

# GIÁO TRÌNH

## NHIỆT ĐỘNG HỌC THỐNG KÊ



# NHIỆT ĐỘNG HỌC THỐNG KÊ

## §50. ĐẶT VẤN ĐỀ

Vật lí thống kê có nhiệm vụ nghiên cứu tính chất của các hệ vĩ mô gồm một số lớn hạt (nguyên tử, phân tử v.v...) dựa trên tính chất vi mô của những hạt tạo thành. Vật lí thống kê, còn gọi là cơ học thống kê nghiên cứu các hệ cân bằng cũng như không cân bằng. Ngành vật lí thống kê nghiên cứu các hệ cân bằng được gọi là *nhiệt động học thống kê*.

Khác với nhiệt động học hiện tượng, thiết lập mối quan hệ giữa các đại lượng vĩ mô đặc trưng cho trạng thái của hệ mà không cần biết đến cấu trúc vi mô của các tiểu phân tạo thành hệ, nhiệt động học thống kê chính là cầu nối giữa các tính chất vĩ mô và vi mô đó. Nhiệt động học thống kê không những cho phép tính toán các đại lượng nhiệt động, mà còn đặt cơ sở lí luận cho việc giải thích các nguyên lí của nhiệt động học. Chẳng hạn, nguyên lí tăng entropi đối với hệ cô lập trở nên hiển nhiên theo quan điểm thống kê.

Nét nổi bật của nhiệt động học thống kê là việc kết hợp hai phương pháp khảo sát : cơ học và xác suất.

Về mặt cơ học, nếu giới hạn trong quan niệm cổ điển thì trạng thái của một hệ bao gồm  $N$  hạt có thể được xác định bởi  $3N$  tọa độ  $x_i, y_i, z_i$  ( $i = 1, \dots, N$ ) và  $3N$  tốc độ  $v_{xi}, v_{yi}, v_{zi}$  (hoặc động lượng) của các hạt. Sự thay đổi các biến số này theo thời gian được mô tả bằng các phương trình chuyển động dạng vi phân, và việc lấy tích phân chúng theo những điều kiện ban đầu cho phép xác định tọa độ và động lượng của các hạt ở bất kì thời điểm nào.

Tuy nhiên, việc biết tọa độ và động lượng của các hạt chưa đủ để xác định các đại lượng vĩ mô. Nguyên nhân vì các đại lượng vĩ mô là các đại lượng trung bình, không phụ thuộc thời gian, mặc dầu tọa độ và động lượng của các hạt tạo nên hệ biến đổi theo thời gian.

Hơn nữa, phương pháp cơ học không cho phép tìm ra các đại lượng phi cơ học như nhiệt độ và entropi. Các đại lượng này không xuất hiện khi giải tuần tự bài toán cơ học. Vấn đề chỉ có thể được giải quyết khi sử dụng một phương pháp khảo sát khác là phương pháp xác suất. Sở dĩ như vậy, vì đối tượng của vật lí thống kê là những hệ bao

gồm một số lớn tiểu phân mà đó cũng là đối tượng nghiên cứu của lí thuyết xác suất. Các biến số động lực của hệ được xem như những đại lượng ngẫu nhiên mà sự xuất hiện chúng trong các phép thử tuân theo quy luật xác suất. Đó là điểm mới so với quan niệm thuần túy cơ học.

Gắn liền với khái niệm xác suất là khái niệm về phân bố và định luật phân bố. Vì vậy chương này sẽ bắt đầu bằng việc khảo sát các định luật phân bố, sau đó sử dụng một khái niệm gọi là tổng trạng thái để tính các đại lượng nhiệt động.

## §51. CÁC ĐỊNH LUẬT PHÂN BỐ CỔ ĐIỂN

### 1. Không gian pha

Giả thiết khảo sát hệ  $N$  phân tử, mỗi phân tử có  $f$  bậc tự do. Nếu phân tử gồm  $n$  nguyên tử thì  $f = 3n$ . Ta sẽ định nghĩa không gian pha là không gian  $2Nf$  chiều, trong đó  $Nf$  chiều là các toạ độ khái quát  $q_1, q_2, \dots, q_{Nf}$  và  $Nf$  chiều là các xung lượng khái quát  $p_1, p_2, \dots, p_{Nf}$ . Mỗi điểm trong không gian pha tương ứng với một trạng thái của hệ.

Người ta phân biệt 2 dạng không gian pha : không gian  $\mu$  là không gian của 1 phân tử và không gian  $\Gamma$  là không gian của hệ  $N$  phân tử. Không gian  $\mu$  có  $2f$  chiều. Ví dụ không gian  $\mu$  của khí đơn nguyên tử có 6 chiều là  $x, y, z, p_x, p_y, p_z$ , trong đó có thể phân thành không gian con toạ độ  $x, y, z$  và không gian con xung lượng  $p_x, p_y, p_z$ . Không gian  $\Gamma$  của hệ  $N$  nguyên tử có  $6N$  chiều ( $3N$  trục  $q_i$  và  $3N$  trục  $p_i$ ). Trạng thái cơ học của hệ  $N$  nguyên tử có thể biểu diễn bằng 1 điểm trong không gian  $\Gamma$  hoặc bằng tập hợp của  $N$  điểm trong không gian  $\mu$ .

Để có thể hình dung cụ thể hơn về không gian pha, ta hãy khảo sát năng lượng của một khí đơn nguyên tử có khối lượng  $m$ . Vì năng lượng toàn phần của một nguyên tử là động năng, nên :

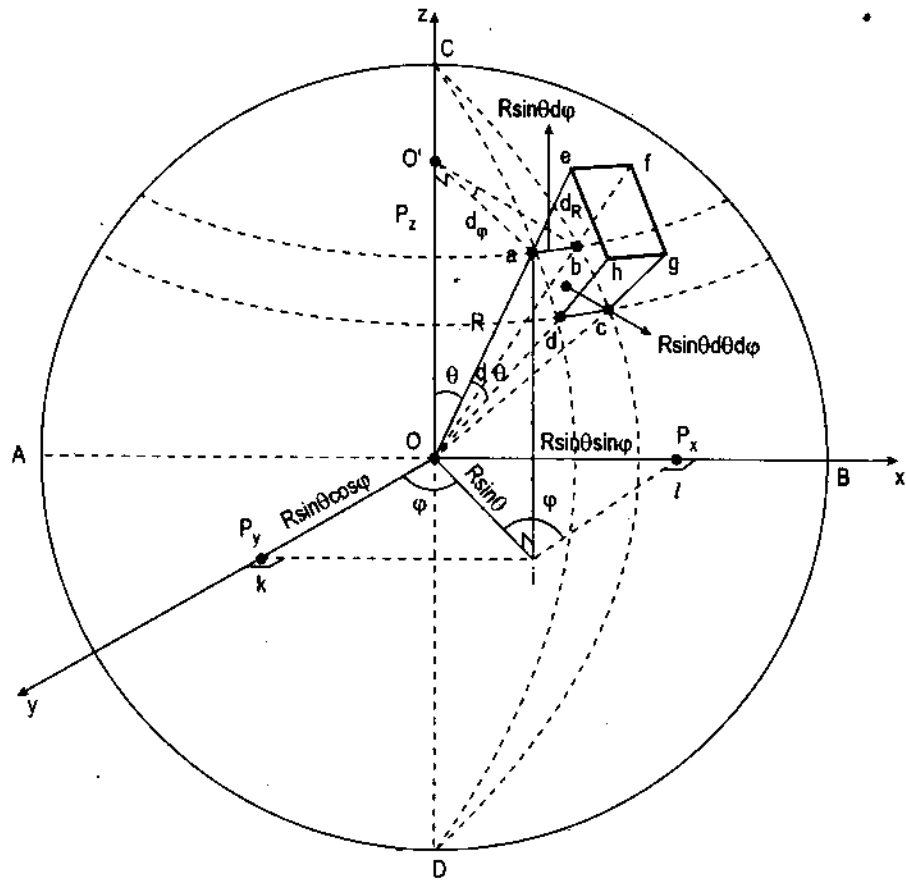
$$E = \frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m} = \frac{R^2}{2m} \quad (51.1)$$

$$R = (2mE)^{1/2} \quad (51.2)$$

Năng lượng của nguyên tử có thể biểu diễn bằng 1 điểm trong không gian xung lượng với 3 trục  $p_x, p_y, p_z$  (không gian con  $\mu$ , xem hình 51.1)

Để tiện lợi, ta chuyển từ toạ độ vuông góc sang toạ độ cầu, theo hình 51.1 ta có các hệ thức sau đây :

$$p_x = R \sin \theta \sin \varphi$$



Hình 51.1. Chuyển toạ độ vuông góc thành toạ độ cầu.  $R$  – bán kính hình cầu (vectơ bán kính);  $\varphi$  – độ kinh tính từ kinh tuyến đi qua trục  $y$ ;  $\theta$  – độ vĩ tính từ cực  $C$ ;  $dR = ae$ ;  $d\theta = \widehat{aOd}$ ;  $d\varphi = \widehat{aOb}$ ;  $i$  – hình chiếu của  $a$  trên mặt  $yOx$ ;  $Oi = O'a = R \sin \theta$ ;  $ab = R \sin \theta d\varphi$ ;  $ad = R d\theta$ ;  $p_y = Ok = R \sin \theta \cos \varphi$ ;  $p_x = Oi = R \sin \theta \sin \varphi$ ;  $p_z = OO' = R \cos \theta$ ;  $S(abcde) = ab \times ad = R^2 \sin \theta d\theta d\varphi$ ; thể tích  $v(abcde) = S dR = R^2 \sin \theta d\theta d\varphi dR$  (toạ độ cầu) =  $dp_x dp_y dp_z$  (toạ độ vuông góc).

$$p_y = R \sin \theta \cos \varphi$$

$$p_z = R \cos \theta \quad (51.3)$$

$$R^2 = p_x^2 + p_y^2 + p_z^2$$

$$dp_x dp_y dp_z = R^2 \sin \theta d\theta d\varphi dR$$

Ta nói rằng đối với tất cả các phân tử có năng lượng  $E$  thì điểm biểu diễn trong không gian pha đều nằm lọt vào trong quả cầu có bán kính  $R$ . Nếu chỉ khảo sát các phân tử có năng lượng nằm trong khoảng  $E, E + dE$ , thì các điểm biểu diễn tương ứng nằm trong lớp vỏ cầu có bán kính  $R$  và  $R + dR$ , nghĩa là nằm trong nguyên tố thể tích xung lượng :

$$d\gamma = R^2 dR \int_0^{\pi} \sin \theta d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi = 4\pi R^2 dR \quad (51.4)$$

Tích của nguyên tố thể tích xung lượng và nguyên tố thể tích tọa độ bằng nguyên tố thể tích chung của không gian pha ( $\mu$ ) :

$$d\omega = dq_1 \dots dq_f dp_1 \dots dp_f = dV \cdot d\gamma \quad (51.5)$$

## 2. Trạng thái vi mô và vĩ mô

Trạng thái của hệ trong nhiệt động học được xác định bởi các tính chất như thể tích, áp suất, nhiệt độ, gọi là trạng thái vĩ mô. Còn trạng thái vi mô được biểu diễn bằng một điểm trong không gian pha, nên nó được đặc trưng bởi tọa độ và xung lượng của tất cả các phân tử trong hệ.

Như vậy trạng thái vi mô là trạng thái tức thời, ở mỗi thời điểm nhất định trạng thái của một phân tử được biểu diễn bằng 1 điểm trong không gian  $\mu$ , còn trạng thái vĩ mô của toàn hệ được biểu diễn bằng tập hợp hay sự phân bố của  $N$  điểm biểu diễn trong các không gian  $\mu$ .

Vì các biến số vi mô (tọa độ và xung lượng) biến thiên liên tục, cho nên một trạng thái vĩ mô có thể ứng với vô số trạng thái vi mô.

Để cho số trạng thái vi mô không trở thành vô tận, nghĩa là có thể đếm được, Boltzmann đã đưa ra cách tính như sau : tọa độ và xung lượng của phân tử không cần phải xác định chính xác tuyệt đối, mà cho phép nằm trong giới hạn từ  $q_i$  đến  $q_i + dq_i$  và từ  $p_i$  đến  $p_i + dp_i$ . Nói cách khác, có thể chia không gian  $\mu$  thành các ô ứng với nguyên tố thể tích :

$$\Delta\omega = dq_1 \dots dq_f dp_1 \dots dp_f,$$

và xem trạng thái của phân tử là hoàn toàn xác định nếu điểm biểu diễn nằm trong nguyên tố thể tích đó. Như vậy số trạng thái vi mô ứng với một trạng thái vĩ mô cho sẵn là số cách sắp xếp các điểm biểu diễn theo tất cả các ô của không gian  $\mu$ .

Giả thiết hệ có  $N$  phân tử và có năng lượng chung  $E$ , trong đó  $N_1$  phân tử nằm ở ô thứ nhất có năng lượng  $E_1$ ,  $N_2$  phân tử nằm ở ô thứ hai có năng lượng  $E_2$  v.v... và nếu giả thiết hệ được bảo toàn về khối lượng và năng lượng ta có thêm 2 điều kiện :

$$\sum_i N_i = N = const \quad (51.6)$$

và

$$\sum_i N_i E_i = E = const \quad (51.7)$$

Số trạng thái vi mô được tính như sau. Giả thiết có 2 phân tử được xếp ở 2 ô khác nhau, ta thu được  $2! = 2$  kiểu sắp xếp khác nhau. Sở dĩ như vậy, vì theo quan điểm cổ điển, các tiểu phân cùng loại được xem là phân biệt được, nếu khi hoán vị 2 phân tử trong 2 ô khác nhau ta thu được 2 trạng thái vi mô khác nhau. Suy rộng ra, nếu có  $N$  phân tử ta thu được  $N!$  trạng thái vi mô khác nhau. Tuy nhiên, vì có  $N_1$  phân tử trong ô thứ nhất,  $N_2$  phân tử trong ô thứ hai, mà sự hoán vị các phân tử trong phạm vi một ô

không cho trạng thái vi mô mới, do đó số trạng thái vi mô sẽ giảm  $N_1!N_2!\dots N_i!$  lần, nghĩa là :

$$W = \frac{N!}{N_1!N_2!\dots N_i!} = \frac{N!}{\prod_i N_i!} \quad (51.8)$$

$W$  được gọi là xác suất nhiệt động, đó là số trạng thái vi mô ứng với một trạng thái vĩ mô. Khác với xác suất toán học  $\leq 1$ , xác suất nhiệt động  $\geq 1$ .

### 3. Định luật phân bố Boltzmann về năng lượng

Vấn đề đặt ra là tìm xem ở trạng thái cân bằng có bao nhiêu phân tử  $N_i$  có năng lượng  $E_i$ , nói cách khác tìm quy luật phân bố năng lượng giữa các phân tử.

Ta biết rằng giữa xác suất nhiệt động  $W$  và entropi  $S$  của hệ có hệ thức :

$$S = k \ln W \quad (51.9)$$

Ý nghĩa của hệ thức này là đối với hệ cô lập ở trạng thái cân bằng thì entropi và số trạng thái vi mô đều đạt đến giá trị cực đại. Hệ số tỉ lệ  $k$  nhận giá trị :

$$k = \frac{R}{N_o} = 1,3804 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$$

gọi là hằng số Boltzmann, là một hằng số vật lí cơ bản ( $R$  là hằng số khí,  $N_o$  – số Avogadro).

Định luật phân bố có thể tìm ra từ điều kiện cực trị của  $W$ , hay tiện hơn của  $\ln W$ , khi xem  $N_i$  là biến số, nghĩa là từ điều kiện :

$$\frac{\delta \ln W}{\delta N_i} = 0 \quad (51.10)$$

Tuy nhiên  $N_i$  biến thiên không phải độc lập hoàn toàn, mà bị ràng buộc bởi 2 điều kiện (51.6) và (51.7). Để tìm cực trị có điều kiện phải dùng phương pháp hệ số chưa xác định Lagrange. Theo phương pháp này, để tìm cực trị có điều kiện của hàm  $\ln W$  ta phải lập phương trình :

$$f(N_i) = \ln W - \alpha \sum N_i - \beta \sum N_i E_i \quad (51.11)$$

Với  $\alpha$  và  $\beta$  là các hệ số chưa xác định. Điều kiện cực trị của hàm  $f(N_i)$  đồng thời là điều kiện cực trị có điều kiện của hàm  $\ln W$  :

Ta có :

$$\ln W = \ln N! - \sum \ln N_i! \quad (51.12)$$

Theo công thức Stirling :

$$N! = (2\pi N)^{1/2} (N/e)^N$$

$$\ln N! = \frac{1}{2} \ln(2\pi N) + N \ln N - N$$

Nếu  $N$  lớn, có thể bỏ qua số hạng đầu ở vế phải, nghĩa là :

$$\ln N! = N \ln N - N \quad (51.13)$$

Ta có :

$$\begin{aligned} \ln W &= N \ln N - N - \sum (N_i \ln N_i - N_i) = N \ln N - \sum N_i \ln N_i \\ \frac{\delta \ln W}{\delta N_i} &= - \sum \frac{\delta (N_i \ln N_i)}{\delta N_i} = - \sum (\ln N_i + 1) \end{aligned}$$

Điều kiện cực trị của hàm  $f(N_i)$  theo hệ thức (51.11) sẽ là :

$$\begin{aligned} \frac{\delta f(N_i)}{\delta N_i} &= - \sum [(\ln N_i + 1) + \alpha + \beta E_i] = 0 \\ \ln N_i + 1 + \alpha + \beta E_i &= 0 \end{aligned}$$

Vì  $\alpha$  là hệ số chưa xác định, nên  $1 + \alpha$  cũng có thể kí hiệu bằng  $\alpha$ , ta có :

$$\begin{aligned} \ln N_i + \alpha + \beta E_i &= 0 \\ N_i &= e^{-(\alpha + \beta E_i)} \end{aligned} \quad (51.14)$$

là dạng tổng quát của định luật phân bố. Bây giờ tìm các hệ số  $\alpha$  và  $\beta$ .

Ta có :

$$N_i = e^{-\alpha} \cdot e^{-\beta E_i}$$

Lấy tổng cả 2 vế ta có :

$$\begin{aligned} \sum N_i &= N = e^{-\alpha} \sum e^{-\beta E_i} \\ e^{-\alpha} &= \frac{N}{\sum e^{-\beta E_i}} \\ N_i &= \frac{N}{\sum e^{-\beta E_i}} e^{-\beta E_i} \end{aligned} \quad (51.15)$$

Lấy loga cả 2 vế ta có :

$$\ln N_i = \ln N - \beta E_i - \ln \left( \sum e^{-\beta E_i} \right)$$

Nhân cả 2 vế với  $N_i$ , sau đó lấy tổng được :

$$\sum N_i \ln N_i = N \ln N - \beta E - N \ln \left( \sum e^{-\beta E_i} \right) \quad (51.16)$$

Từ các hệ thức (9), (12) và (16) ta rút ra :

$$\frac{S}{k} = \ln W = N \ln N - \sum N_i \ln N_i = \beta E + N \ln \left( \sum e^{-\beta E_i} \right)$$

$$E = \frac{S}{\beta k} - \frac{N \ln \left( \sum e^{-\beta E_i} \right)}{\beta} \quad (51.17)$$

Lấy đạo hàm của  $E$  theo  $S$  ta có :

$$\frac{\partial E}{\partial S} = \frac{1}{k\beta}$$

Mặt khác vì  $E$  là năng lượng chung (nội năng) và  $S$  là entropi nên theo nhiệt động học ta có :

$$\left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_v = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_v = T$$

So sánh 2 biểu thức cuối cùng ta suy ra :

$$\beta = \frac{1}{kT}$$

Thay giá trị của  $\beta$  vào biểu thức (51.15) ta có :

$$\frac{N_i}{N} = \frac{e^{-E_i/kT}}{\sum e^{-E_i/kT}} \quad (51.18)$$

đó là định luật phân bố Boltzmann về năng lượng, viết ở dạng tích phân.

#### 4. Các định luật phân bố ở dạng vi phân

a) *Phân bố theo năng lượng.* Biểu thức (51.18) có thể chuyển sang dạng vi phân bằng cách nhân tử và mẫu số ở vế phải với nguyên tố thể tích  $dp_x dp_y dp_z$  đồng thời chuyển  $N_i$  thành vi phân  $dN$  và thay dấu tổng bằng dấu tích phân, ta có :

$$\frac{dN}{N} = \frac{e^{-E/kT} \cdot dp_x dp_y dp_z}{\int e^{-E/kT} \cdot dp_x dp_y dp_z} \quad (51.19)$$

Về ý nghĩa, ta có thể nói  $dN$  – số phân tử có năng lượng nằm trong khoảng  $E + E + dE$ , (có điểm biểu diễn nằm trong nguyên tố thể tích dự của không gian pha) tỉ lệ với thừa số Boltzmann  $e^{-E/kT}$  và với nguyên tố thể tích đó.

Biểu thức (51.19) chỉ viết cho động năng và áp dụng cho khí lí tưởng đơn nguyên tử...

Trong hệ toạ độ cầu, nếu viết dự theo biểu thức (51.4) ta có :

$$\frac{dN}{N} = \frac{e^{-E/kT} \cdot 4\pi R^2 dR}{e^{-E/kT} \cdot 4\pi R^2 dR} \quad (51.20)$$

Vì  $R = (2mE)^{1/2}$  (biểu thức (51.2))

và 
$$dR = \frac{\sqrt{2m}}{2} E^{-1/2} dE \quad (51.21)$$

nên sau khi thay vào ta có :

$$\frac{dN}{N} = \frac{e^{-E/kT} \cdot E^{1/2} dE}{\int_0^{\infty} e^{-E/kT} \cdot E^{1/2} dE} \quad (51.22)$$



Tích phân ở mẫu số có thể tra ở bảng tích phân cho sẵn, ta có :

$$\int_0^{\infty} e^{-\alpha x} x^n dx = \frac{n!}{\alpha^{n+1}} = \frac{(1/2)!}{(1/kT)^{3/2}} = \frac{\sqrt{\pi}}{2} (kT)^{3/2} \quad (51.23)$$

(vì  $\alpha = \frac{1}{kT}$  và  $\frac{1}{2}! = \frac{\sqrt{\pi}}{2}$ ),

Vì vậy sau vài tính toán không phức tạp ta được :

$$\frac{dN}{N} = \frac{2E^{1/2} \cdot e^{-E/kT} dE}{\sqrt{\pi}(kT)^{3/2}} \quad (51.24)$$

đó là định luật Boltzmann phân bố theo năng lượng, viết ở dạng vi phân.

b) *Phân bố theo tốc độ.* Giữa động năng và tốc độ của phân tử khí có hệ thức :

$$E = \frac{mv^2}{2}, dE = mv dv$$

Thay các giá trị này vào biểu thức (51.24) sau vài tính toán không phức tạp ta rút ra :

$$\frac{dN}{N} = \left(\frac{2}{\pi}\right)^{1/2} \left(\frac{m}{kT}\right)^{3/2} e^{-mv^2/2kT} \cdot v^2 dv \quad (51.25)$$

đó là định luật phân bố theo tốc độ thường được gọi là *định luật Maxwell*.

Nếu viết biểu thức (51.25) dưới dạng :

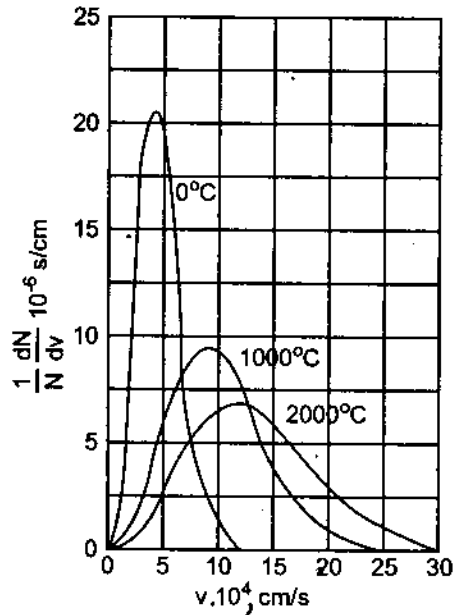
$$\frac{dN}{N} = f(v) dv \text{ với}$$

$$f(v) = \left(\frac{2}{\pi}\right)^{1/2} \left(\frac{m}{kT}\right)^{3/2} e^{-mv^2/2kT} \cdot v^2$$

(ta sẽ gọi  $f(v)$  là hàm phân bố) thì đồ thị  $f(v)$  phụ thuộc  $v$  có dạng như vẽ trên hình 51.2. Các đường phân bố đi qua cực đại, nhiệt độ càng cao điểm cực đại càng dịch về phía tốc độ lớn, đường phân bố càng trở nên rộng và thấp hơn, có nghĩa là càng nhiều phân tử có tốc độ lớn và sự phân bố càng đều.

Muốn tìm tốc độ  $v_p$  tại điểm cực đại của đường phân bố (tốc độ có xác suất lớn nhất) ta phải lấy đạo hàm của  $f(v)$  và cho triệt tiêu, ta có :

$$\left. \frac{df(v)}{dv} \right|_{v=v_p} = \left(\frac{2}{\pi}\right)^{1/2} \left(\frac{m}{kT}\right)^{3/2} e^{-mv^2/2kT} \left(2v - \frac{mv}{kT} v^2\right) = 0$$



Hình 51.2. Sự phân bố các phân tử nitơ theo tốc độ  $v$  ở các nhiệt độ khác nhau

Suy ra 
$$v_p = \left(\frac{2kT}{m}\right)^{1/2} = \left(\frac{2RT}{M}\right)^{1/2} \quad (51.26)$$

c) Phân bố theo một thành phần của tốc độ ( $v_x, v_y, v_z$ ). Xuất phát từ biểu thức (51.19) trước hết ta lấy tích phân ở mẫu số. Vì lấy tích phân trong toàn không gian không phụ thuộc vào hệ tọa độ được chọn, do đó.

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-E/kT} dp_x dp_y dp_z = \int_0^{\infty} e^{-E/kT} 4\pi R^2 dR \quad (51.27)$$

Thay  $R$  và  $dR$  từ các biểu thức (2) và (21) vào tích phân vế phải và lưu ý đến biểu thức (51.23) ta dễ dàng rút ra :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-E/kT} dp_x dp_y dp_z = (2\pi mkT)^{3/2} \quad (51.28)$$

Khi đó biểu thức (51.19) trở thành :

$$\frac{dN}{N} = \frac{1}{(2\pi mkT)^{3/2}} e^{-E/kT} dp_x dp_y dp_z \quad (51.29)$$

Thay  $p_x = mv_x, p_y = mv_y, p_z = mv_z$  và  $E = (m/2)(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)$  vào biểu thức này, ta có :

$$\frac{dN}{N} = \frac{m^3}{(2\pi mkT)^{3/2}} e^{-m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)/2kT} dv_x dv_y dv_z \quad (51.30)$$

Biểu thức (51.30) mô tả tỉ số  $dN/N$  của các phân tử có các thành phần của tốc độ nằm trong các giới hạn  $v_x$  và  $v_x + dv_x, v_y$  và  $v_y + dv_y, v_z$  và  $v_z + dv_z$ . Nếu ta chỉ quan tâm đến tỉ lệ  $dN_{v_x}/N$  của các phân tử có tốc độ theo hướng  $x$  nằm trong giới hạn từ  $v_x$  đến  $v_x + dv_x$ , nghĩa là  $v_y$  và  $v_z$  có thể nhận bất kì giá trị nào, thì quy luật phân bố theo  $v_x$  có thể nhận được từ (51.30) sau khi lấy tích phân theo  $v_y$  và  $v_z$ , ta có :

$$\frac{dN_{v_x}}{N} = \frac{m^3}{(2\pi mkT)^{3/2}} e^{-mv_x^2/2kT} dv_x \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-mv_y^2/2kT} dv_y \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-mv_z^2/2kT} dv_z$$

Các tích phân ở đây có thể tra ở các bảng tích phân cho sẵn, ta có :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\alpha x^2} dx = \left(\frac{\pi}{\alpha}\right)^{1/2} \quad (51.31)$$

Thay  $\alpha = m/2kT$  vào biểu thức trên ta nhận được :

$$\frac{dN_{v_x}}{N} = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{1/2} e^{-mv_x^2/2kT} dv_x \quad (51.32)$$

đó là định luật phân bố theo một thành phần của tốc độ ( $v_x$ ). Đối với  $v_y$  và  $v_z$  ta cũng nhận được biểu thức có dạng tương tự. Nếu viết biểu thức (51.32) dưới dạng :

$$\frac{dN_{v_x}}{N} = f(v_x)dv_x,$$

$$f(v_x) = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{1/2} e^{-mv_x^2/2kT}$$

thì hàm phân bố  $f(v_x)$  phụ thuộc  $v_x$  có dạng như hình vẽ trên hình 51.3. Ta nhận thấy hàm  $f(v_x)$  là hàm chẵn :  $f(v_x) = f(-v_x)$  và nhận giá trị cực đại khi  $v_x = 0$ .

$$f(0) = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{1/2}$$

Nhiệt độ càng cao thì điểm cực đại càng thấp và đường phân bố càng rộng, có nghĩa là tỉ lệ các phân tử có  $|v_x|$  lớn tăng lên.

