако популисана на свим температурама осим веома ниских. Зато смо ротационе партиционе функције множили са њиховим бројем. Насупрот томе, размак између електронских стања нуклеона у језгрима је огроман и она могу бити популисана само на екстремно високим температурама. За све практичне примене, степени слободе нуклеона у језгрима су усправљени и нећемо их разматрати. Размак између ротационих енергетских нивоа за већину двоатомских молекула је знатно мањи од $kT$ на температурама већим од неколико келвина. Изузетак су молекули састављени од најлакших атома као што су H и D. У случају $H_2$ и $D_2$ на температурама испод 250 K треба да користимо спрегнуту ротационо-нуклеарну партициону функцију. Када је размак између ротационих нивоа много мањи од $kT$ не само што можемо да користимо високотемпературску апроксимацију него можемо да факторишемо ротационо-нуклеарну партициону функцију. Приметимо да тада важи
$\sum_{j=0,2,4,\ldots}^{\infty} (2j+1) e^{-\beta Bhcj(j+1)} \approx \sum_{j=1,3,5,\ldots}^{\infty} (2j+1) e^{-\beta Bhcj(j+1)} = \frac{1}{2} \sum_{j=0}^{\infty} (2j+1) e^{-\beta Bhcj(j+1)}$. Тада је за хомонуклеарне молекуле $q_{rot-nuc} = \frac{1}{2}(2S_n+1)^2 \sum_{j=0}^{\infty} (2j+1) e^{-\beta Bhcj(j+1)} = \frac{1}{\sigma} q_{ns} q_{rot}$. σ се назива фактор симетрије. Он износи један за хетеронуклеарне и два за хомонуклеарне молекуле. Дакле можемо користити исту формулу за хомо и хетеронуклеарне молекуле, разлика је у фактору симетрије. Ротациона партициона

функција у високотемпературској апроксимацији износи: $q_{rot} = \int_0^\infty (2J+1) e^{-\beta B hc J(J+1)} dJ = \left\{ \begin{matrix} x = J(J+1) \\ dx = (2J+1)\,dJ \end{matrix} \right\} = \int_0^\infty e^{-\beta B hc x}\, dx = \frac{1}{\beta B hc}$. Ротационо-нуклеарна партициона функција је тада $q_{rot-nuc} = \frac{g_{ns}}{\sigma \beta B hc}$.

Иста формула важи у случају линеарних вишеатомских молекула. У ~~[illegible]~~ високотемпературској апроксимацији. Дегенерација језгарних спинских стања вишеатомских молекула износи $g_n = \sum_{i=1}^{N} (2S_{n_i}+1)$, $S_{n_i}$ је спин i-тог језгра. Нелинеарне вишеатомске молекуле можемо поделити у три групе према релативним вредностима главних момената инерције: сферне чигре ($I_a=I_b=I_c$), симетричне чигре ($I_a=I_b\neq I_c$) и асиметричне чигре ($I_a\neq I_b\neq I_c$). Примери сферних, симетричних и асиметричних чигри су молекули $CH_4$, $CH_3Cl$ и $H_2O$ респективно. Партиционе функције за нелинеарне вишеатомске молекуле у високотемпературској апроксимацији су:

$$q_{rot-nuc} = g_{ns} \frac{\sqrt{\pi}}{\sigma} \frac{1}{(\beta B hc)^{3/2}} \quad \text{за сферне чигре}$$

$$q_{rot-nuc} = g_{ns} \frac{\sqrt{\pi}}{\sigma} \frac{1}{\beta B hc} \frac{1}{\sqrt{\beta C hc}} \quad \text{за симетричне чигре}$$

$$q_{rot-nuc} = g_{ns} \frac{\sqrt{\pi}}{\sigma} \frac{1}{\sqrt{\beta A hc}} \frac{1}{\sqrt{\beta B hc}} \frac{1}{\sqrt{\beta C hc}} \quad \text{за асиметричне чигре}$$

A, B и C су ротационе константе повезане са главним моментима инерције. Фактор симетрије σ представља број ~~[illegible]~~ на колико се начина молекул може ротацијама трансформисати у идентичну конфигурацију језгара. Ако је позната група симетрије молекула онда је σ једнако броју елемената ротационе подгрупе групе симетрије молекула. Фактори симетрије за молекуле $H_2O$, $NH_3$, $CH_4$ и $C_6H_6$ су 2, 3, 12 и 12.

