

Statistička termodinamika sustava neovisnih čestica

Ilievski, Tomislav

Undergraduate thesis / Završni rad

2019

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Science / Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:217:778782>

Rights / Prava: [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2025-01-25**



Repository / Repozitorij:

[Repository of the Faculty of Science - University of Zagreb](#)





Sveučilište u Zagrebu
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
Kemijski odsjek

Tomislav Ilievski

Student 3. godine Preddiplomskog sveučilišnog studija KEMIJA

Statistička termodinamika sustava neovisnih čestica

Završni rad

Rad je izrađen u Zavodu za fizikalnu kemiju

Mentor rada: doc. dr. sc. Josip Požar

Zagreb, 2019.

Datum predaje prve verzije Završnog rada:

10.srpnja 2019.

Datum ocjenjivanja Završnog rada i polaganja Završnog ispita:

20.rujna 2019.

Mentor rada: doc. dr. sc. Josip Požar

Potpis:

Sadržaj

§ SAŽETAK.....	1
§ 1. UVOD.....	2
1.1. Makrostanje i mikrostanje sustava	2
1.2. Kanonski ansambl.....	2
1.3. Postulati statističke termodinamike	3
§ 2. STATISTIČKA TERMODINAMIKA SUSTAVA NEOVISNIH ČESTICA	4
2.1. Kanonska particijska funkcija.....	4
2.2. Ovisnost termodinamičkih funkcija stanja o kanonskoj particijskoj funkciji	7
2.3. Sustav neovisnih čestica.....	10
2.4. Usporedba rezultata fenomenološke i statističke termodinamike	19
§ 3. LITERATURNI IZVORI.....	XXIV

§ Sažetak

Termodinamika je znanstvena disciplina koja proučava makroskopske sustave u ravnoteži, izvodi zaključke o svojstvima tih sustava i o međusobnoj povezanosti svojstava sustava. Mikroskopski sustavi i fenomeni koji se događaju na mikro skali ne ulaze u područje interesa termodinamike. Takvi su sustavi predmet istraživanja kvantne mehanike. Tipična makroskopska svojstva su: unutarnja energija, entropija, toplinski kapaciteti, dielektrična konstanta, el. vodljivost. Navedena makroskopska svojstva materije ovise o mikroskopskim svojstvima čestica koje sačinjavaju materiju. Neka mikroskopska svojstva su: molekulska masa, molekulska geometrija, međumolekulske sile, unutarmolekulske sile. Povezanost makroskopskih i mikroskopskih svojstava sustava izučava statistička mehanika. Statistička termodinamika je poddisciplina statističke mehanike koja proučava sustave u termodinamičkoj ravnoteži. Zbog velikog broja molekula koje sačinjavaju realne sustave statistička termodinamika za izračun makroskopskih svojstava koristi metode statistike umjesto da uzima u obzir gibanje svake pojedine čestice.

U ovom radu je razjašnjena teorijska osnova statističke termodinamike. Koristeći metodu kanonskog ansambla izvedena je kanonska particijska funkcija, a potom i sljedeće termodinamičke veličine: unutrašnja energija, tlak, entropija, odnosno iz njih izvedene veličine. Zatim je razmatran sustav koji čine neovisne čestice i izvedena je molekulska particijska funkcija, koja koristeći kanonske particijske funkcije povezuje termodinamička svojstva sustava s dostupnim kvantnim energijskim razinama. Dobivena termodinamička svojstva sustava su uspoređena s rezultatima fenomenološke termodinamike.

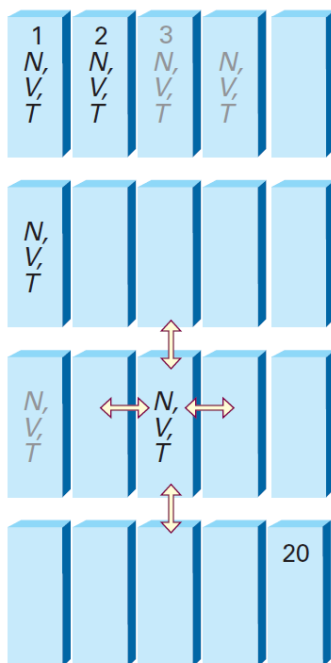
§ 1. UVOD

1.1. Makrostanje i mikrostanje sustava

U ovom odlomku su definirani izrazi korišteni u radu. Makroskopski sustav je neki termodinamički sustav koji je u određenom makrostanju. Makrostanje je određeno specifikacijom $f = c_{ind} - p + 2$ intenzivnih varijabli i varijablom koja određuje veličinu sustava,¹ gdje je c_{ind} broj nezavisnih komponenti unutar sustava, a p broj faza. Primjer makrostanja je kruti NaCl u kontaktu sa zasićenom otopinom, u sustavu su dvije neovisne komponente (NaCl, voda) i dvije faze (kruti NaCl, otopina), potrebne su nam dvije intenzivne varijable (npr. tlak, temperatura) i jedna koja definira veličinu sustava (npr. masa krutine) kako bi okarakterizirali taj sustav. Svaki sustav koji ima jednak tlak, temperaturu i masu krutine u kontaktu sa zasićenom otopinom je u istom makrostanju. Mikroskopski sustav je određen mikroskopskom konfiguracijom, to jest specifikacijom kvantnog stanja kristala. Makrostanju sustava odgovara mnoštvo mikrostanja sustava. Mikrostanje pojedinačne čestice ili molekule određeno specifikacijom svakog kvantnog broja čestice.

1.2. Kanonski ansambl

Da bi izračunali makroskopska svojstva sustava koristeći molekulska svojstva čestica koje ga sačinjavaju moramo povezati makrostanje sustava s mikrostanjem. U tome će na pomoći kanonski ansambl. Kanonski ansambl je zamišljeni skup proizvoljno mnogo sustava u kupelji konstantne temperature, svaki sustav u skupu je istog sastava i volumena. Svi sustavi su u termičkom kontaktu, moguće su fluktuacije u energiji sustava ali ukupna energija je očuvana zato što je ansambl izoliran od okoline.¹ Ilustracija kanonskog ansambla s dvadeset sustava prikazana je na slici 1.



Slika 1. Kanonski ansambl koji sadrži dvadeset sustava. Svaki sustav ima isti sastav, volumen i temperaturu. Moguće su fluktuacije energije unutar ansambla izmjenom topline ali je ukupna energija očuvana.²

1.3. Postulati statističke termodinamike

U prethodnom odlomku definiran je kanonski ansambl. Da bi bili u mogućnosti razrađivati odabranu temu uvodimo dva postulata statističke termodinamike:

Postulat 1. Mjerene vrijednosti vremenski uprosječenih termodinamičkih veličina u promatranom sustavu odgovaraju prosjeku vrijednost odgovarajućih veličina unutar ansambla.³

Postulat 2. U bilo kojem ansamblu, svako mikrostanje koje ima jednake iznose unutarnje energije (E), volumena (V) i broja čestica (N) napučeno je jednakim brojem sustava, pod uvjetom da ansambli imaju jednak broj sustava.³

Prvi postulat nam omogućava da računski zahtjevne vremenski uprosječene izračune zamjenimo jednostavnijim izračunima uprosječenim unutar ansambla.

