

ΚΕΦΑΛΑΙΟ XI

ΣΤΑΤΙΣΤΙΚΗ ΜΗΧΑΝΙΚΗ

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Τα μακροσκοπικά συστήματα συνίστανται από πολλά μικροσκοπικά συστατικά, όπως άτομα, μόρια ή ιόντα. Η κλασσική Θερμοδυναμική υπολογίζει τις ιδιότητες ενός μακροσκοπικού συστήματος ως συνάρτηση των μεταβλητών, από τις οποίες εξαρτώνται αυτές οι ιδιότητες. Έτσι υπολογίζεται η εσωτερική ενέργεια ενός αερίου ως συνάρτηση της θερμοκρασίας, της πίεσης ή του όγκου και του αριθμού των μορίων του. Ουδέποτε η Θερμοδυναμική ασχολείται με τη φύση, τη δομή και τις ενεργειακές καταστάσεις των μικροσκοπικών συστατικών ενός μακροσκοπικού συστήματος, αλλά ούτε και με τον τρόπο με τον οποίο οι ιδιότητες των μικροσκοπικών αυτών συστατικών σχετίζονται με τις παρατηρούμενες μακροσκοπικές ιδιότητες του συστήματος. Είναι προφανές βέβαια ότι οι μακροσκοπικές θερμοδυναμικές ιδιότητες ενός συστήματος, όπως η εσωτερική ενέργεια, η εντροπία, η ενθαλπία, η ελεύθερη ενέργεια Helmholtz, η ελεύθερη ενέργεια Gibbs, κλπ. πρέπει να συσχετισθούν με τις μηχανικές ιδιότητες των μικροσκοπικών συστατικών, όπως είναι η θέση, η ταχύτητα, η ενέργεια, κλπ. Αυτή ακριβώς η συσχέτιση είναι το αντικείμενο της Στατιστικής Μηχανικής. Πολλές φορές χρησιμοποιείται ο ανάλογος όρος Στατιστική Θερμοδυναμική, ο οποίος όμως δεν είναι τόσο ακριβής, επειδή υπολογίζονται οι μέσες τιμές των μηχανικών και όχι των θερμοδυναμικών ιδιοτήτων.

2. ΝΟΜΟΣ ΚΑΤΑΝΟΜΗΣ BOLTZMANN

Θεωρούμε σύστημα αποτελούμενο από N όμοια και ανεξάρτητα σωματίδια με θερμοκρασία T , όγκο V και ολική ενέργεια E . Τα σωματίδια του συστήματος, που αναφέρεται ως μικροκανονική ολότητα (microcanonical ensemble), κατανέμονται, σύμφωνα με τις αρχές της Κβαντομηχανικής, σε διάφορες ενεργειακές στάθμες (δεν έχουν όλα την ίδια μέση ενέργεια E/N), έτσι ώστε N_0 σωματίδια να έχουν ενέργεια ϵ_0 , N_1 σωματίδια να έχουν ενέργεια ϵ_1 , κ.ο.κ. Αν λάβουμε υπόψη ότι τόσο ο ολικός αριθμός, όσο και η ολική ενέργεια των σωματίων παραμένουν σταθερά, θα έχουμε:

$$N_0 + N_1 + \dots + N_i + \dots = \sum_i N_i = N \quad (1)$$

$$N_0 \epsilon_0 + N_1 \epsilon_1 + \dots + N_i \epsilon_i + \dots = \sum_i N_i \epsilon_i = E \quad (2)$$

Είναι προφανές ότι υπάρχουν πολλοί τρόποι για να κατανεμηθούν τα N σωματίδια στις επιτρεπτές ενεργειακές στάθμες, κάτω από τις περιοριστικές συνθήκες των Εξ.(1) και (2). Ο αριθμός όλων αυτών των δυνατών κατανομών, W , βρίσκεται ως εξής: Αφού η μετάθεση των σωματίων μέσα σε μία ορισμένη ενεργειακή στάθμη δεν παράγει νέα κατανομή, ο αριθμός των δυνατών κατανομών, που ονομάζεται και θερμοδυναμική πιθανότητα του συστήματος, θα είναι ίσος με το πηλίκον του ολικού αριθμού των δυνατών μεταθέσεων $N! (= 1 \cdot 2 \cdot 3 \cdot \dots \cdot N)$ δια του αριθμού των μεταθέσεων των σωματίων μέσα σε κάθε ενεργειακή στάθμη, $N_0! N_1! N_2! \dots N_i! \dots$. Δηλαδή:

$$W = \frac{N!}{N_0! N_1! \dots N_i! \dots} = \frac{N!}{\prod_i N_i!} \quad (3)$$

