

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В.ЛОМОНОСОВА

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ
Кафедра физической химии

А.В. ЛЕВАНОВ, Э.Е. АНТИПЕНКО

ОПРЕДЕЛЕНИЕ
ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ
СТАТИСТИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ.
КЛАССИЧЕСКИЙ ИДЕАЛЬНЫЙ ГАЗ

МОСКВА 2006

Рецензент: Доктор химических наук, профессор М.В.Коробов

Утверждено методической комиссией кафедры физической химии
Химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова

Вопросы и замечания направляйте по адресу электронной почты

levanov@kge.msu.ru

СОДЕРЖАНИЕ

1. СТАТИСТИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ	2
Квазиклассическое выражение Z в общем случае.....	2
<i>Задача 1.</i> Выражение термодинамических функций через сумму по состояниям системы.....	5
Условия применимости квазиклассического описания.....	5
2. КЛАССИЧЕСКИЙ ИДЕАЛЬНЫЙ ГАЗ. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ	6
Общий вид суммы по состояниям внутренних степеней свободы молекулы $Q_{вн}$	6
<i>Задача 2.</i> Выражение термодинамических функций идеального газа через сумму по состояниям молекулы.....	8
3. ВКЛАД ПОСТУПАТЕЛЬНОГО ДВИЖЕНИЯ В ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ ИДЕАЛЬНОГО ГАЗА	9
Статистический интеграл идеального газа.....	9
Поступательные составляющие термодинамических функций и уравнение состояния идеального газа.....	9
Составляющие термодинамических величин, обусловленные внутренними степенями свободы.....	11
4. ВРАЩАТЕЛЬНАЯ СУММА ПО СОСТОЯНИЯМ И ВРАЩАТЕЛЬНЫЕ СОСТАВЛЯЮЩИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ	11
Двухатомные молекулы с разными ядрами.....	11
Двухатомная молекула с одинаковыми ядрами. Влияние спина ядер.....	14
<i>Задача 3.</i> Вращательные состояния H_2 . Орто- и пара-водород.....	15
<i>Задача 4.</i> Вращательные состояния D_2 . Орто- и пара-дейтерий.....	17
Многоатомные молекулы.....	18
5. КОЛЕБАТЕЛЬНАЯ СУММА ПО СОСТОЯНИЯМ И КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СОСТАВЛЯЮЩИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ	19
Двухатомные молекулы.....	19
Многоатомные молекулы.....	23
6. ЭЛЕКТРОННАЯ СУММА ПО СОСТОЯНИЯМ И ЭЛЕКТРОННЫЕ СОСТАВЛЯЮЩИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ. ДВУХУРОВНЕВЫЕ СИСТЕМЫ	24
<i>Задача 5.</i> Двухуровневая система.....	26
7. ВКЛАД РАЗЛИЧНЫХ ВИДОВ ДВИЖЕНИЯ МОЛЕКУЛЫ В ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ. ЗАКОН РАВНОРАСПРЕДЕЛЕНИЯ ЭНЕРГИИ	27
1.7. СТАТИСТИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ ХИМИЧЕСКИХ РАВНОВЕСИЙ С УЧАСТИЕМ ИДЕАЛЬНЫХ ГАЗОВ	30
Статистическое выражение константы равновесия K_p	30
Статистического выражения константы равновесия K_C	32
9. ПРИМЕРЫ РАСЧЕТА ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ И ХИМИЧЕСКИХ РАВНОВЕСИЙ	33
<i>Задача 6.</i> Термодинамические свойства атома.....	33
<i>Задача 7.</i> Термодинамические свойства двухатомной молекулы.....	35
<i>Задача 8.</i> Термодинамические свойства многоатомной нелинейной молекулы.....	38
<i>Задача 9.</i> Термическая диссоциация двухатомной молекулы.....	41
<i>Задача 10.</i> Термическая ионизация атомов (формула $Sáxa$).....	43
ЛИТЕРАТУРА	44
ПРИЛОЖЕНИЕ. ОСНОВНЫЕ ПОСТОЯННЫЕ И НЕКОТОРЫЕ НЕСИСТЕМНЫЕ ЕДИНИЦЫ ИЗМЕРЕНИЯ	44

1. СТАТИСТИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ

Определение термодинамических свойств различных систем методами статистической механики проводят, исходя из формулы

$$F(T, V, N) = -kT \ln Z(T, V, N), \quad (1.1)$$

где $F(T, V, N)$ – энергия Гельмгольца системы,

$$Z = \sum_n \exp\left(-\frac{E_n}{kT}\right) \quad (1.2)$$

– сумма по состояниям (статистическая сумма) системы при квантовомеханическом описании, или

$$Z = \frac{1}{N! h^{3N}} \int \exp\left(-\frac{H(p, q)}{kT}\right) dp dq \quad (1.3)$$

– статистический интеграл системы при классическом описании. E_n есть энергия микросостояния n системы. $H(p, q)$ – функция Гамильтона – сумма кинетической и потенциальной энергий системы, записанных как функции обобщенных импульсов p и обобщенных координат q . Пределы интегрирования в выражении (1.3) определяются допустимыми значениями импульсов и координат: проекция импульса частицы может принимать значения от $-\infty$ до $+\infty$, значения координат частиц ограничиваются геометрическими размерами системы.

Формула (1.1) вытекает из канонического распределения Гиббса и справедлива для системы, описываемой макроскопическими параметрами T, V, N . Множитель

$\frac{1}{N! h^{3N}}$ в выражении статистического интеграла (1.3) учитывает неразличимость

частиц, в результате чего число различных микросостояний уменьшается в $N!$ раз, и отражает тот факт, что минимальный элемент объёма фазового пространства классической системы N частиц, в силу соотношения неопределенности Гейзенберга, равен h^{3N} .

Проблема статистического расчета термодинамических свойств разделяется на две части: во-первых, определение Z и F , во-вторых, расчет термодинамических величин, исходя из характеристической функции $F(T, V, N)$. Трудности представляет именно определение Z . Расчет термодинамических величин, если известна характеристическая функция системы, выполняется с помощью стандартных методов математического аппарата термодинамики и сложностей не представляет.

В общем случае, для нахождения Z необходимо сначала решить задачу квантовой механики об определении значений энергии E_n всех допустимых состояний n системы. Эта задача представляет значительные трудности. Только для идеальных систем при определенных допущениях известно её точное решение.

Квазиклассическое выражение Z в общем случае. Если система допускает классическое (квазиклассическое) описание, то можно сразу выписать выражение для энергии (функции Гамильтона) системы, что на порядок упрощает проблему вычисления Z . Оказывается, что классическое описание применимо почти для всех реальных систем.

Выпишем квазиклассическое выражение для Z реальной системы N нелокализованных частиц (типа газа) в отсутствие внешних полей. Составляющие энергии представлены в табл. 1. При квазиклассическом рассмотрении, энергия внутренних степеней свободы не зависит от кинетической энергии частиц и потенциальной энергии их взаимодействия друг с другом. Поэтому, в силу свойства

мультипликативности¹, величина Z всей системы будет являться произведением двух сумм по состояниям, обусловленных, во-первых, кинетической и потенциальной энергией частиц ($Z_{кл}$), и во-вторых, энергией их внутренних степеней свободы ($Z_{вн}$),

$$Z = Z_{кл} \cdot Z_{вн}. \quad (1.4)$$

Табл.1. Составляющие энергии системы N одинаковых частиц в отсутствии внешних полей.

<p>Кинетическая энергия поступательного движения всех её частиц, зависящая только от импульсов:</p> $\sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m}.$	<p>Потенциальная энергия взаимодействия частиц друг с другом, зависящая только от координат. Взаимодействие частиц друг с другом будем представлять как сумму всех возможных парных взаимодействий:</p> $\sum_{1 \leq i < j \leq N} U(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j).$ <p>Это упрощение не является принципиальным, но позволяет достаточно просто и с хорошей точностью описывать реальные взаимодействия.</p>	<p>Энергия внутренних степеней свободы частиц, не подверженных квазиклассическому переходу и не зависящая от импульсов и координат частиц:</p> $\sum_{i=1}^N \sum E_i(\ell)$ <p>($\sum E_i(\ell)$ – энергия внутренних степеней свободы отдельной i-й частицы, описываемых совокупностью ℓ квантовых чисел).</p>
---	---	---

$Z_{кл}$ можно записать в виде статистического интеграла (квазиклассическое выражение). Функция Гамильтона имеет вид

$$H(p, q) = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} + \sum_{1 \leq i < j \leq N} U(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j),$$

следовательно,

$$\begin{aligned} Z_{кл} &= \frac{1}{N! h^{3N}} \int \exp\left(-\frac{H(p, q)}{kT}\right) dp dq = \\ &= \frac{1}{N! h^{3N}} \int \exp\left\{-\sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} - \sum_{1 \leq i < j \leq N} U(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j)\right\} / kT dp dq = \\ &= \frac{1}{N! h^{3N}} \int \left\{ \exp\left(-\sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2mkT}\right) \cdot \exp\left(-\sum_{1 \leq i < j \leq N} \frac{U_{ij}}{kT}\right) \right\} dp dq. \end{aligned}$$

Интеграл $Z_{кл}$ содержит множители, зависящие только от импульсов и только от координат, и распадается на произведение двух интегралов:

$$Z_{кл} = \frac{1}{N! h^{3N}} \int \exp\left(-\sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2mkT}\right) dp \cdot \int \exp\left(-\sum_{1 \leq i < j \leq N} \frac{U_{ij}}{kT}\right) dq.$$

Интеграл по импульсам допускает дальнейшие преобразования²:

¹ Свойство мультипликативности Z состоит в следующем. Пусть система разделена на две не взаимодействующие части 1 и 2. Тогда сумма по состояниям всей системы Z равна произведению сумм по состояниям Z_1 и Z_2 частей, $Z = Z_1 \cdot Z_2$. Мультипликативность Z соответствует аддитивности F .

² Одномерный интеграл, который необходимо взять на последнем шаге преобразований, есть

табличный интеграл Пуассона
$$\int_{-\infty}^{+\infty} \exp(-a^2 x^2) dx = \frac{\sqrt{\pi}}{a}.$$

$$\begin{aligned}
\int \exp\left(-\sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2mkT}\right) dp &\equiv \int_{\dots} \int_{3N} \exp\left(-\sum_{i=1}^N \frac{p_{xi}^2 + p_{yi}^2 + p_{zi}^2}{2mkT}\right) dp_{x1} dp_{y1} dp_{z1} \dots dp_{zN} = \\
&= \prod_{i=1}^N \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left(-\frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2mkT}\right) dp_x dp_y dp_z = \\
&= \left[\int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left(-\frac{p_x^2}{2mkT}\right) dp_x \right]^{3N} = \\
&= (2\pi mkT)^{3N/2}.
\end{aligned}$$

В интеграле по координатам

$$\int \exp\left(-\sum_{1 \leq i < j \leq N} \frac{U_{ij}}{kT}\right) dq \equiv \int_{\dots} \int_{3N} \exp\left(-\sum_{1 \leq i < j \leq N} \frac{U_{ij}}{kT}\right) dx_1 dy_1 dz_1 \dots dz_N$$

пределы интегрирования ограничены размерами системы. Поэтому этот интеграл называется *конфигурационным*,

$$Z_{\text{конф}} \equiv \int \exp\left(-\sum_{1 \leq i < j \leq N} \frac{U_{ij}}{kT}\right) dq \equiv \int_{\dots} \int_{3N} \exp\left(-\sum_{1 \leq i < j \leq N} \frac{U_{ij}}{kT}\right) dx_1 dy_1 dz_1 \dots dz_N.$$

Для идеального газа ($\sum_{1 \leq i < j \leq N} U_{ij} = 0$) $Z_{\text{конф}} = V^N$, для реальных газов $Z_{\text{конф}}$ прямо

пропорционален V^N , где V – объём системы. Таким образом,

$$Z_{\text{кл}} = \frac{(2\pi mkT)^{3N/2}}{N! h^{3N}} \cdot Z_{\text{конф}} = \frac{(2\pi mkT)^{3N/2}}{N! h^{3N}} \cdot \int_{\dots} \int_{3N} \exp\left(-\sum_{1 \leq i < j \leq N} \frac{U_{ij}}{kT}\right) dx_1 dy_1 dz_1 \dots dz_N \quad (1.5)$$

В системе N одинаковых частиц, сумма по состояниям $Z_{\text{вн}}$ распадается на произведение N одинаковых сумм $Q_{\text{вн}}$ по состояниям (по внутренним степеням свободы) отдельных частиц:

$$\begin{aligned}
Z_{\text{вн}} &= \sum_{i=1}^N \exp\left(-\frac{\Sigma E_i(\ell)}{kT}\right) = \\
&= \prod_{i=1}^N \exp\left(-\frac{\Sigma E_i(\ell)}{kT}\right) = \\
&= \left[\exp\left(-\frac{\Sigma E_i(\ell)}{kT}\right) \right]^N = Q_{\text{вн}}^N, \quad (1.6)
\end{aligned}$$

где

$$Q_{\text{вн}} = \exp\left(-\frac{\Sigma E_i(\ell)}{kT}\right).$$

Таким образом, с учетом выражений (1.4-1.6) квазиклассическое выражение Z в общем виде таково:

$$Z = \frac{(2\pi mkT)^{3N/2}}{N! h^{3N}} \cdot \underbrace{\int_{\dots} \int_{3N} \exp\left(-\sum_{1 \leq i < j \leq N} \frac{U_{ij}}{kT}\right) dx_1 dy_1 dz_1 \dots dz_N}_{Z_{\text{конф}}} \cdot Q_{\text{вн}}^N. \quad (1.7)$$

При расчетах по формуле (1.7), сумма по состояниям $Q_{\text{вн}}$ может быть вычислена с высокой точностью практически во всех случаях. Основная трудность состоит в вычислении конфигурационного интеграла $Z_{\text{конф}}$. В идеальных классических системах, где взаимодействие между частицами отсутствует ($Z_{\text{конф}} = V^N$), этой трудности не возникает, и задача вычисления Z , а, следовательно, и определения

термодинамических свойств, не представляет сложностей. Термодинамические свойства идеального газа вычисляются методами статистической термодинамики с точностью, намного превосходящей экспериментальные данные.