§ 2. STATISTIČKA TERMODINAMIKA SUSTAVA NEOVISNIH ČESTICA

2.1. Kanonska particijska funkcija

Zamislimo neki termodinački sustav i kanonski ansambl koji se sastoji od mnoštva kopija toga sustava. Svi sustavi su istom makrostanju ali im se razlikuje mikrostanje. Neka je ψ_j valna funkcija promatranog sustava u j -tom mikrostanju, odgovarajuće energije E_j (valna funkcija i energija nisu poznate). Energija mikrostanja je funkcija volumena⁴ (energija čestice u kutiji je funkcija volumena) i sastava sustava:

$$E_j = E_j(V, N_a, N_b, N_c \dots) , \quad (2.1.1)$$

gdje N_a, N_b, N_c označavaju brojeve čestica pojedine vrste. Iz prvoga postulata statističke termodinamike slijedi:

$$U = \langle E_j \rangle = \sum_{j=1} p_j E_j . \quad (2.1.2)$$

Izraz s desne strane jednakosti označava sumu po svim mikrostanjima j , p_j je vjerojatnost da je sustav u stanju j , gdje je E_j pripadna energija stanja j . Kako bi pronašli unutarnju energiju sustava trebamo pronaći vjerojatnosti i energiju svakog mikrostanja j . Prema drugom postulatu statističke termodinamike svi sustavi iste energije jednako su vjerojatni, dakle vjerojatnost stanja ovisi o energiji E_j :

$$p_j = f(E_j) . \quad (2.1.3)$$

Da pronađemo funkciju f podijelimo sustav (također podijelimo svaki sustav u ansamblu) u dva neovisna podsustava I i II. Podsustavi I i II ne moraju imati isti volumen i sastav ali su u termičkom kontaktu i imaju istu temperaturu. Neka $E_{j,I}$ označava energiju podsustava I kad je cijeli sustav u stanju j , $E_{j,II}$ označava energiju podsustava II, ukupna energija sustava je $E_{j,I+II}$. Upotrijebit ćemo isti način označavanja vjerojatnosti stanja j pojedinih podsustava odnosno sustava. Budući da su podsustavi neovisni jedan o drugome slijedi:

$$E_{j,I+II} = E_{j,I} + E_{j,II} . \quad (2.1.4)$$

Vjerojatnost da se dva neovisna događaja dogode istovremeno jednaka je umnošku vjerojatnosti pojedinačnog događaja, prema tome:

$$P_{j,I+II}(E_{j,I+II}) = P_{j,I}(E_{j,I}) * P_{j,II}(E_{j,II}) . \quad (2.1.5)$$

Zbog bolje preglednosti sljedećeg izvoda uvedena je sljedeća supstitucija:

$$\begin{aligned} E_{j,I} &= x \\ P_{j,I}(E_{j,I}) &= f(x) \\ E_{j,II} &= y \\ P_{j,II}(E_{j,II}) &= g(y) \\ E_{j,I+II} &= x + y = z \\ P_{j,I+II}(E_{j,I+II}) &= h(z) . \end{aligned} \quad (2.1.6)$$

Izraz (2.1.5) stoga možemo zapisati:

$$h(z) = f(x) * g(y) . \quad (2.1.7)$$

Parcijalni deriviranjem $h(z)$ po varijablama x i y dobivamo:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial h(z)}{\partial x} \right)_y &= \frac{df(x)}{dx} * g(y) \\ \left(\frac{\partial h(z)}{\partial y} \right)_x &= \frac{dg(y)}{dy} * f(x) \\ \left(\frac{\partial h(z)}{\partial x} \right)_y &= \frac{dh(z)}{dz} * \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y = \frac{dh(z)}{dz} \\ \left(\frac{\partial h(z)}{\partial y} \right)_x &= \frac{dh(z)}{dz} * \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x = \frac{dh(z)}{dz} . \end{aligned} \quad (2.1.8)$$

Usporedbom zadnje dvije jednačbe vidimo da je parcijalna derivacija po x jednaka parcijalnoj derivaciji po y te su prema tome i prva dva izraza jednaka:

$$\begin{aligned} \frac{df(x)}{dx} * g(y) &= \frac{dg(y)}{dy} * f(x) \\ \frac{df(x)}{dx} * \frac{1}{f(x)} &= \frac{dg(y)}{dy} * \frac{1}{g(y)} = -\beta . \end{aligned} \quad (2.1.9)$$

U zadnjem izrazu desna strana ovisi o varijabli y a lijeva o varijabli x , kako su izrazi jednaki oba moraju biti konstantna funkcija tih varijabli koju ćemo označiti s $-\beta$:

$$\begin{aligned}\frac{df(x)}{dx} * \frac{1}{f(x)} &= \frac{d \ln f(x)}{dx} = -\beta \\ \int d \ln f(x) &= -\int \beta dx \\ \ln f(x) &= -\beta x + c \\ f(x) &= e^c e^{-\beta x} = a e^{-\beta x} .\end{aligned}\tag{2.1.10}$$

Ponavljanjem postupka u izrazu (2.1.10) za $g(y)$ i uvrštavanjem početnih parametara dobivamo željeni izraz za vjerojatnost mikrostanja j :

$$p_{j,I} = a e^{-\beta E_{j,I}}, \quad p_{j,II} = a e^{-\beta E_{j,II}} .\tag{2.1.11}$$

Da ucjelovimo izraz trebamo pronaći parametre a , c , i β . Niti jedan od ta tri parametra ne može ovisi o energiji mikrostanja zato što ti parametri nisu ovisni o x i y , no mogu ovisiti o temperaturi, sastavu ili volumenu. Prema izrazu (2.1.11) dva podsustava koji ne moraju imati isti sastav ili volumen imaju jednak parametar β , prema tome β ovisi samo o temperaturi. Parametar a odredit ćemo iz uvjeta da suma vjerojatnosti mikrostanja j po svim mikrostanjima mora biti 1.

$$\begin{aligned}\sum_{j=1} p_j &= 1 \\ \sum_{j=1} a e^{-\beta E_j} &= 1 \\ a &= \frac{1}{\sum_{j=1} e^{-\beta E_j}}\end{aligned}\tag{2.1.12}$$

Suma u nazivniku izraza (2.1.12) je kanonska particijska funkcija, uobičajna oznaka za nju je Q . Kanonska particijska funkcija ovisi o parametru β i energiji svih mikrostanja sustava, parametar β ovisi o temperaturi, a energija mikrostanja j o sastavu i volumenu sustava, iz čega slijedi:

$$Q(N, V, T) = \sum_{j=1} e^{-\beta E_j} .\tag{2.1.13}$$

Sada možemo vjerojatnost mikrostanja j zapisati kao:

$$p_j = \frac{e^{-\beta E_j}}{Q}. \quad (2.1.14)$$

Izraz (2.1.14) pokazuje da vjerojatnost mikrostanja j ovisi o energiji mikrostanja j i kanonskoj particijskoj funkciji, koja pak ovisi o broju i energiji dostupnih mikrostanja. Budući da je riječ o eksponencijalnoj funkciji koja drastično pada s povećanjem energije jasno je da kanonskoj particijskoj funkciji znatno doprinose samo niska energijska stanja i da samo niska energijska stanja imaju značajnu vjerojatnost napučenosti.¹ Kako bismo odredili parametar β poslužiti ćemo se izrazima koji povezuju tlak i unutarnju energiju s kanonskom particijskom funkcijom.