Με λογαρίθμηση της Εξ.(3) λαμβάνουμε:

$$\ln W = \ln N! - [\ln N_0! + \ln N_1! + \dots + \ln N_i! + \dots] = \ln N! - \sum_i \ln N_i! \quad (4)$$

Για μεγάλες τιμές του N ισχύει ο προσεγγιστικός τύπος του Stirling (Βλπ. Σελ.135):

$$\ln N! = N \ln N - N \quad (5)$$

οπότε η Εξ.(4) γράφεται:

$$\ln W = N \ln N - \sum_i N_i \ln N_i \quad (6)$$

Η πιθανότερη κατανομή των σωματίων θα είναι εκείνη για την οποία το μέγεθος W θα λαμβάνει τη μέγιστη τιμή του. Συνεπώς η μεταβολή του W , dW ή, κάτω από τις περιοριστικές συνθήκες των Εξ.(1) και (2), η μεταβολή του $\ln W$, $d \ln W$, θα είναι μηδέν, οπότε η Εξ.(6) δίνει:

$$d \ln W = 0 = \sum_i \ln N_i dN_i \quad (7)$$

Επειδή ο ολικός αριθμός των σωματίων N και η ολική ενέργεια E διατηρούνται σταθερά, οι Εξ.(1) και (2) δίνουν:

$$\sum_i dN_i = dN = 0 \quad (8)$$

$$\sum_i \varepsilon_i dN_i = dE = 0 \quad (9)$$

Αν χρησιμοποιήσουμε τη μέθοδο των απροσδιορίστων συντελεστών του LAGRANGE και πολλαπλασιάσουμε την Εξ.(8) με την άγνωστη σταθερά α και την Εξ.(9) με την άγνωστη σταθερά β , προσθέσουμε δε τις προκύπτουσες εξισώσεις στην Εξ.(7), θα λάβουμε:

$$\sum_i (\ln N_i + \alpha + \beta \varepsilon_i) dN_i = 0 \quad (10)$$

Οι μεταβολές dN_i στην τελευταία σχέση μπορούν να θεωρηθούν ανεξάρτητες μεταξύ τους και να λάβουν οποιοσδήποτε τιμές. Συνεπώς, για να ικανοποιείται η Εξ.(10), θα πρέπει όλοι οι όροι του αθροίσματος να γίνουν μηδέν. Δηλαδή:

$$\ln N_i + \alpha + \beta \varepsilon_i = 0$$

$$\eta \quad N_i = e^{-\alpha} e^{-\beta \epsilon_i} \quad (11)$$

Με συνδυασμό των Εξ.(1) και (11) λαμβάνουμε:

$$e^{-\alpha} = \frac{N}{\sum_i e^{-\beta \epsilon_i}} \quad (12)$$

Επίσης με συνδυασμό των Εξ.(2) και (12) και με μια σειρά πράξεων λαμβάνουμε:

$$\beta = \frac{1}{kT} \quad (13)$$

όπου k είναι η σταθερά Boltzmann και T η απόλυτη θερμοκρασία.

Με αντικατάσταση των Εξ.(12) και (13) στην Εξ.(11) λαμβάνουμε:

$$\frac{N_i}{N} = \frac{e^{-\epsilon_i/kT}}{\sum_i e^{-\epsilon_i/kT}}$$

Επειδή είναι δυνατόν δύο ή περισσότερες καταστάσεις ενός σωματίου να έχουν την ίδια ενέργεια, δηλαδή να είναι εκφυλισμένες, η τελευταία εξίσωση γράφεται:

$$\frac{N_i}{N} = \frac{g_i e^{-\epsilon_i/kT}}{\sum_i g_i e^{-\epsilon_i/kT}} = \frac{g_i e^{-\epsilon_i/kT}}{q} \quad (14)$$

όπου g_i είναι ο αριθμός των ανεξάρτητων καταστάσεων με την ίδια ενέργεια, που ονομάζεται πολλαπλότητα της στάθμης ϵ_i και q είναι το μοριακό άθροισμα καταστάσεων του συστήματος (μικροκανονικής ολότητας). Δηλαδή:

$$q = \sum_i g_i e^{-\epsilon_i/kT} \quad (15)$$

Η Εξ.(14) είναι ο γνωστός Νόμος κατανομής Boltzmann, ο οποίος δίνει σε κάθε θερμοκρασία το κλάσμα του ολικού αριθμού των σωματίων ενός

συστήματος, που στην πιθανότερη κατάσταση έχει ενέργεια ε_i . Δηλαδή η Εξ.(14) δίνει την πιθανότερη κατανομή (ή κατανομή ισορροπίας) των σωματίων ενός συστήματος από όλες τις επιτρεπτές ενεργειακές καταστάσεις.