Двоатомски молекули имају само један вибрациони степен слободе. Користићемо хармонијску апроксимацију за ~~одређивање~~ вибрационе партиционе функције јер нам она омогућава да одредимо суму у партиционој функцији. Она је веома добра за првих неколико вибрационих нивоа (који могу бити заузети) јер потенцијална енергија за вибрационо кретање у близини свог минимума има квадратну зависност са координатом. Вибрациони нивои нису дегенерисани а у хармонијској апроксимацији имају једнак размак између њих који износи $\omega\hbar$, ω је кружна фреквенција осцилатора. Вибрациона енергија износи $E_{vib} = (n+\frac{1}{2})\omega\hbar$, где је $n = 0,1,2\ldots$ вибрациони квантни број. Вибрациона партициона функција једнака је

$$q_{vib} = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta(n+\frac{1}{2})\hbar\omega} = e^{-\frac{\beta\omega\hbar}{2}} \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta\omega\hbar n} = \frac{e^{-\frac{\beta\omega\hbar}{2}}}{1-e^{-\beta\omega\hbar}}$$

, овде смо користили израз за суму геометријске прогресије.

У случају вишеатомских молекула, вибрационо кретање језгара се може представити као кретање 3N-5 (за линеарне) или (3N-6) за нелинеарне молекуле независних осцилатора који се називају нормални модови. Сви атоми у нормалном моду осцилују истом фреквенцијом али ~~могу~~ имају различите фазе. Пошто је укупна вибрациона енергија једнака збиру енергија свих нормалних модова онда је вибрациона партициона функција једнака производу партиционих функција за сваки мод: $q_{vib} = \prod_{i=1}^{f_{vib}} \frac{e^{-\frac{\beta\omega_i\hbar}{2}}}{1-e^{-\beta\omega_i\hbar}}$, где је $f_{vib}$ број вибрационих степени слободе, а $\omega_i$ кружна фреквенција i-тог мода. У ~~[illegible]~~ великом броју случајева је $\omega\hbar > kT$ на собној температури тако да су многи нормални модови устаљени.

Размотримо сада енергијске нивое повезане са електронским прелазима и спинским степенима слободе. За разлику од транслационог, ротационог и вибрационог кретања где смо знали вредности енергијских нивоа, у случају електронских нивоа ми њихове вредности не знамо унапред. Оне се добијају из електронске спектроскопије или квантно-хемијских прорачуна. Повољна чињеница је да је размак између електронских нивоа молекула већи него између вибрационих нивоа тако да су они често усамљени спински степени слободе. Електронски спински момент се спреже са електронским орбиталним моментом а они заједно се спрежу са угаоним моментом ротације језгара у двоатомским молекулима. На температурама на којима су доступни ротациони нивои, спрезање укупног електронског момента и ротационог угаоног момента се може занемарити тако да се ротационо-електронска партициона функција факторише на ротациону и електронску. Тада дегенерација потиче од спинске дегенерације или спин-орбите. За нелинеарне молекуле, ситуација са електронским нивоима је једноставнија јер основно електронско стање не може бити просторно дегенерисано. У случају атома, може се десити да је више побуђених електронских стања блиско основном електронском стању.

Партициона функција за електронско стање обично износи $q_{el} = \sum_{i=0} g_i e^{-\beta\varepsilon_i} = g_0 e^{-\beta\varepsilon_0} + g_1 e^{-\beta\varepsilon_1} + \dots = e^{-\beta\varepsilon_0}(g_0 + g_1 e^{-\beta\Delta\varepsilon_1} + \dots)$

где је $g_i$ дегенерација а $\Delta\varepsilon_i$ енергија i-тог електронског нивоа у односу на основни електронски ниво.