Задача 1. Выражение термодинамических функций через сумму по состояниям системы. Условие. Получить выражения термодинамических свойств системы (параметры состояния T, V, N) через статистическую сумму (статистический интеграл) Z .

Решение. Необходимо использовать свойства $F(T, V, N)$ как характеристической функции, а также формулу (1.1), связывающую F и Z . Результаты представлены в табл. 2. ■

Табл.2. Выражение термодинамических функций через сумму по состояниям системы.

Термодинамическая функция	Выражение через энергию Гельмгольца	Выражение через сумму по состояниям системы
Энергия Гельмгольца F		$F = -kT \ln Z$
Энтропия S	$S = -\left. \frac{\partial F}{\partial T} \right _V$	$S = k \left(\ln Z + T \left. \frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right _V \right)$
Давление p	$p = -\left. \frac{\partial F}{\partial V} \right _T$	$p = kT \left. \frac{\partial \ln Z}{\partial V} \right _T =$ $= kT \left. \frac{\partial \ln Z_{\text{конф}}}{\partial V} \right _T$
Внутренняя энергия U	$U = F + TS = F - T \left. \frac{\partial F}{\partial T} \right _V$	$U = kT^2 \left. \frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right _V$
Энергия Гиббса G	$G = F + pV = F - V \left. \frac{\partial F}{\partial V} \right _T$	$G = kT \left(-\ln Z + \left. \frac{\partial \ln Z}{\partial \ln V} \right _T \right)$
Энтальпия H	$H = U + pV = F + TS + pV =$ $= F - T \left. \frac{\partial F}{\partial T} \right _V - V \left. \frac{\partial F}{\partial V} \right _T$	$H = kT \left(\left. \frac{\partial \ln Z}{\partial \ln V} \right _T + \left. \frac{\partial \ln Z}{\partial \ln T} \right _V \right)$
Теплоемкость при постоянном объёме C_V	$C_V = \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right _V = \frac{\partial}{\partial T} \left(F - T \left. \frac{\partial F}{\partial T} \right _V \right) =$ $= -T \left. \frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \right _V = T \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right _V$	$C_V = 2kT \left. \frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right _V +$ $+ kT^2 \left. \frac{\partial^2 \ln Z}{\partial T^2} \right _V$

Условия применимости квазиклассического описания. Общим условием применимости квазиклассического описания системы является её невырожденность (число доступных состояний велико по сравнению с числом частиц).

По отношению к поступательному движению, условие невырожденности системы типа газа имеет вид

$$\frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} \frac{V}{N} \gg 1,$$

или

$$T \gg \left(\frac{N}{V} \right)^{2/3} \frac{h^2}{2\pi mk}, \quad (1.8)$$

где V – объём системы, N – число частиц в ней. Величина

$$\theta_{\text{пост}} \equiv \left(\frac{N}{V} \right)^{2/3} \frac{h^2}{2\pi mk}$$

называется *характеристической поступательной температурой (температурой статистического вырождения по отношению к поступательному движению)*.

Согласно (1.8), система невырождена, и к ней можно применять квазиклассическое описание, если температура T велика ($T \gg \theta_{\text{пост}}$), а плотность N/V мала.

Для самого легкого газа – газа атомов H, при давлении 1 атм и температуре 273,15 К, $\theta_{\text{пост}} = 0,3$ К. Для всех других газов, $\theta_{\text{пост}}$ ещё меньше. Таким образом, для поступательного движения молекул идеального газа практически всегда можно применять квазиклассическое описание.

2. КЛАССИЧЕСКИЙ ИДЕАЛЬНЫЙ ГАЗ. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ

Идеальный газ – это теоретическая модель газа, в которой пренебрегают размерами и взаимодействиями его частиц и учитывают лишь их упругие столкновения. Размерами частиц газа пренебрегают по сравнению с расстоянием между ними. Внутренняя структура частиц (их электронные состояния, вращения и колебания молекул) учитывается. Внутренняя энергия идеального газа равна сумме кинетической энергии и энергии внутренних степеней свободы его частиц.

Можно показать, что поступательная энергия молекулы и энергия её внутренних степеней свободы полностью независимы. Согласно выводам разд.1, поступательное движение невырождено, т.е. число допустимых поступательных состояний много больше числа молекул. Это значит, что во всех практически значимых случаях поступательное движение молекул идеального газа можно описывать квазиклассически, и для них справедливо распределение Максвелла-Больцмана – мы имеем *классический* идеальный газ.

Так как идеальный газ состоит из невзаимодействующих молекул, то, согласно свойству мультипликативности Z , сумма по состояниям системы равна произведению сумм по состояниям Q отдельных молекул. Следует отметить, что при формулировке свойства мультипликативности Z подразумевалось, что невзаимодействующие части системы (а в данном случае это молекулы идеального газа) являются различимыми. В действительности одинаковые частицы неразличимы. Для учета этого, необходимо разделить полученный результат на $N!$. Таким образом, сумма по состояниям Z системы, состоящей из молекул идеального газа,

$$Z = \frac{1}{N!} Q^N, \quad (2.1)$$

где Q – сумма по состояниям отдельной молекулы.

Энергия поступательного движения молекулы (кинетическая энергия) не зависит от энергии её внутренних степеней свободы. Поэтому сумма по состояниям молекулы Q равна произведению поступательной суммы по состояниям $Q_{\text{пост}}$ и суммы по состояниям, обусловленной внутренними степенями свободы молекулы $Q_{\text{вн}}$,

$$Q = Q_{\text{пост}} Q_{\text{вн}}. \quad (2.2)$$

Общий вид суммы по состояниям внутренних степеней свободы молекулы $Q_{\text{вн}}$. Составляющими энергии внутренних степеней свободы молекулы являются вращательная, колебательная, электронная энергии и энергия спинового состояния

ядер³. При расчете термодинамических свойств, можно с достаточной точностью считать, что различные виды энергии внутренних степеней свободы молекулы не зависят друг от друга. Действительно, согласно адиабатическому приближению квантовой механики, движение электронов можно рассматривать независимо от движения ядер. Если молекулу представить как жесткий ротатор и гармонический осциллятор, то вращение и колебания молекулы также независимы. В настоящем пособии, мы будем все время использовать допущение о независимости различных видов энергии внутренних степеней свободы молекулы. Тогда сумма по состояниям $Q_{вн}$, в соответствии со свойством мультипликативности, будет равна произведению сумм по вращательным, колебательным, электронным и ядерным состояниям молекулы,

$$Q_{вн} = Q_{вр} \cdot Q_{кол} \cdot Q_{эл} \cdot Q_{яд}.$$

Ядра в молекуле находятся только в своем основном состоянии. Энергия, требуемая для получения возбужденных состояний ядер, очень велика, и её нельзя достичь обычными для химии методами. Если ядра молекулы обладают спином, то это приводит к дополнительному вырождению энергетических уровней молекулы; энергия различных ядерных спин-состояний молекулы практически одинакова.

Общее число ядерных спин состояний молекулы из K ядер равно $\prod_{k=1}^K (2i_k + 1)$, где i_k – спин k -го ядра молекулы. При учете ядерного спина, число энергетических состояний молекулы возрастает в $\prod_{k=1}^K (2i_k + 1)$ раз:

$$Q_{яд} = \prod_{k=1}^K (2i_k + 1),$$

$$Q_{вн} = Q_{вр} \cdot Q_{кол} \cdot Q_{эл} \cdot \prod_{k=1}^K (2i_k + 1).$$

Учет ядерного спина (наличие множителя $\prod_{k=1}^K (2i_k + 1)$ в выражении суммы по состояниям молекулы) приводит к возрастанию энтропии на величину

$$\Delta S_{яд} = Nk \ln \prod_{k=1}^K (2i_k + 1),$$

и к уменьшению энергии Гельмгольца и энергии Гиббса на $-T \cdot \Delta S_{яд} = -NkT \ln \prod_{k=1}^K (2i_k + 1)$. На внутреннюю энергию, энтальпию и теплоемкость ядерный спин не влияет.

В химических процессах спин ядер не меняется. Так как в практических задачах требуется рассчитывать лишь изменение термодинамических функций, то составляющие ядерного спина сокращаются и на результат не влияют. Поэтому термодинамические функции рассчитывают без учета ядерного спина. Термодинамические функции, рассчитанные без учета ядерного спина, называют практическими. В справочниках приведены именно практические значения термодинамических величин. Отметим, что абсолютные энтропии, рассчитанные с помощью экспериментальных зависимостей теплоемкости от температуры, также

³ В сложных молекулах, помимо перечисленных видов движения, может ещё иметь место внутреннее вращение некоторых групп молекулы относительно её остальной части (остова).

являются практическими. Таким образом, при вычислении практических термодинамических величин, сумма по состояниям внутренних степеней свободы молекулы имеет вид

$$Q_{\text{вн}} = Q_{\text{вр}} \cdot Q_{\text{кол}} \cdot Q_{\text{эл}}.$$

Задача 2. Выражение термодинамических функций идеального газа через сумму по состояниям молекулы. Вводная информация. Преобразовывая $N!$ по формуле Стирлинга⁴, можно выражение (2.1), связывающее суммы по состояниям системы Z и молекулы Q , записать в виде

$$Z = \left(Q \frac{e}{N}\right)^N.$$

С учетом нулевой энергии E_0 (уровень, от которого отсчитывается энергия состояний молекулы), сумма по состояниям будет иметь выражение

$$Z = \frac{1}{N!} \left(e^{-\frac{E_0}{kT}} Q\right)^N = e^{-\frac{NE_0}{kT}} \left(Q \frac{e}{N}\right)^N. \quad (2.3)$$

Условие. Получить выражения термодинамических свойств идеального газа через сумму по состояниям молекулы Q .

Решение. Используя соотношения (2.3) и $F = -kT \ln Z$ (1.1), свойства $F(T, V, N)$ как характеристической функции, и уравнение состояния идеального газа $pV = NkT$, получаем формулы, приведенные в табл.3. ■

Табл.3. Выражение термодинамических функций идеального газа через сумму по состояниям молекулы.

Способ расчета	Выражение через сумму по состояниям молекулы
$F = -kT \ln Z$	$F = NE_0 - NkT \ln \frac{Q}{N} - NkT$
$S = -\left. \frac{\partial F}{\partial T} \right _V$	$S = Nk \ln \frac{Q}{N} + NkT \left. \frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right _V + Nk$
$G = F + pV = F + NkT$	$G = NE_0 - NkT \ln \frac{Q}{N}$
$U = F + TS$	$U = NE_0 + NkT^2 \left. \frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right _V$
$H = U + pV = U + NkT$	$H = NE_0 + NkT^2 \left. \frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right _V + NkT$
$C_V = \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right _V$	$C_V = 2NkT \left. \frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right _V + NkT^2 \left. \frac{\partial^2 \ln Q}{\partial T^2} \right _V$
$C_P = C_V + Nk$	$C_P = Nk + 2NkT \left. \frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right _V + NkT^2 \left. \frac{\partial^2 \ln Q}{\partial T^2} \right _V$

В формулах табл.3 в явном виде выделена нулевая энергия E_0 , являющаяся неопределенной постоянной. Энергия состояний молекулы отсчитывается от нулевого уровня, в качестве которого принимается энергия нулевых колебаний в основном электронном состоянии. Таким образом, «абсолютная» энергия любого

⁴ При достаточно большом N , для $N!$ справедливо асимптотическое выражение $N! \cong (N/e)^N$, или $\ln N! \cong N \ln N - N$ (формула Стирлинга).