Η μέση ενέργεια ενός σωματίου, $\langle \varepsilon \rangle$, δίνεται από τη σχέση:

$$\langle \varepsilon \rangle = \frac{\sum_i N_i \varepsilon_i}{\sum_i N_i} = \frac{\sum_i g_i \varepsilon_i e^{-\varepsilon_i/kT}}{\sum_i g_i e^{-\varepsilon_i/kT}} \quad (16)$$

ή

$$\langle \varepsilon \rangle = kT^2 \left(\frac{\partial \ln q}{\partial T} \right)_V \quad (17)$$

Η ολική ενέργεια του συστήματος της μικροκανονικής ολότητας, που αποτελείται από N ευδιάκριτα (εντοπισμένα) σωματία, υπολογίζεται είτε από τη σχέση:

$$E = \sum_i N_i \varepsilon_i$$

είτε από την Εξ.(17), αν πολλαπλασιάσουμε και τα δύο μέλη της με N , αφού $E = N \langle \varepsilon \rangle$. Δηλαδή:

$$E = N k T^2 \left(\frac{\partial \ln q}{\partial T} \right)_V = k T^2 \left(\frac{\partial \ln q^N}{\partial T} \right)_V \quad (18)$$

Επειδή η Θερμοδυναμική δεν ασχολείται με ανεξάρτητα σωματία, αλλά με συστήματα που περιέχουν ένα μεγάλο αριθμό σωματίων, θεωρούμε ένα σύνολο συστημάτων, καλούμενο κανονική ολότητα (canonical ensemble), καθένα από τα οποία περιέχει ένα γραμμομόριο της εξεταζόμενης ουσίας και έχει όγκο V , θερμοκρασία T και αριθμό σωματίων N . Υποθέτουμε ότι η τιμή οποιασδήποτε ιδιότητας του εξεταζόμενου συστήματος της μικροκανονικής ολότητας συμπίπτει με τη μέση τιμή της ιδιότητας αυτής σε όλα τα όμοια συστήματα της κανονικής ολότητας. Αν οι επιτρεπτές ενεργειακές στάθμες της κανονικής ολότητας είναι $E_1, E_2, \dots, E_i, \dots$, η μέση ενέργεια των συστημάτων της ολότητας, $\langle E \rangle$, θα δίνεται από μία σχέση ανάλογη της Εξ.(16). Δηλαδή:

$$\langle E \rangle = \frac{\sum_i N_i E_i}{\sum_i N_i} = \frac{\sum_i g_i E_i e^{-E_i/kT}}{\sum_i g_i e^{-E_i/kT}} \quad (19)$$

ή

$$\langle E \rangle = k T^2 \left[\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right]_{V,N} \quad (20)$$

όπου

$$Q = \sum_i g_i e^{-E_i/kT} \quad (21)$$

είναι το άθροισμα καταστάσεων της κανονικής ολότητας.

Επειδή η ενέργεια του συστήματος της μικροκανονικής ολότητας, E , είναι ίση με τη μέση ενέργεια των συστημάτων της κανονικής ολότητας, $\langle E \rangle$, με συνδυασμό των Εξ.(18) και (20) λαμβάνουμε:

$$Q = q^N \quad (22)$$

3. ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΣΕ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΜΕ ΑΝΕΞΑΡΤΗΤΑ ΕΝΤΟΠΙΣΜΕΝΑ ΣΩΜΑΤΙΑ

Εσωτερική ενέργεια

Η θερμοδυναμική εσωτερική ενέργεια του συστήματος της μικροκανονικής ολότητας ταυτίζεται με την ολική ενέργεια του συστήματος [Εξ.(18)] ή με τη μέση ενέργεια των συστημάτων της κανονικής ολότητας [Εξ.(20)].