### 5. Giá trị trung bình

Dựa vào các định luật phân bố ta có thể tính được các đại lượng trung bình.

Giá trị trung bình của đại lượng vật lí  $P$  phụ thuộc vào tọa độ và xung lượng của các phân tử trong hệ có thể tính theo biểu thức :

$$\bar{P} = \int P \frac{dN}{N} \quad (51.33)$$

Biểu thức này có thể hiểu như sau. Giả thiết đại lượng vật lí  $P$  được xác định  $N$  lần, trong đó  $N_1$  lần tìm được giá trị  $P_1$ ,  $N_2$  lần tìm được giá trị  $p_2$ , v.v... Như vậy giá trị trung bình của  $P$  sẽ là :

$$\bar{P} = \frac{P_1 N_1 + P_2 N_2 + \dots + P_i N_i}{N_1 + N_2 + \dots + N_i} = \sum P_i \frac{N_i}{N}$$

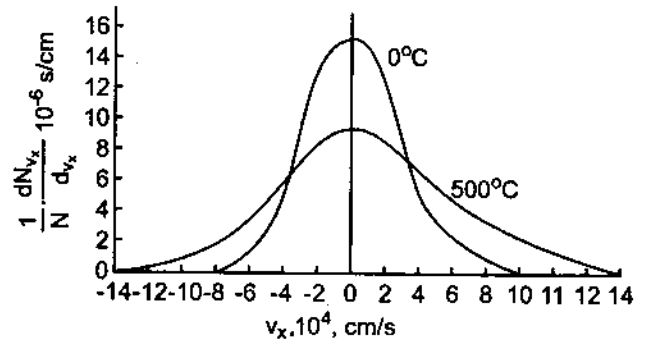
Nếu thay  $P_i$  bằng  $P$ ,  $N_i$  bằng  $dN$  và dấu tổng bằng dấu tích phân, ta sẽ nhận được biểu thức (51.33). Dưới đây nêu một số ví dụ.

a) Năng lượng trung bình của một phân tử khí lí tưởng đơn nguyên tử. Kết hợp 2 biểu thức (51.24) và (51.33) ta có :

$$\bar{E} = \int_0^{\infty} E \frac{dN}{N} = \frac{2}{\sqrt{\pi}(kT)^{3/2}} \int_0^{\infty} E^{3/2} e^{-E/kT} dE$$

Theo bảng tích phân cho sẵn ta có :

$$\int_0^{\infty} e^{-\alpha x} x^n dx = \frac{n!}{\alpha^{n+1}} \quad (51.34)$$



Hình 51.3. Sự phân bố các phân tử nitơ theo một thành phần tốc độ ( $v_x$ ) ở các nhiệt độ khác nhau.

Nếu thay  $x = E$ ,  $\alpha = 1/kT$ ,  $n = 3/2$  vào các biểu thức trên và lưu ý rằng  $3/2! = 3\sqrt{\pi}/4$  ta dễ dàng tính được :

$$E = \frac{3}{2}kT \quad (51.35)$$

Vì phân tử đơn nguyên tử có 3 bậc tự do tịnh tiến, nên mỗi bậc tự do có năng lượng trung bình bằng  $1/2kT$  (đối với 1mol bằng  $1/2RT$ )

Biết năng lượng trung bình của 1mol khí lí tưởng, ta dễ dàng tính được nhiệt dung phân tử.

$$\bar{C}_v = \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_v = \frac{3}{2}R \quad (51.36)$$

$$\bar{C}_p = C_v + R = \frac{5}{2}R \quad (51.37)$$

*b) Tốc độ trung bình*

Kết hợp 2 biểu thức (51.25) và (51.33) ta có :

$$\bar{v} = \int_0^{\infty} v \frac{dN}{N} = \left( \frac{2}{\pi} \right)^{1/2} \left( \frac{m}{kT} \right)^{3/2} \int_0^{\infty} e^{-mv^2/2kT} v^3 dv$$

Theo các bảng tích phân cho sẵn ta có :

$$\int_0^{\infty} e^{-\alpha x^2} x^3 dx = \frac{1}{2\alpha^2} \quad (51.38)$$

Nếu thay  $\alpha = m/2kT$ ,  $x = v$  ta tính ra :

$$\bar{v} = \left( \frac{8kT}{\pi m} \right)^{1/2} = \left( \frac{8RT}{\pi M} \right)^{1/2} \quad (51.39)$$

So sánh 2 biểu thức (51.26) và (51.39) ta thấy :

$$\frac{\bar{v}}{v_p} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} = 1,13 \quad (51.40)$$

nghĩa là tốc độ trung bình  $\bar{v}$  hơi lớn hơn tốc độ có xác suất lớn nhất  $v_p$  :

*c) Tốc độ căn bình phương trung bình.* Giá trị trung bình của bình phương tốc độ  $\bar{v}^2$  được tính theo biểu thức :

$$\bar{v}^2 = \int_0^{\infty} f(v)v^2 dv$$

Căn bậc hai của đại lượng thu được gọi là tốc độ căn bình phương trung bình :

$$(\bar{v}^2)^{1/2} = \left[ \int_0^{\infty} f(v)v^2 dv \right]^{1/2}$$

Thay  $f(v)$  từ biểu thức (51.25) vào đây ta có :

$$(\overline{v^2})^{1/2} = \left[ \left( \frac{2}{\pi} \right)^{1/2} \left( \frac{m}{kT} \right)^{3/2} \int_0^{\infty} e^{-mv^2/2kT} v^4 dv \right]^{1/2}$$

Theo các bảng tích phân cho sẵn ta có :

$$\int_0^{\infty} e^{-\alpha} x^4 dx = \frac{3\sqrt{\pi}}{8\alpha^{5/2}} \quad (51.41)$$

Nếu thay  $\alpha = m/2kT$ ,  $x = v$  ta nhận được :

$$(\overline{v^2})^{1/2} = \left( \frac{3kT}{m} \right)^{1/2} = \left( \frac{3RT}{M} \right)^{1/2} \quad (51.42)$$

So sánh hai biểu thức (51.26) và (51.42) ta thấy :

$$\frac{(\overline{v^2})^{1/2}}{v_p} = \left( \frac{3}{2} \right)^{1/2} \approx 1,224$$

*Ví dụ 1.* Tính tốc độ có xác suất lớn nhất, tốc độ trung bình và tốc độ căn bình phương trung bình của phân tử hydro ở  $0^\circ\text{C}$ .

$$v_p = \left( \frac{2RT}{M} \right)^{1/2} = \left[ \frac{2.8,314.10^7.273}{2,016} \right]^{1/2} = 1,50.10^5 \text{ cm.s}^{-1}$$

$$\bar{v} = \left( \frac{8RT}{\pi M} \right)^{1/2} = \left[ \frac{8.8,314.10^7.273}{3,14.2,016} \right]^{1/2} = 1,69.10^5 \text{ cm.s}^{-1}$$

$$(\overline{v^2})^{1/2} = \left( \frac{3RT}{M} \right)^{1/2} = \left[ \frac{3.8,314.10^7.273}{2,016} \right]^{1/2} = 1,84.10^5 \text{ cm.s}^{-1}$$

So sánh các kết quả, ta thấy  $(\overline{v^2})^{1/2} > \bar{v} > v_p$ .

Từ ví dụ ta có thể tính được tốc độ căn bình phương trung bình của phân tử hydro ở  $0^\circ\text{C}$  là 6630 km/giờ. Nhưng ở áp suất thường hydro dịch chuyển tương đối chậm, đó là do sự va chạm nên phân tử luôn luôn thay đổi hướng đi.

d) *Tốc độ trung bình theo một thành phần* ( $v_x > 0$ ). Kết hợp 2 biểu thức (51.32) và (51.33) ta có :

$$\bar{v}_x = \int_0^{\infty} v_x \frac{dN_{v_x}}{N} = \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{1/2} \int_0^{\infty} e^{-mv_x^2/2kT} v_x dv_x$$

Vì 
$$\int_0^{\infty} e^{-\alpha x^2} x dx = \frac{1}{2\alpha} \quad (51.43)$$

do đó nếu thay  $\alpha = m/2kT$  và  $x = v_x$  ta sẽ nhận được :

$$\bar{v}_x = \left( \frac{kT}{2\pi m} \right)^{1/2} = \left( \frac{RT}{2\pi M} \right)^{1/2} \quad (51.44)$$

So sánh 2 biểu thức (51.39) và (51.44) ta rút ra :

$$\bar{v} = 4\bar{v}_x \quad (51.45)$$

e) *Tần số va chạm trung bình lên bề mặt.* Gọi  $Z$  là số va chạm của các phân tử khí lên  $1\text{cm}^2$  bề mặt (ví dụ thành bình) trong 1 giây. Gọi  $x$  là phương thẳng góc với bề mặt. Nếu tưởng tượng có một hình trụ tiết diện  $1\text{cm}^2$  và có chiều cao  $\bar{v}_x$  thẳng góc với bề mặt thì số phân tử khí trong thể tích hình trụ sẽ là  $n\bar{v}_x$  ( $n$  là số phân tử khí trong  $1\text{cm}^3$ ). Vì tất cả các phân tử này sau 1 giây đều phải va chạm với bề mặt do đó  $Z = n\bar{v}_x$ . Nếu thay  $\bar{v}_x$  từ hệ thức (51.44) và  $p = nkT$  ta sẽ được :

$$Z = \frac{P}{(2\pi mkT)^{1/2}} \quad (51.46)$$

## 6. Phân bố năng lượng giữa các phân tử đa nguyên tử, khi năng lượng một phân tử được biểu diễn dưới dạng tổng của 2s số hạng bình phương

Các định luật phân bố xét ở trên được áp dụng đối với khí lí tưởng, khi năng lượng của phân tử chỉ bao gồm năng lượng của chuyển động tịnh tiến.

Đối với phân tử đa nguyên tử, nếu ta quan tâm đến sự phân bố của năng lượng dao động thì một cách gần đúng có thể xem phân tử là tập hợp của  $s$  dao động tử điều hoà và mỗi dao động tử đều có thể năng và động năng.

Trong trường hợp này, thế năng của phân tử có thể biểu thị dưới dạng  $s$  số hạng bình phương kiểu  $\frac{1}{2}fq^2$  ( $f$  - hệ số đàn hồi,  $q$  - toạ độ), còn động năng - dưới dạng  $s$  số hạng bình phương kiểu  $\left(\frac{1}{2m}\right)p^2$  ( $p$  - xung lượng). Như vậy năng lượng chung của phân tử có thể viết dưới dạng :

$$E = \frac{1}{2} \sum^s f_i q_i^2 + \frac{1}{2} \sum^s (p_i^2 / m_i)$$

Có thể biểu diễn các hệ số  $f_i$  qua tần số dao động  $\nu_i$ , ta có :

$$\nu_i = \frac{1}{2\pi} \left( \frac{f_i}{m_i} \right)^{1/2} \quad (54.47)$$

$$E = \frac{1}{2} \sum^s (2\pi\nu_i)^2 m_i q_i^2 + \frac{1}{2} \sum^s (p_i^2 / m_i) \quad (51.48)$$

Nếu đặt

$$\omega_i = (2m_i)^{1/2} \pi \nu_i q_i$$

và 
$$z_i = (2m_i)^{-1/2} p_i \quad (51.49)$$

ta sẽ có : 
$$E = \sum \omega_i^2 + \sum z_i^2 = R^2 \quad (51.50)$$

và 
$$dq_i dp_i = (1/\pi v_i) d\omega_i dz_i \quad (51.51)$$

Định luật phân bố (51.19) có thể viết dưới dạng :

$$\frac{dN}{N} = \frac{e^{-E/KT} dq_1 \dots dp_s}{\int \dots \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-E/KT} dq_1 \dots dp_s} \quad (51.52)$$

trong đó nguyên tố thể tích của không gian pha 2s chiều bằng :

$$dq_1 \dots dp_s = \prod (1/\pi v_i) d\omega_1 \dots d\omega_s dz_1 \dots dz_s \quad (51.53)$$

R trong biểu thức (51.50) là bán kính của khối cầu 2s chiều có thể tích :

$$V = \frac{\pi^s R^{2s}}{s!} \quad (51.54)$$

(Thể tích này có thể xem như suy từ thể tích của hình cầu 2 chiều tức hình tròn,  $s = 1$ ,  $V = \pi R^2$ ).

Kết hợp 2 biểu thức (51.50) và (51.54) ta có :

$$V = \frac{\pi^s E^s}{s!} \quad (51.55)$$

$$dV = \frac{\pi^s}{(s-1)!} E^{s-1} dE \quad (51.56)$$

Mặt khác, vì  $dV$  là vi phân thể tích của hình cầu trong hệ tọa độ  $\omega_i, z_i$  (biểu thức (51.50)) nên ta có :

$$dV = d\omega_1 \dots d\omega_s dz_1 \dots dz_s \quad (51.57)$$

Kết hợp 3 biểu thức (51.53) (51.56) và (51.57) ta có :

$$dq_1 \dots dp_s = \frac{\prod (1/v_i)}{(s-1)!} E^{s-1} dE \quad (51.58)$$

Như vậy, tử số của (51.52) là :

$$\frac{\prod (1/v_i)}{(s-1)!} e^{-E/KT} E^{s-1} dE$$

còn mẫu số cũng chính là biểu thức này được lấy tích phân từ 0 đến  $\infty$ . Mẫu số đó chứa tích phân dạng (51.23) nên dễ dàng tính được và bằng  $\prod (KT/v_i)$ .

Thay tử số và mẫu số vừa tính được vào biểu thức (51.52) cuối cùng ta được :

$$\frac{dN}{N} = \frac{e^{-E/KT} E^{s-1} dE}{(kT)^s (s-1)!} \quad (51.59)$$

đó là định luật phân bố cân từ, nó biểu thị tỉ lệ các phân tử có năng lượng dao động nằm trong giới hạn từ  $E$  đến  $E + dE$ .

Năng lượng trung bình của phân tử gồm  $s$  dao động tử có thể tính theo biểu thức :

$$\bar{E} = \int_0^{\infty} E \frac{dN}{N} = \frac{\int_0^{\infty} e^{-E/KT} E^s dE}{(kT)^s (s-1)!} = s kT \quad (51.60)$$

biểu thị quy luật phân bố đều năng lượng theo các bậc tự do.

Như vậy ta thấy rằng theo quan niệm cổ điển, phần đóng góp vào năng lượng của 1 bậc tự do dao động bằng  $kT$  (hoặc bằng  $RT$  đối với  $1mol$ ) là gấp đôi so với phần đóng góp của 1 bậc tự do tịnh tiến ( $kT/2$ ).

## §52. THỐNG KÊ LƯỢNG TỬ

Trong phương pháp ô năng lượng của Boltzmann trình bày ở trên ta đã mặc nhiên chấp nhận các giả thiết sau đây : năng lượng của phân tử được xem như có thể nhận mọi giá trị liên tục ; không gian pha được chia thành các ô có thể tích  $\Delta\omega$ , nhưng độ lớn của  $\Delta\omega$  là hoàn toàn tùy ý ; khi tính số trạng thái vi mô ta chấp nhận nếu hai phân tử xếp ở 2 ô khác nhau (năng lượng khác nhau) khi hoán vị cho nhau thì được hai trạng thái vi mô khác nhau, nghĩa là xem các phân tử cùng loại là có thể phân biệt được, còn nếu hai phân tử nằm trong cùng 1 ô thì sự hoán vị chúng không đưa đến trạng thái mới, nghĩa là xem các mức năng lượng không suy biến ; cuối cùng ta đã chấp nhận số phân tử nằm trong một ô là tùy ý.

Các tính chất của phân tử và tiểu phân vi mô nói chung không phù hợp với các giả thiết trên đây. Vì vậy cần phải thiết lập các định luật phân bố dựa trên các quan niệm của cơ học lượng tử về tiểu phân vi mô, đó là nội dung của thống kê lượng tử.

Theo quan niệm cơ học lượng tử, các phân tử hoặc hạt vi mô có những tính chất sau đây :

1. Năng lượng không liên tục, mà chỉ nhận những giá trị gián đoạn cho phép.
2. Không thể phân biệt các tiểu phân cùng loại, đó là một nguyên lí cơ bản của cơ học lượng tử.
3. Các tiểu phân tuân theo nguyên lí bất định : tích của độ bất định về toạ độ và xung lượng là một hằng số (hằng số Planck), nghĩa là có thể viết  $\Delta q_i \Delta p_i = h$ .

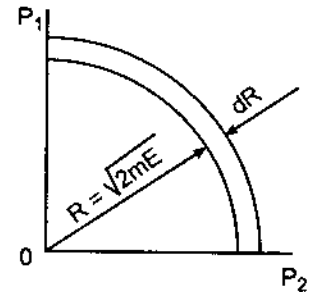


Trong trường hợp đó, ta có thể chia không gian pha  $\Gamma$  thành các ô có thể tích :

$$\Delta\Gamma = dq_1 \dots dq_{N_f} dp_1 \dots dp_{N_f} = h^{N_f} \quad (52.1)$$

Mỗi nguyên tố thể tích  $h^{N_f}$  tương ứng với một trạng thái vi mô.

Đối với phân tử đơn nguyên tử. Thể tích tương ứng với một trạng thái vi mô là  $\Delta\omega = h^f = h^3$ . Trong trường hợp này, ta thử tìm số trạng thái vi mô  $g_i$  có cùng mức năng lượng  $E_i$  (hay theo quan niệm cổ điển, có năng lượng trong giới hạn  $E, E + dE$ ). Như đã biết, tất cả các phân tử có năng lượng trong giới hạn  $E, E + dE$  đều nằm trong lớp vỏ cầu bán kính  $R = \sqrt{2mE}$  và có bề dày  $dR$  (xem hình 52.1). Thể tích lớp vỏ cầu đó bằng  $4\pi R^2 dR$ . Nếu chia thể tích này cho  $h^3$  là thể tích của 1 ô ta sẽ được  $g_i$  ô (ở đây chưa quan tâm đến thể tích  $dV$  trong không gian tọa độ). Vì



Hình 52.1

$$4\pi R^2 dR = 2\pi(2m)^{3/2} E^{1/2} dE, \text{ do đó}$$

$$g_i = g(E) = \frac{2\pi(2m)^{3/2} E^{1/2} dE}{h^3} \quad (52.2)$$

$g_i$  được gọi là "trọng lượng thống kê" hay độ suy biến, là số trạng thái vi mô có cùng một giá trị năng lượng. Trong cơ học lượng tử, độ suy biến  $g_i$  được định nghĩa là số hàm sóng hoặc số nghiệm khác nhau của phương trình Schrödinger có cùng giá trị năng lượng.

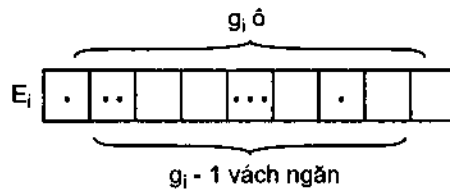
4. Các tiểu phân có mômen động lượng riêng gọi là spin. Tùy thuộc vào việc spin có giá trị nguyên hay bán nguyên mà các hạt được phân thành hai loại : bozon và fermion. Bozon là những hạt có spin là số nguyên hoặc bằng không, ví dụ foton có  $s = 1$ , K mezon có  $s = 0$ . Fermion là những hạt có spin là bán nguyên, ví dụ electron, proton, neutron có  $s = 1/2$ . Tập hợp các hạt bozon có hàm sóng đối xứng và không bị ràng buộc bởi nguyên lí Paoli, do đó số hạt nằm trong 1 ô (một trạng thái lượng tử) là tùy ý. Ngược lại, tập hợp các hạt fermion có hàm sóng phản đối xứng và bị ràng buộc bởi nguyên lí Paoli, do đó số hạt nằm trong 1 ô không thể quá 1. Tùy thuộc vào tính hạn chế về số hạt nằm trong một ô mà cách sắp xếp các hạt theo các ô sẽ khác nhau, dẫn đến những quy luật phân bố khác nhau. Các hạt bozon (ví dụ foton,  $s = 1$ ) tuân theo quy luật phân bố Bose - Einstein, còn các hạt fermion (ví dụ electron,  $s = 1/2$ ) tuân theo quy luật phân bố Fermi - Dirak.

### 1. Phân bố Bose - Einstein

Giả thiết hệ gồm  $N$  hạt bozon có năng lượng chung  $E$ , trong đó  $N_i$  hạt có năng lượng  $E_i$  ( $i = 1, 2, \dots$ ) và giả thiết hệ tuân theo 2 điều kiện (51.6) và (51.7).

Để tìm quy luật phân bố của  $N$  hạt, trước hết ta hãy tìm số cách sắp xếp của  $N_i$  hạt tại mức  $E_i$ . Vì  $g_i$  là độ suy biến của mức năng lượng  $E_i$ , cho nên ta có thể xem như mức  $E_i$  được chia thành  $g_i$  ô lượng tử, các ô này được ngăn cách với nhau bằng  $(g_i - 1)$  vách ngăn, sau đó ta xếp vào trong mỗi ô một số lượng hạt tùy ý như được vẽ trên hình (52.2).

Số cách sắp xếp tối đa chính là số cách hoán vị  $N_i$  hạt và  $(g_i - 1)$  vách ngăn, nghĩa là bằng  $(N_i + g_i - 1)!$  tuy nhiên con số này phải chia cho số hoán vị những vật giống nhau, tức  $N_i!$  và  $(g_i - 1)!$  nghĩa là số cách sắp xếp khác nhau bằng :



Hình 52.2. Quy luật phân bố Bose - Einstein.

$$W_i = \frac{(N_i + g_i - 1)!}{N_i! (g_i - 1)!}$$

Mỗi trạng thái vi mô của hệ  $N$  hạt có thể thu được bằng cách ghép một trong  $W_i$  kiểu sắp xếp có năng lượng  $E_i$  với bất kỳ kiểu sắp xếp nào ứng với các trạng thái năng lượng khác, do đó tổng số trạng thái vi mô trong toàn hệ bằng :

$$W = \dots W_i W_j \dots = \prod_i \frac{(N_i + g_i - 1)!}{N_i! (g_i - 1)!} \quad (52.3)$$

ở đây dấu  $\prod$  chỉ tích số theo tất cả các mức năng lượng.

Cách biến đổi từ hệ thức (52.3) đến định luật phân bố hoàn toàn tương tự như cách biến đổi từ biểu thức (51.8) đến (51.18).

Lấy loga của (52.3) và áp dụng công thức Stirling (51.13) ta có :

$$\ln W = \sum_i (N_i + g_i - 1) \ln(N_i + g_i - 1) - N_i \ln N_i - (g_i - 1) \ln(g_i - 1)$$

Để tìm cực trị của  $\ln W$  thoả mãn 2 điều kiện (51.6) và (51.7) ta phải thiết lập hàm :

$$f(N_i) = \ln W - \alpha \sum_i N_i - \beta \sum_i N_i E_i$$

lấy đạo hàm của  $f(N_i)$  theo  $N_i$  và cho đạo hàm đó triệt tiêu ta có :

$$\frac{\delta f(N_i)}{\delta N_i} = \sum_i \left( \ln \frac{N_i + g_i - 1}{N_i} - \alpha - \beta E_i \right) = 0$$

do đó

$$\left( \ln \frac{N_i + g_i - 1}{N_i} - \alpha - \beta E_i \right) = 0,$$

Vì  $1 \ll N_i + g_i$  nên ta có :

$$\frac{N_i + g_i}{N_i} = e^{\alpha + \beta E_i}$$

$$N_i = \frac{g_i}{e^{\alpha + \beta E_i} - 1}, \tag{52.4}$$

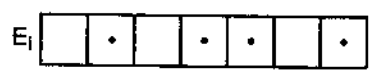
đó là định luật phân bố Bose-EinStein. Nếu đặt  $\alpha = -E_0/kT$  và thay  $\beta = 1/kT$ , ta có thể viết biểu thức (52.4) dưới dạng :

$$N_i = \frac{g_i}{e^{(E_i - E_0)/kT} - 1} \tag{52.5}$$

Trong mục 57 sẽ chứng minh  $E_0$  là hoá thế của hạt.

### 2. Phân bố Fermi – Dirak

Vấn đề được đặt ra cũng giống như trên, nhưng bây giờ là tìm quy luật phân bố các hạt fermion. Đối với các hạt fermion thì trong mỗi ô lượng tử không thể xếp quá 1 hạt, vì vậy  $N_i \leq g_i$  (hình 52.3). Để hiểu rằng bây giờ trong  $g_i$  ô có  $N_i$  ô bị chiếm và  $(g_i - N_i)$  ô trống. Tổng số cách sắp xếp  $N_i$  hạt theo  $g_i$  ô sẽ bằng  $g_i!$  nhưng phải loại bỏ số hoán vị những ô giống nhau, do đó :



Hình 52.3. Quy luật phân bố Fermi – Dirak.

$$W_i = \frac{g_i!}{N_i!(g_i - N_i)!}$$

Vì mỗi kiểu sắp xếp ở mức  $E_i$  có thể ghép với bất kì kiểu sắp xếp nào ở mức  $E_j$  cho nên số trạng thái vi mô trong toàn hệ N hạt bằng :

$$W = \prod_i \frac{g_i!}{N_i!(g_i - N_i)!} \tag{52.6}$$

Cách tìm định luật phân bố trong trường hợp này cũng giống như trường hợp vừa xét. Ta có :

$$\ln W = \sum_i [g_i \ln g_i - N_i \ln N_i - (g_i - N_i) \ln (g_i - N_i)]$$

$$f(N_i) = \ln W - \alpha \sum_i N_i - \beta \sum_i N_i E_i$$

$$\frac{\delta f(N_i)}{\delta N_i} = \sum_i \left( \ln \frac{g_i - N_i}{N_i} - \alpha - \beta E_i \right) = 0$$

$$\frac{g_i - N_i}{N_i} = e^{\alpha + \beta E_i}$$

$$N_i = \frac{g_i}{e^{\alpha + \beta E_i} + 1} \tag{52.7}$$

đó là định luật phân bố Fermi – Dirac. Nếu thay  $\alpha = -E_0/kT$ ,  $\beta = 1/kT$  thì hệ thức (52.7) có thể viết dưới dạng :

$$N_i = \frac{g_i}{e^{(E_i - E_0)/kT} + 1} \quad (52.8)$$

### 3. So sánh các định luật phân bố cổ điển và lượng tử

Trong cơ học cổ điển không có khái niệm về độ suy biến, do đó khi tính số trạng thái vi mô của hệ  $N$  tiểu phân ta nhận được hệ thức (51.8)

Để dễ so sánh các quy luật phân bố cổ điển và lượng tử, ta thử tính lại số trạng thái vi mô trong phạm vi quan niệm cổ điển, nhưng chấp nhận rằng mỗi mức năng lượng  $E_i$  suy biến  $g_i$  lần. Trong trường hợp đó, việc hoán vị  $N_i$  hạt ở mức  $E_i$  không phải là không cho trạng thái mới, mà trái lại, vì mỗi hạt có thể chiếm một trong  $g_i$  ô ở mức  $E_i$  nên đối với  $N_i$  hạt thì số trạng thái sẽ tăng thêm  $g_i^{N_i}$  lần, còn đối với toàn hệ  $N$  hạt – tăng  $\prod g_i^{N_i}$  lần. Vì thế, thay cho biểu thức (51.8) ta có hệ thức :

$$W = \frac{N!}{\prod N_i!} \prod g_i^{N_i} = N! \prod \frac{g_i^{N_i}}{N_i!} \quad (52.9)$$

Bây giờ ta hãy so sánh ba hệ thức (52.3) (52.6) và (52.9) về số trạng thái vi mô theo ba kiểu phân bố Maxwell-Boltzmann, Bose-Einstein và Fermi-Dirac qua ví dụ sau đây.