состояния молекулы равна сумме энергии этого состояния относительно нулевого уровня, и нулевой энергии (абсолютное значение которой неизвестно). В дальнейшем, мы не будем записывать слагаемое, обусловленное нулевой энергией, в выражении термодинамических функций, но будем помнить, что U, H, F, G определены с точностью до произвольной постоянной NE_0 .

3. ВКЛАД ПОСТУПАТЕЛЬНОГО ДВИЖЕНИЯ В ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ ИДЕАЛЬНОГО ГАЗА

Статистический интеграл идеального газа. Согласно квазиклассическому выражению (1.7), и с учетом того, что конфигурационный интеграл идеального газа⁵ $Z_{\text{конф}} = V^N$, имеем для статистического интеграла

$$Z = \frac{(2\pi mkT)^{3N/2}}{N! h^{3N}} \cdot V^N \cdot Q_{\text{вн}}^N. \quad (3.1)$$

Для того, чтобы выражение суммы по состояниям (3.1) обладало свойством мультипликативности по числу частиц в явном виде, преобразуем $N!$ по формуле Стирлинга $N! \cong (N/e)^N$:

$$Z = \frac{(2\pi mkT)^{3N/2}}{h^{3N}} \cdot \left(\frac{Ve}{N}\right)^N \cdot Q_{\text{вн}}^N. \quad (3.2)$$

Выражение (3.2) суммы по состояниям (статистического интеграла) идеального газа лежит в основе вычисления его термодинамических функций.

Так как для идеального газа $Z = \frac{1}{N!} Q^N$, где $Q = Q_{\text{пост}} Q_{\text{вн}}$, получаем, что

поступательная сумма по состояниям отдельной молекулы идеального газа имеет вид

$$Q_{\text{пост}} = \frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} \cdot V.$$

Поступательные составляющие термодинамических функций и уравнение состояния идеального газа. Выпишем выражения поступательных составляющих термодинамических функций⁶. Будем исходить из выражения (3.2) для статистического интеграла идеального газа и из формул табл.2.

⁵ Вычисление конфигурационного интеграла идеального газа. По определению,

$$Z_{\text{конф}} \equiv \int_{\dots} \int_{3N} \exp\left(-\sum_{1 \leq i < j \leq N} \frac{U_{ij}}{kT}\right) dx_1 dy_1 dz_1 \dots dz_N. \text{ Так как } \sum_{1 \leq i < j \leq N} U_{ij} = 0,$$

$$Z_{\text{конф}} \equiv \int_{\dots} \int_{3N} dx_1 dy_1 dz_1 \dots dz_N = \iiint dx dy dz]^N. \text{ Пределы интегрирования в этом выражении}$$

ограничены объёмом V системы, поэтому $\iiint dx dy dz = V$, $Z_{\text{конф}} = V^N$.

⁶ Отметим, что слагаемые термодинамических функций, обусловленные множителем $\frac{1}{N!} \cong \left(\frac{e}{N}\right)^N$ в

сумме по состояниям системы Z , также относят к поступательным составляющим. Обусловлено это тем, что в том случае, когда частицы не имеют внутренних степеней свободы (напр., атом в основном электронном состоянии), и термодинамические функции системы обусловлены только поступательными составляющими, этот множитель всё равно остается в выражении

$$\text{статистического интеграла: } Z = Z_{\text{пост}} = \frac{(2\pi mkT)^{3N/2}}{h^{3N}} \cdot \left(\frac{Ve}{N}\right)^N = (Q_{\text{пост}})^N \cdot \left(\frac{e}{N}\right)^N.$$

В выражения термодинамических функций входит $\ln Z$ и его производные по температуре и объёму. Найдем эти производные. Исходя из выражения (3.2), имеем

$$\ln Z = N \ln \frac{(2\pi mk)^{3/2}}{h^3} + \frac{3N}{2} \ln T + N \ln V + N - N \ln N + N \ln Q_{\text{вн}}.$$

Дифференцируя, и учитывая, что от объёма и числа частиц $Q_{\text{вн}}$ не зависит, имеем

$$\left. \frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right|_{V,N} = \frac{3N}{2} \frac{1}{T} + N \frac{d \ln Q_{\text{вн}}}{dT}, \quad (3.3)$$

$$\left. \frac{\partial^2 \ln Z}{\partial T^2} \right|_{V,N} = -\frac{3N}{2} \frac{1}{T^2} + N \frac{d^2 \ln Q_{\text{вн}}}{dT^2}, \quad (3.4)$$

$$\left. \frac{\partial \ln Z}{\partial V} \right|_{T,N} = \frac{N}{V}. \quad (3.5)$$

Уравнение состояния выводится, исходя из выражения

$$p = - \left. \frac{\partial F}{\partial V} \right|_{T,N} = kT \left. \frac{\partial \ln Z}{\partial V} \right|_{T,N}.$$

С учетом (3.5), имеем для идеального газа

$$p = kT \frac{N}{V}, \text{ или } pV = NkT.$$

Так как $nR = Nk$, уравнение состояния идеального газа можно переписать в привычном виде

$$pV = nRT.$$

Подставляя выражение Z (3.2) и её производных (3.3-3.5) в формулы табл.2, получаем выражения термодинамических функций идеального газа, приведенные в табл.4. Для одного моль вещества, $Nk = N_A k = R$.

Табл.4. Составляющие термодинамических функций 1 моль идеального газа, обусловленные поступательными и внутренними степенями свободы.

Поступательная составляющая	Общее выражение
$F_{\text{пост}} = -RT \ln \frac{(2\pi mkT)^{3/2} V}{h^3 N_A} - RT$	$F = -RT \ln \frac{(2\pi mkT)^{3/2} V}{h^3 N_A} - RT - RT \ln Q_{\text{вн}}$
$S_{\text{пост}} = R \ln \frac{(2\pi mkT)^{3/2} V}{h^3 N_A} + \frac{5}{2} R$ (формула Сакура-Тетроде)	$S = R \ln \frac{(2\pi mkT)^{3/2} V}{h^3 N_A} + \frac{5}{2} R + R \ln Q_{\text{вн}} + RT \frac{d \ln Q_{\text{вн}}}{dT}$
$G_{\text{пост}} = -RT \ln \frac{(2\pi mkT)^{3/2} V}{h^3 N_A}$	$G = -RT \ln \frac{(2\pi mkT)^{3/2} V}{h^3 N_A} - RT \ln Q_{\text{вн}}$
$U_{\text{пост}} = \frac{3}{2} RT$	$U = \frac{3}{2} RT + RT^2 \frac{d \ln Q_{\text{вн}}}{dT}$
$H_{\text{пост}} = \frac{5}{2} RT$	$H = \frac{5}{2} RT + RT^2 \frac{d \ln Q_{\text{вн}}}{dT}$
$C_{V_{\text{пост}}} = \frac{3}{2} R$	$C_V = \frac{3}{2} R + 2RT \frac{d \ln Q_{\text{вн}}}{dT} + RT^2 \frac{d^2 \ln Q_{\text{вн}}}{dT^2}$
$C_{P_{\text{пост}}} = \frac{5}{2} R$	$C_P = \frac{5}{2} R + 2RT \frac{d \ln Q_{\text{вн}}}{dT} + RT^2 \frac{d^2 \ln Q_{\text{вн}}}{dT^2}$

Составляющие термодинамических величин, обусловленные внутренними степенями свободы, зависят только от температуры. Для энергии Гиббса и энергии Гельмгольца, энтальпии и внутренней энергии, теплоемкостей C_p и C_V они одинаковы:

$$G_{вн} = F_{вн} = -RT \ln Q_{вн} \quad (3.6)$$

$$S_{вн} = R \ln Q_{вн} + RT \frac{d \ln Q_{вн}}{dT} \quad (3.7)$$

$$H_{вн} = U_{вн} = RT^2 \frac{d \ln Q_{вн}}{dT}, \quad (3.8)$$

$$C_{Pвн} = C_{Vвн} = 2RT \frac{d \ln Q_{вн}}{dT} + RT^2 \frac{d^2 \ln Q_{вн}}{dT^2}. \quad (3.9)$$

Так как сумму по внутренним состояниям молекулы можно представить как произведение вращательной, колебательной и электронной сумм по состояниям, составляющие термодинамических функций, обусловленные внутренними степенями свободы молекулы, являются суммой вращательной, колебательной и электронной составляющих:

$$\begin{aligned} F_{вн} &= F_{вр} + F_{кол} + F_{эл} \\ G_{вн} &= G_{вр} + G_{кол} + G_{эл} \\ S_{вн} &= S_{вр} + S_{кол} + S_{эл} \\ U_{вн} &= U_{вр} + U_{кол} + U_{эл} \\ H_{вн} &= H_{вр} + H_{кол} + H_{эл} \\ C_{Vвн} &= C_{Vвр} + C_{Vкол} + C_{Vэл} \\ C_{Pвн} &= C_{Pвр} + C_{Pкол} + C_{Pэл} \end{aligned}$$

Эти составляющие также вычисляются по формулам (3.6-3.9).

4. ВРАЩАТЕЛЬНАЯ СУММА ПО СОСТОЯНИЯМ И ВРАЩАТЕЛЬНЫЕ СОСТАВЛЯЮЩИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ

Двухатомные молекулы с разными ядрами. Линейные молекулы, и, в частности, двухатомные молекулы, имеют две вращательные степени свободы, соответствующие вращению вдоль осей, перпендикулярных оси молекулы. Вращения линейной молекулы будем рассматривать в приближении жесткого ротатора. Жесткий ротатор – это две материальные точки массы m_1 и m_2 , соединенные невесомым жестким стержнем длины r , или, что то же самое, материальная точка

массы $\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$, удерживаемая с помощью невесомого жёсткого стержня на

постоянном расстоянии r от неподвижного в пространстве центра ротатора. Движение ротатора состоит во вращении вокруг его центра. Соответствующая квантовомеханическая задача имеет точное решение, причем уровни энергии ротатора даются выражением

$$E_{вр}(J) = \frac{h^2}{8\pi^2 I} J(J+1) = BhcJ(J+1),$$

где $J = 0, 1, 2, 3, \dots, \infty$ – вращательное квантовое число, $c = 2,9979 \cdot 10^{10}$ см/с – скорость света в вакууме,

$$B = \frac{h}{8\pi^2 Ic} \text{ – вращательная постоянная ротатора, см}^{-1},$$

$I = \mu r^2$ – момент инерции ротатора,

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \text{ – приведенная масса ротатора.}$$

Уровни энергии ротатора вырождены, кратность вырождения⁷

$$g_J = 2J + 1.$$

Равновесное межъядерное расстояние r_e , момент инерции I_e или вращательную постоянную B_e определяют путём анализа спектров линейной молекулы. Именно эти величины надо использовать при расчете вращательной энергии реальной линейной молекулы в приближении жесткого ротатора.

Сумма по состояниям жесткого ротатора дается выражением

$$\begin{aligned} Q_{\text{вр}} &= \sum_{J=0}^{\infty} g_J \exp\left[-\frac{E_{\text{вр}}(J)}{kT}\right] = \\ &= \sum_{J=0}^{\infty} (2J + 1) \exp\left[-\frac{h^2}{8\pi^2 I k T} J(J + 1)\right] = \\ &= \sum_{J=0}^{\infty} (2J + 1) \exp\left[-\frac{Bhc}{kT} J(J + 1)\right]. \end{aligned}$$

Введем ещё одну постоянную – вращательную характеристическую температуру ротатора

$$\theta_{\text{вр}} = \frac{h^2}{8\pi^2 I k} = \frac{Bhc}{k}.$$

Выражение вращательной суммы по состояниям можно записать в виде

$$Q_{\text{вр}} = \sum_{J=0}^{\infty} (2J + 1) \exp\left[-\frac{\theta_{\text{вр}}}{T} J(J + 1)\right]$$

Значения моментов инерции, вращательных постоянных и характеристических вращательных температур некоторых двухатомных молекул приведены в табл.4.

Табл.5. Моменты инерции, вращательные постоянные и характеристические вращательные температуры некоторых двухатомных молекул.

Молекула	H ₂	D ₂	N ₂	O ₂	I ₂	HI	NO
$I \cdot 10^{48}$, кг·м ²	4,60042	9,19950	140,08	193,632	7490,56	42,99	164,23
B_e , см ⁻¹	60,8483	30,4286	1,9983	1,44567	0,037372	6,512	1,70
$\theta_{\text{вр}}$, К	87,5	43,8	2,88	2,08	0,054	9,37	2,45

При низких и средних температурах ($T \leq \theta_{\text{вр}}$), вычисление вращательной суммы по состояниям необходимо производить непосредственным суммированием. При высоких температурах ($T \gg \theta_{\text{вр}}$), вращательные уровни энергии расположены близко друг к другу, и суммирование можно заменить интегрированием. Случай высоких вращательных температур реализуется практически для всех молекул при доступных температурах (> 50 К)⁸. Исключения составляют водород и дейтерий.