Имамо потпуну слободу да одредимо где се налази основни електронски ниво у односу на нулу енергије јер се енергија увек мери релативно у односу на неку вредност. Две најчешће опције су:

Енергија основног електронског стања одговара нули енергије: $\varepsilon_0=0$, $q_{el} = g_0 + g_1 e^{-\beta\Delta\varepsilon_1} + \dots$

Енергија основног електронског стања одговара негативној енергији минимума потенцијалне енергије молекула: $\varepsilon_0 = -D_e$, $q_{el} = e^{\beta D_e}(g_0 + g_1 e^{-\beta\Delta\varepsilon_1} + \dots)$.

У овом случају нула електронске енергије одговара када су атоми бесконачно раздвојени.

Партициона функција за један молекул када узимамо у обзир само основно електронско стање:

$$q = V\left(\frac{2\pi m}{\beta h^2}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{1}{\sigma\beta B hc} \prod_{j=1}^{3N-5} \frac{e^{-\frac{\beta\hbar\omega_j}{2}}}{1-e^{-\beta\hbar\omega_j}} g_{ns} g_0 e^{\beta D_e} \quad \text{за линеарне молекуле}$$

$$q = V\left(\frac{2\pi m}{\beta h^2}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{\sqrt{\pi}}{\sigma\sqrt{(\beta hc)^3 ABC}} \prod_{j=1}^{3N-6} \frac{e^{-\frac{\beta\hbar\omega_j}{2}}}{1-e^{-\beta\hbar\omega_j}} g_{ns} g_0 e^{\beta D_e} \quad \text{за нелинеарне молекуле}$$

Она зависи од параметара ($m, A, B, C, \omega_i, g_{ns}, g_0, D_e$) који описују енергијске нивое молекула. Различити молекули имају различите вредности ових параметара што резултира различитим термодинамичким особинама идеалних молекулских гасова. Статистичка термодинамика нам даје начин како да повежемо ове параметре (микроскопске особине) са термодинамичким (макроскопским) особинама.

Пример: Одредити доприносе транслације, ротације, вибрација и електронског кретања енергији и ентропији идеалног гаса нелинеарних молекула. Узети у обзир само основно електронско стање.

Решење: Канонска партициона функција за идеалан гас износи $Q = \frac{q^N}{N!} = \frac{q_{tr}^N}{N!} q_{rot}^N q_{vib}^N q_{el}^N$

Енергија се израчунава преко формуле $E = -\left(\frac{\partial \ln Q}{\partial\beta}\right)_{V,N}$ а Хелмхолцов потенцијал једнак је $F = -\frac{1}{\beta}\ln Q$. F и E искористићемо да нађемо ентропију $S = \frac{E-F}{T} = k\beta(E-F)$.

| Допринос | $\ln Q$ | $E$ | $S$ |
|---|---|---|---|
| Транслациони | $N\ln\left[\frac{V}{N}\left(\frac{2\pi m}{\beta h^2}\right)^{\frac32}\right]+N$ | $\frac{3}{2}\frac{N}{\beta}$ | $kN\ln\left[\frac{V}{N}\left(\frac{2\pi m}{\beta h^2}\right)^{\frac32}\right]+\frac52 kN$ |
| Ротациони | $N\ln\left[\frac{\sqrt{\pi}}{\sigma(\beta hc)^{3/2}(ABC)^{1/2}}\right]$ | $\frac{3}{2}\frac{N}{\beta}$ | $kN\ln\left[\frac{\sqrt{\pi}}{\sigma(\beta hc)^{3/2}(ABC)^{1/2}}\right]+\frac32 kN$ |
| Вибрациони | $N\sum_{j=1}^{3N-6}\left(-\frac{\beta\hbar\omega_j}{2}-\ln(1-e^{-\beta\hbar\omega_j})\right)$ | $N\sum_{j=1}^{3N-6}\left(\frac{\hbar\omega_j}{2}+\frac{\hbar\omega_j}{e^{\beta\hbar\omega_j}-1}\right)$ | $kN\sum_{j=1}^{3N-6}\left(\frac{\beta\hbar\omega_j}{e^{\beta\hbar\omega_j}-1}-\ln(1-e^{-\beta\hbar\omega_j})\right)$ |
| Електронски | $N\ln g_0 + N\beta D_e$ | $-ND_e$ | $kN\ln g_0$ |

Пример: Претпоставимо да важи закон еквипартиције енергије за вибрационо кретање. Одредити моларни топлотни капацитет при константној запремини за линеарне и нелинеарне молекуле. Који степен слободе највише доприноси топлотном капацитету за вишеатомске молекуле?