*Ví dụ.* Hãy tính số trạng thái vi mô đối với hệ 2 hạt ở mức năng lượng  $E$  có độ suy biến bằng 3.

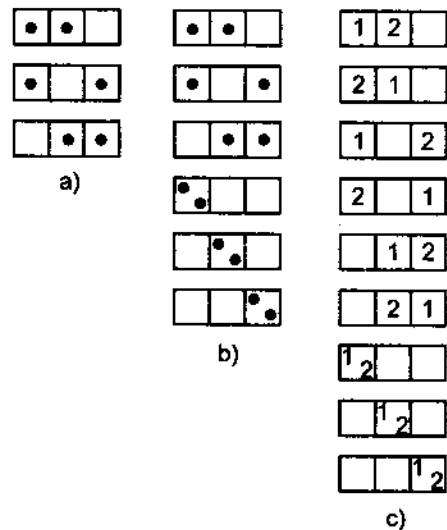
Thay  $N_i = N = 2$ ,  $g_i = 3$  vào các biểu thức (52.3) (52.6) và (52.9) ta có :

$$W_{B.E} = \frac{(N_i + g_i - 1)!}{N_i! (g_i - 1)!} = \frac{4!}{2! 2!} = 6$$

$$W_{F.D} = \frac{g_i!}{N_i! (g_i - N_i)!} = \frac{3!}{2! 1!} = 3$$

$$W_{M.B} = N! \prod \frac{g_i^{N_i}}{N_i!} = 2! \frac{3^2}{2!} = 9$$

Các trạng thái khác nhau thuộc 3 kiểu phân bố được trình bày trên hình 52.4. Qua ví dụ này ta thấy rằng số trạng thái đối với hạt fermion là ít nhất, vì không cho phép trong 1 ô lượng tử có nhiều hơn 1 hạt ; số trạng thái đối với hạt bozon nhiều hơn, vì



Hình 52.4. Sự phân bố các hạt theo các ô :  
(a) – Các hạt fermion ; (b) – Các hạt bozon ;  
(c) các hạt cổ điển (Các con số đánh dấu hạt thứ nhất và thứ hai).

không hạn chế số hạt trong 1 ô ; còn số trạng thái đối với hạt cổ điển nhiều hơn cả, vì vừa không hạn chế số hạt trong 1 ô, vừa cho phép đánh dấu các hạt cùng loại, nên khi hoán vị chúng cũng được trạng thái mới.

Trong thực tế chỉ có 2 loại hạt, hoặc bozon, hoặc fermion. Tuy nhiên thống kê cổ điển vẫn áp dụng được trong một số trường hợp một cách gần đúng. Để làm rõ điều này, ta hãy thiết lập lại định luật phân bố Boltzmann sau khi đã đưa khái niệm về độ suy biến  $g_i$  vào.

Xuất phát từ biểu thức (52.9), theo phương pháp quen thuộc để thiết lập định luật phân bố, ta có :

$$\begin{aligned} \ln W &= N \ln N + \sum N_i \ln g_i - \sum N_i \ln N_i \\ f(N_i) &= \ln W - \alpha \sum N_i - \beta \sum N_i E_i \\ \frac{\delta f(N_i)}{\delta N_i} &= \sum [\ln g_i - \ln N_i - (\alpha + 1) - \beta E_i] = 0 \end{aligned}$$

Nếu bỏ qua đơn vị trong dấu ngoặc, ta có :

$$\begin{aligned} [\ln g_i - \ln N_i - \alpha - \beta E_i] &= 0 \\ \ln \frac{g_i}{N_i} &= \alpha + \beta E_i \\ N_i &= \frac{g_i}{e^{\alpha + \beta E_i}}, \end{aligned} \quad (52.10)$$

là định luật phân bố Boltzmann có tính đến độ suy biến  $g_i$

Ta có thể chuyển hệ thức (52.10) sang một dạng khác. Sau khi lấy tổng theo  $N_i$  ta có :

$$\begin{aligned} \sum N_i &= N = \sum g_i e^{-\alpha} \cdot e^{-\beta E_i} = e^{-\alpha} \sum g_i e^{-\beta E_i} \\ e^{-\alpha} &= \frac{N}{\sum g_i e^{-\beta E_i}} \end{aligned}$$

Thay giá trị của  $e^{-\alpha}$  và  $\beta = 1/kT$  vào biểu thức (52.10) ta rút ra,

$$\frac{N_i}{N} = \frac{g_i e^{E_i/kT}}{\sum g_i e^{-E_i/kT}} \quad (52.11)$$

Hệ thức (52.11) chỉ khác hệ thức (51.18) ở hệ số  $g_i$ .

Bây giờ ta so sánh ba hệ thức (52.5) (52.8) và (52.10). Cả ba hệ thức có thể viết gộp dưới dạng :

$$N_i = \frac{g_i}{e^{\alpha + \beta E_i + \Omega}} \quad (52.12)$$

trong đó  $\Omega = -1$  ứng với thống kê Bose-Einstein,

$\Omega = +1$  ứng với thống kê Fermi-Dirac

$\Omega = 0$  ứng với thống kê cổ điển.

Ta thấy rằng ba định luật phân bố chỉ khác nhau ở đơn vị viết ở mẫu số. Trong những trường hợp mà đơn vị ở mẫu số có thể bỏ qua, nghĩa là khi thoả mãn điều kiện  $e^{\alpha+\beta E_i} \gg 1$  hoặc  $\frac{N_i}{g_i} \ll 1$  tức là mật độ hạt đủ nhỏ thì ta có thể sử dụng được định luật phân bố cổ điển. Như vậy phân bố cổ điển là trường hợp giới hạn của phân bố thống kê lượng tử.

## §53. NĂNG LƯỢNG TRONG PHÂN TỬ

Việc tính các đại lượng nhiệt động bằng phương pháp thống kê đòi hỏi sự hiểu biết về các trạng thái năng lượng trong phân tử. Vì vậy để thuận tiện cho sự trình bày tiếp, trong phần này dẫn ra các công thức cần thiết để tính năng lượng trong phân tử.

Một cách gần đúng có thể xem năng lượng của một phân tử tự do (nội năng) gồm 5 thành phần ứng với phần đóng góp của 5 dạng chuyển động : hạt nhân, electron, dao động, quay và chuyển động tịnh tiến. Vì năng lượng hạt nhân không biến đổi trong phản ứng hoá học, ta chỉ cần quan tâm đến 4 thành phần còn lại.

### 1. Năng lượng electron

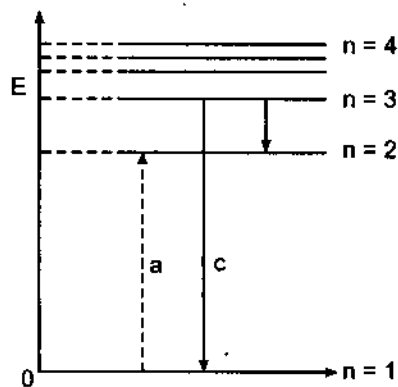
Theo lí thuyết Bohr về nguyên tử hidro, năng lượng electron được biểu diễn bởi hệ thức

$$E_{el} = -\frac{2\pi^2 m e^4}{h^2} \cdot \frac{1}{n^2}, n = 1, 2, \dots, \infty \quad (53.1)$$

( $m$  – khối lượng,  $e$  - điện tích electron,  $h$  – hằng số Planck,  $n$  – số lượng tử). Vì  $n$  là số nguyên nên  $E_{el}$  chỉ có thể nhận những giá trị gián đoạn, có nghĩa là năng lượng bị lượng tử hoá. Thông thường người ta quy ước  $E_{el} = 0$  khi  $n = 1$  (trạng thái cơ bản), như được biểu diễn trên hình 53.1. *Độ suy biến.* Theo cơ học lượng tử, mỗi mức năng lượng  $E_{el}$  có thể phân thành  $g$  phân mức

$$\begin{aligned} g &= 2j + 1 \\ j &= l + s \end{aligned} \quad (53.2)$$

Trong đó  $l$  – momen obitan,  $s$  – momen spin của electron. Ví dụ đối với các nguyên tử khí trơ ở trạng thái cơ bản  $j = 0$  và  $g = 1$  ; đối với các nguyên tử kim loại kiềm  $j = 1/2$  và  $g = 2$ .



Hình 53.1. Các mức năng lượng electron  
a – Lượng tử hấp thụ ;  
b – Lượng tử phát xạ.

## 2. Năng lượng dao động

Mô hình đơn giản nhất của sự dao động phân tử hai nguyên tử là dao động tử điều hoà, là mô hình 2 nguyên tử có khối lượng  $m_1$  và  $m_2$  gắn với nhau bằng một lò xo đàn hồi, lực đàn hồi tỉ lệ với khoảng chuyển dời ( $x - r$ ),  $x$  là khoảng cách giữa 2 nguyên tử,  $r$  - khoảng cách cân bằng, hệ số tỉ lệ  $k$  được gọi là "hằng số lực". Sự dao động xảy ra với tần số  $\nu$  được xác định bởi hệ thức :

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (53.3)$$

Trong đó  $\mu$  được gọi là "khối lượng thu gọn" được định nghĩa là

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}$$

hoặc 
$$\mu = m_1 m_2 / (m_1 + m_2) \quad (53.4)$$

Năng lượng dao động phụ thuộc  $x$  được mô tả trên hình 53.2.

Theo quan niệm cổ điển, năng lượng toàn phần  $E$  của dao động tử là tổng của động năng  $E_d$  và thế năng  $E_t$ . Khi  $x = r \pm A$  ( $A$  là biên độ) thì  $E_d = 0$  do đó

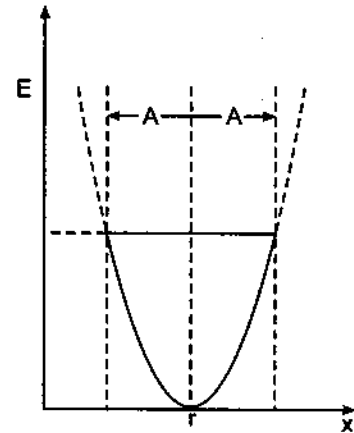
$$E = E_t = \frac{1}{2} k A^2 \quad (53.5)$$

Như vậy  $E$  có thể nhận mọi giá trị liên tục, tùy thuộc vào biên độ  $A$ .

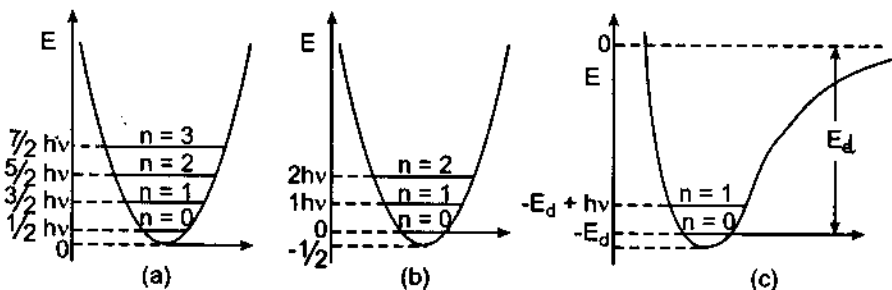
Tuy nhiên, theo cơ học lượng tử thì năng lượng dao động bị lượng tử hoá và được xác định bởi hệ thức

$$E = (n + 1/2) h \nu, n = 0, 1, 2, \dots \infty \quad (53.6)$$

Vì  $n$  là số nguyên nên  $E$  chỉ nhận những giá trị gián đoạn cách đều nhau một khoảng  $\Delta E = h \nu$ . Có 2 cách quy định điểm không làm mốc để tính năng lượng như được biểu diễn trên hình 53.3. Trên hình (a) điểm không ứng với cực tiểu của đường parabol,



Hình 53.2. Năng lượng dao động phụ thuộc khoảng cách  $x$



Hình 53.3. Các cách quy định điểm mốc để tính năng lượng dao động.

theo cách này “năng lượng không” ứng với mức  $n = 0$  có giá trị  $E_0 = \frac{1}{2}h\nu$ . Trên hình (b) điểm không ứng với mức  $n = 0$ . Theo cách (a) năng lượng dao động được tính theo hệ thức (53.6), còn theo cách (b) – theo hệ thức

$$E = nh\nu, n = 0, 1, 2, \dots \infty \quad (53.7)$$

Trong thực tế đường biểu diễn  $E = E(x)$  không phải có dạng parabol (dao động từ điều hoà) mà có dạng như được vẽ trên hình (c), vì khi  $x$  tăng thì  $E$  không tăng mãi mà tiến đến một giá trị giới hạn ứng với năng lượng phân li phân tử  $E_d$ . Trên hình (c) mức không ứng với trạng thái phân li của phân tử.

Do tính không điều hoà của dao động từ khoảng cách giữa các mức không đều nhau, càng lên cao các mức càng gần nhau, ở gần trạng thái phân li các mức riêng biệt chuyển thành miền liên tục. Tuy vậy mô hình dao động từ điều hoà vẫn dùng được với sự sai lệch không đáng kể, đặc biệt ở nhiệt độ thường, khi phân lớn phân tử nằm ở trạng thái dao động cơ bản ( $n = 0$ ) ứng với đáy đường parabol.

*Số bậc tự do dao động.* Đối với phân tử đa nguyên tử người ta đưa ra khái niệm về dao động chuẩn và bậc tự do dao động. Cũng giống như tốc độ thẳng  $v$  của chuyển động tịnh tiến có thể phân tách thành 3 thành phần  $v_x, v_y, v_z$ , sự dao của phân tử đa nguyên tử có thể xem là tập hợp của các dao động chuẩn. Số dao động chuẩn được gọi là *số bậc tự do dao động*. Nếu số bậc tự do trong chuyển động tịnh tiến là 3 (3 toạ độ,  $x, y, z$ ) thì số bậc tự do dao động của phân tử chứa  $N$  nguyên tử là  $3N - 6$  (nếu phân tử không thẳng) và  $3N - 5$  (nếu phân tử thẳng). Ví dụ trường hợp phân tử 2 nguyên tử (đương nhiên thẳng) số bậc tự do dao động là  $3N - 5 = 1$ , có nghĩa là phân tử được đặc trưng bằng một kiểu dao động duy nhất với tần số xác định (co và giãn liên kết giữa 2 nguyên tử).

*Độ suy biến.* Các mức dao động không suy biến ( $g_i = 1$ ).

### 3. Năng lượng quay

Trong vật lí cổ điển động năng của chuyển động quay được cho bởi hệ thức

$$E = \frac{1}{2}I\omega^2 \quad (53.8)$$

có dạng giống hệ thức  $E = \frac{1}{2}mv^2$  của động năng chuyển động tịnh tiến, trong đó thay cho tốc độ thẳng  $v$  là tốc độ góc  $\omega$  được định nghĩa là số radian quay được trong 1 giây, và thay đổi khối lượng  $m$  là momen quán tính  $I$  được định nghĩa bởi hệ thức

$$I = \sum_i m_i r_i^2 \quad (53.9)$$

Trong đó  $r_i$  là khoảng cách từ nguyên tử  $i$  có khối lượng  $m_i$  tới trục quay.

Trong cơ học lượng tử năng lượng quay bị lượng tử hoá và được tính theo hệ thức



$$E = \frac{h^2}{8\pi^2 I} J(J+1), J = 0, 1, 2 \dots \infty \quad (53.10)$$

Trong đó  $h$  – hằng số Planck,  $J$  – số lượng tử quay.

**Độ suy biến.** Trong cơ học lượng tử góc đặc trưng cho sự định hướng của quay tử có thể nhận  $(2J + 1)$  giá trị cho phép đối với mỗi số lượng tử  $J$ . Người ta nói độ suy biến của năng lượng quay là

$$g_j = (2J + 1) \quad (53.11)$$

**Số bậc tự do quay.** Đối với phân tử đa nguyên tử không thẳng, chuyển động quay có thể coi là gồm 3 thành phần ứng với sự quay theo 3 trục  $Ox$ ,  $Oy$  và  $Oz$  thẳng góc với nhau và cắt nhau tại trọng tâm  $O$  của phân tử. Người ta nói số bậc tự do quay bằng 3. Đối với phân tử hai nguyên tử, hoặc phân tử đa nguyên tử thẳng nói chung, thì 1 trong 3 trục quay trùng với đường thẳng đi qua các nguyên tử. Đối với trục này  $r_i = 0$ , nên  $I = 0$ , trong trường hợp này số bậc tự do quay giảm xuống còn 2.

#### Momen quán tính

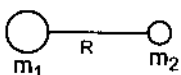
Đối với phân tử đa nguyên tử không thẳng có 3 momen quán tính ứng với 3 trục quay chính được xác định bởi các hệ thức

$$\begin{aligned} I_a = I_{xx} &= \sum_{i=1}^n m_i [(y_i - y_o)^2 + (z_i - z_o)^2] \\ I_b = I_{yy} &= \sum_{i=1}^n m_i [(x_i - x_o)^2 + (z_i - z_o)^2] \\ I_c = I_{zz} &= \sum_{i=1}^n m_i [(x_i - x_o)^2 + (y_i - y_o)^2] \end{aligned} \quad (53.12)$$

Ở đây  $x_o, y_o$  và  $z_o$  là tọa độ của trọng tâm phân tử, và  $x_i, y_i$  và  $z_i$  là tọa độ của nguyên tử  $i$  có khối lượng  $m_i$ . Hệ thức (53.12) cho phép tính được các momen quán tính nếu ta biết được cấu trúc phân tử (khoảng cách giữa các nguyên tử và các góc hoá trị. Tuy nhiên việc tính toán sẽ nhanh hơn nếu ta sử dụng các công thức đã thiết lập sẵn cho các phân tử thuộc các kiểu đối xứng khác nhau được dẫn ra ở bảng 53.1,

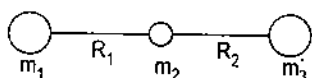
**Bảng 53.1. Công thức tính momen quán tính đối với một số phân tử có kiểu đối xứng khác nhau.**

1. Phân tử hai nguyên tử.



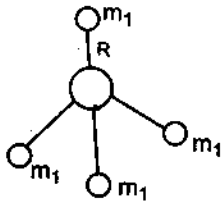
$$I = \mu R^2 \quad \mu = m_1 m_2 / (m_1 + m_2)$$

2. Ba nguyên tử thẳng.

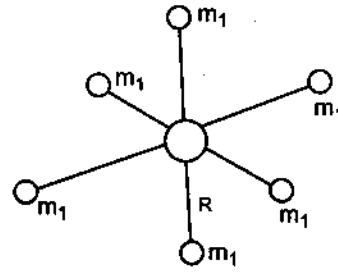


$$I = \frac{m_1 m_3 (R_1 + R_2)^2 + m_2 (m_1 R_1^2 + m_3 R_2^2)}{m_1 + m_2 + m_3}$$

3. Con quay đối xứng cầu.

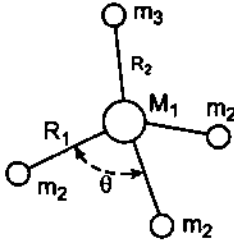


$$I = \frac{8}{3} m_1 R^2$$



$$I = 4 m_1 R^2$$

4. Đối xứng chóp.

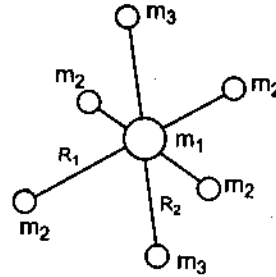


$$I_{\perp} = m_2 R_1^2 (1 - \cos \theta) + \frac{m_2}{m} (m_1 + m_3) R_1^2 (1 + 2 \cos \theta)$$

$$+ \frac{m_3}{m} R_2 \left[ (3m_2 + m_1) R_2 + 6m_2 R_1 \left( \frac{1 + 2 \cos \theta}{3} \right)^{1/2} \right]$$

$$m = m_1 + 3m_2 + m_3$$

$$I_{\parallel} = 2m_2 R_1^2 (1 - \cos \theta)$$



$$I_{\perp} = 2m_2 R_1^2 + 2m_3 R_2^2$$

$$I_{\parallel} = 4m_2 R_1^2$$

4. Năng lượng tịnh tiến

Động năng của hạt khối lượng  $m$  chuyển động với tốc độ thẳng  $u$  trên đoạn đường  $l$  là

$$E_l = \frac{1}{2} m u^2 = \frac{1}{2m} (m u)^2 = \frac{1}{2m} \left( \frac{h}{\lambda} \right)^2 \quad (53.13)$$

Trong đó động lượng  $p$  của hạt liên hệ với độ dài sóng  $\lambda$  của hạt bởi hệ thức de Broglie

$$p = m u = h / \lambda \quad (53.14)$$

( $h$  - hằng số Planck). Điều kiện của sóng dừng là đoạn đường  $l$  phải chứa một số nguyên lần bán sóng, nghĩa là

$$l = n \lambda / 2, n = 1, 2, \dots \infty \quad (53.15)$$

Kết hợp 3 hệ thức trên ta rút ra

$$E_l = \frac{h^2 n^2}{8 m l^2}, n = 1, 2, \dots \infty \quad (53.16)$$

Nếu xét hạt chuyển động trong một hộp hình lập phương với 3 cạnh  $l_x, l_y$  và  $l_z$  ta sẽ có

$$E = \frac{h^2}{8m} \left( \frac{n_x^2}{l_x^2} + \frac{n_y^2}{l_y^2} + \frac{n_z^2}{l_z^2} \right) \quad (53.17)$$

Vì  $l_x^2 = l_y^2 = l_z^2 = v^{2/3}$  (v là thể tích hộp) nên ta có :

$$E = \frac{h^2}{8mv^{2/3}} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \quad (53.18)$$

Hệ thức này cho thấy năng lượng tịnh tiến của một hạt phụ thuộc vào thể tích trong đó hạt chuyển động. Đồng thời, vì  $n_x, n_y, n_z$  là những số nguyên nên năng lượng tịnh tiến cũng bị lượng tử hoá. Tuy nhiên, khác với các năng lượng electron, dao động và quay khi các mức tương đối xa nhau, đối với năng lượng tịnh tiến các mức xếp rất gần nhau, có thể xem như liên tục. Điều này có thể chứng minh như sau :

Theo thuyết động học khí, năng lượng trung bình của một hạt chuyển động theo chiều  $l$  (1 bậc tự do) là

$$E_1 = \frac{1}{2} kT \quad (\text{xem 51.35})$$

Đối chiếu với hệ thức (53.16) ta có :

$$\frac{n^2 h^2}{8ml^2} = \frac{1}{2} kT \text{ hoặc } n = \frac{2l}{h} (mkT)^{1/2} \quad (53.19)$$

Để làm ví dụ, xét một nguyên tử neon (khối lượng nguyên tử 20) chuyển động trên đoạn đường  $l = 10\text{cm}$  ở 300K. Theo (53.19) ta có :

$$n = 2 \frac{10}{6,6 \times 10^{-27}} \left[ \frac{20}{6 \times 10^{23}} (1,38 \times 10^{-16}) (300) \right]^{1/2} = 3 \times 10^9$$

Vì  $n$  lớn như vậy nên việc thay đổi 1 đơn vị trong số lượng tử tịnh tiến ( $n \pm 1$ ) chỉ làm thay đổi năng lượng cỡ 1 phần tỉ. Như vậy các mức năng lượng kế tiếp nhau có thể xem như liên tục.

*Số bậc tự do.*

Đối với 1 nguyên tử cần 3 toạ độ ( $x, y, z$ ) để xác định vị trí (3 bậc tự do). Đối với  $N$  nguyên tử độc lập cần  $3N$  toạ độ ( $3N$  bậc tự do). Nếu  $N$  nguyên tử liên kết tạo thành 1 phân tử thì tổng số bậc tự do vẫn là  $3N$  nhưng được phân bố như sau :

<i>Dạng chuyển động :</i>	<i>Số bậc tự do :</i>
Tịnh tiến (của trọng tâm phân tử) :	3
Quay, phân tử thẳng :	2
phân tử không thẳng :	3
Dao động, phân tử thẳng :	3N - 5
phân tử không thẳng :	3N - 6
TỔNG SỐ BẬC TỰ DO, PHÂN TỬ THẲNG :	
phân tử không thẳng :	3N
phân tử không thẳng :	3N

## §54. TỔNG TRẠNG THÁI

Nếu kí hiệu

$$Q = \sum g_i e^{-E_i/kT} \quad (54.1)$$

thì định luật phân bố Boltzmann (52.11) có thể viết dưới dạng

$$\frac{N_i}{N} = \frac{e^{-E_i/kT}}{Q} \quad (54.2)$$

$Q$  được gọi là tổng trạng thái hoặc đôi khi cũng gọi là “hàm phân bố” (partition function). Đó là một đại lượng vô thứ nguyên, có dạng toán học thuận lợi để mô tả sự phân bố năng lượng theo các trạng thái của hệ. Mặt khác, giá trị của nó có thể tính được qua các đặc trưng phân tử như khối lượng, mômen quán tính, tần số dao động v.v... Cho nên đó là một đại lượng tiện lợi để gắn liền các tính chất vĩ mô và vi mô của hệ phân tử.

Nếu xem phân tử như 1 hệ bao gồm nhiều trạng thái năng lượng khác nhau (tịnh tiến, quay, dao động v.v...) thì  $Q$  được gọi là tổng trạng thái phân tử. Trong trường hợp đó, đối với hệ bao gồm  $N$  phân tử giống nhau và không tương tác với nhau thì tổng trạng thái chung của hệ được gọi là tổng trạng thái lớn sẽ bằng :

$$Z = Q^N \quad (54.3)$$

*Ghi chú :* Trong hệ thức (54.3) không viết rõ ràng thừa số  $1/N!$  ở vế phải do đòi hỏi của nguyên lí không thể phân biệt các tiểu phân cùng loại, vì thừa số này chỉ liên quan đến chuyển động tịnh tiến và đã được tính đến khi thiết lập hệ thức tính tổng trạng thái tịnh tiến (54.24).