⁷ Вырождение энергетических уровней обусловлено тем, что вращение ротатора характеризуется двумя квантовыми числами J (соответствует моменту количества движения) и m_J (соответствует проекции момента количества движения на какую-либо ось в пространстве). При заданном значении J , число m_J может принимать $(2J + 1)$ значений.

⁸ Экспериментальное определение термодинамических свойств всех веществ в газообразном состоянии (кроме водорода, дейтерия и, может быть, метана) можно провести только при температурах $> 50 - 100$ К, которые являются высокими относительно характеристической

Найдем выражение вращательной суммы по состояниям в высокотемпературном пределе. Заменяя суммирование интегрированием, получаем

$$Q_{\text{вр}} = \int_0^{\infty} (2J+1) \exp\left[-\frac{\theta_{\text{вр}}}{T} J(J+1)\right] dJ = \int_0^{\infty} \exp\left[-\frac{\theta_{\text{вр}}}{T} J(J+1)\right] \{(2J+1)dJ\} =$$

$$= \int_0^{\infty} \exp\left[-\frac{\theta_{\text{вр}}}{T} J(J+1)\right] d\{J(J+1)\} = -\frac{T}{\theta_{\text{вр}}} e^{-\frac{\theta_{\text{вр}}}{T} J(J+1)} \Big|_0^{\infty} = \frac{T}{\theta_{\text{вр}}}.$$

Таким образом,

$$Q_{\text{вр}} = \frac{T}{\theta_{\text{вр}}} = \frac{8\pi^2 I k T}{h^2} = \frac{kT}{Bhc}.$$

Вычислим вращательные составляющие термодинамических функций в высокотемпературном пределе. Производная логарифма вращательной суммы по температуре

$$\frac{d \ln Q_{\text{вр}}}{dT} = \frac{1}{T}.$$

Вращательная составляющая внутренней энергии

$$U_{\text{вр}} = NkT^2 \frac{d \ln Q_{\text{вр}}}{dT} = NkT.$$

В расчете на 1 моль,

$$U_{\text{вр}} = RT.$$

Напомним, что $H_{\text{вр}} = U_{\text{вр}}$. Мольная вращательная теплоемкость

$$C_{P\text{вр}} = C_{V\text{вр}} = R.$$

В общем случае, необходимо проводить вычисление вращательной суммы по состояниям и её производных по температуре непосредственным суммированием и почленным дифференцированием. Эти операции являются громоздкими, однако принципиальных трудностей не представляют (суммирование производится с помощью компьютера). Зависимость термодинамических функций от величины $T/\theta_{\text{вр}}$ является одной и той же для всех двухатомных молекул. Индивидуальные свойства молекулы отражены в значении её характеристической вращательной температуры $\theta_{\text{вр}}$. График зависимости вращательной теплоемкости от $T/\theta_{\text{вр}}$ представлен на рис. 1. При низких температурах, вращения молекул не происходит, и вращательный вклад в термодинамические функции, в частности, в теплоемкость, равен нулю. При высоких температурах, вращение полностью «включено», и вращательные составляющие термодинамических функций достигают предельного значения. Высокотемпературный предел вращательной теплоемкости $C_{P\text{вр}} = C_{V\text{вр}} = R$ практически достигается уже при $T/\theta_{\text{вр}} = 2$.

вращательной температуры. Из всех молекул, водород и дейтерий обладают самыми низкими температурами кипения и самыми высокими характеристическими вращательными температурами, поэтому для них практически возможно экспериментальное определение термодинамических свойств при $T < \theta_{\text{вр}}$.

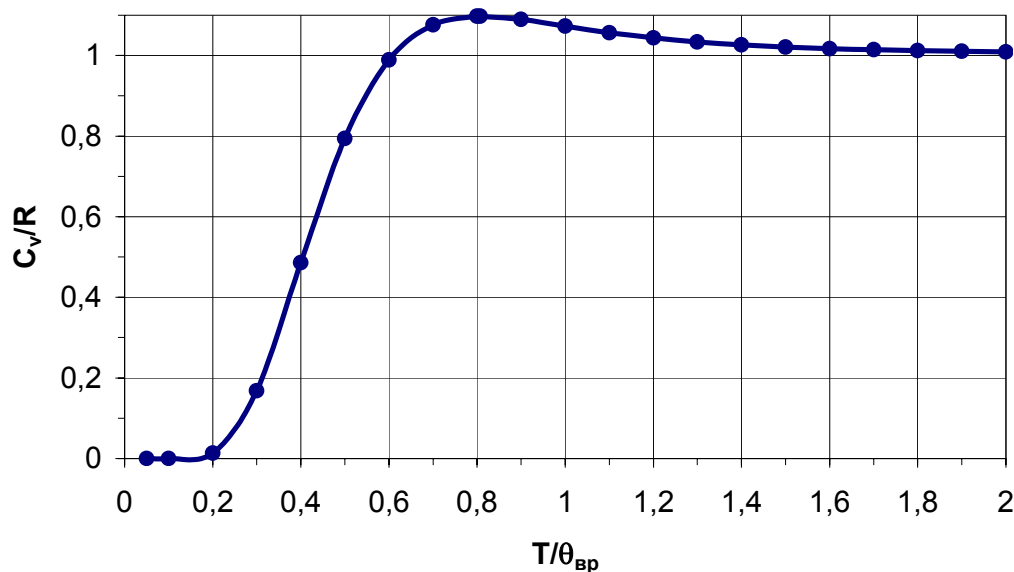


Рис.1. Зависимость вращательной теплоемкости двухатомной молекулы с разными ядрами от $T/\theta_{вр}$ в приближении жесткого ротатора.

Двухатомная молекула с одинаковыми ядрами. Влияние спина ядер. Как указывалось ранее, составляющая ядерного спина не учитывается при расчете термодинамических величин (практических). Тем не менее, при рассмотрении молекул с одинаковыми ядрами, ядерный спин необходимо принимать во внимание, так как его наличие приводит к исчезновению части вращательных состояний. Связано это со свойствами симметрии полной волновой функции молекулы относительно перестановки одинаковых ядер.

В соответствии с допущением о независимости различных видов внутримолекулярного движения, полная волновая функция молекулы дается выражением

$$\Psi_{\text{полн}} = \Psi_{\text{пост}}\Psi_{\text{вр}}\Psi_{\text{кол}}\Psi_{\text{эл}}\Psi_{\text{яд}}$$

Если спин ядер молекулы является целым числом ($i = 0, 1, 2, 3 \dots$), $\Psi_{\text{полн}}$ симметрична относительно перестановки ядер, если полуцелым ($i = 1/2, 3/2, 5/2 \dots$) – антисимметрична. Волновые функции $\Psi_{\text{пост}}$ и $\Psi_{\text{кол}}$ всегда симметричны, $\Psi_{\text{эл}}$ симметрична в большинстве случаев⁹. Таким образом, симметрия полной волновой функции определяется симметрией произведения $\Psi_{\text{вр}}\Psi_{\text{яд}}$. Свойства симметрии $\Psi_{\text{яд}}$ зависят от спинов ядер i и общего ядерного спина молекулы I (являющегося векторной суммой спинов ядер). В зависимости от симметрии $\Psi_{\text{полн}}$ и $\Psi_{\text{яд}}$, вращательная волновая функция $\Psi_{\text{вр}}$ может быть либо только симметричной, либо только антисимметричной. Так как $\Psi_{\text{вр}}$ симметрична при четных значениях вращательного квантового числа J и антисимметрична при нечетных J , требования симметрии приводят к исчезновению части вращательных состояний молекулы¹⁰. Все допустимые сочетания волновых функций $\Psi_{\text{вр}}$ и $\Psi_{\text{яд}}$ при заданной симметрии $\Psi_{\text{полн}}$ представлены в табл.6.

⁹ Практически у всех двухатомных молекул с одинаковыми ядрами, волновая функция основного электронного состояния $^1\Sigma_g^+$ симметрична. Исключение составляет молекула O_2 , её основное электронное состояние $^3\Sigma_g^-$ антисимметрично.

¹⁰ См.: М.А. Ельяшевич. Атомная и молекулярная спектроскопия. М.: Эдиториал УРСС, 2001. С. 565-570.

Табл.6. Симметрия волновых функций и допустимые значения вращательного квантового числа J двухатомной молекулы с одинаковыми ядрами, в зависимости от спина ядра и ядерного спина молекулы (А – волновая функция антисимметрична, S – волновая функция симметрична).

Спин ядра i	$\Psi_{\text{полн}}$	Ядерный спин молекулы I	$\Psi_{\text{яд}}$	$\Psi_{\text{вр}}$	Допустимые значения J
Полуцелый $i = 1/2, 3/2, 5/2 \dots$	А	Четный	А	S	Четные
		Нечетный	S	А	Нечетные
Целый $i = 0, 1, 2, 3 \dots$	S	Четный	S	S	Четные
		Нечетный	А	А	Нечетные

Таким образом, вращательное квантовое число двухатомной молекулы с одинаковыми ядрами может принимать либо только четные, либо только нечетные значения. В высокотемпературном пределе, это приводит к уменьшению числа допустимых вращательных состояний в два раза, и, соответственно, к уменьшению вращательной суммы по состояниям в два раза. Общее выражение вращательной суммы по состояниям при высоких температурах записывают в виде

$$Q_{\text{вр}} = \frac{T}{\sigma \theta_{\text{вр}}} = \frac{8\pi^2 I k T}{\sigma h^2} = \frac{kT}{\sigma B h c},$$

где σ – число симметрии молекулы¹¹. В соответствии с требованиями симметрии, для двухатомных молекул с одинаковыми ядрами $\sigma = 2$. Для двухатомных молекул с разными ядрами $\sigma = 1$.

При низких температурах, вращательные суммы надо вычислять непосредственным суммированием в каждом конкретном случае.

Низкотемпературный предел вращательного движения реально может наблюдаться только у водорода и дейтерия, поэтому мы и рассмотрим эти молекулы отдельно.

Задача 3. Вращательные состояния H_2 . Орто- и пара-водород. Условие. Для модификаций молекулы водорода, различающихся симметрией ядерных состояний, определить симметрию допустимых вращательных состояний, выписать выражения вращательных сумм по состояниям и найти их высоко- и низкотемпературный пределы.

Решение. Спин протона $i_H = 1/2$. Обозначим спиновые волновые функции протона как α и β , $\alpha = \varphi(+1/2)$ и $\beta = \varphi(-1/2)$. Всего возможны четыре ядерных спиновых функции молекулы H_2 . Одна из них *антисимметрична* относительно перестановки ядер: $\Psi_{\text{яд}} = \alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)$. Ядерный спин молекулы¹² равен нулю, $I_{\text{H}_2} = 0$. Этот вид H_2 называется *пара-водородом*.

Три остальных ядерных спин-функции *симметричны* относительно перестановки ядер: $\Psi_{\text{яд}} = \alpha(1)\alpha(2)$, $\Psi_{\text{яд}} = \beta(1)\beta(2)$, $\Psi_{\text{яд}} = \alpha(1)\beta(2) + \alpha(2)\beta(1)$. Ядерный спин молекулы равен единице, $I_{\text{H}_2} = 1$. Эта модификация H_2 носит название *орто-водорода*¹³.

¹¹ Согласно общему определению, число симметрии σ равно числу эквивалентных положений молекулы при всех возможных вращениях.

¹² Ядерный спин молекулы есть векторная сумма спинов её ядер.

¹³ Проекция спина I частицы на любое фиксированное направление z в пространстве может принимать значения $-I, -I+1, \dots, I-1, I$. Т.о., частица со спином I может находиться в $(2I+1)$ спиновых состояниях. Для пара- H_2 существует одно ядерное спин-состояние ($I=0, 2I+1=1$); для орто- H_2 – три ($I=1, 2I+1=3$). Всего число ядерных спин-состояний молекулы H_2 равно $1+3=4$. Вообще, для

Определим допустимые вращательные состояния орто- и пара-водорода (табл.7). Полная волновая функция H_2 должна быть антисимметрична, так как спин ядра является полуцелым числом, $i_H = 1/2$. Основное электронное состояние молекулы $H_2 \ ^1\Sigma_g^+$ симметрично, так что симметрия $\Psi_{\text{полн}}$ определяется симметрией произведения $\Psi_{\text{вр}}\Psi_{\text{яд}}$, которое должно быть антисимметрично.

Табл.7. Симметрия волновых функций и допустимые вращательные состояния орто- и пара-водорода.

Модификация	Ядерный спин молекулы I	Число спин-состояний молекулы	$\Psi_{\text{яд}}$	$\Psi_{\text{вр}}$	Допустимые значения J
Орто- H_2	1 ($\uparrow\uparrow$)	3	S	A	Нечетные
Пара- H_2	0 ($\uparrow\downarrow$)	1	A	S	Четные

Запишем выражения вращательных сумм по состояниям орто- и пара-водорода (табл.8). С целью учесть, что все состояния орто-водорода являются троекратно вырожденными за счет наличия трех ядерных спин-состояний, а состояния пара-водорода невырождены, необходимо умножить соответствующую вращательную сумму по состояниям на число ядерных спин-состояний (3 для орто- H_2 и 1 для пара- H_2). Так как, согласно принятому условию, составляющие ядерного спина в термодинамических функциях мы опускаем, необходимо выражения вращательных сумм ещё и разделить на общее число ядерных спин-состояний молекулы H_2 , равное четырем. ■

Табл.8. Вращательные суммы по состояниям орто- и пара-водорода.