2.2. Ovisnost termodinamičkih funkcija stanja o kanonskoj particijskoj funkciji

U sljedećih par odlomaka će se pokazati kako funkcije stanja poput unutarnje energije, entropije, entalpije, toplinskih kapaciteta, itd. ovisе o kanonskoj particijskoj funkciji, to jest o dostupnim energijskim razinama i energijama tih razina sustava. Iz izraza (2.1.2) i (2.1.14) slijedi:

$$U = \frac{1}{Q} \sum_{j=1} E_j * e^{-\beta E_j}. \quad (2.2.1)$$

Parcijalnim deriviranjem izraza (2.1.13) po parametru β dobivamo:

$$\left(\frac{\partial Q}{\partial \beta} \right)_{V,N} = \left(\sum_{j=1} \frac{\partial (e^{-\beta E_j})}{\partial \beta} \right)_{V,N} = - \sum_{j=1} E_j e^{-\beta E_j}. \quad (2.2.2)$$

Usporedbom (2.2.1) i (2.2.2) proizlazi:

$$U = - \frac{1}{Q} \left(\frac{\partial Q}{\partial \beta} \right)_{V,N} = - \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial \beta} \right)_{V,N}, \quad (2.2.3)$$

što je traženi izraz za unutarnju energiju.

Sada razmotrimo zamišljeni sustav od nekoliko čestica energije E_j izolirane od okoline. Podvrgnemo li sustav reverzibilnoj adijabatskoj promjeni volumena promjena unutarnje energije je:

$$dU = \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_N dV . \quad (2.2.4)$$

Prema prvom zakonu termodinamike¹ $dU = -W_{rev} = -PdV$, stoga slijedi:

$$P = - \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_N . \quad (2.2.5)$$

Analogno izrazu (2.1.2), izraz za tlak sustava je prosjek tlakova unutar ansambla:

$$P = \langle P \rangle = \sum_{j=1} p_j P_j = - \frac{1}{Q} \sum_{j=1} \left[e^{-\beta E_j} * \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_N \right] . \quad (2.2.6)$$

Parcijalna derivacija Q po V jednaka je:

$$\left(\frac{\partial Q}{\partial V} \right)_{\beta, N} = \sum_{j=1} \left(\frac{\partial (e^{-\beta E_j})}{\partial V} \right)_{\beta, N} = \sum_{j=1} \left(\frac{\partial (e^{-\beta E_j})}{\partial E_j} * \frac{\partial E_j}{\partial V} \right)_{\beta, N} = -\beta \sum_{j=1} e^{-\beta E_j} * \left(\frac{\partial E_j}{\partial V} \right)_N . \quad (2.2.7)$$

Usporedbom (2.2.6) i (2.2.7) slijedi:

$$P = \frac{1}{\beta Q} \left(\frac{\partial Q}{\partial V} \right)_{\beta, N} = \frac{1}{\beta} \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V} \right)_{\beta, N} , \quad (2.2.8)$$

što je željeni izraz koji povezuje ovisnost tlaka sustava o kanonskoj particijskoj funkciji. Kako bismo odredili parametar β izračunat ćemo parcijalnu derivaciju unutarnje energije po volumenu koristeći izraze (2.2.3) i (2.2.8):

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{\beta, N} &= \left[\frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial \beta} \right)_{V, N} \right]_{\beta, N} = \left[\frac{\partial}{\partial \beta} \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V} \right)_{\beta, N} \right]_{V, N} \\ \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{\beta, N} &= - \left[\frac{\partial}{\partial \beta} (\beta P) \right]_{V, N} = -P - \beta \left(\frac{\partial P}{\partial \beta} \right)_{V, N} . \end{aligned} \quad (2.2.9)$$

Budući da parametar β ovisi samo o temperaturi izraz za derivaciju (2.2.9) možemo poistovjetiti s parcijalnom derivacijom pri konstantnoj temperaturi. Fenomenološki izraz za promjenu unutarnje energije o promjeni volumena glasi:¹

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V - P = - \frac{1}{T} \left(\frac{\partial P}{\partial T^{-1}} \right)_V - P . \quad (2.2.10)$$

Usporedbom ta dva izraza slijedi:

$$\begin{aligned}
 T^{-1} \left(\frac{\partial P}{\partial T^{-1}} \right)_V &= \beta \left(\frac{\partial P}{\partial \beta} \right)_V \\
 \frac{\beta}{T^{-1}} &= \left(\frac{\partial \beta}{\partial P} \right)_V \left(\frac{\partial P}{\partial T^{-1}} \right)_V = \frac{d\beta}{dT^{-1}} \\
 \int \frac{d\beta}{\beta} &= \int \frac{dT^{-1}}{T^{-1}} \\
 \beta &= T^{-1} e^c = \frac{1}{kT} .
 \end{aligned} \tag{2.2.11}$$

gdje je konstanta k Boltzmanova konstanta. Jednadžbe za vjerojatnost mikrostanja j , kanonsku particijsku funkciju, unutarnju energiju i tlak postaju:

$$p_j = \frac{e^{-\frac{E_j}{kT}}}{Q} \tag{2.2.12}$$

$$Q = \sum_{j=1} e^{-\frac{E_j}{kT}} \tag{2.2.13}$$

$$U = - \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial \beta} \right)_{V,N} = - \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_{V,N} \frac{dT}{d\beta} = kT^2 \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_{V,N} \tag{2.2.14}$$

$$P = \frac{1}{\beta} \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V} \right)_{\beta,N} = kT \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V} \right)_{T,N} . \tag{2.2.15}$$

Kada smo pronašli izraze za unutarnju energiju i tlak te ucjelovili izraz za kanonksu particijsku funkciju preostaje izvesti odgovarajući izraz za entropiju. Nakon toga ostale funkcije stanje lako je izvesti koristeći relacije fenomenološke termodinamike koje povezuju funkcije stanja sa unutarnjom energijom, entropijom i tlakom.

Za reverzibilni proces sustava stalnog sastava koji može izvoditi samo volumni rad vrijedi¹ $dU = TdS - pdV$, rješavajući tu jednadžbu za dS dobivamo:

$$dS = T^{-1} dU + T^{-1} pdV = d(T^{-1}U) + T^{-2}UdT + T^{-1} pdV \tag{2.2.16}$$

zato što $d(T^{-1}U) = T^{-1}dU - T^{-2}UdT$. Uvrštavanjem izraza (2.2.14) i (2.2.15) slijedi:

$$dS = d(T^{-1}U) + k \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_{V,N} dT + k \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V} \right)_{T,N} dV . \quad (2.2.17)$$

Kanonska particijska funkcija je funkcija sastava, temperature i volumena, uz uvjet konstantnog sastava vrijedi:

$$d \ln Q = \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_{V,N} dT + \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V} \right)_{T,N} dV . \quad (2.2.18)$$

Uvrštavanjem (2.2.18) u (2.2.17) i integriranjem dobivamo željeni izraz za entropiju:

$$\begin{aligned} dS &= d(T^{-1}U) + kd \ln Q = d(T^{-1}U + k \ln Q) \\ S &= T^{-1}U + k \ln Q + c = kT \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_{V,N} + k \ln Q + c . \end{aligned} \quad (2.2.19)$$

U slučaju kada računamo promjenu entropije konstantu c nije potrebno poznavati.