### 1. Mối liên hệ giữa tổng trạng thái và các hàm nhiệt động

a) Nội năng. Cho  $g_i = 1$ , ta có thể viết biểu thức (54.1) dưới dạng :

$$Q = e^{-\epsilon_1/kT} + e^{-\epsilon_2/kT} + \dots$$

Lấy đạo hàm theo  $T$  ở  $V = \text{const}$  :

$$\left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_V = \frac{\epsilon_1}{kT^2} e^{-\epsilon_1/kT} + \frac{\epsilon_2}{kT^2} e^{-\epsilon_2/kT} + \dots$$

Nhân 2 vế với  $kT^2$  rồi chia cho  $Q$  và lưu ý  $dx/x$  bằng  $d \ln x$ , ta có :

$$kT^2 \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T}\right)_V = \frac{e^{-\epsilon_1/kT}}{Q} \epsilon_1 + \frac{e^{-\epsilon_2/kT}}{Q} \epsilon_2 + \dots = \frac{1}{Q} \sum_0^{\infty} e^{-\epsilon_i/kT} \cdot \epsilon_i$$

Lưu ý đến hệ thức (54.2) ta sẽ nhận được :

$$NkT^2 \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T}\right)_V = N_1 \epsilon_1 + N_2 \epsilon_2 + \dots = \sum_0^{\infty} N_i \epsilon_i = E$$

Có thể viết :

$$E = U - U_0 = NkT^2 \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T}\right)_V \quad (54.4)$$

Trong đó nội năng tính từ mức  $U_o$  là năng lượng ở  $T = OK$ . Nội năng cũng có thể biểu diễn qua tổng trạng thái lớn  $Z$ . Từ (54.3) ta có  $\ln Z = N \ln Q$ ,  $\partial \ln Z = N \partial \ln Q$ , thay vào (54.4) ta được

$$E = U - U_o = kT^2 \left( \frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_v \quad (54.5)$$

b) *Nhiệt dung đẳng tích*. Lấy đạo hàm của (54.4) hoặc (54.5) theo  $T$  ta có :

$$\begin{aligned} C_v &= \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_v = Nk \left[ T^2 \left( \frac{\partial^2 \ln Q}{\partial T^2} \right)_v + 2T \left( \frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_v \right] \\ &= k \left[ T^2 \left( \frac{\partial^2 \ln Z}{\partial T^2} \right)_v + 2T \left( \frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_v \right] \end{aligned} \quad (54.6)$$

c) *Entropi*. Từ hệ thức (51.17) ta có thể viết :

$$S = \frac{E}{T} + Nk \ln Q \quad (54.7)$$

Thay giá trị  $E$  từ (54.4) hoặc (54.5) ta được :

$$S = Nk \left[ \ln Q + T \left( \frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_v \right]$$

hoặc

$$S = k \left[ \ln Z + T \left( \frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_v \right] \quad (54.8)$$

d) *Thế đẳng tích* (năng lượng Helmholtz)

Vì  $F = U - TS$ , thay  $U$  và  $S$  từ các biểu thức trên ta có :

$$F - U_o = -NkT \ln Q = -kT \ln Z \quad (54.9)$$

e) *Áp suất*. Theo nhiệt động học ta có :

$$P = - \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_T = NkT \left( \frac{\partial \ln Q}{\partial V} \right)_T = kT \left( \frac{\partial \ln Z}{\partial V} \right)_T \quad (54.10)$$

f) *Entanpi*. Theo định nghĩa ta có :

$$H = U + PV = U_o + NkT \left[ T \left( \frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_v + V \left( \frac{\partial \ln Q}{\partial V} \right)_T \right] \quad (54.11)$$

$$= U_o + kT \left[ T \left( \frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_v + V \left( \frac{\partial \ln Z}{\partial V} \right)_T \right] \quad (54.12)$$

g) *Thế đẳng áp* (năng lượng Gibbs). Theo định nghĩa ta có :

$$G = F + PV = U_o - NkT \left[ \ln Q - V \left( \frac{\partial \ln Q}{\partial V} \right)_T \right] \quad (54.13)$$

$$= U_o - kT \left[ \ln Z - V \left( \frac{\partial \ln Z}{\partial V} \right)_T \right] \quad (54.14)$$

Như vậy để tính các hàm nhiệt động cần biết tổng trạng thái phân tử  $Q$ . Sau đây ta thiết lập các hệ thức để tính  $Q$ .

## 2. Tổng trạng thái ứng với các dạng chuyển động trong phân tử

Nội năng của một phân tử gồm nhiều thành phần ứng với các dạng chuyển động khác nhau : tịnh tiến, quay, dao động, chuyển động của electron và hạt nhân,

$$\varepsilon = \varepsilon_{tt} + \varepsilon_q + \varepsilon_{dd} + \varepsilon_{el} + \varepsilon_n \quad (54.15)$$

Từ hệ thức (51.1) và (54.15), lưu ý rằng  $e^{a+b+c} = e^a e^b e^c$  ta có thể viết

$$Q = \sum g_{tt} e^{-\varepsilon_{tt}/kT} \cdot \sum g_q e^{-\varepsilon_q/kT} \cdot \sum g_{dd} e^{-\varepsilon_{dd}/kT} \cdot \sum g_{el} e^{-\varepsilon_{el}/kT} \cdot \sum g_n e^{-\varepsilon_n/kT} \quad (54.16)$$

hoặc : 
$$Q = Q_{tt} \cdot Q_q \cdot Q_{dd} \cdot Q_{el} \cdot Q_n \quad (54.17)$$

trong đó : 
$$Q_{tt} = \sum g_{tt} e^{-\varepsilon_{tt}/kT} \quad (54.18)$$

là tổng trạng thái ứng với chuyển động tịnh tiến v.v...

Dưới đây nêu các hệ thức tính tổng trạng thái đối với các dạng chuyển động trong phân tử.

a) *Tổng trạng thái tịnh tiến.* Giả thiết hạt có khối lượng  $m$  chuyển động trên đoạn đường  $l$ . Năng lượng tịnh tiến được tính theo hệ thức (53.24)

$$\varepsilon_l = \frac{h^2 n^2}{8ml^2} \quad (n = 1, 2, \dots, \infty) \quad (53.24)$$

Đối với năng lượng tịnh tiến, độ suy biến  $g_l = 1$ , vì vậy theo (54.18) tổng trạng thái có dạng :

$$Q_l = \sum_{n=1}^{\infty} e^{-h^2 n^2 / 8ml^2 kT} \quad (54.19)$$

Vì các mức năng lượng tịnh tiến gần như liên tục, nên có thể thay dấu tổng bằng dấu tích phân và xê dịch giới hạn tích phân từ  $n = 1$  xuống  $n = 0$ , ta có :

$$Q_l = \int_0^{\infty} e^{-\alpha n^2} dn, \quad \alpha = \frac{h^2}{8ml^2 kT} \quad (54.20)$$

Theo (51.31) tích phân này bằng  $\frac{1}{2} \left( \frac{\pi}{\alpha} \right)^{1/2}$ , vì vậy :

$$Q_l^{(1)} = \frac{(2\pi mkT)^{1/2}}{h} l \quad (54.21)$$

Biểu thức (54.21) là ứng với một bậc tự do của chuyển động tịnh tiến. Đối với sự chuyển động 2 chiều (trên diện tích  $\Omega$ ) và 3 chiều (trong thể tích  $v$ ) ta có các hệ thức sau đây :

$$Q_{\Omega}^{(2)} = \frac{(2\pi mkT)}{h^2} \Omega, \quad \Omega = l_1 l_2 \quad (54.22)$$

$$Q_v^{(3)} = \frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} v = fv, \quad v = l_1 l_2 l_3 \quad (54.23)$$

$$f = \frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3}$$

Hệ thức (54.22) được dùng khi khảo sát các hiện tượng bề mặt như sức căng bề mặt, sự hấp phụ v.v... khi phân tử di động theo 2 chiều trên diện tích  $\Omega$ . Hệ thức (54.23) được dùng để tính tổng trạng thái của phân tử chuyển động hạn chế trong hộp có thể tích  $v$ .

Tuy nhiên, nếu ta có  $N$  phân tử, nằm trong thể tích  $Nv = V$  thì tổng trạng thái  $Q_{Nv}$  của phân tử chuyển động tự do trong thể tích  $V$  sẽ lớn hơn  $e$  lần. Điều này được chứng minh như sau :

Giả thiết có 2 hộp ghép lại với nhau, mỗi hộp có thể tích  $v$  và đều chứa 1 phân tử. Tổng trạng thái chung sẽ là  $Q_1 Q_2 = (fv)^2$ , trong đó  $Q_1$  và  $Q_2$  là tổng trạng thái của mỗi phân tử 1 và 2. Nếu bây giờ ta lấy đi vách ngăn tương tự giữa hai hộp thì mỗi phân tử sẽ chiếm thể tích  $2v$ , do đó tổng trạng thái của hệ sẽ là :

$$Q_1 Q_2 = (Q_{2v})^2 = \frac{(f \cdot 2v)^2}{2!}$$

trong đó  $Q_{2v}$  là tổng trạng thái của mỗi phân tử trong thể tích  $2v$ , việc chia  $2!$  là do nguyên lí không thể phân biệt các tiểu phân.

Trong trường hợp tổng quát, nếu có  $N$  phân tử chuyển động trong  $N$  hộp ghép với nhau mà không có vách ngăn thì :

$$(Q_{Nv})^N = \frac{(f \cdot Nv)^N}{N!}$$

Vì  $N$  rất lớn, ta có thể sử dụng công thức Stirling (51.13) viết ở dạng :

$$\frac{N^N}{N!} = e^N$$

Do đó :

$$(Q_{Nv})^N = (fve)^N$$

hoặc :

$$Q_{Nv} = fve = Q_v e = \frac{(2\pi mkT)^{3/2} \cdot v \cdot e}{h^3} \quad (54.24)$$

Như vậy tổng trạng thái tịnh tiến của phân tử có khả năng di động từ hộp này qua hộp kia lớn hơn  $e$  lần tổng trạng thái của phân tử chuyển động hạn chế trong 1 hộp. Nếu thay  $v = V/N$  ta sẽ có biểu thức sau đây đối với tổng trạng thái tịnh tiến :

$$Q_{tt}^{(3)} = Q_{tt(v)}^{(3)} = \frac{(2\pi mkT)^{3/2} \cdot V \cdot e}{h^3 N} \quad (54.25)$$

Đối với 1mol khí lí tưởng ta có  $PV = RT$  hoặc  $PV/N_0 = kT$ . Thay giá trị  $V/N_0 = kT/P$  vào (54.25) ta được :

$$Q_n^{(3)} = \frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} \frac{kT}{P} e$$

Nếu lưu ý đến hệ thức (54.9), ta có thể chứng minh được rằng entropi của hệ  $N$  phân tử di động tự do lớn hơn entropi của hệ đó, khi giả thiết mỗi phân tử chuyển động hạn chế trong một ngăn riêng một đại lượng bằng  $Nk$  (hoặc bằng  $R$  tính cho 1 mol).

$$S_{Nv} - S_v = Nk \quad (54.27)$$

b) *Tổng trạng thái quay* (quay tử cứng). Năng lượng của phân tử thẳng quay tự do theo 2 trục thẳng góc với nhau trong không gian (2 bậc tự do) được tính theo biểu thức :

$$\epsilon_q(J) = \frac{h^2}{8\pi^2 I} J(J+1), \quad (J = 0, 1, \dots \infty) \quad (54.28)$$

trong đó  $h$  – hằng số Planck,  $I$  – mômen quán tính,  $J$  – số lượng tử quay.

Đối với mỗi mức năng lượng quay đặc trưng bằng số lượng tử  $J$ , vì hình chiếu của vectơ  $J$  lên trường ngoài có thể nhận  $2J + 1$  giá trị gián đoạn, nên độ suy biến  $g_j = 2J + 1$ , vì vậy tổng trạng thái quay được tính theo biểu thức :

$$Q_q^{(2)} = \sum_{J=0}^{\infty} (2J+1) e^{-\frac{h^2}{8\pi^2 I kT} J(J+1)} \quad (54.29)$$

Nếu  $J(J+1)h^2/8\pi^2 I \ll kT$ , ta có thể thay việc lấy tổng bằng lấy tích phân. Điều kiện này thoả mãn đối với các phân tử nặng hoặc đối với phân tử nhẹ ở nhiệt độ cao.

Trong trường hợp đó, nếu đặt  $b = h^2/8\pi^2 I kT$  và  $Z = J(J+1)$  ta sẽ có :

$$Q_q^{(2)} = \int_0^{\infty} e^{-bz} dz = \frac{1}{b} = \frac{8\pi^2 I kT}{h^2} \quad (54.30)$$

Hệ thức (54.30) áp dụng đối với phân tử thẳng không đối xứng, ví dụ phân tử hai nguyên tử dị hạch (CO, HCl...) hoặc ba nguyên tử như HCN (H – C  $\equiv$  N),...

Đối với phân tử đối xứng, ví dụ phân tử hai nguyên tử đồng hạch  $H_2$ ,  $Cl_2$  v.v... hoặc đa nguyên tử như  $CO_2$  (O = C = O)  $C_2H_2$  (H – C  $\equiv$  C – H), v.v... thì tổng trạng thái được tính theo hệ thức :

$$Q_q^{(2)} = \frac{8\pi^2 I kT}{\sigma h^2} \quad (54.31)$$

$\sigma$  được gọi là *số đối xứng*, nó bằng số vị trí mà phân tử trùng với chính nó khi quay  $360^\circ$ . Việc phải đưa thêm số đối xứng là do những đòi hỏi về tính đối xứng của hàm sóng. Theo nguyên lí Pauli, hàm sóng toàn phần của phân tử  $\psi = \psi_n \cdot \psi_{el} \cdot \psi_q \cdot \psi_{dd}$  phải là hàm phản đối xứng. Đối với phân tử 2 nguyên tử đồng hạch, tính đối xứng của  $\psi$  phụ



thuộc vào tính đối xứng của  $\psi_n$ ,  $\psi_{el}$  và  $\psi_q$ . Lấy ví dụ phân tử  $H_2$ , hàm sóng electron  $\psi_{el}$  là đối xứng, do đó tính đối xứng của hàm sóng hạt nhân  $\psi_n$  và hàm sóng quay  $\psi_q$  phải ngược nhau. Ở đây có hai khả năng. Nếu spin của hai hạt nhân là ngược chiều (trạng thái para) thì  $\psi_n$  là hàm phản đối xứng, do đó  $\psi_q$  phải là hàm đối xứng ( $J$  chẵn). Ngược lại, nếu spin của 2 hạt nhân là cùng chiều (trạng thái ortho) thì  $\psi_n$  phải là hàm đối xứng, do đó  $\psi_q$  phải là phản đối xứng ( $J$  lẻ). Như vậy tùy thuộc vào trạng thái spin của hạt nhân mà tổng trạng thái quay chỉ được lấy theo  $J$  chẵn hoặc  $J$  lẻ.

$$\text{Vì} \quad \sum_{J \text{ chẵn}} = \sum_{J \text{ lẻ}} \approx \frac{1}{2} \sum_{J=0}^{\infty}$$

cho nên trong trường hợp này ta có  $\sigma = 2$ . Giá trị của  $\sigma$  phụ thuộc tính đối xứng của phân tử.

Đối với phân tử đa nguyên tử không thẳng thì sự quay tự do được thực hiện theo 3 trục quay (3 bậc tự do) ứng với 3 mômen quán tính  $I_A, I_B, I_C$ . Trong trường hợp này, tổng trạng thái quay được tính theo biểu thức :

$$Q_q^{(3)} = \frac{\pi^{1/2}}{\sigma_A \sigma_B \sigma_C} \left( \frac{8\pi^2 I_A kT}{h^2} \right)^{1/2} \left( \frac{8\pi^2 I_B kT}{h^2} \right)^{1/2} \left( \frac{8\pi^2 I_C kT}{h^2} \right)^{1/2} \quad (54.32)$$

Nếu  $I_A \neq I_B = I_C$  thì

$$Q_q^{(3)} = \frac{\pi^{1/2}}{\sigma} \left( \frac{8\pi^2 I_A kT}{h^2} \right)^{1/2} \left( \frac{8\pi^2 I_B kT}{h^2} \right) \quad (54.33)$$

Đây là trường hợp phân tử thuộc kiểu con quay đối xứng. Ví dụ phân tử  $CH_3Cl$  hình chóp có  $\sigma = 3$ , hoặc phân tử  $BCl_3$  hình tam giác phẳng có  $\sigma = 3 \times 2 = 6$ .

Nếu  $I_A = I_B = I_C = I$  thì :

$$Q_q^{(3)} = \frac{\pi^{1/2}}{\sigma} \left( \frac{8\pi^2 I kT}{h^2} \right)^{3/2} \quad (54.34)$$

Đây là trường hợp phân tử thuộc kiểu con quay hình cầu, ví dụ phân tử  $CH_4$  có  $\sigma = 8$ .

Nếu trong phân tử có sự quay tự do của các nhóm phân tử xung quanh liên kết đơn thì bậc tự do quay có thể lớn hơn 3. Trong trường hợp này tổng trạng thái quay có thể tính theo hệ thức :

$$Q_q^{(n)} = \frac{1}{\pi \sigma} \left\{ \frac{8\pi^3 (I_A^a I_B^b \dots I_G^g)^{1/n} kT}{h^2} \right\}^{n/2}$$

Ở đây  $I_A, I_B, \dots, I_G$  là mômen quán tính của phân tử hoặc của các nhóm phân tử quay độc lập,  $a, b, \dots, g$  là số bậc tự do quay, với

$$a + b + \dots + g = n$$

Lấy ví dụ phân tử axeton  $CH_3 - CO - CH_3$ . Số bậc tự do  $n = 5$  (3 bậc tự do quay bình thường của một quay tử cứng, cộng thêm 2 bậc tự do quay của 2 nhóm  $CH_3$  xung

quanh trục C – C). Số đối xứng  $\sigma = 2 \times 3 \times 3$ , vì để cho phân tử axeton trùng với chính nó ta phải quay  $180^\circ$ , đồng thời đối với các nguyên tử hydro trong 2 nhóm  $\text{CH}_3$  ta phải quay  $120^\circ$ ,  $240^\circ$  và  $360^\circ$ .

c) *Tổng trạng thái dao động* (dao động tử điều hoà). Nếu xem phân tử như một dao động tử điều hoà thì năng lượng của nó được tính theo biểu thức :

$$\varepsilon_{dd} = \left( n + \frac{1}{2} \right) h\nu, \quad (n = 0, 1, \dots, \infty) \quad (53.6)$$

Ở đây  $n$  là số lượng tử dao động,  $h$  – hằng số Planck,  $\nu$  – tần số dao động ( $s^{-1}$ ) liên hệ với số sóng  $\omega$  ( $cm^{-1}$ ) và khối lượng thu gọn  $\mu$  bởi hệ thức :

$$\nu = \omega c = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (53.3)$$

( $c$  – tốc độ ánh sáng,  $k$  – hằng số lực đàn hồi).

Vì các mức dao động không suy biến ( $g_i = 1$ ) nên tổng trạng thái dao động được viết dưới dạng :

$$Q_{dd}^{(1)} = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-h\nu \left( n + \frac{1}{2} \right) / kT} = e^{-\frac{h\nu}{2kT}} \left( 1 + e^{-\frac{h\nu}{kT}} + e^{-\frac{2h\nu}{kT}} + \dots \right) \quad (54.36)$$

Nếu kí hiệu  $x = h\nu/kT$  thì phần trong dấu ngoặc có thể viết :

$$Z = 1 + e^{-x} + e^{-2x} + e^{-3x} + \dots \quad (54.37)$$

Nhân 2 vế với  $e^{-x}$  ta được :

$$Ze^{-x} = e^{-x} + e^{-2x} + e^{-3x} + e^{-4x} \dots \quad (54.38)$$

Trừ hai biểu thức trên cho nhau lần lượt theo số hạng, ta được

$$Z - Ze^{-x} = 1 \text{ hoặc } Z = (1 - e^{-x})^{-1} \quad (54.39)$$

Từ (54.36) và (54.39) ta nhận được :

$$Q_{dd}^{(1)} = e^{-h\nu/2kT} (1 - e^{-h\nu/kT})^{-1} \quad (54.40)$$

Đại lượng  $h\nu/2$  là năng lượng dao động thấp nhất ứng với  $n = 0$  được gọi là năng lượng không. Nó thường được gộp vào năng lượng không của cả phân tử, và năng lượng dao động được tính từ mức  $n = 0$  (xem hình 53.3b) trong trường hợp đó tổng trạng thái dao động được tính theo biểu thức :

$$Q_{dd}^{(1)} = (1 - e^{-h\nu/kT})^{-1} \quad (54.41)$$

Nếu thoả mãn điều kiện  $h\nu/kT \leq 1$  ta có thể sử dụng công thức gần đúng  $e^{-y} \approx 1 - y$  đối với  $y \ll 1$ , để chuyển hệ thức trên sang một dạng đơn giản hơn :

$$Q_{dd}^{(1)} = \frac{1}{(1 - e^{-h\nu/kT})} \approx \frac{1}{1 - 1 + h\nu/kT} = \frac{kT}{h\nu} \quad (54.42)$$

Các biểu thức trên đây áp dụng cho một bậc tự do dao động (phân tử hai nguyên tử).

Nếu phân tử gồm  $n$  nguyên tử, số bậc tự do dao động bằng  $3n - x$  ( $x$  là tổng số bậc tự do tịnh tiến và quay). Trong trường hợp này, tổng trạng thái dao động của phân tử có thể tính gần đúng theo biểu thức :

$$Q_{dd}^{(3n-x)} = \prod_{i=1}^{3n-x} (1 - e^{-h\nu_i/kT})^{-1} \quad (54.43)$$

d) *Tổng trạng thái electron.* Tổng trạng thái electron được viết dưới dạng

$$Q_{el} = \sum_{i=0}^{\infty} g_i e^{-\frac{E_i}{kT}} = g_0 e^{-\frac{E_0}{kT}} + g_1 e^{-\frac{E_1}{kT}} + g_2 e^{-\frac{E_2}{kT}} + \dots \quad (54.44)$$

Ở đây  $E_0$  là năng lượng electron ở trạng thái cơ bản, thường được quy ước bằng không,  $E_0 = 0$ , do đó  $e^{-E_0/kT} = 1$ .  $E_1$  là năng lượng của mức kích thích đầu tiên, thường có giá trị cỡ 4 - 5eV, trong lúc đó  $kT$  ở nhiệt độ phòng có giá trị cỡ  $kT = 1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 300 = 4,14 \cdot 10^{-21} \text{ J} = \frac{4,14 \cdot 10^{-21}}{1,6 \cdot 10^{-19}} \approx 2,6 \cdot 10^{-2} \text{ eV}$ , nghĩa là  $e^{-E_1/kT} \approx e^{-100} \ll 1$ .

Vì vậy các số hạng thứ hai, thứ 3... trong (54.44) có thể bỏ qua, và ta có :

$$Q_{el} = g_0 = 2j_0 + 1 \quad (54.45)$$

Theo (53.2)  $j_0 = l + s$  là momen động lượng toàn phần của electron ở trạng thái cơ bản. Phần lớn các phân tử 2 nguyên tử có  $g_0 = 1$ .

e) *Tổng trạng thái hạt nhân.* Với cách chứng minh tương tự như trên ta đi đến kết quả là tổng trạng thái hạt nhân bằng độ suy biến  $g_s$  của năng lượng hạt nhân ở trạng thái cơ bản, nghĩa là

$$Q_n = g_s \quad (54.46)$$

Đối với hạt nhân có spin  $s$  thì  $g_s = 2s + 1$  ; Đối với phân tử hai nguyên tử dị hạch có spin tương ứng là  $s_1$  và  $s_2$  thì  $g_s = (2s_1 + 1)(2s_2 + 1)$ . Đối với phân tử hai nguyên tử đồng hạch thì việc tính  $g_s$  dựa theo các quy tắc sau đây. Nếu các hạt nhân có số khối lẻ thì :

$$g_s = (2s + 1)s \text{ đối với các giá trị } J \text{ chẵn}$$

và  $g_s = (2s + 1)(s + 1)$  đối với các giá trị  $J$  lẻ.

Nếu các hạt nhân có số khối chẵn thì :

$$g_s = (2s + 1)s \text{ đối với các giá trị } J \text{ lẻ.}$$

và  $g_s = (2s + 1)(s + 1)$  đối với các giá trị  $J$  chẵn.

Ở đây  $J$  là số lượng tử quay.

f) *Tổng trạng thái phân tử.* Theo hệ thức (54.17) tổng trạng thái  $Q$  của phân tử bằng tích của tổng trạng thái đối với các dạng chuyển động của phân tử. Nếu phân tử gồm  $n$

nguyên tử thì số bậc tự do chung bằng  $3n$ , trong đó có 3 bậc tự do tịnh tiến, 2 bậc tự do quay nếu phân tử thẳng hoặc 3 bậc tự do quay nếu phân tử không thẳng (không kể các bậc tự do quay bên trong), còn lại  $3n - 5$  (đối với phân tử thẳng) hoặc  $3n - 6$  (đối với phân tử không thẳng) bậc tự do dao động. Các hệ thức sau đây được dùng để tính tổng trạng thái của phân tử không thẳng (54.47) và thẳng (54.48) trong pha khí :

$$Q = g_o \cdot g_s \frac{(2\pi mkT)^{3/2} V e}{h^3 N} \cdot \frac{\pi^{1/2} (8\pi^2 kT)^{3/2} (I_A I_B I_C)^{1/2}}{\sigma h^3} \cdot \prod_{3n-6} (1 - e^{-h\nu_i/kT})^{-1} \quad (54.47)$$

$$Q = g_o \cdot g_s \frac{(2\pi mkT)^{3/2} V e}{h^3 N} \cdot \frac{8\pi^2 I kT}{\sigma h^2} \prod_{3n-6} (1 - e^{-h\nu_i/kT})^{-1} \quad (54.48)$$

Trong trường hợp có sự quay nội phân tử thì việc tính thêm 1 bậc tự do quay sẽ kèm theo việc giảm bớt 1 bậc tự do dao động.

Để có ý niệm về cấp đại lượng trong bảng dưới đây dẫn ra các giá trị của tổng trạng thái ở các nhiệt độ trung bình.

Bảng 54.1. Các tổng trạng thái điển hình

Chuyển động	Số bậc tự do	Công thức	Giá trị ở $T = 300K$ (hệ đơn vị SI)
Tịnh tiến	3	$\frac{(2\pi mkT)^{3/2} eV}{h^3}$	$10^{30} - 10^{32}_v$
Quay (ph. tử thẳng)	2	$8\pi^2 I kT / \sigma h^2$	$10 - 10^2$
Quay (ph. tử không thẳng)	3	$\frac{\pi^{1/2} (8\pi^2 kT)^{3/2} (I_A I_B I_C)^{1/2}}{\sigma h^3}$	$10^2 - 10^3$
Dao động	1	$e^{-h\nu/2kT} (1 - e^{-h\nu/kT})^{-1}$	$10^{-2} - 10$
Electron	-	$g_n$	đơn vị
Hạt nhân	-	$g_s$	đơn vị

## §55. TÍNH CÁC ĐẠI LƯỢNG NHIỆT ĐỘNG VÀ HẰNG SỐ CÂN BẰNG

Giá trị của một đại lượng nhiệt động là tổng của các phần đóng góp vào đại lượng đó của các chuyển động khác nhau trong phân tử, ví dụ đối với entropi có thể viết :

$$S = S_{tt} + S_q + S_{dd} + S_{el} + S_n$$

Để việc tính toán được thuận tiện, trong phần này thiết lập các hệ thức để tính phần đóng góp của chuyển động tịnh tiến, quay, dao động, v.v... vào các đại lượng nhiệt động.

Trong các tính toán, đặc biệt khi tính hằng số cân bằng, có thể bỏ qua phần đóng góp của spin hạt nhân ( $g_s$ ) vào tổng trạng thái, vì spin hạt nhân thường không biến đổi trong các phản ứng hoá học nên các trọng lượng thống kê tương ứng sẽ bị giản ước (trừ phản ứng chuyển hoá ortho – para).

Trong các đại lượng nhiệt động, ta sẽ đặc biệt chú ý tới 3 đại lượng cơ bản là nhiệt dung  $C_p$ , entanpi thu gọn  $(H - H_o)/T$  và thế đẳng áp thu gọn  $\phi = -\frac{G^o - H_o}{T}$ , vì từ các đại lượng này ta có thể tính ra các đại lượng khác, ví dụ entropi tiêu chuẩn có thể tính theo hệ thức :

$$S^o = \frac{H - H_o}{T} - \frac{G^o - H_o}{T} \quad (55.1)$$

### 1. Phần đóng góp của electron

*Năng lượng và nhiệt dung.* Vì  $Q_{el} = g_o$  (hệ thức 54.45), và  $(\partial \ln Q_{el})/\partial T = 0$ , cho nên theo các hệ thức (54.4) và (54.6) ta có :

$$(\bar{U} - \bar{U}_o)_{el} = (\bar{H} - \bar{H}_o)_{el} = 0 \quad (55.2)$$

$$(\bar{C}_v)_{el} = (\bar{C}_p)_{el} = \left( \frac{\bar{H} - \bar{H}_o}{T} \right)_{el} = 0 \quad (55.3)$$

Như vậy khi phân tử ở trạng thái cơ bản thì trạng thái electron không ảnh hưởng đến năng lượng (tính từ mức không) hoặc nhiệt dung của phân tử.