Решење:

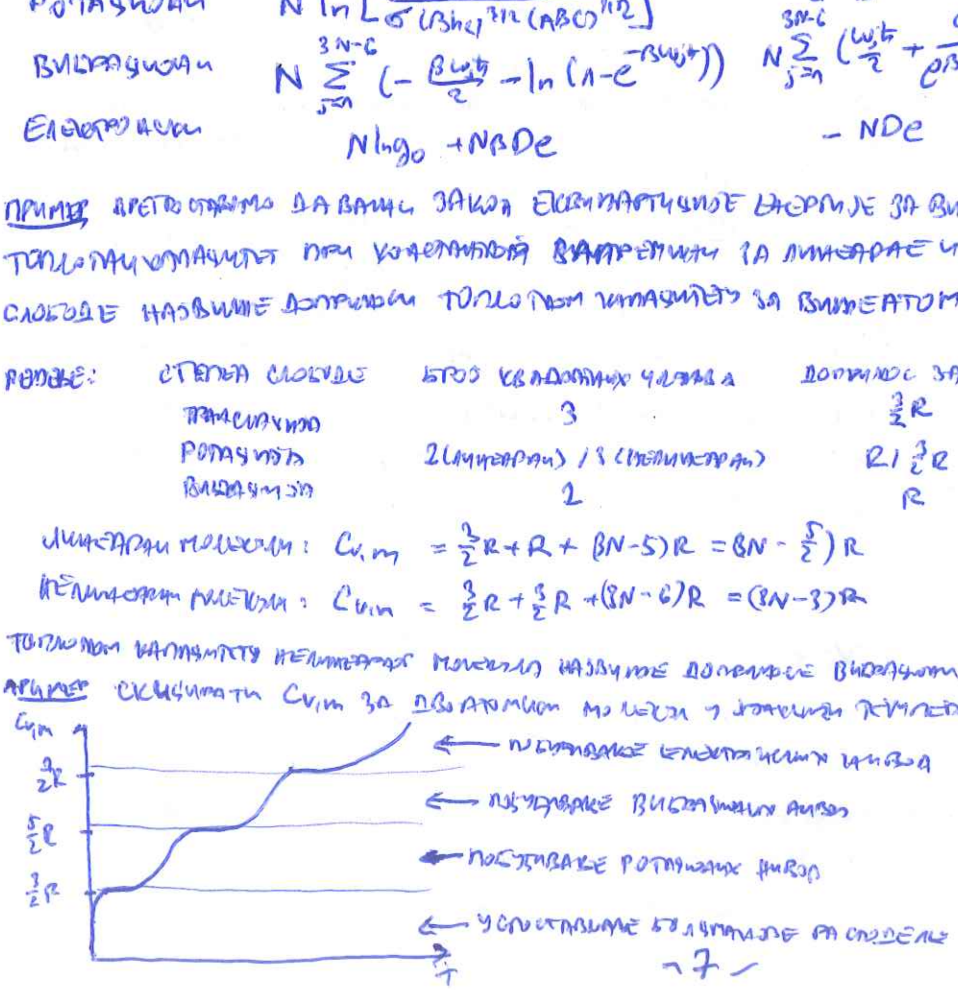
| Степен слободе | Број квадратних чланова | Допринос за $C_{V,m}$ |
|---|---|---|
| Транслација | 3 | $\frac32 R$ |
| Ротација | 2 (линеарни) / 3 (нелинеарни) | $R$ / $\frac32 R$ |
| Вибрација | 2 | $R$ |

Линеарни молекули: $C_{V,m} = \frac32 R + R + (3N-5)R = (3N-\frac52)R$

Нелинеарни молекули: $C_{V,m} = \frac32 R + \frac32 R + (3N-6)R = (3N-3)R$

Топлотном капацитету нелинеарног молекула највише доприноси вибрациони степен слободе јер их има највише.