Prema fenomenološkoj termodinamici Helmholtzova energija je funkcija stanja $A = U - TS$, (ref. 1) uvrštavanjem dobivenim statističkih izraza za unutarnju energiju i entropiju dobivamo statistički izraz za Helmholtzovu energiju:

$$A = -kT \ln Q . \quad (2.2.20)$$

Korištenjem izraza za U , P , S , A i Gibbsovih jednadžbi mogu se dobiti ostale funkcije stanja. Razlog zašto je odabrana upravo Helmholtzova energija je činjenica da pri izvodu kanonske particijske funkcije T i V su konstante te je uz spomenute varijable izraz za A jednostavan.

2.3. Sustav neovisnih čestica

Izvedena je kanonska particijska funkcija i izrazi koji ju povezuju s fenomenološkim termodinamičkim funkcijama. Da bi se to moglo primjeniti na neki stvarni sustav mora se pronaći valna funkcija sustava ψ i riješiti Schrödingerova jednadžba koja bi dala sva pripadajuća energijska stanja i odgovarajuće energije. Budući da to nije moguće napraviti za realne sustave, uvest ćemo određene aproksimacije te se u razmatranjima ograničiti na sustave neovisnih identičnih čestica gdje nema međudjelovanja između čestica. Takva aproksimacija je zadovoljavajuća za plinove kada vrijedi aproksimacija idealnog plina, to jest pri temperaturama ne puno nižim od sobne temperature i pri velikom razrjeđenju plina. U tom slučaju energija sustava je jednaka zbroju pojedinačnih energija molekula:

$$E_j = \varepsilon_{1,r} + \varepsilon_{2,s} + \dots + \varepsilon_{N,w} , \quad (2.3.1)$$

gdje indeks označava broj i kvatno stanje molekule. Zamislimo da čestice možemo razlikovati jednu od druge. Stanje sustava je tada određeno specifikacijom stanja svake molekule, koje je neovisno o drugim molekulama, te se suma po svim stanjima sustava može raspisati kao produkt suma po svakom kvantnom stanju molekule:

$$Q = \sum_{j=1} e^{\frac{-(\varepsilon_{1,r} + \varepsilon_{2,s} + \dots + \varepsilon_{N,w})}{kT}} = \sum_r \sum_s \dots \sum_w e^{\frac{\varepsilon_{1,r}}{kT}} e^{\frac{\varepsilon_{2,s}}{kT}} \dots e^{\frac{\varepsilon_{N,w}}{kT}} = \sum_r e^{\frac{\varepsilon_{1,r}}{kT}} \sum_s e^{\frac{\varepsilon_{2,s}}{kT}} \dots \sum_w e^{\frac{\varepsilon_{N,w}}{kT}} . \quad (2.3.2)$$

Definiramo li molekulsku particijsku funkciju kao sumu po svim stanjima molekule:

$$q = \sum_r e^{\frac{\varepsilon_{1,r}}{kT}} , \quad (2.3.3)$$

izraz (2.3.2) postaje:

$$Q = q^N . \quad (2.3.4)$$

U sustavima na koje je primjenjiva aproksimacija nezavisnih čestica, čestice se ne mogu razlikovati te izraz (2.3.4) nije od koristi. Taj problem riješen je relativno jednostavno, uvođenjem uvjeta da je broj dostupnih kvantnih molekulskih stanja mnogo veći od broja molekula koje čine sustav. Vjerojatnost da je u nekom kvantnom stanju više od jedne molekule tada postaje zanemariva. Drugim riječima, u svakom kvantnom stanju je samo jedna molekula. Sada zamislimo sustav od tri identične čestice koje ne možemo razlikovati. Takav problem sličan je problemu kvantnog stanja tri elektrona u atomu litija. Valna funkcija sustava sadržava izraze u kojima se permutira tri čestice u tri elektronska stanja:

$$\begin{aligned} & \psi_r(1)\psi_s(2)\psi_t(3) \\ & \psi_r(1)\psi_s(3)\psi_t(2) \\ & \psi_r(2)\psi_s(1)\psi_t(3) \\ & \psi_r(2)\psi_s(3)\psi_t(1) \\ & \psi_r(3)\psi_s(1)\psi_t(2) \\ & \psi_r(3)\psi_s(2)\psi_t(1) . \end{aligned} \quad (2.3.5)$$

Ukupno je šest takvih permutacija. Općenito za N molekula postoji $N!$ takvih permutacija. Iz izraza (2.3.2) proizlazi šest zasebnih doprinosa energije, iako se radi o jednom doprinosu. Stoga izraz (2.3.2) moramo pomnožiti faktorom $1/N!$ kako bi dobili ispravan broj stanja sustava:

$$Q = \frac{q^N}{N!} . \quad (2.3.6)$$

Izraz (2.3.6) ne vrijedi za sustav sačinjene od identičnih bozona i fermiona. Vrijedi samo za sustave čestica u kojima je mnogo više dostupnih stanja nego molekula, pa vjerojatnost da je više čestica u istom stanju iščezava. Takve čestice zadovoljavaju Boltzmanovu raspodjelu i nazivaju se boltzoni.

U statističkim termodinamičkim izrazima pojavljuje se $\ln Q$ te uvrštavanjem izraz (2.3.6) u $\ln Q$ slijedi:

$$\ln Q = N \ln q - \ln(N!) , \quad (2.3.7)$$

u realnim sustavima broj čestica je ogroman pa je $\ln(N!)$ jako teško izračunati. Stoga vrijedi Stirlingova aprosimacija:⁶

$$N! = (2\pi)^{1/2} N^{N+1/2} e^{-N} \left(1 + \frac{1}{12N} + \frac{1}{288N^2} - \dots \right) , \quad (2.3.8)$$

odnosno $\ln(N!)$ postaje:

$$\begin{aligned} \ln N! &= \frac{1}{2} \ln 2\pi + \left(N + \frac{1}{2} \right) \ln N - N + \ln \left(1 + \frac{1}{12} N + \dots \right) \\ \frac{1}{2} \ln 2\pi - N &\approx -N \\ N + \frac{1}{2} &\approx N \\ \ln \left(1 + \frac{1}{12} N + \dots \right) &\approx \ln 1 = 0 \\ \ln N! &\approx N \ln N - N . \end{aligned} \quad (2.3.9)$$

Kako bi se opravdala ova aprosimacija u Tablici 1 (ref.1) je prikazana prava vrijednost $\ln N!$, aprosimacija i pogreška aprosimacije za odabrane N .

Tablica 1. Pogreška Stirlingove aprosimacije za neke N . Vidljivo je da pogreška pada s porastom N i za realne sustave ($N \gg 10^6$) pogreška je zanemariva.