*Thế đẳng áp.* Trạng thái electron ảnh hưởng đến thế đẳng áp  $G$  và thế đẳng áp thu gọn  $\phi$ . Từ hệ thức (54.14) ta có :

$$\bar{\phi} = - \left( \frac{\bar{G}^o - \bar{H}_o}{T} \right)_{el} = R \ln Q_{el} = R \ln g_o \quad (55.4)$$

*Entropi.* Trạng thái electron cũng ảnh hưởng đến entropi. Từ hai hệ thức (54.8) hoặc (55.1) ta nhận được :

$$\bar{S}_{el} = R \ln g_o \quad (55.5)$$

Thành phần electron thường được ghép chung với thành phần tịnh tiến dưới đây.

### 2. Phần đóng góp của chuyển động tịnh tiến

*Năng lượng và nhiệt dung tịnh tiến.*

Ta có 
$$Q_{tt}^{(3)} = \frac{(2\pi mkT)^{3/2} V \cdot e}{h^3 N} \quad (\text{Hệ thức 54.25})$$

và 
$$\left( \frac{\partial \ln Q_{tt}^{(3)}}{\partial T} \right)_v = \frac{3}{2T} \quad (55.6)$$

Vì vậy theo các hệ thức (54.4) và (55.6) ta có :

$$(\bar{U} - \bar{U}_o)_n = RT^2 \left( \frac{\partial \ln Q_n^{(3)}}{\partial T} \right)_v = \frac{3}{2} RT \quad (55.7)$$

$$(\bar{C}_v)_n = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_v = \frac{3}{2} R \quad (55.8)$$

$$(\bar{H} - \bar{H}_o)_n = \frac{5}{2} RT \quad (55.9)$$

$$(\bar{C}_p)_n = \left( \frac{\bar{H} - \bar{H}_o}{T} \right)_n = \frac{5}{2} R = 4,9680 \text{ cal/mol.K} \quad (55.10)$$

Entropi tịnh tiến. Từ các hệ thức (54.8) và (54.25) ta có :

$$(\bar{S})_n = R \left\{ \ln \frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} \frac{kT}{p} + \frac{5}{2} \right\}$$

Trong hệ đơn vị CGS  $P$  tính bằng  $\text{din/cm}^2$ . Nếu biểu diễn áp suất bằng  $\text{atm}$  thì :

$$P(\text{din/cm}^2) = P(\text{atm}) \cdot 1,0132 \cdot 10^6.$$

Nếu thay  $m = M/N_o$  thì hệ thức trên có thể viết dưới dạng :

$$(\bar{S})_n = \frac{3}{2} R \ln M + \frac{5}{2} R \ln T - R \ln P(\text{atm}) + R \left[ \ln \left( \frac{2\pi k}{N_o h^2} \right)^{3/2} \frac{k}{1,0132 \cdot 10^6} + \frac{5}{2} \right]$$

Số hạng cuối cùng là hằng số có giá trị bằng  $-2,3154$ , do đó ta có :

$$(\bar{S})_n = \frac{3}{2} R \ln M + \frac{5}{2} R \ln T - R \ln P(\text{atm}) - 2,3154 \quad (55.11)$$

Trong hệ thức này  $R = 1,9872 \text{ cal/K.mol}$ ,  $M$  tính theo đơn vị cacbon,  $P - \text{atm}$ .  
Nếu đặt  $P = 1 \text{ atm}$  ta tính được entropi tiêu chuẩn :

$$\begin{aligned} (\bar{S}^o)_n &= \frac{3}{2} R \ln M + \frac{5}{2} R \ln T - 2,3154 \text{ cal/K.mol} \\ &= 6,86381 \lg M + 11,4396 \lg T - 2,3154 \text{ cal/K.mol} \end{aligned} \quad (55.12)$$

Đây là phương trình Sackur - Tetrode nổi tiếng.

Thế đẳng áp thu gọn tịnh tiến. Nếu lấy  $(\bar{S}^o)_n$  (hệ thức (55.12)) trừ đi  $\left( \frac{\bar{H} - \bar{H}_o}{T} \right)_n$

hệ thức (55.10) ta thu được :

$$\begin{aligned} \bar{\Phi}_n &= \left( -\frac{\bar{G}^o - H_o}{T} \right)_n = \frac{3}{2} R \ln M + \frac{5}{2} R \ln T - 7,2836 \text{ cal/K.mol} = \\ &= 6,86351 \lg M + 11,4396 \lg T - 7,2836 \text{ cal/K.mol} \end{aligned} \quad (55.13)$$

Hệ thức này cũng có thể thu được trực tiếp từ hệ thức (54.14). Ở đây, đối với chuyển động tịnh tiến thì số hạng

$$RTV \left( \frac{\partial \ln Q}{\partial V} \right)_T = RT \frac{\partial \ln Q}{\partial \ln V} = RT \quad (55.14)$$

do đó ta có :

$$\bar{\phi}_n = \left( -\frac{\bar{G}^o - \bar{H}_o}{T} \right)_n = R \ln Q_n^{(3)} - R = R \ln \frac{Q_n^{(3)}}{e} \quad (55.15)$$

Thay giá trị  $Q_n^{(3)}$  từ hệ thức (54.25) và biến đổi giống như trường hợp tính entropi ở trên, ta sẽ nhận được biểu thức (55.13).

### 3. Phần đóng góp của chuyển động quay

*Năng lượng và nhiệt dung quay.* Đối với phân tử thẳng (2 bậc tự do quay) ta có :

$$Q_q = \frac{8\pi^2 IkT}{\sigma h^2} \quad (\text{hệ thức 54.31})$$

và :

$$\left( \frac{\partial \ln Q_q}{\partial T} \right) = \frac{1}{T} \quad (55.16)$$

Vì vậy theo các hệ thức (54.4) và (55.16) ta có :

$$(\bar{U} - \bar{U}_o)_q = (\bar{H} - \bar{H}_o)_q = RT \quad (55.17)$$

$$(\bar{C}_v)_q = (\bar{C}_p)_q = \left( \frac{\bar{H} - \bar{H}_o}{T} \right)_q = R = 1,9872 \text{ cal/mol.K} \quad (55.18)$$

*Entropi quay.* Theo hệ thức (54.9) ta có :

$$\bar{S}_q = R \ln Q_q + RT \left( \frac{\partial \ln Q_q}{\partial T} \right)_v \quad (55.19)$$

Thay giá trị của  $Q_q$  và  $(\partial \ln Q_q / \partial T)_v$ , và lưu ý rằng trong hệ đơn vị CGS

$$\frac{8\pi^2 Ik}{h^2} = \frac{1.10^{40}}{40,27} \quad (55.20)$$

ta có :

$$\bar{S}_q = 4,5758 \left[ \lg T + \lg(1.10^{40}) - \lg \sigma \right] - 5,3568 \quad (55.21)$$

*Thế đẳng áp thu gọn quay.* Theo hệ thức (54.14) và lưu ý rằng  $Q_q$  không phụ thuộc thể tích, ta có :

$$\bar{\phi}_q = \left( -\frac{\bar{G}_o - \bar{H}_o}{T} \right)_q = R \ln Q_q \quad (55.22)$$

Thay giá trị của  $Q_q$  và biến đổi giống như trên ta có :

$$\bar{\Phi}_q = \left( -\frac{\bar{G}^o - \bar{H}_o}{T} \right)_q = 4,5758 \left[ \lg T + \lg (I \cdot 10^{40}) - \lg \sigma \right] - 7,3441 \quad (55.23)$$

#### 4. Phần đóng góp của chuyển động dao động

Năng lượng và nhiệt dung dao động. Để tiện lợi cho việc tính toán ta kí hiệu :

$$x = \frac{h\nu}{kT} = \frac{h\omega c}{kT} = \frac{\theta}{T} \quad (55.24)$$

Ở đây  $\theta$  có thứ nguyên của nhiệt độ được gọi là nhiệt độ dao động đặc trưng. Theo hệ thức (54.41) ta có :

$$Q_{dd} = (1 - e^{-h\nu/kT})^{-1} = (1 - e^{-x})^{-1},$$

từ đó :

$$\frac{\partial \ln Q_{dd}}{\partial T} = \frac{h\nu/kT^2}{e^{h\nu/kT} - 1} \quad (55.25)$$

Kết hợp hai hệ thức (54.4) và (55.25) ta có :

$$(\bar{U} - \bar{U}_o)_{dd} = (\bar{H} - \bar{H}_o)_{dd} = \frac{RT^2 h\nu/kT^2}{e^{h\nu/kT} - 1} = \frac{RTx}{e^x - 1} \quad (55.26)$$

$$(\bar{C}_v)_{dd} = (\bar{C}_p)_{dd} = \frac{\partial \bar{U}}{\partial T} = R \left( \frac{h\nu}{kT} \right)^2 \frac{e^{h\nu/kT}}{(e^{h\nu/kT} - 1)^2} = \frac{Rx^2 e^x}{(e^x - 1)^2} \quad (55.27)$$

$$\left( \frac{\bar{U} - \bar{U}_o}{T} \right)_{dd} = \left( \frac{\bar{H} - \bar{H}_o}{T} \right)_{dd} = \frac{Rx}{e^x - 1} \quad (55.28)$$

Thế đẳng áp thu gọn dao động. Theo (54.14) và lưu ý rằng  $Q_{dd}$  không phụ thuộc thể tích ta có :

$$\bar{\Phi}_{dd} = \left( -\frac{\bar{G}^o - \bar{H}_o}{T} \right)_{dd} = R \ln Q_{dd} = -R \ln(1 - e^{-x}) \quad (55.29)$$

Entropi dao động. Theo (55.1) ta có :

$$\bar{S}_{dd} = -R \ln(1 - e^{-x}) + Rx(e^x - 1)^{-1} \quad (55.30)$$

Ta thấy rằng các đại lượng nhiệt động trên đây đều phụ thuộc  $x$ .

Để cho việc tính toán được nhanh chóng, ở phụ lục 4 ở cuối sách đưa ra bảng số các hàm Einstein ứng với các giá trị  $x = \theta/T = \frac{h\nu}{kT}$  khác nhau.

#### 5. Một số ví dụ

Việc sử dụng các hệ thức trên đây để tính toán các đại lượng nhiệt động đối với khí lí tưởng đơn và đa nguyên tử được minh họa bằng các ví dụ dưới đây.



*Vi dụ 1.* Tính entropi tiêu chuẩn ở 25°C đối với 1mol khí đơn nguyên tử magiê.

*Giải.* Các đại lượng nhiệt động của khí đơn nguyên tử chỉ bao gồm phần đóng góp của thành phần electron và thành phần tịnh tiến. Vì vậy cộng 2 hệ thức (55.5) và (55.12) ta có :

$$\bar{S}^{\circ} = R \ln g_o + \frac{3}{2} R \ln M + \frac{5}{2} R \ln T - 2,315$$

Thay  $g_o = 1$ ,  $M = 24,32g$ ,  $T = 298,15K$  tính được :

$$\bar{S}_{298}^{\circ} = 35,503 \text{ cal/K.mol}$$

*Vi dụ 2.* Tính entanpi thu gọn, thế đẳng áp thu gọn và entropi tiêu chuẩn của khí đơn nguyên tử  $Cl^{35}$  ở 25°C và 1 atm. Bỏ qua phần đóng góp của electron.

*Giải.* Ở đây chỉ có phần đóng góp của thành phần tịnh tiến, do đó áp dụng các hệ thức (55.1) (55.10) và (55.13) ta có :

$$\left( \frac{\bar{H} - \bar{H}_o}{T} \right)_u = 4,968 \text{ cal/mol.K}$$

$$\left( \frac{\bar{G}^{\circ} - \bar{H}_o}{T} \right)_u = 6,8635 \lg 34,98 + 11,4396 \lg 298,16 - 7,2836 = 31,6 \text{ cal/mol.K.}$$

$$(\bar{S}_{298}^{\circ})_u = 4,968 + 31,6 = 36,5 \text{ cal/mol.K}$$

*Vi dụ 3.* Tính nhiệt dung mol  $C_p$ , entanpi thu gọn, thế đẳng áp thu gọn và entropi của 1 mol khí lưỡng nguyên tử  $Cl_2$  ở 25°C và 1 atm. Khoảng cách cân bằng giữa 2 nguyên tử 1,988 Å, khối lượng nguyên tử CL = 34,98g và tần số dao động cơ bản  $\omega = 564,9 \text{ cm}^{-1}$

*Giải.* Đối với phân tử lưỡng nguyên tử phần đóng góp của electron bằng không ( $g_o = 1$ ) do đó còn lại phần đóng góp của 3 thành phần tịnh tiến, quay và dao động.

a) Thành phần tịnh tiến.

$$(\bar{C}_p)_u = \left( \frac{\bar{H} - \bar{H}_o}{T} \right)_u = 4,9680 \text{ cal/mol.K}$$

$$-\left( \frac{\bar{G}^{\circ} - \bar{H}_o}{T} \right)_u = 6,8635 \lg(2.34,98) + 11,4396 \lg 298,15 - 7,2836 = 33,7 \text{ calK.mol.}$$

b) Thành phần quay.

$$I = \mu r^2 = \frac{17,49(1,988.10^{-8})^2}{6,023.10^{23}} = 114,6.10^{-40} \text{ g.cm}^2$$

$$(\bar{C}_p)_q = \left( \frac{\bar{H} - \bar{H}_o}{T} \right)_q = 1,9872 \text{ cal/mol.K}$$

$$-\left( \frac{\bar{G}^{\circ} - \bar{H}_o}{T} \right)_q = 4,5758 [\lg 298,15 + \lg 114,6 - \lg 2] - 7,3441 = 12,03 \text{ cal/mol.K}$$

c) Thành phần dao động. Ta có :

$$\frac{\theta}{T} = x = \frac{h\nu}{kT} = \frac{hc\omega}{kT} = \frac{6,62 \cdot 10^{-27} \cdot 564 \cdot 9,3 \cdot 10^{10}}{1,38 \cdot 10^{-16} \cdot 298,15} = 2,74$$

Theo bảng số các hàm Einstein (phụ lục 4) ta có :

$$(\bar{C})_{dd} = \frac{1,9872x^2 e^x}{(e^x - 1)^2} = 1,10 \text{ cal/mol.K}$$

$$\left( \frac{\bar{H} - \bar{H}_o}{T} \right)_{dd} = \frac{1,9872x}{e^x - 1} = 0,376 \text{ cal/mol.K}$$

$$-\left( \frac{\bar{G} - \bar{H}_o}{T} \right)_{dd} = -1,9872 \ln(1 - e^{-x}) = 0,1327 \text{ cal/mol.K}$$

d) Các hàm nhiệt động toàn phần :

$$\bar{C}_P = 4,9680 + 1,9872 + 1,10 = 8,04 \text{ cal/mol.K}$$

$$\left( \frac{\bar{H} - \bar{H}_o}{T} \right) = 4,9680 + 1,9872 + 0,376 = 7,331 \text{ cal/mol.K}$$

$$\left( -\frac{\bar{G}^o - \bar{H}_o}{T} \right) = 33,7 + 12,03 + 0,1327 = 45,86 \text{ cal/mol.K}$$

$$\bar{S}_{298}^o = \frac{\bar{H} - \bar{H}_o}{T} - \frac{\bar{G}^o - \bar{H}_o}{T} = 7,331 + 45,86 = 53,191 \text{ cal/mol.K}$$

Ví dụ 4. Tính thế đẳng áp thu gọn của 1 mol khí  $\text{NH}_3$  ở  $T = 1000\text{K}$  cho biết các hằng số quay  $B_1 = B_2 = 9,944$ ,  $B_3 = 6,196$  và các tần số dao động  $\omega$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) : 3340 (1), 950 (1), 3440 (2), 1630 (2) (số trong dấu ngoặc chỉ độ suy biến của tần số),  $M_{\text{NH}_3} = 17,032$ .

Giải.

a) Thành phần dao động. Nhiệt độ dao động đặc trưng là đại lượng  $\theta_{dd}$  liên hệ với số sóng  $\omega$  bởi hệ thức :

$$\theta_{dd} = \frac{h\nu}{k} = \frac{hc\omega}{k} = 1,439\omega \quad (55.31)$$

Vì vậy các  $\theta_{dd}$  ứng với các số sóng đã cho là : 4800 (1), 1370 (1) 4950 (2), 2340 (2). Theo dạng hệ thức (55.29), đối với phân tử đa nguyên tử  $\text{NH}_3$  ta có :

$$\begin{aligned} \bar{\Phi}_{dd} &= -R[\ln(1 - e^{-4800/T}) + \ln(1 - e^{-1370/T}) + \\ &+ 2\ln(1 - e^{-4950/T}) + 2\ln(1 - e^{-2340/T})] = 1,030 \text{ cal/mol.K} \end{aligned}$$

b) Thành phần quay. Nếu định nghĩa nhiệt độ quay đặc trưng là đại lượng :

$$\theta_q = \frac{h^2}{8\pi^2 I k} = \frac{40,27}{1 \cdot 10^{40}} \text{ (xem hệ thức (55.20))}$$

thì tổng trạng thái quay của phân tử đa nguyên tử (hệ thức (54.32)) có thể viết dưới dạng :

$$Q_q = \frac{\pi^{1/2} T^{3/2}}{\sigma(\theta_1 \theta_2 \theta_3)^{1/2}} \quad (55.32)$$

Từ đó, theo hệ thức (55.22) ta có :

$$\bar{\phi}_q = R \ln Q_q = \frac{3}{2} R \ln T - \frac{1}{2} R \ln(\theta_1 \theta_2 \theta_3) - R \ln \sigma + \frac{1}{2} R \ln \pi$$

Giữa hằng số quay  $B_i$  và nhiệt độ đặc trưng cho sự quay  $\theta_i$  có hệ thức :

$$B_i = \frac{h}{8\pi^2 I_i c} \quad (55.33)$$

$$\theta_i = \frac{hc}{k} B_i = 1,439 B_i \quad (i = 1, 2, 3) \quad (55.34)$$

Vì vậy đối với phân tử  $\text{NH}_3$  (con quay đối xứng) ta có :  $\sigma = 3$  ;

$\theta_1 = \theta_2 = 1,439 \cdot 9,944 = 14,307$  ;  $\theta_3 = 1,439 \cdot 6,196 = 8,915$ . Ta có

$$\bar{\phi}_q = 4,5757 [1,5 \lg T - \lg 14,307 - 0,5 \lg 8,915 - \lg 3] + 1,1375 = 12,077 \text{ cal/mol.K}$$

c) Thành phần tịnh tiến. Theo hệ thức (55.13) ta có :

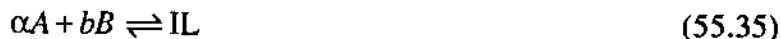
$$\bar{\phi}_u = 6,8635 \lg 17,032 + 11,4396 \lg T - 7,2836 = 35,483 \text{ cal/mol.K}$$

Thế đẳng áp thu gọn toàn phần của 1 mol  $\text{NH}_3$  là :

$$\bar{\phi} = \left( -\frac{\bar{G}^\circ - \bar{H}^\circ}{T} \right) = 35,483 + 12,077 + 1,030 = 48,590 \text{ cal/mol.K}$$

## 6. Tính hằng số cân bằng

Giả thiết ta có phản ứng :



điều kiện cân bằng là :

$$\Sigma \nu_i \mu_i = \alpha \mu_A + b \mu_B - l \mu_L = 0 \quad (55.36)$$

trong đó  $\mu_i$  là hoá thế của cấu tử  $i$  có thể biểu diễn qua tổng trạng thái như sau. Để tiện lợi, ta viết tổng trạng thái phân tử  $Q_i$  dưới dạng :

$$Q_i = g_o \cdot g_s \cdot Q_{dd} \cdot Q_q \left( \frac{2\pi m_i kT}{h^3} \right)^{3/2} \cdot \frac{V \cdot e}{N_i} = q_i \frac{V \cdot e}{N_i}$$

hoặc :

$$q_i = Q_i \frac{N_i}{V \cdot e} = \frac{Q_i C_i}{e} \quad (55.37)$$

( $C_i$  là nồng độ, tức số phân tử  $i$  trong 1 đơn vị thể tích).

Trong trường hợp đó tổng trạng thái lớn của hỗn hợp cân bằng khí lí tưởng sẽ là :

$$Z = Q_i^{N_i} Q_j^{N_j} = \left( \frac{q_i V . e}{N_i} \right)^{N_i} \left( \frac{q_j V . e}{N_j} \right)^{N_j} \dots \quad (55.38)$$

trong đó  $N_i, N_j$  là số phân tử các loại khác nhau trong hỗn hợp. Năng lượng tự do Helmholtz của hệ sẽ là :

$$\begin{aligned} F &= U_o - kT \ln Z = \sum_i N_i \epsilon_{oi} - kT \ln Z. \\ &= \sum_i N_i \epsilon_{oi} - kT \sum_i (N_i \ln q_i V + N_i - N_i \ln N_i) \end{aligned} \quad (55.39)$$

Theo định nghĩa, hoá thế của phân tử loại  $i$  là :

$$\mu_i = \left( \frac{\partial F}{\partial N_i} \right)_{T, V, N_{j \neq i}} = \epsilon_{oi} - kT \ln \left( \frac{q_i V}{N_i} \right) = \epsilon_{oi} - kT \ln \left( \frac{q_i}{C_i} \right) \quad (55.40)$$

Từ điều kiện cân bằng (55.36) ta có :

$$a \epsilon_{oA} - kT \ln \left( \frac{q_A}{C_A} \right)^a + b \epsilon_{oB} - kT \ln \left( \frac{q_B}{C_B} \right)^b - l \epsilon_{oL} + kT \ln \left( \frac{q_L}{C_L} \right)^l = 0$$

Từ đó rút ra :

$$K_c = \frac{C_L^l}{C_A^a C_B^b} = \frac{q_L^l}{q_A^a q_B^b} . e^{-\Delta \epsilon_o / kT} \quad (55.41)$$

trong đó  $\Delta \epsilon_o = l \epsilon_{oL} - a \epsilon_{oA} - b \epsilon_{oB}$  là hiệu các mức năng lượng không của trạng thái đầu và cuối,  $\Delta \epsilon_o$  là hiệu ứng nhiệt của phản ứng ở  $T = OK$ .

Nếu biểu diễn nồng độ  $C_i$  qua áp suất riêng  $p_i$  ta có :

$$p_i = N_i kT / V = C_i kT \quad (55.42)$$

Vì vậy hoá thế trong biểu thức (55.40) có dạng :

$$\mu_i = \epsilon_{oi} - kT \ln \frac{q_i}{p_i} kT \quad (55.43)$$

trong trường hợp này, theo cách tương tự như trên ta có thể rút ra :

$$K_p = \frac{p_L^l}{p_A^a \cdot p_B^b} = \frac{q_L^l}{q_A^a q_B^b} (kT)^{l-a-b} . e^{-\Delta \epsilon_o / kT} \quad (55.44)$$

Từ các hệ thức (55.41) và (55.44) ta có nhận xét rằng hằng số cân bằng viết qua tổng trạng thái cũng có dạng giống như viết qua nồng độ hoặc áp suất, chỉ khác là có thêm thừa số  $\exp(-\Delta \epsilon_o / kT)$  tính cho 1 phân tử hoặc  $\exp(-\Delta E_o / RT)$  tính cho 1 mol. Có thể nhận xét thêm rằng khác với tổng trạng thái  $Q$  là đại lượng vô thứ nguyên, đại lượng  $q$  được định nghĩa theo (55.37) cũng được gọi là tổng trạng thái nhưng có thứ nguyên nồng độ.

Ngoài ra, hằng số cân bằng có thể tính trực tiếp từ thế đẳng áp thu gọn

$$\phi = -\frac{G^o - H_o}{T}$$

Trong các tài liệu của Mĩ, thế đẳng áp thu gọn được định nghĩa không qua  $H_o$  như trên, mà qua  $H_{298}$ , nghĩa là :

$$\phi' = -\frac{G^o - H_{298}}{T} \quad (55.45)$$

Mối liên hệ giữa  $\phi$  và  $\phi'$  như sau :

$$\phi' = \phi + \frac{H_{298} - H_o}{T} \quad (55.46)$$

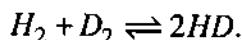
Các giá trị  $\phi$  hoặc  $\phi'$  của các chất khác nhau được cho trong các bảng tra cứu, và được sử dụng rộng rãi để tính biến thiên thế đẳng áp  $\Delta G^o$  hoặc hằng số cân bằng  $K_p$  của các phản ứng theo hệ thức :

$$\Delta\phi - \frac{\Delta H_o}{T} = \Delta\phi' - \frac{\Delta H_{298}}{T} = -\frac{\Delta G^o}{T} = R \ln K_p \quad (55.47)$$

Như vậy để tính hằng số cân bằng  $K_p$  cần biết giá trị  $\phi$  hoặc  $\phi'$  của các chất đầu và sản phẩm phản ứng, đồng thời biết hiệu ứng nhiệt ở  $OK$  hoặc  $25^\circ C$ .

So sánh 2 hệ thức (55.45) và (55.1) ta có thể nhận thấy rằng  $\phi'$  có giá trị bằng entropi tiêu chuẩn  $S_{298}$  của các chất ở  $298K$ .

Ví dụ 5. Xác định hằng số cân bằng ở  $25^\circ C$  của phản ứng trao đổi đồng vị



Cho biết số sóng  $\omega_{HD} = 3770 cm^{-1}$ , độ dài và năng lượng liên kết của các phân tử  $H_2$ ,  $D_2$ ,  $HD$  được xem bằng nhau.

Giải. Ở đây số mol trong phản ứng không thay đổi nên  $K_c = K_p = K$ . Áp dụng hệ thức (55.41) và lưu ý đến giá trị của  $q_i$  theo hệ thức (55.37) ta có :

$$q_i = \frac{(2\pi m_i kT)^{3/2}}{h^3} \cdot \frac{8\pi^2 I kT}{\sigma_i h^2} (1 - e^{-h\nu_i/kT})^{-1}$$

$$K = e^{-\Delta\epsilon_o/kT} \left( \frac{m_{HD}^2}{m_{H_2} m_{D_2}} \right)^{3/2} \cdot \frac{I_{HD}^2}{I_{H_2} I_{D_2}} \cdot \frac{\sigma_{H_2} \cdot \sigma_{D_2}}{\sigma_{HD}^2} \times \frac{(1 - e^{-h\nu_{H_2}/kT}) \cdot (1 - e^{-h\nu_{D_2}/kT})}{(1 - e^{-h\nu_{HD}/kT})^2}$$

Vì đối với phân tử  $HD$  thì

$$\frac{h\nu}{kT} = \frac{hc\omega}{kT} = \frac{1,439\omega}{T} = \frac{1,439 \cdot 3770}{298} \gg 1,$$

và đối với  $H_2$  và  $D_2$  cũng vậy, cho nên các tổng trạng thái dao động tương ứng đều  $\approx 1$ , do đó ta có thể bỏ qua thừa số cuối cùng trong biểu thức của  $K$ .