Модификация	Общее выражение $Q_{\text{вр}}$	Низкотемпературный предел $Q_{\text{вр}}$ ($T \ll \theta_{\text{вр}}$)	Высокотемпературный предел $Q_{\text{вр}}$ ($T \gg \theta_{\text{вр}}$)
Орто- H_2	$\frac{3}{4} \sum_{J=1,3,5\dots} (2J+1) e^{-\frac{\theta_{\text{вр}}}{T} J(J+1)} =$ $\frac{3}{4} (3 \cdot e^{-2\frac{\theta_{\text{вр}}}{T}} + 7 \cdot e^{-12\frac{\theta_{\text{вр}}}{T}} + \dots)$	0	$\frac{3}{4} \frac{T}{2\theta_{\text{вр}}}$
Пара- H_2	$\frac{1}{4} \sum_{J=0,2,4\dots} (2J+1) e^{-\frac{\theta_{\text{вр}}}{T} J(J+1)} =$ $= \frac{1}{4} (1 + 5 \cdot e^{-6\frac{\theta_{\text{вр}}}{T}} + \dots)$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4} \frac{T}{2\theta_{\text{вр}}}$

В обычных условиях орто-пара переходы существенно заторможены, и молекулярный водород представляет собой смесь двух модификаций, которые могут быть выделены в чистом виде. Существуют катализаторы орто-пара превращения водорода. В соответствии с табл.8, при низких температурах термодинамически устойчив только пара-водород. При высоких температурах водород представляет собой смесь 75% о- H_2 и 25% п- H_2 (т.н. нормальный водород н- H_2). При охлаждении орто-пара состав нормального водорода изменяется очень медленно, вследствие заторможенности орто-пара переходов.

двухатомной молекулы с одинаковыми ядрами со спином i , общее число ядерных спин-состояний равно $(2i + 1)^2$.

Вращательные составляющие термодинамических функций орто- и параводорода различаются. На рис.2 приведены вращательные составляющие теплоемкостей $o\text{-H}_2$ и $p\text{-H}_2$, вычисленные методом почленного дифференцирования вращательных сумм и непосредственного суммирования их производных по температуре. На этом же рис.2 показана вращательная теплоемкость нормального водорода, вычисленная при условии, что $n\text{-H}_2$ представляет собой смесь двух модификаций (75% $o\text{-H}_2$ и 25% $p\text{-H}_2$), которые не могут переходить друг в друга. Именно такая температурная зависимость теплоемкости $n\text{-H}_2$ соответствует экспериментальным данным¹⁴.

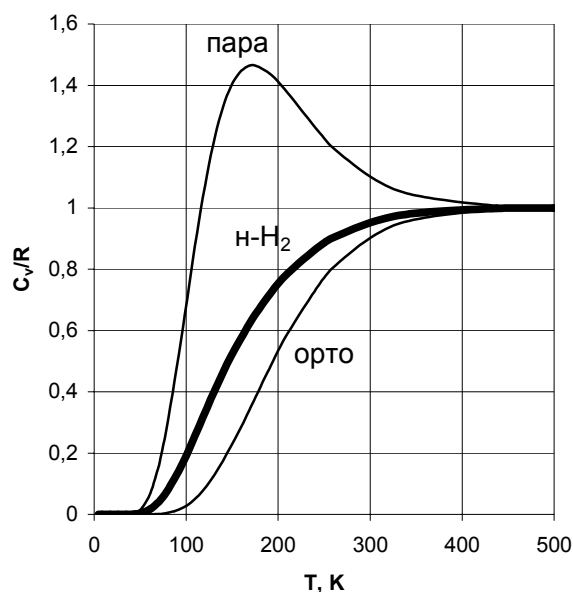


Рис.2. Зависимость вращательных теплоемкостей нормального водорода $n\text{-H}_2$ (75% $o\text{-H}_2$ и 25% $p\text{-H}_2$), орто- H_2 и пара- H_2 от температуры.

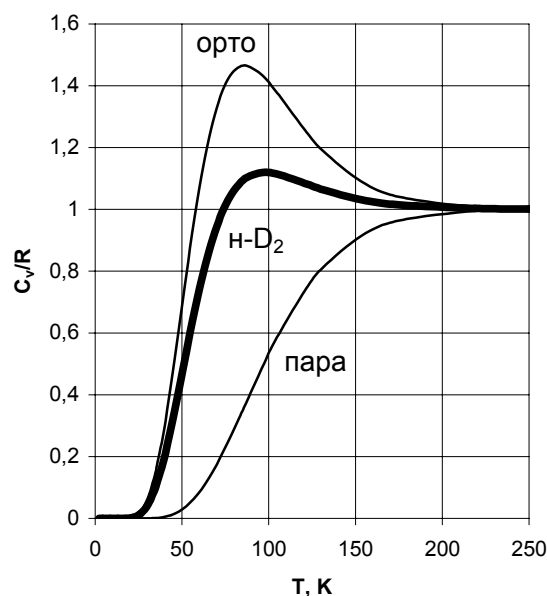


Рис.3. Зависимость вращательных теплоемкостей дейтерия D_2 (2/3 $o\text{-D}_2$ и 1/3 $p\text{-D}_2$), орто- D_2 и пара- D_2 от температуры.

Задача 4. Вращательные состояния D_2 . Орто- и пара-дейтерий. Условие.

Для модификаций молекулы дейтерия, различающихся симметрией ядерных состояний, определить симметрию допустимых вращательных состояний, выписать выражения вращательных сумм по состояниям и найти их высоко- и низкотемпературный пределы.

Решение. Спин ядра атома дейтерия $i_D = 1$. Всего возможно $(2i_D + 1)^2 = 9$ ядерных спин-состояний молекулы D_2 . Ядерный спин молекулы D_2 I_{D_2} может принимать значения 0; 1; 2.

При $I_{D_2} = 0$ или $I_{D_2} = 2$, ядерные спин-функции молекулы являются *симметричными*. Эта модификация D_2 называется *орто-дейтерием*. Всего возможно 6 ядерных спин-состояний орто- D_2 : одно при $I_{D_2} = 0$ и пять при $I_{D_2} = 2$.

При $I_{D_2} = 1$, ядерные спин-функции молекулы *антисимметричны*. Эта модификация D_2 называется *пара-дейтерием*. Всего возможно 3 ядерных спин-состояний пара- D_2 .

¹⁴ Температурная зависимость теплоемкости $n\text{-H}_2$, вычисленная при допущении свободных орто-пара переходов, противоречит эксперименту. Эта особенность теплоемкости водорода и привела к гипотезе о существовании отдельных орто- и пара-модификаций, которая вскоре была подтверждена другими данными.

Определим допустимые вращательные состояния орто- и пара-дейтерия (табл.9). Полная волновая функция D_2 должна быть симметрична, так как спин ядра является целым числом, $i_D = 1$. Основное электронное состояние молекулы $D_2 \ ^1\Sigma_g^+$ симметрично, так что симметрия $\Psi_{\text{полн}}$ определяется симметрией произведения $\Psi_{\text{вр}}\Psi_{\text{яд}}$, которое должно быть симметрично.

Табл.9. Симметрия волновых функций и допустимые вращательные состояния орто- и пара-дейтерия.

Модификация	Ядерный спин молекулы I_{D_2}	Число спин-состояний молекулы	$\Psi_{\text{яд}}$	$\Psi_{\text{вр}}$	Допустимые значения J
Орто- D_2	0; 2	$1 + 5 = 6$	S	S	Четные
Пара- D_2	1	3	A	A	Нечетные

Запишем выражения вращательных сумм по состояниям орто- и пара-дейтерия (табл. 10). Так как все состояния орто-дейтерия шестикратно вырождены (шесть ядерных спин-состояний), а состояния пара-дейтерия троекратно вырождены (три ядерных спин-состояния), необходимо умножить вращательные суммы на 6 для орто- D_2 и 3 для пара- D_2 . Согласно принятому условию, составляющие ядерного спина в термодинамических функциях мы опускаем, поэтому необходимо выражения вращательных сумм ещё и разделить на общее число ядерных спин-состояний молекулы D_2 , равное девяти. ■

Табл. 10. Вращательные суммы по состояниям орто- и пара-дейтерия.

Модификация	Общее выражение $Q_{\text{вр}}$	Низкотемпературный предел $Q_{\text{вр}}$ ($T \ll \theta_{\text{вр}}$)	Высокотемпературный предел $Q_{\text{вр}}$ ($T \gg \theta_{\text{вр}}$)
Орто- D_2	$\frac{6}{9} \sum_{J=0,2,4,\dots} (2J+1) e^{-\frac{\theta_{\text{вр}}}{T} J(J+1)} =$ $= \frac{2}{3} (1+5 \cdot e^{-6\frac{\theta_{\text{вр}}}{T}} + \dots)$	$\frac{2}{3}$	$\frac{2}{3} \frac{T}{2\theta_{\text{вр}}}$
Пара- D_2	$\frac{3}{9} \sum_{J=1,3,5,\dots} (2J+1) e^{-\frac{\theta_{\text{вр}}}{T} J(J+1)} =$ $\frac{1}{3} (3 \cdot e^{-2\frac{\theta_{\text{вр}}}{T}} + 7 \cdot e^{-12\frac{\theta_{\text{вр}}}{T}} + \dots)$	0	$\frac{1}{3} \frac{T}{2\theta_{\text{вр}}}$

Согласно табл. 10, при низких температурах термодинамически устойчив только орто-дейтерий. При высоких температурах дейтерий представляет собой смесь $\frac{2}{3}$ о- D_2 и $\frac{1}{3}$ п- D_2 . Как и в случае водорода H_2 , орто-пара переходы в дейтерии сильно заторможены, и D_2 представляет собой смесь двух модификаций. На рис.3 показана вращательная теплоемкость дейтерия, вычисленная при условии, что он представляет собой смесь двух модификаций ($\frac{2}{3}$ о- D_2 и $\frac{1}{3}$ п- D_2), которые не могут переходить друг в друга. Именно такая температурная зависимость теплоемкости D_2 соответствует экспериментальным данным.

Многоатомные молекулы. На практике для многоатомных молекул всегда реализуется случай высоких температур (относительно характеристической вращательной температуры). Поэтому мы рассмотрим вращательные суммы по состояниям в высокотемпературном пределе. Будем рассматривать только квазитвердые молекулы – те, для которых существует единственная устойчивая

конфигурация ядер (внутреннего вращения нет), и считать молекулу абсолютно жесткой. Выражение вращательной суммы по состояниям линейной молекулы такое же, как для двухатомной молекулы. Нелинейная молекула имеет три вращательных степени свободы и характеризуется тремя главными моментами инерции I_1, I_2, I_3 . В зависимости от типа симметрии, квазитвердые молекулы разделяются на типы, перечисленные в табл. 11.

Табл. 11. Классификация квазитвердых молекул.