N	$\ln N!$	$N \ln N - N$	Pogreška
10^3	5912.1	5907.8	-0.07%
10^4	82108.9	82103.4	-0.007%
10^6	12815518.4	12815510.6	-0.00006%

Energija promatranih molekula može se aproksimativno zapisati kao zbroj translacijskih, rotacijskih, vibracijskih i elektronskih energija, koje su neovisne jedna o drugoj.⁴

$$\mathcal{E}_r = \mathcal{E}_{tr,r} + \mathcal{E}_{rot,t} + \mathcal{E}_{vib,v} + \mathcal{E}_{el,u} . \quad (2.3.10)$$

Analogno kako je izvedena molekulska particijska funkcija iz kanonske, uvrštavanjem izraza (2.3.10) u definiciju molekulske particijske funkciju (2.3.3) slijedi:

$$\begin{aligned} q &= \sum_s e^{-\beta \epsilon_{tr,s}} \sum_t e^{-\beta \epsilon_{rot,t}} \sum_v e^{-\beta \epsilon_{vib,v}} \sum_u e^{-\beta \epsilon_{el,u}} \\ q_{tr} &= \sum_s e^{-\beta \epsilon_{tr,s}} \\ q_{rot} &= \sum_t e^{-\beta \epsilon_{rot,t}} \\ q_{vib} &= \sum_v e^{-\beta \epsilon_{vib,v}} \\ q_{el} &= \sum_u e^{-\beta \epsilon_{el,u}} \\ q &= q_{tr} q_{rot} q_{vib} q_{el} . \end{aligned} \quad (2.3.11)$$

Kada je energija neke čestice suma neovisnih energija koje odgovaraju neovisnim načinima gibanja particijska funkcija postaje produkt particijskih funkcija za svaku neovisnu energiju. Sada se izraz za $\ln Q$, koji se pojavljuje u izrazima za funkcije stanja, može zapisati na sljedeći način:

$$\ln Q = N \ln q_{tr} + N \ln q_{rot} + N \ln q_{vib} + N \ln q_{el} - N(\ln N - 1) . \quad (2.3.12)$$

Jasno je da unutarnja energija sustava ima četiri neovisna doprinosa energije: translacijski, koji jedini ovisi o volumenu, rotacijski, vibracijski i elektronski.

$$\begin{aligned} U &= NkT^2 \left[\left(\frac{\partial \ln q_{tr}}{\partial T} \right)_V + \frac{d \ln q_{rot}}{dT} + \frac{d \ln q_{vib}}{dT} + \frac{d \ln q_{el}}{dT} \right] \\ U &= U_{tr} + U_{rot} + U_{vib} + U_{el} \end{aligned} \quad (2.3.13)$$

Uvrštavanjem (2.3.12) u (2.2.19) dobivamo izraz za entropiju sustava neovisnih čestica.

$$\begin{aligned}
S &= S_{tr} + S_{rot} + S_{vib} + S_{el} \\
S_{tr} &= \frac{U_{tr}}{T} + Nk \ln q_{tr} - N(\ln N - 1) \\
S_{rot} &= \frac{U_{rot}}{T} + Nk \ln q_{rot} \\
S_{vib} &= \frac{U_{vib}}{T} + Nk \ln q_{vib} \\
S_{el} &= \frac{U_{el}}{T} + Nk \ln q_{el}
\end{aligned} \tag{2.3.14}$$

Član $N(\ln N - 1)$ dolazi od nemogućnosti razlikovanja čestica zato što su delokalizirane u prostoru, pa je zbog toga uključen u izraz za translacijsku entropiju. Analogno unutrašnjoj energiji i entropiji ostale funkcije stanje se također mogu rastaviti na funkcije stanja pojedinih energijskih doprinosa. Od početnog problema jedino nam preostaje naći particijske funkcije za pojedine oblike gibanja. Korištenjem kvantno-mehaničkih modela, prema kojima je energija suma neovisnih doprinosa energija, matematičkim aproksimacijama izvesti će se vjerodostojni izrazi za particijske doprinose pojedinih energija.

Translacijska čestična particijska funkcija definirana je prema (2.3.11) kao $q_{tr} = \sum_s e^{-\beta \epsilon_{tr,s}}$. Za translacijsku energiju promatranih molekula primjenjiv je model čestice u kutiji. Energija čestice u kutiji glasi:

$$\epsilon_{tr} = \frac{h^2}{8m} \left(\frac{n_x^2}{a^2} + \frac{n_y^2}{b^2} + \frac{n_z^2}{c^2} \right) \tag{2.3.15}$$

gdje su n_x, n_y, n_z , kvanti brojevi, neovisni jedan o drugom, koji poprimaju cjelobrojne vrijednosti od nula do beskonačno, a a, b, c , su dimenzije kutije u kojoj se nalazi plin.⁴ Suma po kvantim stanjima u izrazu za translacijsku energiju postaje sume po kvantnim brojevima n_x, n_y, n_z .

$$\begin{aligned}
q_{tr} &= \sum_{n_x=1}^{\infty} \sum_{n_y=1}^{\infty} \sum_{n_z=1}^{\infty} e^{-\beta \frac{h^2}{8m} \left(\frac{n_x^2}{a^2} + \frac{n_y^2}{b^2} + \frac{n_z^2}{c^2} \right)} \\
q_{tr} &= \sum_{n_x=1}^{\infty} e^{-\beta \frac{h^2}{8m} \frac{n_x^2}{a^2}} \sum_{n_y=1}^{\infty} e^{-\beta \frac{h^2}{8m} \frac{n_y^2}{b^2}} \sum_{n_z=1}^{\infty} e^{-\beta \frac{h^2}{8m} \frac{n_z^2}{c^2}}
\end{aligned} \tag{2.3.16}$$

Sume u izrazima (2.3.16) mogu biti točno izračunate ali to je matematički zahtjevno. Jednostavno rješenje problema je zamjena suma integralima, što je jako dobra aproksimacija ako se članovi suma jako malo razlikuju jedan od drugog. Zamislimo neku sumu $\sum_n^{\infty} f(n)$ za koju vrijedi $f(n) \approx f(n+1)$ za svaki n . Tada također vrijedi:

$$\sum_{n=0}^{\infty} f(n) = f(0) + f(1) + \dots = f(0) \int_0^1 dn + f(1) \int_1^2 dn + \dots = \int_0^1 f(0) dn + \int_1^2 f(1) dn + \dots \quad (2.3.17)$$

Bzudeći da se funkcija $f(n)$ mijenja jako malo s promjenom n možemo aproksimirati da je $f(0) \approx f(n)$ u rasponu od 0 i 1, $f(1) \approx f(n)$ u rasponu od 1 i 2 i tako dalje za sve članove sume:

$$\sum_{n=0}^{\infty} f(n) \approx \int_0^1 f(n) dn + \int_1^2 f(n) dn + \dots = \int_0^{\infty} f(n) dn. \quad (2.3.18)$$

Također vrijedi $f(0) \approx f(1) \approx f(2) \approx \dots$. Dakle mnogo članova pridonosi vrijednosti sume, ali je doprinos pojedinog člana zanemariv. Upravo zbog toga možemo započeti sumu, odnosno integraciju od $n = 1$. Zamjena suma integralima nije specifična samo za translacijsku particijsku funkciju nego se može upotrijebiti za bilo koju particijsku funkciju u kojoj se sumirani članovi malo razlikuju jedan od drugoga.¹ Izraz za proučavanu sumu postaje:

$$\sum_{n=0}^{\infty} f(n) \approx \sum_{n=1}^{\infty} f(n) \approx \int_1^{\infty} f(n) dn. \quad (2.3.19)$$

odnosno prva suma translacijske particijske funkcije postaje

$$\sum_{n_x=1}^{\infty} e^{-\beta \frac{h^2}{8m} \frac{n_x^2}{a^2}} \approx \int_1^{\infty} e^{-\beta \frac{h^2}{8m} \frac{n_x^2}{a^2}} = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{8m\pi}{\beta h^2}} a. \quad (2.3.20)$$