Θερμοχωρητικότητα

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V = \frac{\partial}{\partial T} \left(kT^2 \frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right) = \frac{k}{T^2} \cdot \frac{\partial^2 \ln Q}{\partial (1/T)^2} \quad (23)$$

Εντροπία

Με συνδυασμό των Εξ.(6) και (15) με τη γνωστή σχέση του Boltzmann $S = k \ln W$ [Εξ.(40), Κεφ.ΙΙΙ)] λαμβάνουμε:

$$S = kN \ln q + \frac{N \langle \epsilon \rangle}{T} = k \ln q^N + \frac{N \langle \epsilon \rangle}{T} = k \ln Q + \frac{E}{T} \quad (24)$$

Όταν $N=N_A$ (N_A = αριθμός Avogadro) η Εξ.(24) γράφεται:

$$\bar{S} = R \ln q + \frac{\bar{E}}{T} \quad (25)$$

Ελεύθερη ενέργεια Helmholtz

Από τη γνωστή σχέση $A = E - TS$ και τις Εξ.(20) και (25) λαμβάνουμε:

$$A = -N k T \ln q = -kT \ln Q \quad (26)$$

Υπολογισμός αθροίσματος καταστάσεων

Ο υπολογισμός των θερμοδυναμικών παραμέτρων σε ανεξάρτητα εντοπισμένα σωματία, με τη βοήθεια της Στατιστικής Μηχανικής, όπως δείχνουν οι Εξ.(18), (20), (23), (24) και (26), ανάγεται στον υπολογισμό του αθροίσματος καταστάσεων Q .

Οι επιμέρους ενέργειες των συστημάτων της κανονικής ολότητας E_i μπορούν να θεωρηθούν ως αθροίσματα των ενεργειών ϵ_i των ανεξάρτητων εντοπισμένων σωματιών. Με την προϋπόθεση ότι η ενέργεια του σωματίου (1) στην κατάσταση i είναι $\epsilon_i(1)$, η ενέργεια του σωματίου (2) στην ίδια κατάσταση είναι $\epsilon_i(2)$, κ.ο.κ. θα έχουμε:

$$E_i = \epsilon_i(1) + \epsilon_i(2) + \dots + \epsilon_i(N) \quad (27)$$

Με συνδυασμό των Εξ.(21) και (27), με την προϋπόθεση ότι $g_i=1$, λαμβάνουμε:

$$Q = \sum_i g_i e^{-E_i/kT} = \sum_i e^{-\epsilon_i(1)/kT} e^{-\epsilon_i(2)/kT} \dots e^{-\epsilon_i(N)/kT} \quad (28)$$

Αφού κάθε σωματίο έχει τις ίδιες επιτρεπτές ενεργειακές στάθμες, η Εξ.(28) γράφεται:

$$Q = \left(\sum_i e^{-\varepsilon_i/kT} \right)^N = q^N \quad (29)$$

Επειδή η μετάβαση από την Εξ.(28) στην Εξ.(29) δεν είναι εύκολα κατανοητή στη γενική της μορφή, θεωρούμε ένα απλό σύστημα με δύο μόνο σωματία (1) και (2) και δύο επιτρεπτές ενεργειακές στάθμες ε_1 και ε_2 .

Οι δυνατοί συνδυασμοί των ε_1 , ε_2 , 1 και 2 δίνουν τις ακόλουθες ενέργειες E_i .

$$E_1 = \varepsilon_1(1) + \varepsilon_2(2)$$

$$E_2 = \varepsilon_1(2) + \varepsilon_2(1)$$

$$E_3 = \varepsilon_1(1) + \varepsilon_1(2)$$

$$E_4 = \varepsilon_2(1) + \varepsilon_2(2)$$

Το άθροισμα καταστάσεων Q θα δίνεται από τη σχέση:

$$\begin{aligned} Q &= e^{-E_1/kT} + e^{-E_2/kT} + e^{-E_3/kT} + e^{-E_4/kT} \\ &= e^{-2\varepsilon_1/kT} + 2e^{-\varepsilon_1/kT} e^{-\varepsilon_2/kT} + e^{-2\varepsilon_2/kT} \end{aligned} \quad (30)$$

Το μοριακό άθροισμα καταστάσεων q , αν $g_i=1$, θα δίνεται από τη σχέση:

$$q = \sum_i e^{-\varepsilon_i/kT} = e^{-\varepsilon_1/kT} + e^{-\varepsilon_2/kT} \quad (31)$$

Με συνδυασμό των Εξ.(30) και (31) προκύπτει:

$$Q = q^2, \quad \text{δηλαδή η Εξ.(29) όταν } N=2.$$

Η Εξ.(29), που είναι ταυτόσημη με την Εξ.(22), ισχύει μόνο για συστήματα με ανεξάρτητα εντοπισμένα σωματία. Χαρακτηριστικό παράδειγμα είναι ένα στοιχείο σε τέλεια κρυσταλλική κατάσταση.

4. ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΣΕ ΑΝΕΞΑΡΤΗΤΑ ΜΗ ΕΝΤΟΠΙΣΜΕΝΑ ΣΩΜΑΤΙΑ

Στην περίπτωση συστημάτων που αποτελούνται από όμοια, ανεξάρτητα, αλλά μη εντοπισμένα σωματίδια (π.χ. ιδανικό αέριο), ο αριθμός των διαφόρων μικροσκοπικών καταστάσεων W είναι πολύ μικρότερος, γιατί η αμοιβαία μετάθεση σωματίων, που βρίσκονται σε δύο διαφορετικές στάθμες ενέργειας, δεν δίνει όπως στα εντοπισμένα σωματίδια νέα μικροσκοπική κατάσταση. Επειδή ο αριθμός των δυνατών μεταθέσεων των N σωματίων είναι $N!$, το μοριακό άθροισμα καταστάσεων για συστήματα που αποτελούνται από N όμοια, ανεξάρτητα, αλλά μη εντοπισμένα σωματίδια θα δίνεται από την Εξ.(29), αν το δεύτερο μέλος της διαιρεθεί με το $N!$. Δηλαδή:

$$Q = \frac{q^N}{N!} \quad (32)$$

Οι νέες εξισώσεις, που δίνουν τα μεγέθη S , E και A για ανεξάρτητα μη εντοπισμένα σωματίδια, προκύπτουν από τις Εξ.(24), (18) και (26) με αντικατάσταση του Q από την Εξ.(32). Από την τελευταία εξίσωση με εφαρμογή του κανόνα Stirling λαμβάνουμε:

$$\ln Q = \ln \frac{q^N}{N!} = N \ln q - \ln N! = N \left(\ln \frac{q}{N} + 1 \right) \quad (33)$$

Αντικατάσταση της Εξ.(33) στις Εξ.(24), (18) και (26) δίνει:

$$S = N k \left(\ln \frac{q}{N} + 1 \right) + \frac{E}{T} \quad (34)$$

$$E = N k T^2 \left(\frac{\partial \ln q}{\partial T} \right)_V \quad (35)$$

$$A = -N k T \left(\ln \frac{q}{N} + 1 \right) \quad (36)$$

Σύγκριση των Εξ.(34), (35) και (36) με τις Εξ.(24), (18) και (26), αντίστοιχα, δείχνει ότι η εσωτερική ενέργεια είναι η ίδια για εντοπισμένα

και μη εντοπισμένα σωμάτια, ενώ η εντροπία και η ελεύθερη ενέργεια Helmholtz διαφέρουν στις δύο περιπτώσεις.

Από τη γνωστή σχέση $G=A+PV$ {Εξ.(53) του Κεφ. ΙΙΙ} και την Εξ.(36) λαμβάνουμε:

$$G = -N k T \left(\ln \frac{q}{N} + 1 \right) + P V = -N k T \ln \frac{q}{N} \quad (37)$$

αφού για ιδανικά αέρια ισχύει: $PV=N k T$.

Το χημικό δυναμικό ιδανικού αερίου ανά μόριο, $\mu=G/N$, προκύπτει από την Εξ.(37) διαιρώντας με N :

$$\mu = -kT \ln \frac{q}{N} \quad (38)$$

Στα αέρια, με την προϋπόθεση ότι η ηλεκτρονική ενέργεια είναι αμελητέα, η ολική ενέργεια κάθε μορίου $\epsilon_{ολ}$ μπορεί να θεωρηθεί ως το άθροισμα της ενέργειας μεταφορικής κίνησης ϵ_{μ} , περιστροφής ϵ_{π} και δόνησης ϵ_{δ} . Δηλαδή:

$$\epsilon_{ολ} = \epsilon_{\mu} + \epsilon_{\pi} + \epsilon_{\delta} \quad (39)$$

Επειδή το άθροισμα καταστάσεων εξαρτάται εκθετικά από την ενέργεια των μορίων, θα έχουμε:

$$q = q_{\mu} q_{\pi} q_{\delta} \quad (40)$$

Το άθροισμα καταστάσεων μεταφορικής κίνησης ενός μορίου ιδανικού αερίου μάζας m , που περιέχεται σε κυβικό δοχείο ακμής a και όγκου V , υπολογίζεται από την Κβαντομηχανική ίσο με:

$$q_{\mu} = \frac{(2\pi m k T)^{3/2}}{h^3} V \quad (41)$$

όπου k και h είναι οι σταθερές Boltzmann και Planck, αντίστοιχα.