Các thừa số còn lại tính như sau :

$$\frac{\sigma_{H_2} \sigma_{D_2}}{\sigma_{HD}^2} = \frac{2.2}{1} = 4.$$

$$I = \mu r^2; \mu = m_1 m_2 / (m_1 + m_2)$$

$$\mu_{H_2} = \frac{m_H}{2}; \mu_{D_2} = \frac{m_D}{2} = m_H; \mu_{HD} = \frac{m_H m_D}{m_H + m_D} = \frac{2}{3} m_H;$$

vì  $r$  như nhau nên :

$$\frac{I_{HD}^2}{I_{H_2} I_{D_2}} = \frac{\mu_{HD}^2}{\mu_{H_2} \mu_{D_2}} = \frac{8}{9}; \frac{m_{HD}^2}{m_{H_2} m_{D_2}} = \frac{9}{8}$$

$$\Delta \epsilon_o = 2\epsilon_{oHD} - \epsilon_{oH_2} - \epsilon_{oD_2} = \frac{h}{2} (2\nu_{HD} - \nu_{H_2} - \nu_{D_2})$$

Vì hằng số lực giống nhau, nên theo hệ thức (54.37) ta có  $\nu_1 / \nu_2 = (\mu_2 / \mu_1)^{1/2}$ , vì vậy :

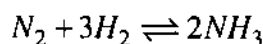
$$\frac{\nu_{H_2}}{\nu_{HD}} = \left( \frac{\mu_{HD}}{\mu_{H_2}} \right)^{1/2} = \left( \frac{4}{3} \right)^{1/2}; \frac{\nu_{D_2}}{\nu_{HD}} = \left( \frac{\mu_{HD}}{\mu_{D_2}} \right)^{1/2} = \left( \frac{2}{3} \right)^{1/2}$$

$$\frac{\Delta \epsilon_o}{k} = \frac{hc}{2k} \omega_{HD} \left\{ 2 - \left( \frac{4}{3} \right)^{1/2} - \left( \frac{2}{3} \right)^{1/2} \right\} = \frac{1,439.3770}{2} \left( 2 - \frac{2+1,414}{1,732} \right) = 78.$$

$$K = e^{-78/T} \left( \frac{9}{8} \right)^{3/2} \cdot \frac{8}{9} \cdot 4 = 4,24 \cdot e^{-78/T}$$

Thay  $T = 298,15K$  ta được  $K = 3,34$ .

Ví dụ 6. Tính hằng số cân bằng ở  $T = 1000K$  và  $P = 1atm$  của phản ứng :



Các hằng số phân tử cho ở bảng sau đây :

	NH <sub>3</sub>	N <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>
Khối lượng phân tử	17,032	28,016	2,016
Hằng số quay B, cm <sup>-1</sup>	9,944	1,998	$\theta_q = 85,4K$
	9,944		
	6,196		
Số đối xứng $\sigma$	3	2	2
Số sóng $\omega$ , cm <sup>-1</sup> (độ suy biến)	3340 (1)	2360	4400
	950(1)		
	3440(2)		
	1630 (2)		
Năng lượng phân ly thành nguyên tử D <sub>0</sub> , Kcal/mol	276,81	225,07	103,26

Giải. Theo hệ thức (55.47) ta có :

$$R \ln K_p = \Delta\phi - \frac{\Delta H_o}{T}$$

trong đó :

$$\Delta\phi = 2\phi_{NH_3} - \phi_{N_2} - 3\phi_{H_2}$$

Đại lượng  $\Delta H_o$  tính từ năng lượng phân li phân tử  $D_o$  :

$$\Delta H_o = 225,07 + 3 \times 103,26 - 2 \times 276,81 = -18,77 Kcal$$

Để tính  $\Delta\phi$  có thể sử dụng giá trị  $\phi_{NH_3} = 48,59$  đã tính được trong ví dụ 4, còn lại phải tính  $\phi_{N_2}$  và  $\phi_{H_2}$ .

Trước hết tính thành phần dao động.

$$\theta_{dd(N_2)} = \frac{hc\omega}{k} = 1,439.2360 = 3400K.$$

$$\theta_{dd(H_2)} = 1,439 \times 4400 = 6330K.$$

$$\begin{aligned} \phi_{dd(N_2+3H_2)} &= -R \ln(1 - e^{-3400/T}) - 3R \ln(1 - e^{-6330/T}) = \\ &= 0,068 + 3 \times 0,004 = 0,080 \text{ cal/K.mol} \end{aligned} \quad (a)$$

Bây giờ tính thành phần quay

$$\theta_{q(N_2)} = \frac{hc}{k} B = 1,439.1,998 = 2,875$$

$$\theta_{q(H_2)} = 85,4$$

$$\phi_{q(N_2)} = R(\ln T - \ln \sigma - \ln \theta_q) = 4,5757 (\lg T - \lg 2 - \lg 2,875) \quad (b)$$

$$3\phi_{q(H_2)} = 3 - 4,5757 (\lg T - \lg 2 - \lg 85,4) \quad (c)$$

Cuối cùng là thành phần tịnh tiến :

$$\begin{aligned} \phi_{tt(N_2)} &= \frac{3}{2} R \ln M_{N_2} + \frac{5}{2} R \ln T - 7,2836 \\ &= 4,5757 (1,5 \lg 28,016 + 2,5 \lg T) - 7,2836 \end{aligned} \quad (d)$$

$$3\phi_{tt(H_2)} = 3 \{ 4,5757 (1,5 \lg 2,016 + 2,5 \lg T) - 7,2836 \} \quad (e)$$

Cộng 5 phương trình (a) - (e) lại, ta được thể đẳng áp thu gọn của 1mol nitơ và 3mol hidro.

$$\begin{aligned} \phi_{(N_2+3H_2)} &= 4,5757 [1,5 \lg 28,016 + 4,5 \lg 2,016 + 14 \lg T - \\ &\quad - 4 \lg 2 - \lg 2,875.3 \lg 85,4] - 29,05 = 145,15 \text{ cal/mol.K} \end{aligned}$$

Như vậy :

$$\Delta\phi = 2 \times 48,59 - 145,15 = -47,97 \text{ cal/mol.K}$$

$$R \ln K_p = -47,97 + \frac{18770}{1000} = -29,20$$

$$\lg K_p = -\frac{29,20}{4,5757} = -6,391$$

$$K_p = 4,06 \cdot 10^{-7} \text{ atm}^{-2}.$$

Ngoài việc tính toán các đại lượng nhiệt động và hằng số cân bằng trình bày trên đây, nhiệt động học thống kê còn có nhiều ứng dụng khác : tính thế năng và tương tác phân tử, tính các hàm nhiệt động của khí thực, tính hệ số trong phương trình trạng thái virien, lí thuyết nhiệt dung, lí thuyết chất rắn, chất lỏng và dung dịch v.v... Sau đây ta chỉ khảo sát hai vấn đề : lí thuyết nhiệt dung và lí thuyết chất rắn.

## §56. LÍ THUYẾT NHIỆT DUNG

Ở chương II, §6 ta đã trình bày một số khái niệm về nhiệt dung, đã định nghĩa nhiệt dung đẳng áp  $C_p$  và nhiệt dung đẳng tích  $C_v$ , đã chứng minh hệ thức  $C_p - C_v = R$  đối với khí lí tưởng và đã đưa ra các phương trình thực nghiệm biểu diễn sự phụ thuộc của nhiệt dung vào nhiệt độ. Ở đây sẽ trình bày lí thuyết nhiệt dung đối với chất khí và chất rắn, còn lí thuyết nhiệt dung chất lỏng vì chưa hoàn thiện, do sự chưa hoàn thiện của lí thuyết chất lỏng nói chung nên sẽ không nói đến.

### 1. Nhiệt dung chất khí

Nhiệt dung của một khí bao gồm phần đóng góp của các dạng năng lượng electron, tịnh tiến, quay và dao động :

$$\bar{C}_v = \bar{C}_{el} + \bar{C}_n + \bar{C}_q + \bar{C}_{dd} \quad (56.1)$$

Ở nhiệt độ không quá cao phân tử nằm ở trạng thái electron cơ bản, do đó theo (55.3)  $\bar{C}_{el} = 0$ . Theo (55.8) sự chuyển động tịnh tiến theo 3 bậc tự do cho  $\bar{C}_n = 3R/2$ . Theo (55.18) sự quay theo 2 bậc tự do đối với phân tử thẳng cho  $\bar{C}_q = 2R/2$ , đối với phân tử không thẳng có 3 bậc tự do quay thì  $\bar{C}_q = 3R/2$ . Theo (55.27) mỗi bậc tự do dao động cho  $\bar{C}_{dd} = Rx^2 e^x (e^x - 1)^{-2}$ , trong đó  $x = \theta/T$ .

Như vậy trong trường hợp tổng quát đối với phân tử gồm  $n$  nguyên tử có 3 bậc tự do tịnh tiến,  $r$  bậc tự do quay ( $r = 2$  đối với phân tử thẳng,  $r = 3$  đối với phân tử không thẳng) và  $3n - (3 + r)$  bậc tự do dao động, theo (56.1) ta có :

$$\bar{C}_v = 3\frac{R}{2} + r\frac{R}{2} + \sum_{(3n-3-r)} \frac{Rx^2 e^x}{(e^x - 1)^2} \quad (56.2)$$



Hệ thức (56.2) cho phép giải thích sự phụ thuộc của nhiệt dung vào nhiệt độ trong các trường hợp khác nhau.

Đối với *khí đơn nguyên tử*, ví dụ Ar, He, Hg v.v... nhiệt dung chỉ bao gồm thành phần tịnh tiến nên không phụ thuộc nhiệt độ.

$$\bar{C}_v = \bar{C}_u = 3\frac{R}{2} = 2,98 \text{ cal/mol.K} \quad (56.3)$$

Đối với *khí lưỡng nguyên tử*, ngoài thành phần tịnh tiến ( $3R/2$ ) và thành phần quay ( $2R/2$ ) còn có thành phần dao động được tính theo hệ thức (55.27)

$$\bar{C}_{dd} = R\left(\frac{\theta}{T}\right)^2 \frac{e^{\theta/T}}{(e^{\theta/T} - 1)^2} = \frac{Rx^2 e^x}{(e^x - 1)^2} \quad (55.27)$$

Ở nhiệt độ thấp, khi  $T \rightarrow 0$ ,  $x = \theta/T \rightarrow \infty$ , do đó :

$$(\bar{C}_{dd})_{T \rightarrow 0} = Rx^2 e^{-x} = 0, \quad (56.4)$$

và :

$$\bar{C}_v = 3\frac{R}{2} + 2\frac{R}{2} = 4,97 \text{ cal/mol.K} \quad (56.5)$$

Ở nhiệt độ cao, khi  $T \rightarrow \infty$ ,  $x = \theta/T \rightarrow 0$ , nếu lưu ý  $e^x = 1 + x$  thì từ (55.27) ta sẽ có :

$$(\bar{C}_{dd})_{T \rightarrow \infty} = R \quad (56.6)$$

do đó :

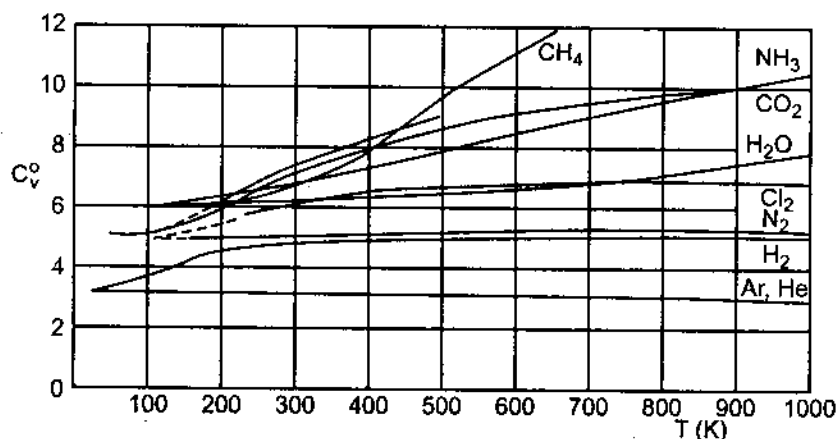
$$\bar{C}_v = 3\frac{R}{2} + 2\frac{R}{2} + R = 6,96 \text{ cal/mol.K} \quad (56.7)$$

Như vậy đối với phân tử lưỡng nguyên tử nhiệt dung phân tử có thể nhận các giá trị từ 4,97 đến 6,96 *cal/mol.K*, tùy thuộc vào nhiệt độ và sự dễ dàng của việc kích thích các mức dao động (xem bảng 56.1 và hình 56.1).

Cơ học cổ điển đã không giải thích được vì sao đối với nhiều khí lưỡng nguyên tử, ví dụ  $H_2$ ,  $O_2$ ,  $N_2$ ,  $CO$ ,  $HCl$  ở nhiệt độ phòng  $C_v \approx 5$ , nghĩa là không có phần đóng góp của bậc tự do dao động. Theo cơ học cổ điển, phần đóng góp vào nội năng của 1 bậc tự do dao động là  $RT$  và do đó phần đóng góp vào nhiệt dung là  $R$  tính cho  $1 \text{ mol}$  (xem hệ thức 51.60). Dựa vào các hệ thức (56.4) và (56.6) ta dễ dàng giải thích được sự phụ thuộc của nhiệt dung vào nhiệt độ như sau. Để đưa phân tử lên trạng thái kích thích về dao động cần chuyển cho nó một năng lượng nhất định. Ở nhiệt độ thấp năng lượng đó không đủ để kích thích phân tử. Ở nhiệt độ cao, khi phân tử bắt đầu bị kích thích thì nhiệt độ càng cao phần đóng góp của thành phần dao động vào nhiệt dung càng lớn. Phân tử càng phức tạp thì phần đóng góp của các dao động vào nhiệt dung càng lớn và sự phụ thuộc của nhiệt dung vào nhiệt độ càng mạnh như có thể thấy từ hình 56.1.

Bảng 56.1. Nhiệt dung của một số khí ở 293,1K (cal/mol.K)

Khí	$\bar{C}_p$	$\bar{C}_v$	$\gamma = \bar{C}_p / \bar{C}_v$	Khí	$\bar{C}_p$	$\bar{C}_v$	$\gamma = \bar{C}_p / \bar{C}_v$
He	4,97	2,98	1,666	CO <sub>2</sub>	8,83	6,80	1,299
Ar	4,97	2,98	1,666	H <sub>2</sub> O	7,67	6,47	1,34
Hg	5,0	3,0	1,67	H <sub>2</sub> S	8,3	6,2	1,34
H <sub>2</sub>	6,845	4,86	1,408	N <sub>2</sub> O	9,08	7,03	1,292
N <sub>2</sub>	6,960	4,965	1,402	SO <sub>2</sub>	9,65	7,50	1,29
O <sub>2</sub>	7,025	5,03	1,396	NH <sub>3</sub>	8,80	6,65	1,315
Cl <sub>2</sub>	8,10	6,00	1,35	CH <sub>4</sub>	8,50	6,50	1,31
HCl	7,04	5,00	1,41	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	10,45	8,20	1,25
CO	6,97	4,98	1,40	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	10,25	8,20	1,26
NO	7,10	5,10	1,39	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	12,35	10,30	1,20



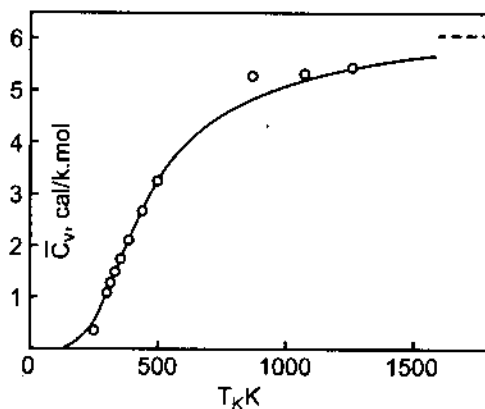
Hình 56.1. Sự nhiệt phụ thuộc nhiệt dung  $\bar{C}_v$  của một số khí vào nhiệt độ.

## 2. Nhiệt dung chất rắn

Các kết quả xác định bằng thực nghiệm nhiệt dung của các chất rắn cho thấy ở nhiệt độ cao nhiệt dung nguyên tử gam của các đơn chất rắn có giá trị  $\bar{C}_v \approx 6 \text{ cal/ng.t.g.K}$  (định luật Dulong Petit) còn ở nhiệt độ thấp thì  $\bar{C}_v \rightarrow 0$  khi  $T \rightarrow 0$ . Để minh họa, trên hình 56.2 trình bày sự phụ thuộc nhiệt dung của kim cương vào nhiệt độ.

Sự phụ thuộc này có thể giải thích dựa vào lí thuyết lượng tử về nhiệt dung của Einstein và của Debye (Đơbai)

a) *Thuyết nhiệt dung của Einstein* (1904). Einstein cho rằng một chất rắn gồm  $N$  nguyên tử tương ứng với  $3N$  bậc tự do dao động và giả thiết rằng tất cả các dao động đó đều có chung một tần số  $\nu_0$ .



Hình 56.2. Sự phụ thuộc nhiệt dung của kim cương vào nhiệt độ - o - giá trị thực nghiệm - hàm Einstein - - - giá trị giới hạn theo định luật Dulong Petit.

Vì phần đóng góp của một dao động (tính cho 1 mol) vào nhiệt dung được biểu diễn bởi hệ thức (55.27), do đó đối với 1 nguyên tử gam chất rắn ta có :

$$\bar{C}_v = 3R \frac{(\theta_E/T)^2 e^{\theta_E/T}}{(e^{\theta_E/T} - 1)^2} \quad (56.8)$$

trong đó  $\theta_E$  được gọi là nhiệt độ Einstein đặc trưng.

$$\theta_E = \frac{h\nu_o}{k}, \text{ độ.} \quad (56.9)$$

Công thức (56.9) được gọi là hàm Einstein, giá trị của nó tính cho 1 bậc tự do ứng với các giá trị nhiệt độ đặc trưng khác nhau được dẫn ra ở phụ lục 4 ở cuối sách.

Như đã phân tích ở trên, khi  $T \rightarrow \infty$  (hệ thức (56.6)) và khi  $T \rightarrow 0$  (hệ thức (56.4)) ta có :

$$(\bar{C}_v)_{T \rightarrow \infty} = 3R \approx 6 \text{ cal/K. mol} \quad (56.10)$$

và : 
$$(\bar{C}_v)_{T \rightarrow 0} = 0 \quad (56.11)$$

Đối chiếu với hình 56.2 ta thấy lí thuyết Einstein cho kết quả phù hợp tốt với các giá trị giới hạn của nhiệt dung nhưng không hoàn toàn phù hợp với các giá trị trung gian, nhất là ở các nhiệt độ rất thấp.

Nguyên nhân của sự không phù hợp là Einstein cho rằng các dao động trong chất rắn là độc lập đối với nhau (cùng một tần số  $\nu_o$ ). Debye đã hoàn thiện lí thuyết Einstein bằng cách chấp nhận sự phụ thuộc lẫn nhau giữa các dao động.

b) *Thuyết nhiệt dung của Debye (1912)*. Khác với Einstein, Debye giả thiết rằng tần số dao động của 1 nguyên tử gam chất rắn không giống nhau mà phân bố trong một dải tần số từ 0 đến  $\nu_m$ , trong đó :

$$\nu_m = \frac{4}{3} \nu_o \quad (56.12)$$

$\nu_o$  là tần số trung bình trong lí thuyết Einstein.

Theo lí thuyết dao động đàn hồi, số dao động tử có tần số  $\nu$  trong môi trường đàn hồi có thể tích V bằng :

$$Z = \frac{4\pi V}{3C^3} \nu^3 \quad (56.13)$$

Ở đây C – tốc độ âm thanh trong môi trường rắn. Từ (56.13) ta có :

$$dZ = \frac{4\pi V \nu^2 d\nu}{C^3} \quad (56.14)$$

Tần số cực đại  $\nu_m$  được xác định từ điều kiện chuẩn hoá :

$$\int dZ = \frac{4\pi V}{C^3} \int_0^{\nu_m} \nu^2 d\nu = \frac{4\pi V \nu_m^3}{3C^3} = 3N_o \quad (56.15)$$

Kết hợp (56.14) và (56.15) ta được :

$$dZ = \frac{9N_o}{v_m^3} v^2 dv \quad (56.16)$$

Theo hệ thức (55.26) năng lượng của 1 dao động tử là :

$$\epsilon = \frac{kT hv / kT}{e^{hv/kT} - 1} = \frac{kTx}{e^x - 1} \quad (56.17)$$

trong đó :

$$x = \frac{hv}{kT} \quad (56.18)$$

Năng lượng dao động của 1 nguyên tử gam chất rắn bằng :

$$E = \int \epsilon dZ = \frac{9N_o h}{v_m^3} \int_0^{v_m} \frac{v^3 dv}{e^{hv/kT} - 1} \quad (56.19)$$

Thay  $x = hv/kT$  ta nhận được :

$$E = \frac{9N_o (kT)^4}{(hv_m)^3} \int_0^{x_m} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} \quad (56.20)$$

Hệ thức (56.20) được gọi là hàm Debye.

Ở nhiệt độ cao khi  $T \rightarrow \infty$ ,  $x \rightarrow 0$ ,  $e^x \rightarrow 1 + x$ , tích phân trong biểu thức (56.20) nhận giá trị  $(1/3)x_m^3 = (1/3)(hv_m/kT)^3$ , do đó :

$E = 3N_o kT$ , từ đó ta nhận được :

$$(\bar{C}_v)_{T \rightarrow \infty} = 3R \approx 6 \text{ cal/mol.K} \quad (56.21)$$

Ở nhiệt độ thấp, khi  $T \rightarrow 0$ ,  $x \rightarrow \infty$ , vì :

$$\int_0^{\infty} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} = \frac{\pi^4}{15} \quad (56.22)$$

do đó :

$$E = \frac{3N_o}{5} \cdot \frac{(\pi kT)^4}{(hv_m)^3} \quad (56.23)$$

và :

$$(\bar{C}_v)_{T \rightarrow 0} = \frac{12\pi^4}{5} N_o k \left( \frac{kT}{hv_m} \right)^3 \quad (56.24)$$

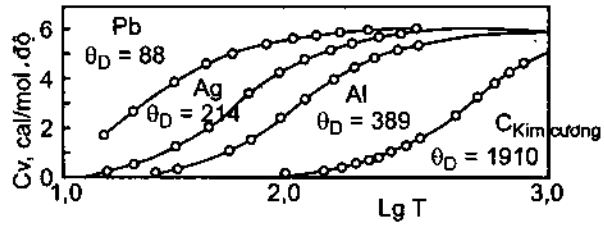
Nếu thay  $N_o k = R = 1,9872 \text{ cal/mol.K}$  và đặt

$$\theta_D = \frac{hv_m}{k} \quad (56.25)$$

$\theta_D$  được gọi là nhiệt độ Debye đặc trưng, ta được :

$$(\bar{C}_v)_{T \rightarrow 0} = \frac{12\pi^4 R}{5} \left( \frac{T}{\theta_D} \right)^3 = 464,6 \left( \frac{T}{\theta_D} \right)^3 \quad (56.26)$$

Hệ thức (56.26) được gọi là định luật tam thừa của Debye, nó mô tả tốt hơn so với lí thuyết Einstein sự phụ thuộc của nhiệt dung chất rắn vào nhiệt độ, đặc biệt ở các nhiệt độ rất thấp, điều này được minh hoạ trên hình 56.3.



Hình 56.3. Sự phụ thuộc nhiệt dung của một số chất rắn vào nhiệt độ, o – giá trị thực nghiệm, – tính theo lí thuyết Debye.

Trên hình này có ghi nhiệt độ Debye đặc trưng của các chất (hệ thức (56.25)), nó thường nằm trong giới hạn 100 – 400K. Đối với những kim loại mềm và dẻo có nhiệt độ nóng chảy thấp đặc trưng bằng liên kết yếu giữa các nguyên tử ( $v_m$  thấp) thì  $\theta_D$  có giá trị bé, ví dụ đối với chì  $\theta_D = 88$ , còn đối với các chất rất cứng như kim cương đặc trưng bằng liên kết mạnh giữa các nguyên tử ( $v_m$  cao) thì  $\theta_D$  có giá trị rất lớn, ví dụ đối với kim cương  $\theta_D = 1910K$ . Lí thuyết Debye có thể áp dụng không những đối với đơn chất mà cả đối với hợp chất, nếu khối lượng các nguyên tử chênh nhau không lớn. Nhiệt độ đặc trưng Debye  $\theta_D$  và tần số cực đại  $v_m$  của 1 số chất được dẫn ra ở bảng 56.2. Biết  $\theta_D$  dựa vào bảng số các hàm Debye (xem phụ lục 5) ta dễ dàng tìm được nhiệt dung  $C_v$  của chất rắn.

**Bảng 56.2. Nhiệt độ Debye đặc trưng  $\theta_D$  và tần số cực đại  $v_m$  của một số chất**

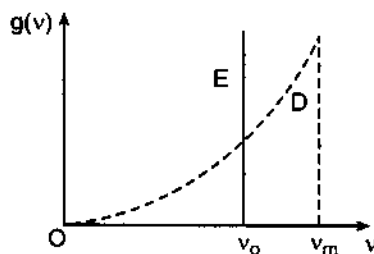
Chất	$\theta_D, K$	$v_m \cdot 10^{-12} s^{-1}$	Chất	$\theta_D, K$	$v_m \cdot 10^{-12} s^{-1}$
Cs	42	0,88	Al	398	8,15
Rb	58	1,21	He	15,5	0,258
Pb	88	1,84	Ne	63	1,32
Tl	96	3,52	N <sub>2</sub>	68	1,42
Hg	97	2,03	Ar	84	1,76
K	100	2,09	O <sub>2</sub>	89	1,83
Ba	115	2,41	F <sub>2</sub>	100	2,09
Sr	170	3,56	Cl <sub>2</sub>	115	2,41
Na	172	3,60	(CN <sub>2</sub> )	118	2,47
Au	173	3,62	NO	119	2,49
Ag	214	4,48	SO <sub>2</sub>	120	2,51
Ca	228	4,77	KBr	177	3,71
Zn	235	4,92	KCl	230	4,82
Mg	290	6,07	NaCl	281	5,88
Cu	313	6,55	CaF <sub>2</sub>	474	9,93
Co	385	8,06	FeS <sub>2</sub>	645	13,51

So sánh hai thuyết. Biểu thức (56.14) có thể viết ở dạng  $dZ = g(v)dv$  trong đó :

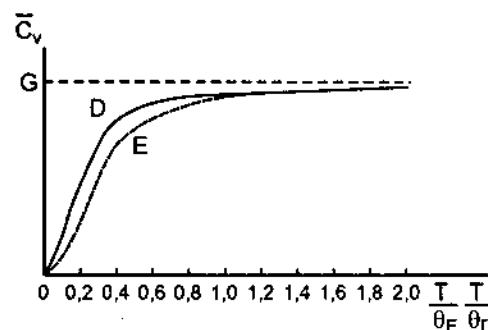
$$g(v) = \frac{4\pi V}{C^3} v^2 = const \cdot v^2 \quad (56.27)$$

được gọi là hàm phân bố tần số.

Sự khác nhau cơ bản giữa hai thuyết là nếu Einstein chấp nhận  $v = v_0 = \text{const}$  thì Debye chấp nhận  $v = 0 - v_m$  ( $v_m = 4v_0/3$ ). Hàm phân bố  $g(v)$  trong 2 trường hợp được biểu diễn trên hình 56.4.



Hình 56.4. Hàm phân bố tần số theo thuyết Einstein (đường đậm E) và theo thuyết Debye (đường chấm chấm D)



Hình 56.5. Sự phụ thuộc nhiệt dung của các đơn chất rắn vào nhiệt độ. D – theo thuyết Debye, E – theo thuyết Einstein

Trong cả hai thuyết ta đều thấy nhiệt dung phụ thuộc vào nhiệt độ đặc trưng  $\theta$  và nhiệt độ  $T$ . Từ các hệ thức (56.9, 12, 25) ta có :

$$\theta_E = \frac{3}{4} \theta_D = 0,75\theta_D \quad (56.28)$$

Nếu biểu diễn sự phụ thuộc nhiệt dung của các chất khác nhau vào  $T/\theta_E$  và  $T/\theta_D$  trên cùng một đồ thị ta nhận được các đường cong như vẽ trên hình 56.5.