Ostale sume u izrazu za translacijsku particijsku funkciju analogne su izrazu (2.3.20) uz drugu dimenziju kutije. Množenjem translacijskih particijskih funkcija za pojedine dimenzije, zamjenom parametra β s T , i uvođenjem volumena kutije ($V = abc$) konačni izraz za translacijsku particijsku funkciju je:

$$q_{tr} = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} V. \quad (2.3.21)$$

Prema modelu krutog rotora, rotacijsko kvantno stanje dvoatomnog plina određeno je kvantnim brojevima J i M_J , a rotacijska energija je dana izrazom:

$$\varepsilon_{rot} = \frac{\hbar^2}{2I} J(J+1), \quad (2.3.22)$$

gdje je I moment tromosti čestice. Kvantni broj J poprima cjelobrojne vrijednosti od nula do beskonačno, a M_J za određeni J poprima cjelobrojne vrijednosti od $-J$ do J .⁴ Prilikom sumacije svih rotacijskih članova potrebno je sumirati i po J i M_J , no najčešće se ne sumira po kvantnim stanjima nego po energijskim stanjima, budući da je takav račun jednostavniji. Kako energija ne ovisi o M_J , svaka energijska razina je $(2J+1)$ -struko degenerirana te je prilikom sumacije potrebno svako energijsko stanje pomnožiti tim faktorom:

$$q_{rot} = \sum_0^{\infty} (2J+1) e^{-\frac{\hbar^2}{2IkT} J(J+1)} = \sum_0^{\infty} (2J+1) e^{-\frac{\Theta_{rot}}{T} J(J+1)}. \quad (2.3.23)$$

Radi kraćeg i preglednijeg zapisa definirana je karakteristična rotacijska temperatura Θ_{rot} kao:

$$\Theta_{rot} = \frac{\hbar^2}{2Ik}, \quad (2.3.24)$$

koja nije u fizičkom smislu temperatura nego ima dimenziju temperature. Kada je omjer $\frac{\Theta_{rot}}{T}$ malen, rotacijska stanja su dovoljno bliska da sumu možemo zamjeniti intergalom:

$$q_{rot} \approx \int_0^{\infty} (2J+1) e^{-\frac{\Theta_{rot}}{T} J(J+1)} dJ = \frac{T}{\Theta_{rot}}. \quad (2.3.25)$$

Integral je riješen pomoću supstitucije varijabli i tabličnih integrala. Izraz (2.3.25) vrijedi za heteronuklearne dvoatomne molekule. Za homonuklearne dvoatomne molekule kojima su jezgre fermioni valna funkcija mora biti antisimetrična nakon izmjene jezgara, odnosno simetrična ako su jezgre bozoni. Broj mogućih kvantnih stanja tada je približno dvostruko manji.⁵ Definiranjem simetrijskog broja σ , kao broja pravih operacija simetrije točkine grupe kojoj molekula pripada, rotacijska particijska funkcija postaje (2.3.26). Za heteronuklearne dvoatomne molekule $\sigma = 1$, odnosno $\sigma = 2$ za homonuklearne dvoatomne molekule:

$$q_{rot} = \frac{T}{\sigma \Theta_{rot}} . \quad (2.3.26)$$

Izraz (2.3.26) vrijedi i za linearne poliatomne molekule, $\sigma = 2$ ako molekule imaju centar simetrije, odnosno $\sigma = 1$ ako nemaju centar simetrije. Za nelinearne poliatomne molekule ne postoji jednostavan kvantno-mehanički algebarski izraz za rotacijske energije, no može se izvesti sljedeći izraz za rotacijsku particijsku funkciju:⁵

$$q_{rot} = \frac{8\pi^2 (2\pi kT)^{3/2} (I_a I_b I_c)^{1/2}}{h^3 \sigma} . \quad (2.3.27)$$

Gdje su I_a , I_b i I_c momenti tromosti oko glavnih osi rotacija.

Vibracije dvoatomnih molekula za niža stanja mogu se aproksimirati kvantno-mehaničkim harmonijskim oscilatorom. Energija oscilatora dana je izrazom:

$$\varepsilon_{vib} = \left(v + \frac{1}{2} \right) h\nu \quad (2.3.28)$$

gdje je $\nu = (2\pi)^{-1}(k/m)^{1/2}$, a k konstanta opruge. Kvantni broj v poprima cjelobrojne vrijednosti od nula do beskonačno, i nema degeneracije kvantnih vibracijskih stanja. Izbor ishodišta energije je proizvoljan i nultoj vibraciji ($v = 0$), na kojoj je stvarna vibracijska energija $1/2 h\nu$, pridružena je vrijednost nula budući da sve molekule imaju navedenu vibracijsku energiju u odnosu na klasično ishodište vibracijske energije. (Atomi miruju i njihove se jezgre nalaze na ravnotežnom međuatomskoj udaljenosti.)

$$\varepsilon_{vib} = \left(v + \frac{1}{2} \right) h\nu - \frac{1}{2} h\nu = v h\nu \quad (2.3.29)$$

Termodinamička unutarnja energija U izračunata pomoću particijske funkcije odgovarat će unutarnjoj energiji s obzirom na najniže molekulsko energijsko stanje. Uvrštavanjem energijskih razina za kvantno-mehanički oscilator u izraz (2.3.11) vibracijska particijska funkcija postaje:

$$q_{vib} = \sum_{v=0}^{\infty} e^{-\frac{v h\nu}{kT}} = \sum_{v=0}^{\infty} e^{-\frac{v \Theta_{vib}}{T}} \quad (2.3.30)$$

$$\Theta_{vib} = h\nu / k ,$$

gdje je Θ_{vib} karakteristična vibracijska temperatura, koja nije u fizičkom smislu temperatura nego ima dimenziju temperature. Omjer $\frac{\Theta_{vib}}{T}$ je velik, osim u slučaju vrlo visokih temperatura (10^3 K i više) i vibracijska stanja su previše razmaknuta da bi se suma mogla zamijeniti integralom, no suma (2.3.30) se može točno izračunati, korištenjem sume geometrijskog niza. Formula za geometrijski niz je:

$$1 + x + x^2 + x^3 + \dots = \sum_{n=0}^{\infty} x^n = \frac{1}{1-x}, \quad (2.3.31)$$

kada je $|x| < 1$. (ref. 6) Ako uvedemo supstituciju:

$$\begin{aligned} x &= e^{-hv/kT} < 1 \\ n &= \nu, \end{aligned} \quad (2.3.32)$$

izraz za vibracijsku particijsku funkciju postaje:

$$q_{vib} = \frac{1}{1 - e^{-hv/kT}} = \frac{1}{1 - e^{-h\nu/kT}} = \frac{1}{1 - e^{-\Theta_{vib}/T}}. \quad (2.3.33)$$

Modeli krutog rotora i kvantno-mehaničkog oscilatora zanemaruju anharmoničnost, centrifugalnu distorziju, i vibracijsko-rotacijske interakcije, stoga izraz (2.3.33), koji je aproksimacija vibracijske particijske funkcije, vrijedi kada temperatura nije prevelika.