Το άθροισμα καταστάσεων περιστροφής για διατομικά ιδανικά αέρια, όπως υπολογίζεται από την Κβαντομηχανική, δίνεται από τη σχέση:

$$q_{\pi} = \frac{8\pi^2 I k T}{\sigma h^2} \quad (42)$$

όπου I είναι η ροπή αδρανείας του διατομικού μορίου και σ ο αριθμός συμμετρίας του μορίου, ο οποίος έχει την τιμή 1 για ετεροπυρηνικά και 2 για ομοιοπυρηνικά διατομικά μόρια.

Το άθροισμα καταστάσεων δόνησης για αρμονικό ταλαντωτή με ένα βαθμό ελευθερίας δόνησης, όπως είναι ένα διατομικό αέριο, υπολογίζεται από την Κβαντομηχανική ίσο με:

$$q_{\delta} = \frac{e^{-\frac{1}{2}h\nu/kT}}{1 - e^{-h\nu/kT}} \quad (43)$$

όπου ν είναι η συχνότητα δόνησης του μορίου.

5. ΣΤΑΤΙΣΤΙΚΟΣ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΩΝ ΠΑΡΑΜΕΤΡΩΝ ΑΕΡΙΩΝ

Για να καθορισθεί η θέση στο χώρο όλων των ατόμων ενός μορίου, που αποτελείται από n άτομα, απαιτούνται $3n$ συντεταγμένες, δηλαδή $3n$ βαθμοί ελευθερίας. Συνεπώς μόριο με n άτομα έχει $3n$ βαθμούς ελευθερίας. Επειδή η μεταφορική κίνηση του μορίου εκφράζεται με την κίνηση του κέντρου μάζας των ατόμων του, απαιτούνται τρεις συντεταγμένες, δηλαδή τρεις βαθμοί ελευθερίας μεταφορικής κίνησης. Οι υπόλοιποι $3n - 3$ βαθμοί ελευθερίας συνιστούν τους εσωτερικούς βαθμούς ελευθερίας, οι οποίοι αναφέρονται σε περιστροφές και δονήσεις του μορίου.

Οι βαθμοί ελευθερίας περιστροφής είναι 0 για μονατομικά μόρια, 2 για διατομικά και γραμμικά πολυατομικά μόρια (π.χ. CO_2) και 3 για μη γραμμικά πολυατομικά μόρια (π.χ. H_2O).

Αν από το συνολικό αριθμό των βαθμών ελευθερίας $3n$ αφαιρέσουμε τους 3 βαθμούς της μεταφορικής κίνησης και τους 2 ή 3 βαθμούς της περιστροφής, απομένουν $3n - 5$ ή $3n - 6$ βαθμοί ελευθερίας δόνησης για γραμμικά ή μη γραμμικά μόρια, αντίστοιχα. Έτσι για τα διατομικά μόρια έχουμε 1 βαθμό ελευθερίας δόνησης.

Εσωτερική ενέργεια μεταφορικής κίνησης ιδανικών αερίων

Αντικατάσταση του q_{μ} από την Εξ.(41) στην Εξ.(35) για 1 mol δίνει:

$$\begin{aligned}\bar{E} &= N_A k T^2 \left\{ \frac{\partial}{\partial T} \left[\ln \frac{(2\pi m k)^{3/2} V}{h^3} + \frac{3}{2} \ln T \right] \right\}_V \\ &= RT^2 \left(0 + \frac{3}{2} \cdot \frac{1}{T} \right) = \frac{3}{2} RT\end{aligned}\quad (44)$$

Επειδή $\bar{C}_V = \left[\frac{\partial \bar{E}}{\partial T} \right]_V$ θα έχουμε:

$$\bar{C}_V = \frac{3}{2} R \quad (45)$$

Εσωτερική ενέργεια περιστροφής σε διατομικά αέρια

Με συνδυασμό των Εξ.(35) και (42) λαμβάνουμε:

$$\bar{E} = RT \quad (46)$$

$$\bar{C}_V = R \quad (47)$$

Εσωτερική ενέργεια δόνησης σε διατομικά αέρια

Με συνδυασμό των Εξ.(35) και (43) λαμβάνουμε:

$$\bar{E} = \frac{N_A h\nu}{2} + \frac{N_A h\nu}{e^{h\nu/kT} - 1} \quad (48)$$

$$\bar{C}_V = N_A k \left(\frac{h\nu}{kT} \right)^2 \frac{e^{h\nu/kT}}{(e^{h\nu/kT} - 1)^2} \quad (49)$$