Lí thuyết Debye nói chung mô tả tốt hơn sự phụ thuộc của nhiệt dung các chất vào nhiệt độ, tuy vậy cũng có những trường hợp sai lệch giữa lí thuyết và thực nghiệm. Nguyên nhân sai lệch chủ yếu là ở giả thiết về tính điều hoà của dao động (giả thiết này không đúng ở nhiệt độ cao) và việc chấp nhận hàm phân bố liên tục (56.27) mà không tính đến tính gián đoạn trong cấu trúc của tinh thể. Lí thuyết nhiệt dung được phát triển hơn nữa trong các công trình của Max Born cũng như một số người khác và hiện nay vẫn được tiếp tục nghiên cứu và hoàn thiện.

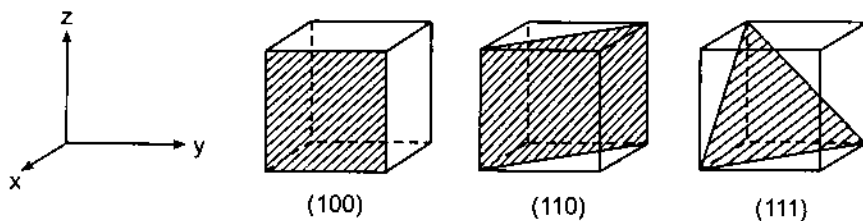
## §57. LÍ THUYẾT CHẤT RẮN

### 1. Cấu trúc chất rắn và khuyết tật tinh thể

Chất rắn có thể tồn tại ở trạng thái tinh thể hoặc vô định hình. Trạng thái tinh thể có cấu trúc trật tự, còn trạng thái vô định hình có cấu trúc mất trật tự. Ví dụ thạch anh ở trạng thái vô định hình được cấu tạo từ các tứ diện  $\text{SiO}_4$  sắp xếp một cách hỗn loạn trong không gian.

Đối với tinh thể tùy theo bản chất lực liên kết ta có thể chia thành 4 loại : tinh thể nguyên tử, ví dụ kim cương, than chì, tinh thể kim loại, ví dụ Cu, Fe, Mg, tinh thể ion, ví dụ NaCl, ZnS, CsCl, tinh thể phân tử, ví dụ naphthalen, các chất hữu cơ.

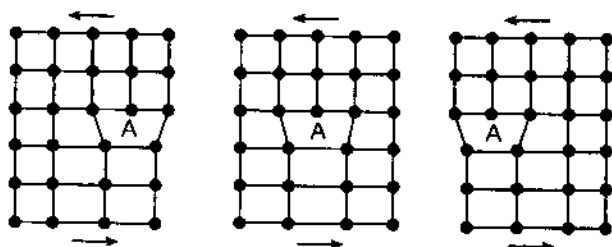
Về mặt cấu trúc, ở trong tinh thể các nguyên tử hoặc ion nằm ở các nút và tạo thành mạng lưới 3 chiều trong không gian. Khoảng trống giữa các nút gọi là khoang. Phần mạng lưới bé nhất mà sự tịnh tiến của nó theo 3 chiều trong không gian cho phép thu được toàn bộ tinh thể được gọi là *ô cơ bản*. Kích thước của các cạnh của ô cơ bản được gọi là các *hằng số mạng*. Có tất cả 14 kiểu ô cơ bản (mạng Bravais) phân chia thành 7 hệ tinh thể khác nhau : hệ lập phương tứ giác, lục giác, mặt thoi, trục thoi, đơn tà và tam tà.



Hình 57.1. Cách kí hiệu một số mặt phẳng trong tinh thể bằng chỉ số Miller

Để phân biệt các mặt tinh thể người ta dùng chỉ số Miller, kí hiệu  $(h, k, l)$ . Để làm ví dụ, chỉ số Miller của một số mặt phẳng trong tinh thể thuộc hệ lập phương được mô tả trên hình 57.1. Ví dụ mặt  $(100)$  là mặt cắt trục  $x$  tại 1 đơn vị của hằng số mạng, và không cắt trục  $y$  và  $z$ ; mặt  $(110)$  cắt trục  $x$  và  $y$  tại các đơn vị tương ứng và không cắt trục  $z$ . v.v...

Tinh thể lí tưởng là tinh thể trong đó các nguyên tử hoặc ion nằm đúng ở vị trí nút. Trong thực tế, tinh thể bao giờ cũng có khuyết tật, khuyết tật là sự phá vỡ cấu trúc lí tưởng của tinh thể. Nhiều tính chất của chất rắn, đặc biệt các tính chất electron, được quyết định bởi các khuyết tật tinh thể.

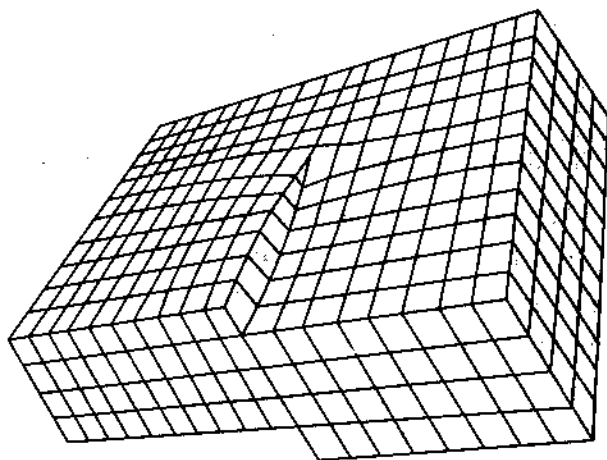


Hình 57.2. Sự di động của biến vị biên trong tinh thể

Có nhiều kiểu khuyết tật. Trước hết là sự *biến vị*. Kiểu biến vị được biểu diễn trên hình 57.2 được gọi là biến vị biên. Nó được xem như sự xen vào của một nửa mặt phẳng vào trong tinh thể, cạnh của nửa mặt phẳng đó tức đường biên hay đường biến vị được kí hiệu bằng điểm A trên hình 57.2.

Vì khoang nằm cạnh đường biến vị có kích thước lớn hơn các khoang ở các vùng có cấu trúc trật tự, do đó các nguyên tử hoặc ion lạ của các tạp chất thường tích lũy ở đây. Sự tập trung tạp chất ở đường biến vị được gọi là "hiệu ứng mây Cottrell". Biến vị biên có thể di động trong tinh thể do sự trượt của các mặt tinh thể theo chiều mũi tên trên hình 57.2.

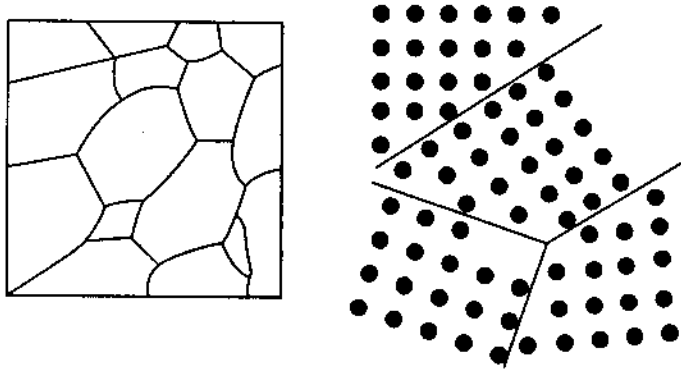
Kiểu biến vị thứ hai là *biến vị xoắn* được mô tả trên hình 57.3. Biến



Hình 57.3. Biến vị xoắn

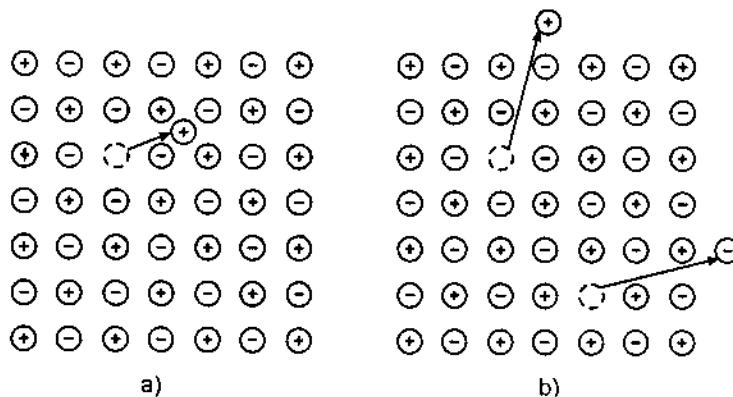
vị biên liên quan đến ứng suất nén tinh thể, còn biến vị xoắn liên quan đến ứng suất xê dịch, cả hai đều thuộc loại *khuyết tật đường* (một chiều).

Khuyết tật cũng có thể phát triển theo hai chiều làm thành *khuyết tật mặt*. Ví dụ đó là ranh giới giữa các vi tinh thể trong vật rắn đa tinh thể, tại các mặt phân chia, cấu trúc lí tưởng của mạng lưới vị phá vỡ (hình 57.4). Các mặt này có thể dày tới vài lớp nguyên tử và có hình thù ngẫu nhiên. Ở nhiệt độ cao nguyên tử trở nên dễ di động, hạt tinh thể này có thể lớn lên nhờ hạt tinh thể khác teo đi, hiện tượng đó gọi là *sự tái kết tinh thứ cấp*.



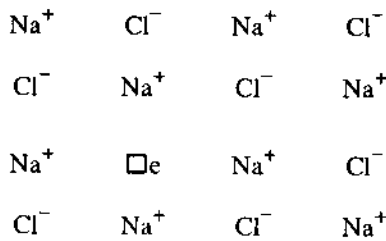
Hình 57.4. Các vi tinh thể định hướng khác nhau tạo thành khuyết tật mặt.

Quan trọng nhất là *khuyết tật điểm*. Người ta phân biệt khuyết tật kiểu Frankel và kiểu Schottky. Khuyết tật kiểu Schottky là sự bỏ trống các nút của mạng lưới tinh thể, còn khuyết tật Frankel là sự thâm nhập của một nguyên tử vị trí nút sang vị trí khoang giữa các nút (hình 57.5). Vì lí do thuần túy hình học khuyết tật Frankel khó xảy ra và ít gặp hơn so với khuyết tật Schottky. Năng lượng  $\epsilon$  cần phải tiêu tốn để tạo ra 1 điểm khuyết tật Schottky là vào khoảng  $1eV$ . Ở nhiệt độ  $T \approx 1000K$ , tỉ lệ số khuyết tật Schottky  $N_s$  so với tổng số nguyên tử  $N$  trong tinh thể là  $\frac{N_s}{N} = e^{-\epsilon/KT} \approx 10^{-5}$ .

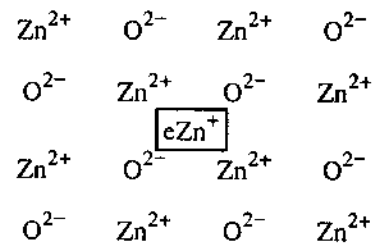


Hình 57.5. Khuyết tật điểm trong tinh thể theo Frankel (a) và theo Schottky (b)



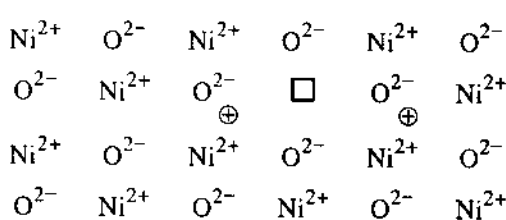


Hình 57.6. Sự khuyết 1 anion Cl<sup>-</sup> trong tinh thể NaCl làm xuất hiện 1 electron tự do (tâm F)



Hình 57.7. Sự thừa cation Zn<sup>2+</sup> trong ZnO làm xuất hiện electron tự do trong tinh thể.

Các hợp chất phi tỉ lượng là ví dụ điển hình nhất về khuyết tật điểm. Trên hình 57,6 trình bày sơ đồ tinh thể NaCl hai chiều, trong đó khuyết 1 anion Cl<sup>-</sup> và do đó thừa 1 cation Na<sup>+</sup>. Để đảm bảo tính trung hoà điện của tinh thể, việc mất đi 1 anion phải được bù bằng 1 electron (kí hiệu e trên hình vẽ). Electron nằm ở chỗ trống anion gọi là tâm F. Một ví dụ khác là oxit kẽm (hình 57.7). Khác với trường hợp trên, ở đây có 1 cation



Hình 57.8. Oxit niken khuyết cation là bán dẫn loại p (lỗ trống)

Zn<sup>2+</sup> xen vào khoang giữa các nút. Để đảm bảo tính trung hoà điện, tinh thể phải được bù thêm 2 electron, trong đó 1 electron biến Zn<sup>2+</sup> thành Zn<sup>+</sup>, còn 1 electron tương đối tự do. Trong 2 ví dụ ta thấy sự khuyết anion cũng như thừa cation đều dẫn đến việc xuất hiện electron tự do (gắn tự do) trong tinh thể. Nhờ các electron tự do này

tinh thể trở nên có tính dẫn điện và được gọi là chất bán dẫn. NaCl và ZnO là những ví dụ về bán dẫn electron hay bán dẫn loại n. Tính dẫn điện cũng có thể gây ra bởi lỗ trống electron (bán dẫn loại p), ví dụ trường hợp niken oxit (hình 57.8).

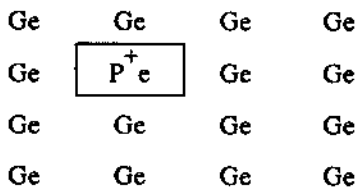
Trên hình 57.8 thấy khuyết 1 cation Ni<sup>2+</sup>. Để đảm bảo tính trung hoà điện, tinh thể cần mất bớt 2 electron lấy từ 2 cation Ni<sup>2+</sup> nào đó. Mỗi electron mất đi làm xuất hiện trong tinh thể một lỗ trống tích điện dương. Cation Ni<sup>2+</sup> bị mất thêm 1 electron được kí hiệu Ni<sup>3+</sup>. Cũng giống như electron, lỗ trống có khả năng di động và gây ra tính dẫn điện của tinh thể. Khi được đặt vào điện trường, lỗ trống chạy về cực âm, trong khi đó electron chạy về cực dương.

Lỗ trống cũng có thể xuất hiện do sự thừa anion ở khoảng giữa các nút, vì mỗi anion âm phải được trung hoà bằng 1 lỗ trống dương. Tuy nhiên trường hợp này ít gặp, vì anion nói chung có kích thước lớn nên khó chui vào khoang giữa các nút.

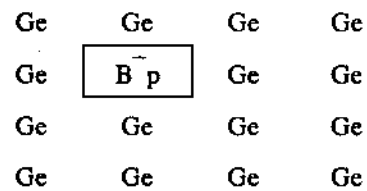
Các hệ chứa tạp chất cũng thuộc những hệ có khuyết tật điểm. Lấy ví dụ tinh thể gecmani (nhóm IV) chứa tạp chất là nguyên tố nhóm III hoặc nhóm V của bảng tuần hoàn.

Trên hình 57.9 trình bày sơ đồ tinh thể gecmani, trong đó 1 nguyên tử Ge bị thay thế bằng 1 nguyên tử photpho (nhóm V). Photpho có 5 electron hoá trị, khi thay thế gecmani trong tinh thể nó chỉ cần dùng 4 để hình thành liên kết, electron còn lại là tự do

và gây ra tính dẫn điện của tinh thể. Như vậy gecmani chứa nguyên tố nhóm V là bán dẫn loại n.



Hình 57.9. Tinh thể gecmani chứa photpho là bán dẫn electron (loại n)



Hình 57.10. Tinh thể gecmani chứa bo là bán dẫn lỗ trống (loại p)

Trường hợp 1 nguyên tử gecmani bị thay thế bằng 1 nguyên tố nhóm III, ví dụ bo, được trình bày trên hình 57.10. Khác với trường hợp trên, ở đây bo chỉ có 3 electron hoá trị không đủ để hình thành 4 liên kết. Khi thay thế Ge trong tinh thể nó phải lấy thêm 1 electron, và để đảm bảo tính trung hoà điện, trong tinh thể xuất hiện 1 lỗ trống dương. Như vậy gecmani chứa nguyên tố nhóm III là bán dẫn loại p. Trong hai ví dụ trên photpho là tạp chất cho electron, còn bo là tạp chất nhận electron.

## 2. Lí thuyết vùng

Tính chất của electron trong chất rắn có thể giải thích theo quan điểm cơ học lượng tử, trên cơ sở của lí thuyết vùng. Nếu giả thiết electron là hoàn toàn tự do và chuyển động theo chiều x, thì hàm sóng của nó có dạng :

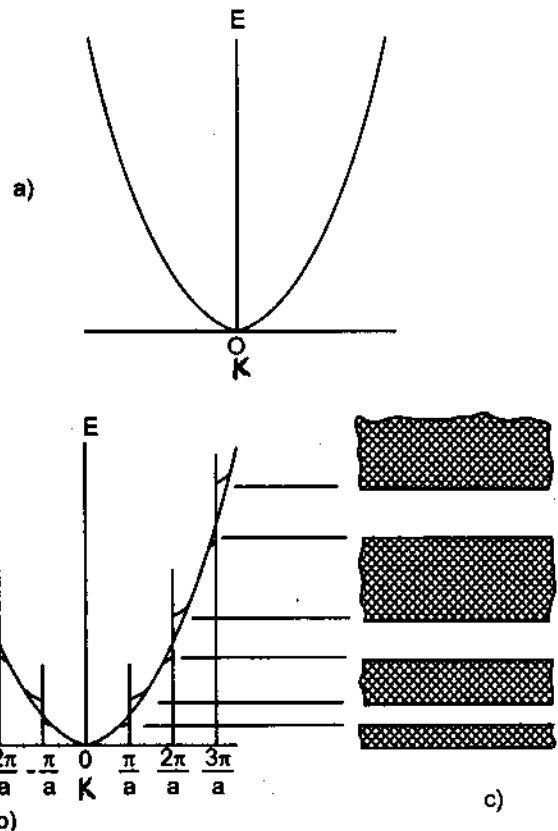
$$\psi_k = e^{ikx} \quad (57.1)$$

trong đó  $k = 2\pi/\lambda$  được gọi là vectơ sóng,  $\lambda$  là độ dài sóng liên kết với electron. Giữa năng lượng E của electron và vectơ sóng k có hệ thức :

$$E = \frac{h^2}{2\pi^2 m} k^2 = \frac{\hbar^2}{2m} k^2 \quad (57.2)$$

(h – hằng số Planck, m – khối lượng electron). Như vậy E phụ thuộc k dưới dạng hàm parabol (hình 57.11a).

Khi electron nằm trong tinh thể, nó có một thế năng U gây ra do tương tác với các electron và hạt nhân khác ở trong tinh thể, U là 1



Hình 57.11. Sự phụ thuộc năng lượng electron vào số sóng k (a) – electron tự do ; (b) – electron trong tinh thể ; (c) – các vùng năng lượng.

hàm tuần hoàn có chu kỳ là hằng số mạng lưới  $a$ , trong trường hợp này hàm sóng của electron có dạng :

$$\psi_k = u_k(x)e^{ikx} \tag{57.3}$$

Trong trường hợp này, người ta chứng minh được rằng năng lượng  $E$  của electron không còn là 1 hàm liên tục của  $k$ , mà bị gián đoạn khi  $k$  nhận các giá trị  $\pm n\pi/a$  ( $n = 1, 2, \dots$ ). Điều này dẫn đến việc xuất hiện các vùng năng lượng được phép và bị cấm (hình 57.11b và c)

Các vùng mà  $k$  được giới hạn bởi các giá trị nguyên của  $\pi/a$  được gọi là vùng Brillouin. Vùng Brillouin thứ nhất nằm trong giới hạn  $-\pi/a < k < +\pi/a$ . Vùng Brillouin thứ hai nằm trong giới hạn  $-2\pi/a < k < -\pi/a$  và  $\pi/a < k < 2\pi/a$  v.v...

Trong giới hạn của vùng Brillouin, sự chuyển động của electron có thể mô tả gần đúng bằng phương trình sóng phẳng (57.1). Tại bờ vùng Brillouin, khi  $k = \pm\pi/a, \pm 2\pi/a$  v.v... sự chuyển động của electron ứng với điều kiện phản xạ Bragg vì hệ thức :

$$k = \frac{n\pi}{a} \tag{57.4}$$

tương đương với phương trình Bragg :

$$2a \sin \theta = n\lambda \tag{57.5}$$

khi  $\sin \theta = 1$  ( $\theta$  là góc tới, xem hình 57.12).

Thực vậy, từ đẳng thức :

$$k = \frac{2\pi}{\lambda} = n \frac{\pi}{a} \tag{57.6}$$

ta suy ra  $2a = n\lambda$  là phương trình (57.5) khi  $\sin \theta = 1$ .

Tương tự như vậy, ta có thể xét vùng Brillouin đầu với tinh thể ba chiều. Electron ở trong tinh thể có thể xem như bị nhốt trong các vùng Brillouin. Khi chạm phải bờ vùng Brillouin, nó dường như bị phản xạ trở lại. Nếu không như vậy thì electron không thể tồn tại ở trong tinh thể, vì chuyển động của electron trong điện trường của tinh thể là chuyển động có gia tốc.

Sự phụ thuộc năng lượng của electron ở trong tinh thể vào số sóng  $k$  không phải là hàm parabol. Tuy nhiên có thể giữ nguyên dạng phương trình (57.2) bằng cách thay khối lượng thực  $m$  bằng khối lượng hiệu dụng  $m^*$ , với định nghĩa :

$$m^* = \hbar^2 / (d^2 E / dk^2) \tag{57.7}$$

Hệ thức này nhận được sau khi lấy đạo hàm bậc hai của  $E$  theo  $k$  từ hệ thức (57.2).

Nếu electron ở đáy vùng dẫn điện, khi  $d^2 E / dk^2 > 0$  thì  $m^* = m > 0$ .

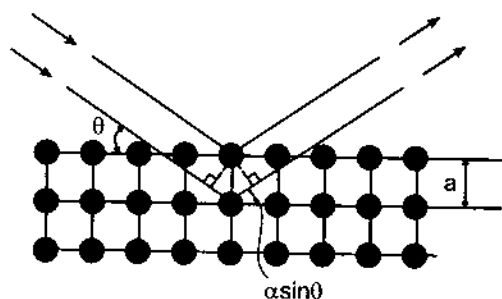
Nếu electron ở ngọn vùng hoá trị (xem hình 57.15d), khi  $d^2 E / dk^2 < 0$  thì  $m^* < 0$ .

Trong trường hợp hàm  $E = E(k)$  đi qua điểm uốn, khi  $d^2 E / dk^2 = 0$  thì  $m^* = \infty$ .

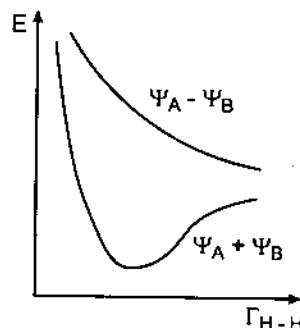
Việc đưa ra khái niệm khối lượng hiệu dụng cho phép sử dụng phương trình :

$$E = (\hbar^2 / 2m)k^2 \quad (57.8)$$

để biểu diễn năng lượng của electron trong tinh thể.



Hình 57.12. Sơ đồ minh họa điều kiện phản xạ Bragg.



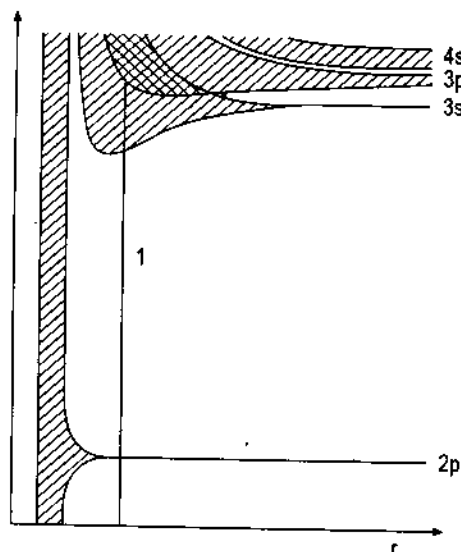
Hình 57.13. Sự phụ thuộc năng lượng của các obitan phân tử vào khoảng cách giữa hai nguyên tử  $H_A$  và  $H_B$ .

Việc xuất hiện vùng năng lượng trong tinh thể cũng có thể giải thích một cách định tính như sau. Theo thuyết obitan phân tử, nếu có 2 nguyên tử hydro  $H_a$  và  $H_b$  ứng với hàm sóng  $\psi_a$  và  $\psi_b$ , thì khi chúng tiến lại gần nhau để hình thành phân tử  $H_2$ , sẽ xuất hiện 2 obitan phân tử ứng với các hàm sóng  $\psi_a + \psi_b$  và  $\psi_a - \psi_b$  (hình 57.13).

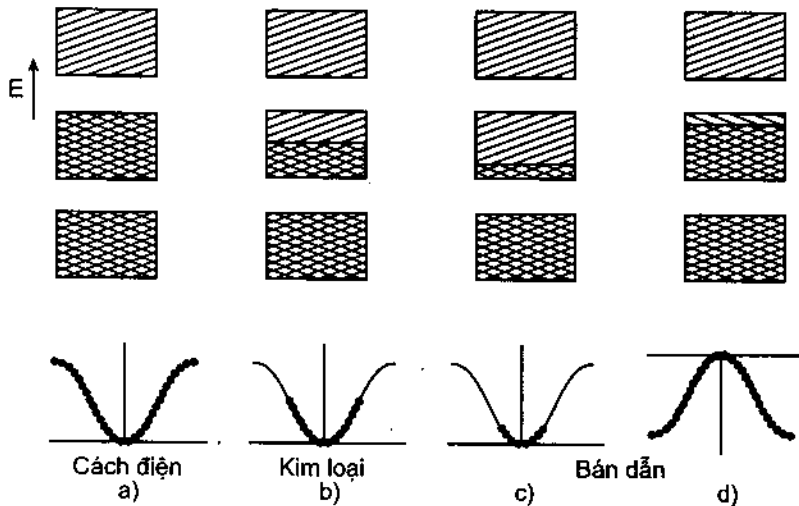
Tổng quát hơn, nếu có  $N$  nguyên tử hợp lại thành tinh thể, thì mỗi mức năng lượng của nguyên tử sẽ phân thành  $N$  mức năng lượng trong tinh thể. Vì số nguyên tử trong tinh thể vào khoảng  $10^{23} \text{ cm}^{-3}$ , cho nên các mức tuy gián đoạn nhưng được xem như làm thành một vùng liên tục, và việc di chuyển của electron trong vùng là hầu như tự do. Sơ đồ hình thành các vùng năng lượng trong tinh thể natri được trình bày trên hình 57.14.

Dựa vào sơ đồ vùng, ta có thể phân loại các chất rắn thành chất cách điện, chất bán dẫn và kim loại (hình 57.15).

Theo nguyên lí Pauli, nếu một vùng gồm  $N$  mức thì số electron tối đa của vùng đó là  $2N$ . Nếu tất cả các vùng có mặt electron đều bị choán đầy và khoảng cách đến vùng trống trên đó (gọi là vùng dẫn) tương đối xa, thì tinh thể được xếp vào loại chất cách điện. Ví dụ kim cương là chất cách điện có bề rộng của vùng cấm vào khoảng 6 - 7eV.



Hình 57.14. Sự hình thành các vùng năng lượng trong tinh thể natri.  $r$  - khoảng cách giữa các nguyên tử, 1 - hằng số mạng.



Hình 57.15. Sơ đồ vùng năng lượng trong chất cách điện (a), kim loại (b) bán dẫn electron (c) và bán dẫn lỗ trống (d), và sự phụ thuộc năng lượng của electron vào số sóng trong các trường hợp đó.

Nếu vùng có mật electron trên cùng (gọi là vùng hoá trị) chỉ bị chiếm xấp xỉ một nửa, hoặc nếu vùng đó bị choán đầy nhưng lại chập lên vùng trống ở phía trên, thì tinh thể mang tính chất kim loại, ví dụ natri hoặc canxi.