Тип	Примеры	Соотношение главных моментов инерции
Линейная	CO_2 ($\sigma = 2$), HCN ($\sigma = 1$)	$I_1 = 0, I_2 = I_3$
Сферический волчок	CH_4 ($\sigma = 12$), SF_6 ($\sigma = 24$)	$I_1 = I_2 = I_3$
Симметричный волчок	CH_3Cl ($\sigma = 3$)	$I_1 \neq I_2 = I_3$
Асимметричный волчок	C_2H_4 ($\sigma = 4$)	$I_1 \neq I_2 \neq I_3$

Для всех типов нелинейных молекул справедливо следующее выражение вращательной суммы по состояниям в высокотемпературном пределе:

$$Q_{\text{вр}} = \frac{\pi^{\frac{1}{2}}}{\sigma} \left(\frac{8\pi^2 I_1 kT}{h^2} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{8\pi^2 I_2 kT}{h^2} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{8\pi^2 I_3 kT}{h^2} \right)^{\frac{1}{2}} =$$

$$= \frac{\pi^{\frac{1}{2}}}{\sigma} \left(\frac{8\pi^2 kT}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} (I_1 I_2 I_3)^{1/2}.$$

Вращательные составляющие термодинамических функций вычисляются, исходя из $Q_{\text{вр}}$ и её производных по температуре, с помощью соотношений (3.6-3.9). Определим вращательные внутреннюю энергию, энтальпию и теплоемкости нелинейной молекулы в высокотемпературном пределе. Производная логарифма вращательной суммы по температуре

$$\frac{d \ln Q_{\text{вр}}}{dT} = \frac{3}{2} \frac{1}{T}.$$

Вращательные составляющие внутренней энергии и энтальпии

$$H_{\text{вр}} = U_{\text{вр}} = NkT^2 \frac{d \ln Q_{\text{вр}}}{dT} = \frac{3}{2} NkT.$$

В расчете на 1 моль,

$$H_{\text{вр}} = U_{\text{вр}} = \frac{3}{2} RT.$$

Мольная вращательная теплоемкость

$$C_{P\text{вр}} = C_{V\text{вр}} = \frac{3}{2} R.$$

5. КОЛЕБАТЕЛЬНАЯ СУММА ПО СОСТОЯНИЯМ И КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СОСТАВЛЯЮЩИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ

Двухатомные молекулы. Двухатомная молекула имеет только одну колебательную степень свободы, соответствующую изменению межъядерного расстояния. Колебания будем рассматривать в приближении линейного

гармонического осциллятора. Квантовомеханическая задача об одномерном линейном гармоническом осцилляторе имеет точное решение. Уровни энергии осциллятора невырождены и даются выражением

$$E_{\text{кол}}(\nu) = h\nu(\nu + 1/2), \quad (5.1)$$

где ν – частота колебаний, с^{-1} , $\nu = 0, 1, 2, 3, \dots, \infty$ – колебательное квантовое число. Обычно, при рассмотрении колебаний молекул, вместо частот используют волновые числа, измеряемые в см^{-1} . Частота ν и волновое число ω колебания связаны соотношением

$$\nu = \omega \cdot c,$$

где $c = 2,9979 \cdot 10^{10}$ $\text{см}/\text{с}$ – скорость света в вакууме. Эквивалентное выражение энергии одномерного линейного гармонического осциллятора имеет вид

$$E_{\text{кол}}(\nu) = hc\omega(\nu + 1/2). \quad (5.2)$$

Выражения (5.1-5.2) дают значение колебательной энергии двухатомной молекулы в приближении линейного гармонического осциллятора. В действительности, колебания молекулы являются более сложными. В колебательных спектрах наблюдается много частот, а не только одна, как должно бы быть для гармонического осциллятора. Значения колебательной энергии реальной двухатомной молекулы дается выражением

$$E_{\text{кол}}(\nu) = h[\nu_e(\nu + 1/2) - \nu_e x_e(\nu + 1/2)^2 + \dots],$$

или

$$E_{\text{кол}}(\nu) = hc[\omega_e(\nu + 1/2) - \omega_e x_e(\nu + 1/2)^2 + \dots],$$

где ν_e или ω_e – гармоническая колебательная постоянная молекулы, x_e – первая постоянная ангармоничности, причем $x_e \ll 1$. Постоянная ν_e или ω_e определяется из анализа спектров молекулы. Именно её значения надо подставлять в формулы (5.1-5.2) для колебательной энергии молекулы в приближении гармонического осциллятора.

Табл. 12. Гармонические колебательные постоянные и характеристические колебательные температуры некоторых двухатомных молекул.

Молекула	H ₂	D ₂	N ₂	O ₂	I ₂	HI	NO
$\omega_e, \text{см}^{-1}$	4396,554	3118,46	2359,434	1579,78	214,502	2309,53	1904
$\theta_{\text{кол}}, \text{К}$	6326	4487	3395	2273	308,6	3323	2740

Вычислим сумму по состояниям одного гармонического колебания, т.е. колебательную сумму по состояниям двухатомной молекулы в приближении гармонического осциллятора. Энергию колебаний будем отсчитывать от нулевого колебательного уровня $E_{\text{кол}}(0) = h\nu/2$:

$$E'_{\text{кол}}(\nu) = h\nu\nu.$$

Колебательная сумма по состояниям:

$$\begin{aligned} q_{\text{кол}} &= \sum_{\nu=0}^{\infty} \exp\left(-\frac{E'_{\text{кол}}(\nu)}{kT}\right) = \sum_{\nu=0}^{\infty} \exp\left(-\frac{h\nu\nu}{kT}\right) = \\ &= 1 + \exp\left(-\frac{h\nu}{kT}\right) + \exp\left(-\frac{h\nu \cdot 2}{kT}\right) + \exp\left(-\frac{h\nu \cdot 3}{kT}\right) + \dots \end{aligned} \quad (5.3)$$

Так как сумма (5.3) представляет собой бесконечную убывающую геометрическую прогрессию¹⁵, имеем

¹⁵ Сумма убывающей геометрической прогрессии $1 + x + x^2 + x^3 + x^4 + \dots = \frac{1}{1-x}$ ($0 < x < 1$).

$$q_{\text{кол}} = \frac{1}{1 - \exp(-\frac{h\nu}{kT})} = \frac{1}{1 - \exp(-\frac{hc\omega}{kT})}. \quad (5.4)$$

Получим выражения колебательных составляющих внутренней энергии и теплоемкости двухатомной молекулы. Вычислим производную

$$\frac{d \ln q_{\text{кол}}}{dT} = -\frac{d}{dT} \ln(1 - \exp(-\frac{h\nu}{kT})) = \frac{\frac{h\nu}{kT^2} \cdot \exp(-\frac{h\nu}{kT})}{1 - \exp(-\frac{h\nu}{kT})}. \quad (5.5)$$

Согласно (3.8), колебательная составляющая внутренней энергии двухатомной молекулы дается выражением

$$U_{\text{кол}} = NkT^2 \frac{d \ln q_{\text{кол}}}{dT}.$$

С учетом (5.5), получаем (сократили kT^2 и умножили числитель и знаменатель на $\exp(\frac{h\nu}{kT})$):

$$U_{\text{кол}} = NkT^2 \frac{\frac{h\nu}{kT^2} \cdot \exp(-\frac{h\nu}{kT})}{1 - \exp(-\frac{h\nu}{kT})} = \frac{Nh\nu}{\exp(\frac{h\nu}{kT}) - 1}. \quad (5.6)$$

Напомним, что $H_{\text{кол}} = U_{\text{кол}}$. Колебательную составляющую теплоемкости найдем, продифференцировав выражение (5.6) по температуре:

$$C_{P\text{кол}} = C_{V\text{кол}} = \frac{dU_{\text{кол}}}{dT} = N h \nu \frac{\frac{h\nu}{kT^2} \cdot \exp(\frac{h\nu}{kT})}{(\exp(\frac{h\nu}{kT}) - 1)^2} = N k \frac{(\frac{h\nu}{kT})^2 \cdot \exp(\frac{h\nu}{kT})}{(\exp(\frac{h\nu}{kT}) - 1)^2}.$$

В расчете на 1 моль, имеем

$$C_{P\text{кол}} = C_{V\text{кол}} = R \frac{(\frac{h\nu}{kT})^2 \cdot \exp(\frac{h\nu}{kT})}{(\exp(\frac{h\nu}{kT}) - 1)^2} = R \frac{(\frac{hc\omega}{kT})^2 \cdot \exp(\frac{hc\omega}{kT})}{(\exp(\frac{hc\omega}{kT}) - 1)^2}.$$

Для дальнейших выкладок, удобно ввести ещё одну – характеристическую колебательную температуру молекулы

$$\theta_{\text{кол}} = \frac{h\nu}{k} = \frac{hc\omega}{k}.$$

Значения $\theta_{\text{кол}}$ некоторых двухатомных молекул приведены в табл. 12. Выражение для мольной колебательной теплоемкости запишется в виде

$$C_{P\text{кол}} = C_{V\text{кол}} = R \frac{(\frac{\theta_{\text{кол}}}{T})^2 \cdot \exp(\frac{\theta_{\text{кол}}}{T})}{(\exp(\frac{\theta_{\text{кол}}}{T}) - 1)^2}. \quad (5.7)$$

С помощью выражения (5.7), исследуем зависимость колебательной теплоемкости от температуры. Рассмотрим сначала случай низких температур ($T \ll \theta_{\text{кол}}$). Значение $\theta_{\text{кол}}/T$ велико ($\theta_{\text{кол}}/T \gg 1$). Так как экспонента возрастает много быстрее степенной функции, то $\exp(\theta_{\text{кол}}/T) \gg (\theta_{\text{кол}}/T)^2$. В пределе получаем

$$C_{P_{\text{кол}}} = C_{V_{\text{кол}}} \rightarrow R \frac{\left(\frac{\theta_{\text{кол}}}{T}\right)^2}{\exp\left(\frac{\theta_{\text{кол}}}{T}\right)} \rightarrow 0.$$

При высоких температурах ($T \gg \theta_{\text{кол}}$), величина $\theta_{\text{кол}}/T$ является малой ($\theta_{\text{кол}}/T \ll 1$), поэтому $\exp(\theta_{\text{кол}}/T)$ можно разложить в ряд Маклорена и ограничиться первым членом разложения:

$$\exp\left(\frac{\theta_{\text{кол}}}{T}\right) \cong 1 + \frac{\theta_{\text{кол}}}{T}.$$

Подставляя это разложение в (5.7), и пренебрегая затем $\theta_{\text{кол}}/T$ по сравнению с 1, получаем

$$C_{P_{\text{кол}}} = C_{V_{\text{кол}}} \cong R \frac{\left(\frac{\theta_{\text{кол}}}{T}\right)^2 \cdot \left(1 + \frac{\theta_{\text{кол}}}{T}\right)}{\left(\frac{\theta_{\text{кол}}}{T}\right)^2} = R\left(1 + \frac{\theta_{\text{кол}}}{T}\right) \cong R.$$

Полученные результаты означают следующее. При низких температурах колебания молекулы практически отсутствуют (колебательная сумма по состояниям $\left(1 - \exp\left(-\frac{h\nu}{kT}\right)\right)^{-1} \rightarrow 1$), и поэтому колебательные вклады в термодинамические функции равны нулю. Для большинства двухатомных молекул комнатная температура является «низкой» (см. табл. 12). При достаточно высоких температурах колебание полностью «включено» (колебательная сумма по состояниям $\left(1 - \exp\left(-\frac{h\nu}{kT}\right)\right)^{-1} \rightarrow \frac{kT}{h\nu}$), и колебательные составляющие термодинамических функций принимают максимальные значения, в частности, $C_{P_{\text{кол}}} = C_{V_{\text{кол}}} = R$, $H_{\text{кол}} = U_{\text{кол}} = RT$.

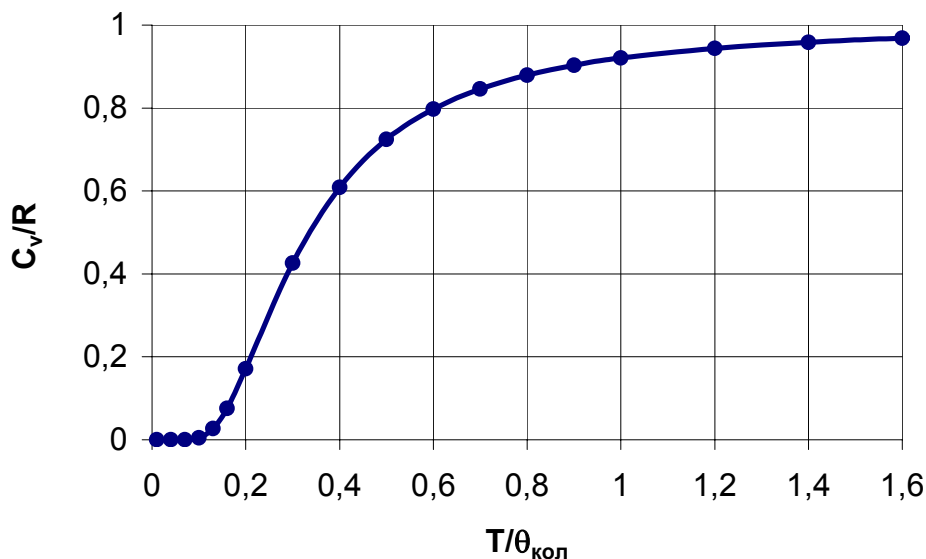


Рис. 4. Зависимость колебательной теплоемкости двухатомной молекулы от $T/\theta_{\text{кол}}$ в гармоническом приближении.

Из выражения (5.7) видно, что зависимость колебательной теплоемкости от величины $T/\theta_{\text{кол}}$ является одной и той же для всех двухатомных молекул.

Индивидуальные свойства молекулы отражены в значениях $\theta_{кол}$, которые для разных молекул различны. На рис. 4 приведен график этой зависимости. В согласии с ранее сделанными выводами, при низких температурах колебательная теплоемкость стремится к нулю, а при высоких температурах достигает максимального значения, равного R . Практически $C_{Pкол} = C_{Vкол} = R$ уже при $T/\theta_{кол} = 3$.

Многоатомные молекулы. Молекула, состоящая из N атомов, имеет всего $3N$ степеней свободы. Из них 3 поступательных степени свободы, 3 вращательных степени свободы для нелинейных молекул или 2 вращательных – для линейных молекул, а остальные – колебательные. Таким образом, число колебательных степеней свободы нелинейной N -атомной молекулы равно $(3N-6)$, линейной – $(3N-5)$.