Poliatomne molekule imaju $3N-5$ modova vibracije ako su linearne, odnosno $3N-6$ ako nisu linearne. Modovi vibracija su neovisni jedan o drugom i vibracijska particijska funkcija se može zapisati kao produkt doprinosa svakog moda, koji je oblika kao (2.3.33). Prema tome izraz za vibracijsku particijsku funkciju poliatomnih plinova glasi:

$$\begin{aligned} \text{za linearne molekule } q_{vib} &= \prod_{i=1}^{3N-5} \frac{1}{1 - e^{-hv_i/kT}}, \\ \text{za nelinearne molekule } q_{vib} &= \prod_{i=1}^{3N-6} \frac{1}{1 - e^{-hv_i/kT}}, \end{aligned} \quad (2.3.34)$$

gdje i označava mod vibracije, a ν_i frekvenciju vibracije odgovarajućeg moda.

Elektronska particijska funkcija definirana je kao suma po svim energijskim razinama, a ne po kvantnim stanjima. Neka su energijska stanja numerirana s 0, 1, 2, 3..., gdje razini 0 odgovara najniže elektronsko stanje. Pripadajuće degeneracije označit ćemo s $g_{el,0}$, $g_{el,1}$, $g_{el,2}$,

$g_{el,3}$, ... Elektronska energija nultog stanja najniža je elektronska energija koju molekula može imati pri svim temperaturama, stoga se njoj najčešće pripisuje vrijednost nula. Kako je navedeno, budući da se energiji osnovnog vibracijskog stanja također najčešće pripisuje vrijednost nula (sve molekule nalaze se barem u osnovnom vibracijskom stanju) izraz za unutarnju energiju sadrži doprinose svih ostalih energijskih stanja koja proizlaze iz svih načina gibanja molekula. Prema tome elektronska particijska funkcija je:

$$q_{el} = g_{el,0} + g_{el,1}e^{-\beta\varepsilon_{el,1}} + g_{el,2}e^{-\beta\varepsilon_{el,2}} + g_{el,3}e^{-\beta\varepsilon_{el,3}} + \dots \quad (2.3.35)$$

Budući da ne postoji opća formula za energiju elektronskih stanja, članovi u izrazu (2.3.35) sumiraju se jedan po jedan koristeći spektroskopski mjerene energije viših elektronskih stanja. Za većinu dvatomnih molekula i gotovo sve poliatomne molekule energije viših stanja su pri sobnim temperaturama puno veća nego kT , i nisu znatno napučena. Stoga za većinu molekula vrijedi:

$$q_{el} = g_{el,0}. \quad (2.3.36)$$

Jedna od iznimaka je NO, koji ima niska pobuđena elektronska stanja. Za većinu molekula osnovno elektronsko stanje nije degenerirano. Važna iznimka je O₂. Osnovno stanje O₂ je trostruko degenerirano tripletno stanje. Molekule sa neparним brojem elektrona imaju dvstruko degenerirano elektronsko stanje zbog dvije moguće orijentacije spina.¹

2.4. Usporedba rezultata fenomenološke i statističke termodinamike

Pokazano je kako se termodinamička svojstva idealnog plina mogu izračunati iz molekulskih svojstava koristeći statističku termodinamiku. Svojstva potrebna za te račune su: relativna molekulska masa (za q_{tr}), molekulska geometrija (za q_{rot}), molekulske vibracijske frekvencije (za q_{vib}), degeneracije i energije elektronskih stanja (za q_{el}). Za male molekule u plinskoj fazi, termodinamička svojstva izračunata iz spektroskopskih podataka korištenjem statističke termodinamike, obično su točnija od kalorimetrijski određenih svojstva.¹ U slučaju nedostatka spektroskopskih mjerenja, moguće je pomoću kvantno-mehaničkog računa približno izračunati potrebne parametre.

Slaganje rezultata statističke i fenomenološke termodinamike pokazat ćemo na primjeru etena. Izračunat ćemo molarnu unutarnju energiju ($U_m - U_{0,m}$), molarnu entropiju (S_m) i izohorni molarni toplinski kapacitet ($C_{V,m}$) etena pri 300 K i 101,3 kPa. Pri tim uvjetima, eten je

poliatomni plin u osnovnom stanju, momenti tromosti oko glavnih osi rotacija iznose $I_a = 3,47$ u Å^2 , $I_b = 16,94$ u Å^2 , $I_c = 20,41$ u Å^2 , a $\sigma = 4$ (ref. 5). Prema (2.3.13) i (2.3.21) translacijski doprinos molarnoj unutarnjoj energiji je:

$$U_{tr,m} - U_{0,tr,m} = \frac{NkT^2}{n} \left(\frac{\partial \ln \left[\left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} V \right]}{\partial T} \right)_V = \frac{3}{2} RT. \quad (2.4.1)$$

Iz (2.3.13) i (2.3.27) rotacijski doprinos iznosi:

$$U_{rot,m} - U_{0,rot,m} = \frac{NkT^2}{n} \frac{d \ln \left(\frac{8\pi^2 (2\pi kT)^{3/2} (I_a I_b I_c)^{1/2}}{h^3 \sigma} \right)}{dT} = \frac{3}{2} RT. \quad (2.4.2)$$

Prema (2.3.13) i (2.3.34) vibracijski doprinos jednak je:

$$U_{vib,m} - U_{0,vib,m} = \frac{NkT^2}{n} \frac{d \ln \left(\frac{1}{1 - e^{-\Theta_{vib}/T}} \right)}{dT} = R \frac{\Theta_{vib} e^{-\Theta_{vib}/T}}{1 - e^{-\Theta_{vib}/T}}, \quad (2.4.3)$$

za svaki normalni način vibriranja. Praktično je vibracijski doprinos računati tablično kako je prikazano u tablici 2 (ref. 5) na kraju odlomka. Eten je u osnovnom elektronskom stanju zbog čega nema elektronski doprinos energiji. Preuređivanjem izraza (2.2.14) i uvrštavanjem u izraz (2.2.19) dobivamo:

$$S = \frac{U}{T} + k \ln Q. \quad (2.4.4)$$

Korištenjem izraza (2.3.6), (2.3.9), (2.3.13) i (2.3.21) može se izračunati translacijski doprinos entropiji:

$$\begin{aligned}
S_{tr} &= \frac{U_{tr}}{T} + k \ln \frac{q_{tr}^N}{N!} \\
S_{tr} &= \frac{NkT^2}{T} \left(\frac{\partial \ln q_{tr}}{\partial T} \right)_V + k [N \ln q_{tr} - (N \ln N - N)] \\
S_{tr} &= nR \frac{3}{2} + nR \ln \frac{q_{tr}}{N} + nR = \frac{5}{2} nR + nR \ln \frac{q_{tr}}{N} \\
S_{tr} &= \frac{5}{2} nR + nR \ln \frac{\left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} V}{N}.
\end{aligned} \tag{2.4.5}$$