Пример: Скицирати $C_{V,m}$ за двоатомски молекул у зависности од температуре.



Пример: молекулски водоник постоји у два облика: ортоводоник чије је нуклеарно спинско стање симетрично (триплетно спинско стање) и параводоник чије је нуклеарно спинско стање антисиметрично (синглетно спинско стање). Одредити однос броја орто и параводоника на високој температури и 0K.

Решење: партициона функција за ортоводоник $q_o = 3 \sum_{J=1,3,5...} (2J+1) e^{-\beta Bhc J(J+1)}$

партициона функција за параводоник $q_p = 1 \cdot \sum_{J=0,2,4..} (2J+1) e^{-\beta Bhc J(J+1)}$

$$\frac{N_o}{N_p} = \frac{q_o}{q_p}$$

На високим температурама суме по парним и непарним $J$ су једнаке $\Rightarrow \frac{N_o}{N_p} = 3$

али $T = 0$ K само најнижи ротациони ниво ће бити заузет. Он одговара параводонику и зато нема ортоводоника на 0K.

Судари између молекула водоника не могу да мењају нуклеарно спинско стање. Зато судари не доводе до успостављања равнотеже између орто и параводоника. Потребно је много недеља да би се успоставила равнотежа између орто и параводоника. Катализатори као што су парамагнетни материјали или активни угаљ доводе до успостављања равнотеже за неколико секунди или минута.

Константа хемијске равнотеже идеалних гасова

Посматрајмо смешу идеалних гасова молекула $A_1$ и $A_2$ који у хемијској реакцији $\alpha_1 A_1(g) + \alpha_2 A_2(g) \rightleftharpoons \beta_1 B_1(g) + \beta_2 B_2(g)$ стварају молекуле $B_1$ и $B_2$. Константа равнотеже $K_p$ описује састав равнотежне смеше гасова. Ако су парцијални притисци гасова у смеши $p_i$ онда $K_p$ износи:

$$K_p = \frac{\left(\frac{p_{B_1}}{p^\circ}\right)^{\beta_1} \left(\frac{p_{B_2}}{p^\circ}\right)^{\beta_2}}{\left(\frac{p_{A_1}}{p^\circ}\right)^{\alpha_1} \left(\frac{p_{A_2}}{p^\circ}\right)^{\alpha_2}} = \prod_i \left(\frac{p_i}{p^\circ}\right)^{\nu_i}$$

, где је $\nu_i$ једнак стехиометријском коефицијенту за производе реакције или негативној вредности стехиометријског коефицијента за реактанте. $p^\circ$ је стандардни притисак. Парцијални притисак $i$-те хемијске врсте у смеши износи $p_i = \frac{N_i kT}{V}$. Заменом $p_i$ у $K_p$ добијамо

$$K_p = \prod_i \left(\frac{N_i kT}{V p^\circ}\right)^{\nu_i} = \left(\frac{kT}{p^\circ V}\right)^{\sum_i \nu_i} \prod_i N_i^{\nu_i}$$

. Дефинишемо константу равнотеже $K = \prod N_i^{\nu_i}$ и користимо формализам канонског ансамбла да нађемо везу између $K$ и партиционих функција за све учеснике реакције. Пошто партициона функција за сваки молекул садржи микроскопске параметре који описују физичка својства молекула, то ће константа равнотеже бити функција тих параметара за реактанте и производе реакције.