Εντροπία ιδανικών αερίων

Τα μονατομικά αέρια διαθέτουν μόνο μεταφορική κίνηση και η εντροπία τους υπολογίζεται από την Εξ.(34), χρησιμοποιώντας στη θέση του q το q_{tr} της Εξ.(41). Δηλαδή για 1 mol θα έχουμε:

$$\bar{S}_\mu = R \left[\ln \frac{(2\pi m kT)^{3/2}}{N_A h^3} \bar{V} + 1 \right] + \frac{3}{2}R = \frac{5}{2}R + R \ln \frac{(2\pi m kT)^{3/2}}{N_A h^3} \bar{V} \quad (50)$$

Η τελευταία εξίσωση είναι γνωστή ως εξίσωση Sackur-Tetrode.

Στα διατομικά αέρια η εντροπία υπολογίζεται και πάλι από την Εξ.(34), χρησιμοποιώντας όμως το ολικό q από την Εξ.(40), οπότε για 1 mol θα έχουμε:

$$\bar{S} = R \left(\ln \frac{q_\mu q_\pi q_\delta}{N} + 1 \right) + \frac{\bar{E}_\mu + \bar{E}_\pi + \bar{E}_\delta}{T} \quad (51)$$

όπου \bar{E}_μ , \bar{E}_π και \bar{E}_δ είναι η γραμμομοριακή εσωτερική ενέργεια μεταφορικής κίνησης, περιστροφής και δόνησης, αντίστοιχα.

Η Εξ.(51) γράφεται:

$$\bar{S} = R \left(\ln \frac{q_\mu}{N} + 1 \right) + \frac{\bar{E}_\mu}{T} + R \ln q_\pi + \frac{\bar{E}_\pi}{T} + R \ln q_\delta + \frac{\bar{E}_\delta}{T} \quad (52)$$

Οι δύο πρώτοι όροι του δεξιού μέλους εκφράζουν την εντροπία μεταφορικής κίνησης, \bar{S}_μ , που δίνεται από την εξίσωση Sackur-Tetrode [Εξ.(50)], οι δύο επόμενοι την εντροπία περιστροφικής κίνησης, \bar{S}_π και οι δύο τελευταίοι την εντροπία δόνησης, \bar{S}_δ . Αντικατάσταση των q_μ , q_π και q_δ από τις Εξ.(41), (42) και (43), αντίστοιχα, στις εξισώσεις που δίνουν τα \bar{S}_μ , \bar{S}_π και \bar{S}_δ οδηγεί στις ακριβείς μαθηματικές σχέσεις για τα \bar{S}_μ , \bar{S}_π και \bar{S}_δ (το τελευταίο αφήνεται ως άσκηση στον αναγνώστη).

Αρχή ισοκατανομής της ενέργειας

Σύμφωνα με την Εξ.(44) η ενέργεια μεταφορικής κίνησης ενός mol αερίου είναι $3/2 RT$. Επειδή για ένα μονατομικό αέριο ο συνολικός αριθμός των βαθμών ελευθερίας, που είναι 3, αντιστοιχεί σε βαθμούς ελευθερίας μεταφορικής κίνησης, αφού το μονατομικό αέριο δεν έχει ούτε βαθμούς ελευθερίας περιστροφής, ούτε δόνησης, κάθε βαθμός ελευθερίας μεταφορικής κίνησης των μορίων αερίου συνδέεται με θερμική ενέργεια $1/2 RT$ ανά mol ή $1/2 kT$ ανά μόριο. Το συμπέρασμα αυτό είναι μερική περίπτωση της αρχής ισοκατανομής της ενέργειας, η οποία προβλέπει ότι κάθε βαθμός ελευθερίας μεταφορικής κίνησης και περιστροφής του μορίου

συνδέεται με θερμική ενέργεια $1/2 RT$ ανά mol, ενώ κάθε βαθμός ελευθερίας δόνησης με θερμική ενέργεια RT ανά mol. Το τελευταίο οφείλεται στο γεγονός ότι η ενέργεια δόνησης περιλαμβάνει τόσο κινητική όσο και δυναμική ενέργεια.