Dijeljenjem tog izraza množinom, te uvrštavanjem kT/p za V/N , izraz se može prevesti u prikladniji oblik koji eksplicitno prikazuje ovisnost translacijskog doprinosa molarnoj entropiji o temperaturi, relativnoj molekulskoj masi i tlaku:⁵

$$S_{tr,m} = S_0 + \frac{5}{2} R \ln \left(\frac{T}{K} \right) + \frac{3}{2} R \ln M_r - R \ln \left(\frac{p}{p^\circ} \right). \tag{2.4.6}$$

gdje je $p^\circ = 10^5$ Pa, a S_0 Sackur-Tetrode konstanta koja iznosi $-1,151\,7047 R$. Uvrštavanjem spomenutih parametara i relativne molekulske mase etena dobivamo translacijski doprinos molarnoj entropiji etena:

$$S_{tr,m} = R(-1,152 + 2,5 \ln 300 + 1,5 \ln 28,5 + \ln 1,013) = 150,46 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}. \tag{2.4.7}$$

Za rotacijski doprinos možemo iz (2.3.14), (2.3.13) i (2.3.27) izvesti:

$$S_{rot,m} = \frac{3}{2} R + R \ln \left(\frac{8\pi^2 (2\pi kT)^{3/2} (I_a I_b I_c)^{1/2}}{h^3 \sigma} \right). \tag{2.4.8}$$

Raspisivanjem i uvrštavanjem vrijednosti za temperaturu, momente tromosti i simetrijski broj etena slijedi:

$$\begin{aligned}
S_{rot,m} &= R \left[\frac{3}{2} \ln \left(\frac{T}{K} \right) + \frac{1}{2} \ln \left(\frac{I_a I_b I_c}{\text{u}^3 \text{Å}^6} \right) - \ln \sigma - 2,7105 \right] \\
S_{rot,m} &= R \left[\frac{3}{2} \ln 300 + \frac{1}{2} \ln 1200 - \ln 4 - 2,7105 \right] = 66,55 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}.
\end{aligned} \tag{2.4.9}$$

Vibracijski doprinos entropiji računa se iz (2.3.14) i (2.3.34) za svaki od dvanaest normalnih načina vibriranja posebno. Praktično je računati tablično kao što je prikazano u tablici 2 (ref. 5), prema izrazu:

$$S_{vib,m} = R \frac{\Theta_{vib}}{T(e^{\Theta_{vib}/T} - 1)} - R \ln(1 - e^{-\Theta_{vib}/T}) . \quad (2.4.10)$$

Deriviranjem gore izvedenih formula za molarnu unutarnju energiju po temperaturi pri stalnom volumenu dobivamo izraze za izohorni molarni toplinski kapacitet:

$$\begin{aligned} C_{v,tr,m} &= \frac{3}{2} R \\ C_{v,rot,m} &= \frac{3}{2} R \\ C_{v,vib,m} &= R \frac{\Theta_{vib}^2 e^{-\Theta_{vib}/T}}{T^2 \left(1 - e^{-\Theta_{vib}/T}\right)^2}, \end{aligned} \quad (2.4.11)$$

gdje se vibracijski doprinos računa za svaki mod, te se doprinosi pojedinih načina vibriranja zbroje. U tablici 2 (ref. 5) su prikazani vibracijski doprinosi računatih veličina.

Tablica 2. Vibracijski doprinosi molarnoj unutarnjoj energiji, molarnoj entropiji, i izohornom molarnom toplinskom kapacitetu etena pri 300 K.

<i>i</i>	ω_i	Θ_{vib} / K	$(U_{vib,m} - U_{0,vib,m}) / R \text{ K}$	$S_{vib,m} / R$	$C_{vib,m} / R$
1	3272	4713	0,00	0,00	0,00
2	3106	4474	0,00	0,00	0,00
3	3019	4349	0,00	0,00	0,00
4	2990	4307	0,00	0,00	0,00
5	1623	2338	0,97	0,00	0,03
6	1444	2080	2,03	0,01	0,05
7	1342	1933	3,08	0,01	0,07
8	1236	1780	4,72	0,02	0,09
9	1027	1479	10,76	0,04	0,18
10	943	1358	14,84	0,06	0,22
11	939	1353	15,06	0,06	0,22
12	810	1167	24,37	0,10	0,31
Ukupno			75,84	0,31	1,16

Statistički izračunata molarna unutarnja energija etena u odnosu na osnovno elektronsko i vibracijsko stanje iznosi 8113,13 J mol⁻¹, molarna entropija etena iznosi 219,85 J K⁻¹ mol⁻¹. Izohorni molarni toplinski kapacitet jednak je 34,59 J K⁻¹ mol⁻¹. Kalorimetrijski izmjerena molarna entropija etena iznosi (220 ± 0,5) J K⁻¹ mol⁻¹, dok kalorimetrijski izohorni molarni

toplinski kapacitet iznosi $(35,2 \pm 0,5) \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, (ref. 5) što je u vrlo dobrom slaganju sa statistički izračunatim vrijednostima. U ovome primjeru translacijski i rotacijski doprinosi unutarnjoj energiji i toplinskom kapacitetu su jednaki i znatno veći od vibracijskog. Translacijski doprinos entropiji je najveći, zatim slijedi rotacijski te vibracijski, koji je znatno manji. Sa složenošću molekula broj vibracijskih stupnjeva slobode raste, pobuđene su vibracije niskih valnih brojeva (energija), koje su znatno napučenije, te vibracijski doprinos svim termodinamičkim veličinama postaje veći.

Na primjeru etena pokazano je dobro slaganje između rezultata statističke i fenomenološke termodinamike, međutim postoje poprilično jednostavne molekule za koje je odstupanje statističkih i kalorimetrijskih određenih veličina bitno veće od eksperimentalne pogreške. Za metanol statistički izračunata molarna entropija i izohorni molarni toplinski kapacitet iznose $239,64 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, odnosno $38,01 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, dok su odgovarajuće kalorimetrijske vrijednosti $241 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ i $35,58 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$. Odstupanje vrijednosti prouzrokovano je nepravilnom aproksimacijom interne rotacije -OH skupine u odnosu na -CH₃ skupinu. Spomenuta izračunata vrijednost dobivena je aproksimacijom te rotacije kao torzijske vibracije. Kada bi se te rotacija smatrala slobodnom rotacijom toplinski kapacitet bi iznosio $34,93 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$. Kako se kalorimetrijska vrijednost nalazi između ta dva ekstremna, možemo zaključiti da je rotacija -OH skupine približno između slobodne rotacije i vibracije. Razvijene su metode pomoću kojih je iz kalorimetrijskih mjerenja i rezultata statističke termodinamike moguće procijeniti potencijalnu barijeru takvih gibanja.⁵

§ 3. LITERATURNI IZVORI

1. I. N. Levine, *Physical Chemistry 6th Edition*, McGraw-Hill Education, New York, 2008., str. 37-860.
2. P. Atkins i J. de Paula, *Atkin's Physical Chemistry*, W. H. Freeman and Company, New York, 2006., str. 577.
3. R. G. Mortimer, *Physical Chemistry 3rd Edition*, Academic Press, Cambridge, Massachusetts, 2008., str 1122.
4. I. Levine, *Quantum chemistry 7th Edition*, Pearson, London, 2013., str. 21-120.
5. T. Cvitaš, *Fizikalna kemija*, rks., poglavlje 19, str. 11-26.
6. R. G. Mortimer, *Mathematics for Physical Chemistry 4th Edition*, Elsevier, Amsterdam Netherlands, 2013., str. 58-121.