Изведимо прво услов хемијске равнотеже. Он не зависи од врсте резервоара са којим систем интерагује. Посматрајмо систем који је у топлотној равнотежи и има константну запремину. Променом броја молекула $N_i$ за $dN_i$ мења се Хелмхолцов потенцијал, $dF = \sum_i \mu_i dN_i$. Промене броја молекула за различите хемијске врсте нису независне већ су повезане међусобно $\frac{dN_{A_1}}{\nu_{A_1}} = \frac{dN_{A_2}}{\nu_{A_2}} = \frac{dN_{B_1}}{\nu_{B_1}} = \frac{dN_{B_2}}{\nu_{B_2}} = d\xi$, где је $\xi$ опсег хемијске реакције. Стога важи $dN_i = \nu_i d\xi$ и $dF = \sum_i \mu_i \nu_i d\xi$. У хемијској равнотежи, Хелмхолцов потенцијал мора бити минималан $\left(\frac{\partial F}{\partial \xi}\right)_{T,V} = \sum_i \mu_i \nu_i = 0$ што представља услов хемијске равнотеже. Збир свих хемијских потенцијала реактаната отежаних са стехиометријским коефицијентима једнак је истом збиру за производе реакције. Партициона функција за идеалну гасну смешу износи $Q = \prod_j \frac{q_j^{N_j}}{N_j!}$. Тада је $\ln Q = \sum_j (N_j \ln q_j - N_j \ln N_j + N_j) = \sum_j \left(N_j \ln \frac{q_j}{N_j} + N_j\right)$.

Хемијски потенцијал $i$-те врсте износи $\mu_i = \left(\frac{\partial F}{\partial N_i}\right)_{V,T,N_j \neq N_i} = -kT \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial N_i}\right)_{V,T,N_j \neq N_i} = -kT \ln \frac{q_i}{N_i}$

Из услова хемијске равнотеже добијамо $\sum_i \mu_i \nu_i = -kT \sum_i \nu_i \ln \frac{q_i}{N_i} = -kT \sum_i \ln \left(\frac{q_i}{N_i}\right)^{\nu_i} = 0$

$$\Rightarrow \prod_i \left(\frac{q_i}{N_i}\right)^{\nu_i} = 1 \Rightarrow K = \prod_i N_i^{\nu_i} = \prod_i q_i^{\nu_i} = \frac{q_{B_1}^{\beta_1} q_{B_2}^{\beta_2}}{q_{A_1}^{\alpha_1} q_{A_2}^{\alpha_2}}.$$

Да би применили ову формулу, потребно је да сви учесници у хемијској реакцији имају исту референтну вредност електронске енергије. Зато бирамо за нулу електронске енергије вредност електронске енергије када су атоми на бесконачном растојању. У том случају основно електронско стање сваког молекула има вредност $-D_e$.

РАЗЛИКА $D_e$ И НУЛТЕ ВИБРАЦИОНЕ ЕНЕРГИЈЕ $\frac{1}{2}\sum_i \omega_i \hbar$ ЈЕДНАКА ЈЕ ЕНЕРГИЈИ ДИСОЦИЈАЦИЈЕ $D_0$. ТАДА ЈЕ ПАРТИЦИОНА ФУНКЦИЈА ЗА i-ТУ ХЕМИЈСКУ ВРСТУ (НЕ УЗИМАЈУЋИ У ОБЗИР НУКЛЕАРНУ ПАРТИЦИОНУ ФУНКЦИЈУ) ЈЕДНАКА:

$$q_i = q_{tr,i}\, q_{rot,i}\, q_{vib,i}\, q_{el,i} = q_{tr,i}\, q_{rot,i} \prod \frac{e^{-\frac{\beta\omega_i\hbar}{2}}}{1-e^{-\beta\omega_i\hbar}}\, e^{\beta D_{e,i}} \Big(\sum_{\varepsilon \geq 0} g_i e^{-\beta\Delta\varepsilon_i}\Big)$$

$$q_i = q_{tr,i}\, q_{rot,i} \prod_i \frac{1}{1-e^{-\beta\omega_i\hbar}} \Big(\sum_{\varepsilon\geq 0} g_i e^{-\beta\Delta\varepsilon_i}\Big) e^{\beta(D_{e,i} - \frac{1}{2}\sum_i \omega_i\hbar)} = q_i^0\, e^{\beta D_{0,i}}$$