Колебания молекулы будем рассматривать в приближении линейного гармонического осциллятора. Любое колебание можно представить в виде линейной комбинации независимых гармонических колебаний с собственными частотами ν_i . Эти колебания называются *нормальными*, их общее число α равно $(3N-6)$ для нелинейной молекулы и $(3N-5)$ – для линейной. Выражение колебательной энергии многоатомной молекулы в гармоническом приближении имеет вид

$$E_{кол}(\nu_1, \dots, \nu_\alpha) = \sum_{i=1}^{\alpha} h\nu_i(\nu_i + 1/2), \quad (5.8)$$

или

$$E_{кол}(\nu_1, \dots, \nu_\alpha) = \sum_{i=1}^{\alpha} hc\omega_i(\nu_i + 1/2). \quad (5.9)$$

Собственные частоты (гармонические колебательные постоянные) молекулы, определенные путем анализа колебательных спектров, обозначают ν_{ei} или ω_{ei} . Именно их используют при расчете колебательной энергии реальной молекулы в приближении гармонического осциллятора.

Согласно (5.8-5.9), колебательная энергия молекулы записывается как сумма энергий независимых гармонических колебаний. Следовательно, колебательная сумма по состояниям молекулы равна произведению сумм по состояниям отдельных нормальных колебаний $q_{кол,i}$. Все расчеты для одного колебания уже выполнены (см. выше), и мы можем воспользоваться полученными результатами. Если, в соответствии с принятым условием, отсчитывать энергию молекулы от нулевой

колебательной энергии $E_{кол}(0, \dots, 0) = \sum_{i=1}^{\alpha} h\nu_i/2$, выражение колебательной суммы по

состояниям многоатомной молекулы в гармоническом приближении имеет вид

$$Q_{кол} = \prod_{i=1}^{\alpha} q_{кол,i} = \prod_{i=1}^{\alpha} \frac{1}{1 - \exp(-\frac{h\nu_i}{kT})} = \prod_{i=1}^{\alpha} \frac{1}{1 - \exp(-\frac{hc\omega_i}{kT})}.$$

Если колебание вырождено (т.е. частоты нескольких колебаний одинаковы), то сумма по состояниям этого колебания подставляется в произведение столько раз, сколько равна кратность вырождения.

Вклад каждого колебания в термодинамические функции молекулы определяется формулами (3.6-3.9). Общая колебательная составляющая термодинамических функций многоатомной молекулы равна сумме вкладов от каждого колебания. В частности, для многоатомной молекулы

$$H_{\text{кол}} = U_{\text{кол}} = \sum_{i=1}^{\alpha} \frac{N h \nu_i}{\exp(\frac{h \nu_i}{kT}) - 1},$$

$$C_{P_{\text{кол}}} = C_{V_{\text{кол}}} = Nk \sum_{i=1}^{\alpha} \frac{(\frac{h \nu_i}{kT})^2 \cdot \exp(\frac{h \nu_i}{kT})}{(\exp(\frac{h \nu_i}{kT}) - 1)^2}.$$

6. ЭЛЕКТРОННАЯ СУММА ПО СОСТОЯНИЯМ И ЭЛЕКТРОННЫЕ СОСТАВЛЯЮЩИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ. ДВУХУРОВНЕВЫЕ СИСТЕМЫ

Энергия возбужденных электронных состояний атомов и молекул весьма велика, и для многих веществ их вклад в значения термодинамических функций пренебрежимо мал. Путём термического возбуждения можно достичь осязаемого заполнения только низколежащих возбужденных электронных состояний большинства атомов и молекул, дальше происходит диссоциация или ионизация. Общий вывод состоит в том, что в электронной сумме по состояниям необходимо учитывать либо только одно слагаемое (основное электронное состояние), либо несколько первых слагаемых (основное и низколежащие возбужденные электронные состояния):

$$Q_{\text{эл}} = g_0 + g_1 \exp(-\frac{E_{\text{эл}1}}{kT}) + g_2 \exp(-\frac{E_{\text{эл}2}}{kT}) + \dots,$$

где g_0 – степень вырождения основного электронного состояния, g_1, g_2, \dots – степени вырождения возбужденных состояний, $E_{\text{эл}1}, E_{\text{эл}2}, \dots$ – энергии возбужденных состояний. В табл. 13-14 приведены электронные состояния некоторых атомов и молекул. Энергия состояний дана в см^{-1} . Для перевода в Дж, значение энергии надо умножить на hc , где $h = 6,6261 \cdot 10^{-34}$ Дж·с – постоянная Планка, $c = 2,9979 \cdot 10^{10}$ см/с – скорость света в вакууме.

Табл. 13. Электронные состояния некоторых атомов.

Атом	Состояние	g	$E_{\text{эл}}, \text{см}^{-1}$	Атом	Состояние	g	$E_{\text{эл}}, \text{см}^{-1}$
N $1s^2 2s^2 2p^3$	$^4S_{3/2}$ (осн.)	4	0	H (D) $1s$	$^2S_{1/2}$ (осн.)	2	0
	$^2D_{5/2}$	6	19223	F $1s^2 2s^2 2p^5$	$^2P_{3/2}$ (осн.)	4	0
	$^2D_{3/2}$	4	19321		$^2P_{1/2}$	2	404,1
	2P	6	28840	Cl ... $3s^2 3p^5$	$^2P_{3/2}$ (осн.)	4	0
O $1s^2 2s^2 2p^4$	3P_2 (осн.)	5	0	$^2P_{1/2}$	2	882,353	
	3P_1	3	158,5	Br ... $4s^2 4p^5$	$^2P_{3/2}$ (осн.)	4	0
	3P_0	1	226,5		$^2P_{1/2}$	2	3685,24
	1D	5	15867,7	I ... $5s^2 5p^5$	$^2P_{3/2}$ (осн.)	4	0
	1S	1	33792,4		$^2P_{1/2}$	2	7603,15

При не очень высоких температурах, состояния с энергией $E_{\text{эл}} \geq 10000 \text{ см}^{-1}$ можно вовсе не принимать во внимание. Действительно, при $T \leq 2000 \text{ К}$, величина $\exp(-\frac{hc \cdot 10000}{kT}) < 10^{-3}$. Для большинства атомов имеем $Q_{\text{эл}} = g_0$, и электронная составляющая имеется только в значениях S, F, G , а $H_{\text{эл}} = U_{\text{эл}} = C_{P_{\text{эл}}} = C_{V_{\text{эл}}} = 0$.

При расчете термодинамических свойств большинства молекул, необходимо учитывать только основное электронное состояние. Как правило, степень его вырождения равна 1, $Q_{эл} = 1$, так что вклад электронной составляющей в термодинамические величины отсутствует.

Табл. 14. Электронные состояния некоторых двухатомных молекул.

Молекула	Состояние	$E_{эл}, \text{см}^{-1}$	$\omega_e, \text{см}^{-1}$	$B_e, \text{см}^{-1}$
H ₂	$^1\Sigma_g^+$ (осн.)	0	4396,554	60,8483
D ₂	$^1\Sigma_g^+$ (осн.)	0	3118,46	30,4286
N ₂	$^1\Sigma_g^+$ (осн.)	0	2359,434	1,9983
O ₂	$^3\Sigma_g^-$ (осн.)	0	1579,78	1,44567
	$^1\Delta_g$	7917,46	1510,2	1,4264
	$^1\Sigma_g^+$	13196,38	1430,44	1,40042
I ₂	$^1\Sigma_g^+$ (осн.)	0	214,502	0,037372
	$^3\Pi_{2u}$	10100		
	$^3\Pi_{1u}$	11888	44,0	
	$^3\Pi_{0u}^+$	15769,01	125,697	0,029039
	$^3\Pi_{0u}^-$ (отталкивательное состояние) $^1\Pi_{1u}$ (отталкивательное состояние)			
HI	$^1\Sigma_g^+$ (осн.)	0	2309,53	6,512
NO	$^2\Pi_r$ (состоит из компонентов $^2\Pi_{1/2}$ и $^2\Pi_{3/2}$, отстоящих друг от друга на $119,82 \text{ см}^{-1}$; статистические веса каждого из компонентов равны 2)	0	1904,204	1,67195
		119,82	1904,040	1,72016

Основным электронным состоянием большинства двухатомных молекул является $^1\Sigma$, степень вырождения которого равна 1. Во всех других электронных состояниях, вследствие взаимодействия различных угловых моментов (вращение молекулы, спин электронов и ядер), происходит дополнительное расщепление энергетических уровней. Как правило, величина его незначительна, и учитывается с помощью статистических весов (табл. 15).

Табл. 15. Статистические веса электронных состояний двухатомных молекул.

Состояние	$^1\Sigma$	$^2\Sigma$	$^3\Sigma$	$^1\Pi$	$^2\Pi$	$^3\Pi$	$^1\Delta$	$^2\Delta$
Статистический вес	1	2	3	2	4	6	2	4

Для многоатомных молекул ситуация аналогична (для большинства из них $Q_{эл} = 1$). Существуют исключения, в частности, статистический вес основного электронного состояния молекул, содержащих неспаренный электрон (NO₂, ClO₂, HO₂ и др.), принимают равным 2.

Вообще говоря, колебательные и вращательные постоянные возбужденных электронных состояний отличаются от основного состояния (см. табл. 14). Однако это отличие наиболее заметно для возбужденных состояний высокой энергии, которые дают незначительный вклад в значения термодинамических величин. При не очень высоких температурах, в расчетах можно использовать колебательные и вращательные постоянные только основного состояния.

Для некоторых частиц (например, атомы F, Cl, Br, I), наряду с основным, необходимо принимать во внимание ещё и первое возбужденное электронное состояние. Относительно электронной энергии, мы имеем *двухуровневую систему*

(два уровня – основной и возбужденный). Рассмотрим задачу об определении термодинамических свойств такой системы.

Задача 5. Двухуровневая система. Условие. Имеется система N одинаковых частиц, которые могут находиться в основном и возбужденном электронных состояниях. Требуется определить составляющие внутренней энергии и теплоемкости системы, обусловленные возможностью перехода в возбужденное электронное состояние.

Решение. Электронная сумма по состояниям частицы дается выражением

$$Q_{эл} = g_0 + g_1 \exp\left(-\frac{E_1}{kT}\right).$$

Найдем производную логарифма суммы по состояниям по температуре:

$$\begin{aligned} \frac{d \ln Q_{эл}}{dT} &= \frac{d}{dT} \ln\left(g_0 + g_1 \exp\left(-\frac{E_1}{kT}\right)\right) = \\ &= \frac{1}{g_0 + g_1 \exp\left(-\frac{E_1}{kT}\right)} \cdot g_1 \exp\left(-\frac{E_1}{kT}\right) \cdot \frac{E_1}{kT^2}. \end{aligned}$$

Согласно (3.8), внутренняя энергия двухуровневой системы

$$U_{эл} = NkT^2 \frac{d \ln Q_{эл}}{dT} = N \frac{g_1 E_1 \exp\left(-\frac{E_1}{kT}\right)}{g_0 + g_1 \exp\left(-\frac{E_1}{kT}\right)} = N \frac{E_1}{\frac{g_0}{g_1} \exp\left(\frac{E_1}{kT}\right) + 1}.$$

Теплоемкость

$$\begin{aligned} C_{V_{эл}} &= \frac{dU_{эл}}{dT} = -N \frac{E_1}{\left(\frac{g_0}{g_1} \exp\left(\frac{E_1}{kT}\right) + 1\right)^2} \frac{g_0}{g_1} \exp\left(\frac{E_1}{kT}\right) \left(-\frac{E_1}{kT^2}\right) = \\ &= Nk \frac{\left(\frac{E_1}{kT}\right)^2 \frac{g_0}{g_1} \exp\left(\frac{E_1}{kT}\right)}{\left(\frac{g_0}{g_1} \exp\left(\frac{E_1}{kT}\right) + 1\right)^2}. \end{aligned}$$

В расчете на 1 моль, теплоемкость двухуровневой системы дается выражением

$$C_{V_{эл}} = R \frac{\left(\frac{E_1}{kT}\right)^2 \frac{g_0}{g_1} \exp\left(\frac{E_1}{kT}\right)}{\left(\frac{g_0}{g_1} \exp\left(\frac{E_1}{kT}\right) + 1\right)^2}. \blacksquare$$

Обсудим особенности теплоемкости двухуровневой системы. График зависимости безразмерной теплоемкости $C_{V_{эл}}/R$ от безразмерной температуры $T/\frac{E_1}{k}$ приведен на рис.5. При низких температурах ($T \rightarrow 0$), переходы в возбужденное состояние не происходят, система не может принять энергию и, следовательно, её теплоемкость равна нулю. При повышении температуры возрастает вероятность переходов частиц в возбужденное состояние. За счет этих переходов система может принимать энергию – теплоемкость системы возрастает. По мере того, как все больше частиц переходят в возбужденное состояние, система принимает все меньше энергии

– теплоемкость уменьшается. При высоких температурах ($T \rightarrow \infty$) система с одинаковой вероятностью может находиться в любом из допустимых состояний. Она достигает наибольшего уровня своей энергии, $U_{эл} \rightarrow U_{эл,max} = NE_1 \frac{g_1}{g_0 + g_1}$, и больше принять энергии не может – теплоемкость стремится к нулю.