6. ΧΗΜΙΚΗ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ ΣΕ ΙΔΑΝΙΚΑ ΑΕΡΙΑ

Αν G είναι η ολική ελεύθερη ενέργεια Gibbs ενός συστήματος και G_0 είναι η ελεύθερη ενέργεια Gibbs του ίδιου συστήματος στο απόλυτο μηδέν, η Εξ.(37) για $N=N_A$ και $P=1 \text{ atm}$ (πρότυπη κατάσταση) γράφεται:

$$\bar{G}^\circ - \bar{G}_0^\circ = -RT \ln \frac{q^\circ}{N_A}$$

ή

$$\bar{G}^\circ = \bar{G}_0^\circ - RT \ln \frac{q^\circ}{N_A} \quad (53)$$

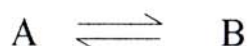
όπου q° είναι το μοριακό άθροισμα καταστάσεων στην πρότυπη κατάσταση που $P=1 \text{ atm}$. Επειδή:

$$\bar{G}_0^\circ = \bar{E}_0^\circ + P\bar{V}_0^\circ - T_0\bar{S}_0^\circ = \bar{E}_0^\circ + RT_0 - T_0\bar{S}_0^\circ = \bar{E}_0^\circ$$

(αφού $T_0=0 \text{ K}$), η Εξ.(53) γράφεται:

$$\bar{G}^\circ = \bar{E}_0^\circ - RT \ln \frac{q^\circ}{N_A} \quad (54)$$

Σύμφωνα με την Εξ.(54), η μεταβολή της πρότυπης ελεύθερης ενέργειας Gibbs, ΔG° , για την αντίδραση μεταξύ των ιδανικών αερίων μορίων A και B:



θα δίνεται από τη σχέση:

$$\Delta G^\circ = \Delta E^\circ - RT \ln \frac{q_B^\circ/N_A}{q_A^\circ/N_A} = -RT \left[-\frac{\Delta E^\circ}{RT} + \ln \frac{q_B^\circ}{q_A^\circ} \right] \quad (55)$$

όπου ΔE° είναι η διαφορά της πρότυπης ενέργειας στο απόλυτο μηδέν μεταξύ του προϊόντος και του αντιδρώντος. Αν λάβουμε υπόψη ότι $\Delta G^\circ = -RT \ln K_p$ [Εξ.(13β) του Κεφ. IV], η Εξ.(55) δίνει για τη σταθερά χημικής ισορροπίας K_p :

$$K_p = \frac{q_B^\circ}{q_A^\circ} e^{-\Delta E^\circ/RT} \quad (56)$$

Η τελευταία εξίσωση δείχνει ότι είναι δυνατός ο προσδιορισμός της σταθεράς χημικής ισορροπίας μιας αντίδρασης K_p , αν είναι γνωστά τα άθροισμα καταστάσεων των αντιδρώντων και προϊόντων, καθώς και η μεταβολή της πρότυπης ενέργειας ΔE° στο απόλυτο μηδέν από φασματοσκοπικά ή θερμικά δεδομένα.

7. ΑΣΚΗΣΕΙΣ

1. Για ένα σύστημα που περιέχει N σωματία οι δύο ενεργειακές στάθμες 1 και 2 έχουν:

$$\begin{array}{lll} g_1=2 & \text{και} & E_1=41,84 \text{ kJ mol}^{-1} \\ g_2=3 & \text{και} & E_2=58,56 \text{ kJ mol}^{-1} \end{array}$$

Ποιός είναι ο λόγος του αριθμού των σωματίων στις δύο ενεργειακές στάθμες στους 300 και 1000 K;

2. Για ένα σύστημα που περιέχει N_A μόρια έχουμε $g_o=1$ και $Q = 6,31 \times 10^{34}$ ($T=500$ K). Ποιό είναι το κλάσμα του ολικού αριθμού των μορίων, που βρίσκονται στη θεμελιώδη ενεργειακή στάθμη και ποιός είναι ο ολικός αριθμός των μορίων σ' αυτή τη στάθμη;
3. Να υπολογισθεί το άθροισμα καταστάσεων μεταφορικής κίνησης ενός ιδανικού αερίου, που περιέχεται σε δοχείο όγκου 30 dm^3 στους 500 K. Το μοριακό βάρος του αερίου είναι 100.