$q_i^0$ ЈЕ ПАРТИЦИОНА ФУНКЦИЈА ГДЕ СУ ОСНОВНИ НИВОИ СВИХ СТЕПЕНИ СЛОБОДЕ НА НУЛИ ЕНЕРГИЈЕ. ЗАМЕНОМ $q_i$ У $K$ ДОБИЈАМО

$$K = \prod_i q_i^{\nu_i} = \Big(\prod_i (q_i^0)^{\nu_i}\Big) e^{\beta\sum_i \nu_i D_{0,i}} = e^{\beta\Delta_r H_0} \prod_i (q_i^0)^{\nu_i}$$

$\Delta_r H_0$ ЈЕ ЕНТАЛПИЈА РЕАКЦИЈЕ НА АПСОЛУТНОЈ НУЛИ И ПРЕДСТАВЉА РАЗЛИКУ ЕНЕРГИЈА ДИСОЦИЈАЦИЈЕ ЗА ПРОИЗВОДЕ РЕАКЦИЈЕ И РЕАКТАНТЕ. ЗА ОВАЈ ЧЛАН $e^{\beta\Delta_r H_0}$ КАЖЕМО ЕНТАЛПИЈСКИ И ОН У НАЈВЕЋЕМ БРОЈУ СЛУЧАЈЕВА ОДРЕЂУЈЕ ВРЕДНОСТ $K$. ЕНТРОПИЈСКИ ЧЛАН $\prod_i (q_i^0)^{\nu_i}$ ЗАВИСИ ОД МАСЕ МОЛЕКУЛА/АТОМА, БРОЈА СТЕПЕНИ СЛОБОДЕ И ЕНТРОПИЈСКИХ ОДНОСА РЕАКТАНАТА И ПРОИЗВОДА РЕАКЦИЈЕ. ОН ЈЕ ЧЕСТО МАЊИ ОД ЕНТАЛПИЈСКОГ ЧЛАНА.

ПРИМЕР ИЗРАЧУНАТИ КОНСТАНТУ РАВНОТЕЖЕ $K_p$ ЗА ДИСОЦИЈАЦИЈУ МОЛЕКУЛСКОГ АЗОТА $N_2(g) \rightleftharpoons 2N(g)$ НА 1000 K. КОРИСТИТИ ПОДАТКЕ: РОТАЦИОНА КОНСТАНТА $B = 2\ cm^{-1}$, ВИБРАЦИОНИ ТАЛАСНИ БРОЈ $\tilde{\nu} = 2345\ cm^{-1}$, ЕНЕРГИЈА ДИСОЦИЈАЦИЈЕ $D_0 = 78729{,}8\ cm^{-1}$. ОСНОВНО ЕЛЕКТРОНСКО СТАЊЕ АТОМА N ЈЕ $^4S_{3/2}$ А МОЛЕКУЛА $N_2$ ЈЕ $^1\Sigma_g^+$. О СТАЊУ СМЕШЕ НАКОН ПОСТИЗАЊА НА 1000 K.

РЕШЕЊЕ: КОНСТАНТА $K_p$ ИЗНОСИ: $K_p = \left(\frac{kT}{p^0 V}\right)\frac{q_N^2}{q_{N_2}}$. $q_N = \frac{V}{\lambda_T^3(N)} g_e(N)$, $g_e(N) = 4$.

$q_{N_2} = \frac{V}{\lambda_T^3(N_2)} \frac{kT}{\sigma hcB} \frac{1}{1-e^{-\beta\tilde{\nu}hc}} g_e(N_2)\, e^{\frac{D_0}{kT}}$, $g_e(N_2) = 1$. $K_p = 2{,}3\cdot 10^{-55}$. КОНСТАНТА ДИСОЦИЈАЦИЈЕ $N_2$ ЈЕ ВЕОМА МАЛА ЈЕР СУ АТОМИ АЗОТА СПОЈЕНИ ТРОСТРУКОМ ХЕМИЈСКОМ ВЕЗОМ СА ОГРОМНОМ ЕНЕРГИЈОМ ДИСОЦИЈАЦИЈЕ.