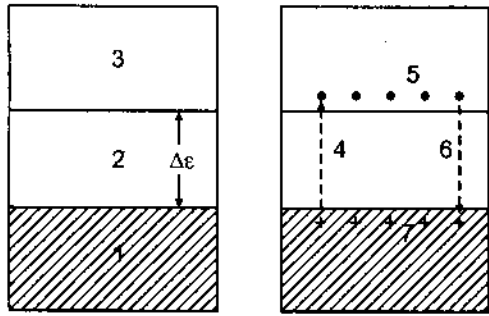
Trong trường hợp trung gian, khi vùng hoá trị là gần đầy (còn một ít lỗ trống) hoặc vùng dẫn có một ít electron, thì tinh thể được gọi là chất bán dẫn.

Người ta phân biệt bán dẫn nội và bán dẫn chứa tạp chất cho hoặc nhận. Ví dụ về bán dẫn nội là gecmani tinh khiết. Ở nhiệt độ  $T = OK$  vùng hoá trị hoàn toàn đầy, còn vùng dẫn hoàn toàn trống, như vậy các bán dẫn nội đều là chất cách điện ở  $T = OK$ . Ở nhiệt độ  $T > 0$ , một số electron nhảy từ vùng hoá trị lên vùng dẫn, vì bề rộng của vùng cấm tương đối hẹp ( $\Delta E = 0,66eV$  đối với Ge) đồng thời xuất hiện một số tương ứng các lỗ trống trong vùng hoá trị, làm cho Ge trở nên dẫn điện. Như vậy, chất bán dẫn nội khác chất cách điện ở bề rộng  $\Delta E$  của vùng cấm. Người ta quy ước gọi bán dẫn là những chất có  $\Delta E < 2eV$ . Sơ đồ vùng của bán dẫn nội được trình bày trên hình (57.16).

Trên hình 57.17 trình bày sơ đồ vùng của chất bán dẫn chứa tạp chất cho và nhận, ví dụ trường hợp gecmani chứa photpho (chất cho electron) và bo (chất nhận electron). Tạp chất cho và nhận nằm ở mức cho và mức nhận tương ứng, cả hai mức này gọi chung là mức tạp chất đều nằm trong vùng cấm.

Đó là vì, khi có mặt tạp chất, ví dụ photpho trong gecmani, electron thứ năm của photpho tương đối linh động nên phải nằm ở mức cao hơn ngọn vùng hoá trị. Tuy nhiên electron đó không hoàn toàn tự do, nên phải nằm ở mức thấp hơn đáy vùng dẫn, như vậy mức cho chỉ có thể nằm trong vùng cấm. Cũng lí luận tương tự như vậy, ta đi đến kết luận mức nhận chỉ có thể nằm trong vùng cấm. Để chuyển electron từ mức cho lên vùng dẫn (biến chất cho thành cation) hoặc từ vùng hoá trị lên mức nhận (biến chất nhận thành anion và để lại lỗ trống trong vùng hoá trị) cần tiêu tốn năng lượng ion hoá.

Thông thường chất bán dẫn chứa cả hai loại tạp chất cho và nhận, do đó chất mang dòng vừa là electron vừa là lỗ trống. Nếu electron và lỗ trống không hoàn toàn tách rời

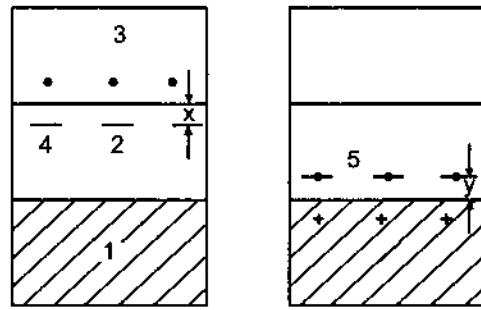


a) b)

Hình 57.16. Sơ đồ vùng năng lượng

của chất bán dẫn nội ở  $T = 0K$  (a) và  $T \neq 0$  (b)

1. Vùng hoá trị ; 2. Vùng cấm ; 3. Vùng dẫn ;
4. Sự hình thành electron tự do ; 5. Electron ;
6. Quá trình tái hợp ; 7. Lỗ trống.



a) b)

Hình 57.17. Sơ đồ vùng bán dẫn chứa tạp chất cho (a) và nhận (b)

1. Vùng hoá trị ; 2. Vùng cấm ; 3. Vùng dẫn ;
4. Mức cho ; 5. Mức nhận ; x và y năng lượng ion hoá.

nhau chúng sẽ tạo thành cặp electron – lỗ trống có tên là exciton. Exciton là trạng thái tiền ion hoá có thể thu được khi chiếu tinh thể bằng tia bức xạ có tần số thích hợp.

### 3. Quy luật phân bố electron trong chất rắn

#### a) Hàm phân bố Fermi – Dirac

Electron tuân theo định luật phân bố Fermi – Dirac (52.8) :

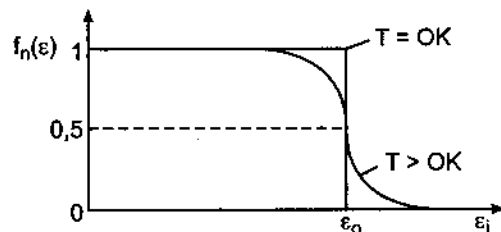
$$f_n(\epsilon) = \frac{N_i}{g_i} = \frac{1}{e^{(\epsilon_i - \epsilon_0)/kT} + 1} \quad (57.9)$$

trong đó  $f_n(\epsilon)$  là hàm phân bố electron, nó chỉ xác suất mà electron có mặt tại mức năng lượng  $\epsilon_i$ ,  $\epsilon_0$  được gọi là mức Fermi.

Vì xác suất có mặt hoặc electron hoặc lỗ trống tại một mức năng lượng  $\epsilon_i$  nào đó phải bằng đơn vị, do đó từ (57.9) có thể suy ra hàm phân bố  $f_p(\epsilon)$  của lỗ trống như sau :

$$f_p(\epsilon) = 1 - f_n(\epsilon) = \frac{1}{e^{(\epsilon_0 - \epsilon_i)/kT} + 1} \quad (57.10)$$

Đồ thị trên hình 57.18 biểu diễn sự phụ thuộc của hàm  $f_n(\epsilon)$  vào  $\epsilon_i$  theo phương trình (57.9). Ở nhiệt độ  $T = 0K$ , với mọi giá trị  $\epsilon_i > \epsilon_0$ ,  $f_n(\epsilon_i) = 0$ , còn với mọi giá trị  $\epsilon_i < \epsilon_0$  thì  $f_n(\epsilon) = 1$  ; ở nhiệt độ  $T \neq 0$ , nếu  $\epsilon_i = \epsilon_0$ ,  $f_n(\epsilon) = 1/2$ , nếu  $\epsilon_i \gg \epsilon_0$ ,  $f_n(\epsilon) \rightarrow 0$ , còn nếu  $\epsilon_i \leq \epsilon_0$  thì  $f_n(\epsilon) \rightarrow 1$ .



Hình 57.18. Hàm phân bố Fermi – Dirac đối với electron.

b) Ý nghĩa của mức Fermi

Ta có thể chứng minh được rằng mức Fermi  $\epsilon_0$  là hoá thế của electron ở trong tinh thể.

Theo hệ thức (52.6) ta có :

$$W = \prod_i \frac{g_i!}{N_i!(g_i - N_i)!} \quad (57.11)$$

$$\begin{aligned} S &= k \ln W = k \sum_i [g_i \ln g_i - N_i \ln N_i - (g_i - N_i) \ln (g_i - N_i)] = \\ &= k \left[ \sum_i g_i \ln \frac{g_i}{g_i - N_i} + \sum_i N_i \ln \frac{g_i - N_i}{N_i} \right] = \\ &= k \left[ \sum_i g_i \ln \frac{1}{1 - N_i/g_i} + \sum_i N_i \ln (g_i/N_i - 1) \right] \end{aligned} \quad (57.12)$$

Kết hợp các hệ thức (57.9, 10, 12) ta rút ra :

$$S = k \sum_i g_i \ln \left[ 1 + \exp \left( \frac{\epsilon_0 - \epsilon_i}{kT} \right) \right] + \frac{E}{T} - \frac{N\epsilon_0}{T} \quad (57.13)$$

trong đó  $E = \sum N_i E_i$  là năng lượng của các electron, còn  $N = \sum N_i$  là tổng số electron. Lấy vi phân của  $S$  theo  $N$  trong điều kiện  $V, T, E = \text{const}$  ta được :

$$\epsilon_0 = -T \left( \frac{\partial S}{\partial N} \right)_{E, T, V} \quad (57.14)$$

Mặt khác theo định nghĩa, hoá thế  $\mu$  của electron là :

$$\mu = \left( \frac{\partial F}{\partial N} \right)_{V, T, E} = \left[ \frac{\partial}{\partial N} (E - TS) \right]_{V, T, E} = -T \left( \frac{\partial S}{\partial N} \right)_{V, T, E} \quad (57.15)$$

So sánh 2 hệ thức (57.14 và 15) ta có  $\epsilon_0 = \mu$  là điều cần chứng minh.

c) Thống kê của electron trong kim loại. Số electron trong vật rắn được tính theo biểu thức :

$$N_e = 2V \int_0^{\epsilon} g(\epsilon) f_n(\epsilon) d\epsilon \quad (57.16)$$

Ở đây  $g(\epsilon)$  tính theo hệ thức (52.2) là trọng lượng thống kê hay độ suy biến của electron biểu thị số ô năng lượng tối đa ở mức  $\epsilon$  và  $2g(\epsilon)$  biểu thị mật độ trạng thái hay số electron tối đa có thể có ở mức đó (vì tại mỗi ô có thể ghép  $\epsilon$ , do đó tích  $2g(\epsilon)f_n(\epsilon)$  biểu thị số electron có mặt tại mức  $\epsilon$  vì tích phân (57.16) biểu thị tổng số electron có mặt trong thể tích  $V$ .

Theo hệ thức (57.9) ở nhiệt độ  $T = OK$  ta có :

$$f_n(\epsilon) = \frac{N_i}{g_i} = 1 \text{ nếu } \epsilon_i < \epsilon_0$$

$$f_n(\epsilon) = \frac{N_i}{g_i} = 0 \text{ nếu } \epsilon_i > \epsilon_0$$

Như vậy đối với kim loại, ở nhiệt độ  $T = 0$ , tất cả các mức nằm thấp hơn mức Fermi đều có electron, tất cả các mức nằm cao hơn mức Fermi đều trống. Do đó đối với kim loại, ta có thể định nghĩa mức Fermi là mức năng lượng cao nhất mà electron chiếm được ở  $T = 0$ .

Vì vậy, số electron tự do  $N_e$  (trong vùng hoá trị) trong thể tích  $V$  của kim loại có thể tính theo biểu thức :

$$N_e = 2V \int_0^{\epsilon_0} g(\epsilon) d\epsilon \quad (57.16')$$

Thay giá trị của  $g(\epsilon)$  từ (52.2) vào hệ thức (57.16') ta tính được :

$$N_e = \frac{2}{3} V \cdot A \cdot \epsilon_0^{3/2} \quad (57.17)$$

trong đó 
$$A = \frac{4\pi(2m_e^*)^{3/2}}{h^3} \quad (57.18)$$

Ở đây  $m_e^*$  là khối lượng hiệu dụng của electron, nó hơi khác khối lượng thực  $m_e$ . Tuy vậy đối với nhiều kim loại điển hình  $m_e^* \approx m_e$ .

Từ hệ thức (57.16) ta có :

$$\epsilon_0 = \left( \frac{3}{2A} \frac{N_e}{V} \right)^{2/3} \quad (57.19)$$

Thay giá trị các hằng số và chấp nhận  $m_e^* \approx m_e$ ,  $N_e = N_0$  (Avogadro) ta có thể tính được :

$$\epsilon_0 = 4,166 \cdot 10^{-11} \bar{V}^{-2/3} \text{ ec} = 26 \bar{V}^{-2/3} \text{ eV} \quad (57.20)$$

(tính cho 1 electron) và :

$$N_0 \epsilon_0 = 599,5 \bar{V}^{-2/3} \text{ kcal} \quad (57.21)$$

(tính cho 1 mol khí electron). Ở đây  $\bar{V}$  ( $\text{cm}^3$ ) là thể tích của 1 mol khí electron, nó bằng thể tích mol của kim loại chia cho số electron hoá trị của một nguyên tử. Đối với nhiều kim loại  $\bar{V}$  có giá trị khoảng  $10 \text{ cm}^3$ , vì vậy năng lượng Fermi  $\epsilon_0$  là rất lớn. Năng lượng trung bình của khí electron trong kim loại có thể tính theo hệ thức :

$$\bar{E} = \int_0^{\epsilon_0} \epsilon g(\epsilon) d\epsilon = VA \int_0^{\epsilon_0} \epsilon^{3/2} d\epsilon = VA \frac{2}{5} \epsilon_0^{5/2} \quad (57.22)$$



Theo hệ thức (57.17) ta có :

$$VA = \frac{3}{2} N_e \epsilon_0^{-3/2} \quad (57.23)$$

Do đó :

$$\bar{E} = \frac{3}{5} \epsilon_0 N_e \quad (57.24)$$

Đối với 1 electron ta có

$$\bar{\epsilon} = \frac{3}{5} \epsilon_0 \quad (57.25)$$

d) *Thống kê của electron trong chất bán dẫn.* Khi xét hàm phân bố của electron trong chất bán dẫn ta lưu ý đến đặc điểm sau đây. Khác với kim loại, nồng độ electron tự do trong chất bán dẫn thường rất bé,  $N_e = 10^{10} - 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ , còn  $g = 10^{22}$ , do đó theo hệ thức (57.9) ta có :

$f_n(\epsilon) \ll 1$  hoặc  $\epsilon_i - \epsilon_0 \gg kT$ . Vì vậy ta có thể bỏ qua đơn vị ở mẫu số của (57.9) và viết :

$$f_n(\epsilon) = e^{-(\epsilon_i - \epsilon_0)/kT} \quad (57.26)$$

nghĩa là ta có thể sử dụng hàm phân bố cổ điển đối với electron trong trường hợp này.

Cũng tương tự như vậy, đối với hàm phân bố lỗ trống, thay cho hệ thức (57.10) ta có thể sử dụng hàm :

$$f_p(\epsilon) = e^{-(\epsilon_0 - \epsilon_i)/kT} \quad (57.27)$$

Bây giờ ta thử tính nồng độ của electron tự do trong vùng dẫn của một chất bán dẫn.

Nếu ta chọn ngọn vùng hoá trị làm mức không,  $\epsilon_v = 0$ , (xem hình 57.19), và gọi  $\epsilon_c$  là đáy vùng dẫn, thì năng lượng của electron sẽ bằng :

$$\epsilon_i = \epsilon + \epsilon_c \quad (57.28)$$

trong đó  $\epsilon$  là động năng của electron trong vùng dẫn tính từ mức  $\epsilon_0$ . Vì vậy hàm phân bố của electron có dạng :

$$f_n(\epsilon) = e^{(\epsilon_0 - \epsilon_c - \epsilon)/kT} \quad (57.29)$$

Nồng độ electron trong vùng dẫn được tính theo biểu thức (57.16) :

$$N_{e/v} = 2 \int_0^{\infty} g(\epsilon) f_n(\epsilon) d\epsilon = 4\pi \left( \frac{2m_e^*}{h^2} \right)^{3/2} \int_0^{\infty} \epsilon^{1/2} e^{(\epsilon_0 - \epsilon_c - \epsilon)/kT} d\epsilon$$

Vì :

$$\int_0^{\infty} \epsilon^{1/2} e^{-\epsilon/kT} d\epsilon = \frac{\sqrt{\pi}}{2} (kT)^{3/2} \quad (\text{xem 51.23})$$

Cho nên :

$$\frac{N_e}{V} = \frac{2(2\pi m_e^* kT)^{3/2}}{h^3} e^{(\epsilon_0 - \epsilon_c)/kT} \quad (57.30)$$

Trong các biểu thức trên đây,  $g(\epsilon)$  tính theo hệ thức (52.2) và giới hạn tích phân đáng lẽ chỉ lấy từ mức thấp nhất đến mức cao nhất của vùng dẫn, nhưng ta có thể lấy từ 0 đến  $\infty$ , vì ở phía ngoài vùng dẫn hàm  $f_n(\epsilon)$  nhanh chóng triệt tiêu.

Tương tự như trên, ta có thể tìm được nồng độ của lỗ trống trong vùng hoá trị :

$$\frac{N_p}{V} = \frac{2(2\pi m_p^* kT)^{3/2}}{h^3} e^{(\epsilon_v - \epsilon_0)/kT} \quad (57.31)$$

Đối với chất bán dẫn nội (không chứa tạp chất) thì  $N_e = N_p$ . Vì vậy, nếu cân bằng 2 biểu thức (57.30 và 31)

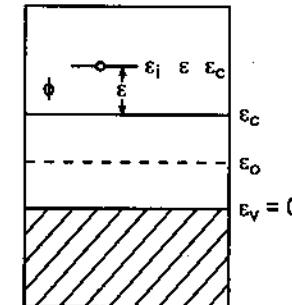
ta có :

$$\epsilon_0 = \frac{\epsilon_v + \epsilon_c}{2} + \frac{kT}{2} \ln \left( \frac{m_p^*}{m_e^*} \right)^{3/2} \quad (57.32)$$

Thông thường số hạng thứ hai trong (57.32) bé hơn nhiều so với số hạng đầu, do đó có thể viết :

$$\epsilon_0 = \frac{\epsilon_v + \epsilon_c}{2} \quad (57.33)$$

Như vậy mức Fermi  $\epsilon_0$  nằm ở khoảng giữa vùng cấm như được vẽ trên hình 57.19. Nếu  $m_p^* \approx m_e^*$  thì  $\epsilon_0$  rất ít phụ thuộc nhiệt độ.



Hình 57.19. Kí hiệu các mức năng lượng :

- $\epsilon_v$  - Ngọn vùng hoá trị ;
- $\epsilon_0$  mức Fermi ở  $T = 0$  ;
- $\epsilon_c$  - đáy vùng dẫn ;  $\epsilon_i$  - Năng lượng của electron trong vùng dẫn tính từ mức  $\epsilon_v$  ;  $\epsilon$  - Năng lượng của electron trong vùng dẫn tính từ mức  $\epsilon_c$ .

## BÀI TẬP

1. Đối với phân tử  $Cl_2$  ở  $400K$  tìm mật độ tương đối của phân tử ở các mức dao động  $n = 0, 1, 4$ . Tần số dao động  $\omega = 565cm^{-1}$ .
2. Ứng dụng định luật phân bố Boltzmann hãy tính tỉ lệ giữa mật độ hạt ở 2 mức năng lượng cách nhau a)  $2 kcal/mol$  ; b)  $100 Kcal/mol$  ở  $25^\circ C$ .  
ĐS : a)  $0,0337$  ; b)  $3.10^{-72}$
3. Hãy tính % số phân tử oxi ở  $100^\circ C$  có năng lượng dao động nằm ở mức dao động  $n = 1$ , cho biết tần số dao động  $\nu = 4,7.10^{13}s^{-1}$  ;  $h = 6,6.10^{-27} ec.s$  ;  $k = 1,38.10^{-16} ec/K.mol$ .

4. Khoảng cách giữa 2 hạt nhân trong phân tử  $H_2$  là  $d = 0,75 \text{ \AA}$ . Hãy tìm nhiệt độ mà tại đó động năng trung bình của chuyển động tịnh tiến của phân tử bằng năng lượng quay ở mức kích thích đầu tiên.

$$\text{ĐS: } T = \frac{4h^2}{3mkd^2} = -150^\circ C; m - \text{khối lượng phân tử}; k - \text{hằng số Boltzmann.}$$

5. Tần số dao động của phân tử  $H_2$  là  $\nu = 1,28 \cdot 10^{14} s^{-1}$ . Đường kính phân tử  $d = 0,75 \text{ \AA}$ . Hỏi các mức năng lượng dao động và quay có bị kích thích ở  $-150^\circ C$  không? Coi tất cả các phân tử có cùng một năng lượng tịnh tiến.

ĐS: Chỉ mức quay bị kích thích.

6. Cũng bài toán trên, hãy xác định:

a) Ở nhiệt độ nào mức dao động bắt đầu bị kích thích?

b) Có thể nói gì về đặc điểm của sự kích thích quay và dao động khi tăng nhiệt độ, nếu có sự phân bố Maxwell của tốc độ các phân tử.

ĐS:  $T > 6000K$ ; có sự kích thích dần dần.

7. Phân tử  $HF$  có đường kính  $d = 0,922 \text{ \AA}$  và tần số dao động  $\nu = 1,195 \cdot 10^{14} s^{-1}$ . Tìm tỉ lệ của năng lượng dao động và năng lượng quay ở mức kích thích đầu tiên

$$\text{ĐS: } \frac{E_{dd}}{E_q} = \frac{6\pi^2 \gamma d^2 \mu}{h} = 143.$$

$\mu$  - Khối lượng thu gọn của  $HF$ .

8. Ở nhiệt độ nào 99% số phân tử  $H_2$  có năng lượng quay nằm ở mức kích thích đầu tiên. Đường kính phân tử  $d = 0,75 \text{ \AA}$ .

ĐS:  $17500K$ .

9. Phân tử  $A_2B$  không thẳng có 3 tần số dao động  $1 \cdot 10^{13}$ ,  $9 \cdot 10^{13}$ ,  $1 \cdot 10^{14} s^{-1}$ . Hãy xác định:

a) Nhiệt dung phân tử  $\bar{C}_v$  của khí  $A_2B$  ở 100 và 1000 K.

b) Nhiệt dung phân tử  $\bar{C}_v$  ở nhiệt độ rất cao khi giả thiết phân tử không phân li và electron nằm ở trạng thái cơ bản.

Giải:

a) Dao động		I	II	III
$T$	$\nu$	$1 \cdot 10^{13}$	$9 \cdot 10^{13}$	$1 \cdot 10^{14}$
100	$h\nu/kT$	4,80	43,2	48
1000		0,48	4,32	4,80

Nếu  $h\nu/kT < 1$  phần đóng góp của mỗi dao động vào nhiệt dung  $\sim R$ . Nếu  $h\nu/kT \gg 1$  phần đóng góp đó  $\approx 0$ . Điều kiện sau thoả mãn khi  $T = 100K$ . Ở nhiệt độ đó  $\bar{C}_v$  chỉ

có thành phần tịnh tiến và quay, khi đó  $\bar{C}_v = \left(\frac{3}{2} + \frac{3}{2}\right)R = 3R$  ; ở 1000K phần đóng góp của các dao động II và III là bé, nhưng đối với dao động I phần đóng góp  $\sim R$ , do đó

$$\bar{C}_v = \left(\frac{3}{2} + \frac{3}{2} + 1\right)R = 4R.$$

b) Cả 3 dao động đều đóng góp vào  $\bar{C}_v$ , do đó :

$$\bar{C}_v = \left(\frac{3}{2} + \frac{3}{2} + 3\right)R = 6R.$$

10. Đối với các khí He, CF<sub>4</sub> (phân tử không thẳng) và C<sub>2</sub>F<sub>2</sub> (phân tử thẳng) coi như lí tưởng, hãy tìm nhiệt dung phân tử  $\bar{C}_v$  ở thể tích không đổi và ở nhiệt độ rất cao.

Giải

Số bậc tự do dao động	Phân góp vào $\bar{C}_v$			
	Tịnh tiến	Quay	Dao động	Chung
He 0	3R/2	0	0	3R/2
CH <sub>4</sub> 9	3R/2	3R/2	9R	12R
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> 7	3R/2	R	7R	19R/2

11. Đối với phân tử gồm hai nguyên tử giống nhau thì năng lượng quay

$$E_q = \frac{h^2 J(J+1)}{4\pi^2 m r^2}$$

( $h$  – hằng số Planck,  $m$  – khối lượng mỗi nguyên tử,  $r$  – khoảng cách giữa 2 hạt nhân và  $J = 0, 1, 2, 3, \dots$ ). Hãy tính  $(\epsilon_1 - \epsilon_0)/kT$  ở 100°C đối với 3 khí sau đây, cho biết khoảng cách  $r$  (cm) như sau :

H <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	Cl <sub>2</sub>	
$r = 7,4 \cdot 10^{-9}$	$1,21 \cdot 10^{-8}$	$1,99 \cdot 10^{-8}$	
ĐS :	H <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	Cl <sub>2</sub>
$\frac{\epsilon_1 - \epsilon_0}{kT}$	0,47	0,011	0,0019

12. Hãy tính số trạng thái vi mô đối với hệ gồm 3 hạt ở mức năng lượng  $E$  có độ suy biến bằng hai trong 3 trường hợp : a) hạt cổ điển, b) hạt boson, c) hạt fermion.

13. Tính entanpi thu gọn, thế đẳng áp thu gọn và entropi của khí neon ở 25°C và 1atm.

ĐS : 4,9680 ; - 29,9790 ; 34,9470 cal/K.mol

14. Tính entanpi thu gọn, thế đẳng áp thu gọn và entronpi của khí nitơ ở  $25^{\circ}\text{C}$  và  $1\text{atm}$ .  
Khoảng cách cân bằng giữa các nguyên tử bằng  $1,094\text{\AA}$ , tần số dao động  $2330,7\text{cm}^{-1}$ .  
ĐS :  $6,9555, -38,7934, 45,7489\text{ cal/K.mol}$ .

15. Tính entropi của khí argon ở a)  $25^{\circ}\text{C}$  và b)  $727^{\circ}\text{C}$  và  $1\text{atm}$ .

16. Tính  $\bar{C}_p$  của khí hidro ở  $300$  và  $2000\text{K}$ .

17. Tính entropi của khí CO ở  $600\text{K}$  và  $1\text{atm}$ . Khoảng cách cân bằng giữa hai hạt nhân  $r = 1,128\text{\AA}$ . Tần số dao động  $\omega = 2157\text{cm}^{-1}$ ; mức electron cơ bản không suy biến và trạng thái electron không bị kích thích.

18. Entropi của  $1\text{mol}$  heli, argon và nitơ ở  $298\text{K}$  và  $1\text{atm}$  tương ứng bằng  $30,1$ ;  $37,0$  và  $45,8\text{ cal/K.mol}$ .

Hãy tìm tương quan giữa các đại lượng ấy, cho biết  $\text{He} = 4, \text{Ar} = 40, \text{N} = 14$ .

19. Bằng thực nghiệm người ta xác định được tần số chuyển ( $\text{cm}^{-1}$ ) giữa 2 mức quay cạnh nhau của phân tử HCl như sau :  $83,32$ ;  $104,13$ ;  $124,73$ ;  $145,37$ ;  $165,89$ ;  $186,23$ ;  $206,60$ ;  $226,86$ .

a) Hãy xác định mômen quán tính của phân tử HCl và nhiệt độ quay đặc trưng  $\theta_q$ .

b) Hãy tính tổng trạng thái  $Q_q$  khi  $T = \theta_q$ ;  $T = 2\theta_q$ ;  $T = 100\theta_q$

ĐS : a)  $\theta_q = 14,8\text{K}$ ;  $I = 2,73 \cdot 10^{-40}\text{ g.cm}^2$ ;

b)  $T = \theta_q : Q_q = 1,42$

$T = 2\theta_q : Q_q = 2,37$

$T = 100\theta_q : Q_q = 100,334$

20. Tính nhiệt dung phân tử  $\bar{C}_p$  của khí NO ở  $172\text{K}$ , cho biết hiệu giữa mức electron cơ bản và mức kích thích đầu tiên là  $\frac{\epsilon_1 - \epsilon_0}{k} = \frac{\epsilon}{k} = 172\text{K}$ ; độ suy biến electron  $g_0 = 2$ ;  $g_1 = 4$ . Thành phần dao động có thể bỏ qua.

ĐS :  $\bar{C}_p = 7,440\text{ cal/mol.K}$ .