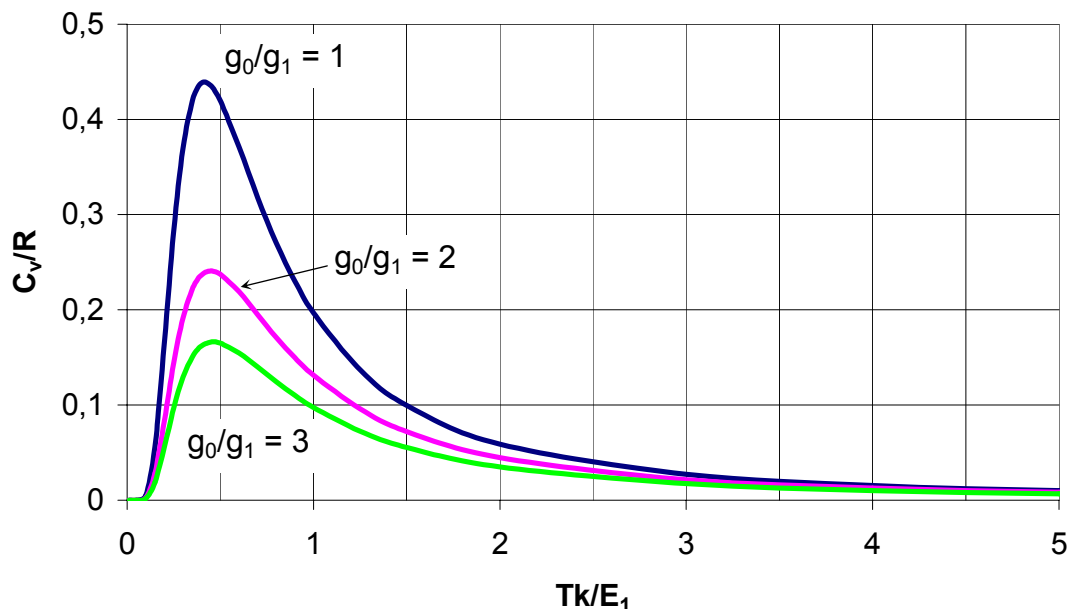


Рис. 5. Зависимость теплоемкости двухуровневой системы от температуры при различных значениях отношения g_0/g_1 .

Аналогично, в трехуровневой системе (например, атом кислорода O) теплоемкость стремится к нулю при низких и высоких температурах и имеет два максимума в области промежуточных температур.

7. ВКЛАД РАЗЛИЧНЫХ ВИДОВ ДВИЖЕНИЯ МОЛЕКУЛЫ В ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ. ЗАКОН РАВНОРАСПРЕДЕЛЕНИЯ ЭНЕРГИИ

Уровни поступательной энергии расположены очень близко друг к другу. Практически при любых отличных от нуля температурах, все уровни поступательной энергии доступны для заполнения, а поступательная сумма по состояниям и составляющие термодинамических функций во всех случаях рассчитываются с помощью квазиклассических выражений (см. разд.3 и табл.4).

Вращательные уровни расположены на значительно большем расстоянии друг от друга. Однако и для вращения, при не очень низких температурах, все уровни доступны для заполнения, а вращательная сумма по состояниям и составляющие термодинамических функций достигают высокотемпературного предела и рассчитываются с помощью квазиклассических выражений¹⁶ (см. разд.4).

Расстояние между уровнями колебательной энергии ещё больше. В результате, для двухатомных молекул при температурах порядка комнатной, колебания практически не вносят вклада в термодинамические функции. При повышении температуры, колебательные составляющие начинают возрастать, но достигают

¹⁶ Исключения составляют водород и дейтерий при низких температурах.

высокотемпературного предела только в редких случаях; чаще происходит диссоциация. Для многоатомных молекул, которые обладают большим числом колебаний, некоторые колебания могут быть достаточно активны уже при комнатной температуре, другие – при высоких температурах. В любом случае, расчеты колебательных составляющих термодинамических функций надо выполнять с помощью общих квантовых формул (см. разд.5). Высокотемпературное приближение применять нельзя.

Электронное движение можно описывать только с помощью квантовых представлений.

Высокотемпературные (квазиклассические) соотношения позволяют весьма просто оценивать термодинамические свойства атомов и молекул. В табл. 16 приведены высокотемпературные соотношения для различных видов движения. Данные табл. 16 позволяют сформулировать *закон равнораспределения энергии по степеням свободы классической равновесной системы*: на каждую поступательную и каждую вращательную степень свободы приходится в среднем энергия $RT/2$, на каждую колебательную – средняя энергия RT . Закон равнораспределения позволяет оценить значения энергии и теплоемкости некоторых систем. Необходимо, однако, помнить, что при температурах порядка комнатной колебания молекул не вносят вклада в значения термодинамических функций.

Для большинства атомов (например, инертные газы) имеется только три поступательных степени свободы, а поэтому значения энергии, энтальпии и теплоемкости для них с высокой точностью даются выражениями:

$$U = \frac{3}{2}RT, H = \frac{5}{2}RT, C_V = \frac{3}{2}R, C_p = \frac{5}{2}R.$$

Двухатомные молекулы имеют три поступательные, две вращательные и одну колебательную степень свободы. При температурах порядка комнатной, колебания можно не принимать во внимание. Соотношения

$$U = \frac{5}{2}RT, H = \frac{7}{2}RT, C_V = \frac{5}{2}R, C_p = \frac{7}{2}R$$

справедливы с хорошей точностью при невысоких температурах.

Для нелинейных молекул некоторые колебания активны уже при достаточно низких температурах, а другие «включаются» лишь при высоких. Формулы,

$$U = 3RT, H = 4RT, C_V = 3R, C_p = 4R,$$

исключающие колебательную составляющую, можно рекомендовать только в качестве оценки нижнего предела значений термодинамических функций нелинейных молекул.

Рассмотрим теперь одноатомные кристаллы (напр., металлы). В кристаллах также имеется 3 поступательных, 3 вращательных и $(3N-6)$ колебательных степеней свободы. В расчете на 1 моль кристалла, число колебательных степеней свободы очень велико ($N \sim 6 \cdot 10^{23}$), так что поступательные и вращательные составляющие можно не принимать во внимание. При комнатной температуре колебания в большинстве одноатомных кристаллов являются активными. Из закона равнораспределения получаем, что мольная теплоемкость большинства одноатомных кристаллов $C_V = 3R$ (закон Дюлонга-Пти).

Вообще, при повышении температуры, сначала активизируются (включаются) поступательные степени свободы (фактически при всех реально достижимых температурах они уже «включены»), затем – вращательные, и затем – колебательные. Соответственно, график зависимости теплоемкости от температуры должен иметь три

«плато». На рис. 6 показана зависимость теплоемкости водорода H_2 от температуры, рассчитанная с учетом всех степеней свободы этой молекулы по формулам разд.3-6.

Табл. 16. Высокотемпературные (квазиклассические) составляющие сумм по состояниям и термодинамических свойств.

Вид движения	Поступательное	Вращение	Колебания
НА ОДНУ СТЕПЕНЬ СВОБОДЫ			
Сумма по состояниям q	$\frac{(2\pi mkT)^{1/2}}{h} \cdot a,$ где $a = \sqrt[3]{V}$ – линейный размер системы	$\frac{1}{\sigma^{1/2}} \left(\frac{8\pi^2 kT}{h^2} \right)^{1/2} I_i^{1/2}$ (линейная молекула) $\frac{\pi^{1/6}}{\sigma^{1/3}} \left(\frac{8\pi^2 kT}{h^2} \right)^{1/2} I_i^{1/2}$ (нелинейная молекула)	$\frac{kT}{h\nu_i}$
Мольная составляющая U	$\frac{1}{2} RT$	$\frac{1}{2} RT$	RT
Мольная составляющая C_v	$\frac{1}{2} R$	$\frac{1}{2} R$	R
ЛИНЕЙНАЯ МОЛЕКУЛА			
Число степеней свободы	3	2	$3N-5$
Сумма по состояниям Q	$\frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} \cdot V$	$\frac{8\pi^2 kT}{\sigma h^2} I$	$\left(\frac{kT}{h\nu_i} \right)^{3N-5}$
Мольная U	$\frac{3}{2} RT$	RT	$(3N-5)RT$
Мольная C_v	$\frac{3}{2} R$	R	$(3N-5)R$
НЕЛИНЕЙНАЯ МОЛЕКУЛА			
Число степеней свободы	3	3	$3N-6$
Сумма по состояниям Q	$\frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} \cdot V$	$\frac{\pi^2}{\sigma} \left(\frac{8\pi^2 kT}{h^2} \right)^{3/2} (I_1 I_2 I_3)^{1/2}$	$\left(\frac{kT}{h\nu_i} \right)^{3N-6}$
Мольная U	$\frac{3}{2} RT$	$\frac{3}{2} RT$	$(3N-6)RT$
Мольная C_v	$\frac{3}{2} R$	$\frac{3}{2} R$	$(3N-6)R$

При низких температурах теплоемкость определяется только поступательными составляющими, $C_v = 1,5 \cdot R$. С повышением температуры вклад вращения возрастает, и когда достигается высокотемпературный предел вращения, $C_v = 1,5 \cdot R + R = 2,5 \cdot R$. При дальнейшем росте температуры, начинает проявляться вклад колебательной составляющей. Однако высокотемпературный предел колебательной теплоемкости H_2 экспериментально наблюдать нельзя, так как в интервале 2500 - 6000 К происходит диссоциация молекул H_2 на атомы, и при 6000 К равновесная смесь состоит только из атомов Н. Подобный вид зависимости теплоемкости от температуры характерен и для

других молекул, но для них высокотемпературный предел по вращению достигается при более низких температурах.

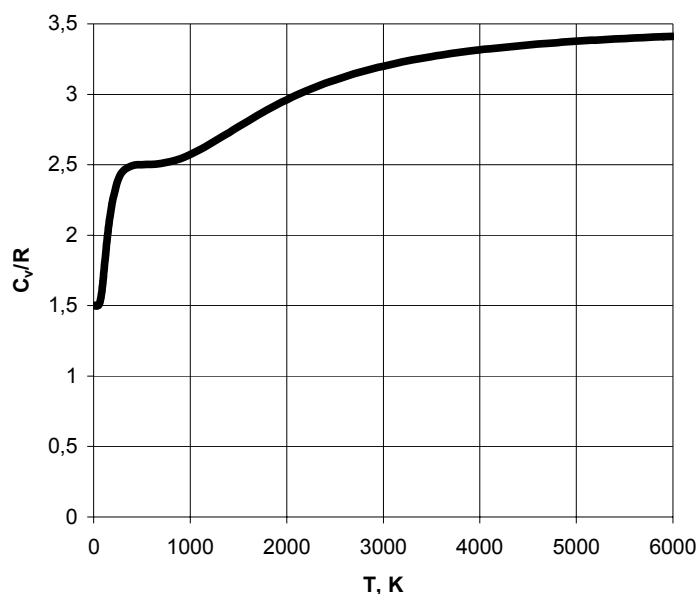
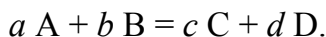


Рис. 6. Зависимость теплоемкости газообразного H_2 от температуры.

8. СТАТИСТИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ ХИМИЧЕСКИХ РАВНОВЕСИЙ С УЧАСТИЕМ ИДЕАЛЬНЫХ ГАЗОВ

Рассмотрим химическую реакцию, все участники которой являются идеальными газами:



Условием химического равновесия является равенство сумм химических потенциалов исходных веществ и продуктов, умноженных на соответствующие стехиометрические коэффициенты:

$$a\mu_A + b\mu_B = c\mu_C + d\mu_D. \quad (8.1)$$

Для расчета равновесий статистическими методами, необходимо использовать статистическое выражение химического потенциала вещества.

Химический потенциал чистого вещества является его мольной энергией Гиббса. С учетом нулевой энергии, статистическое выражение мольной энергии Гиббса имеет вид (см. табл.3-4)

$$G = E_0 - RT \ln \frac{(2\pi mkT)^{3/2} V}{h^3 N_A} - RT \ln Q_{вн} = E_0 - RT \ln \left[\frac{(2\pi mkT)^{3/2} V}{h^3 N_A} Q_{вн} \right],$$

где E_0 – нулевая энергия в расчете на 1 моль, V – мольный объем газа, $Q_{вн} = Q_{вр} Q_{кол} Q_{эл}$ – сумма по состояниям внутренних степеней свободы частицы. Таким образом, имеем следующее выражение химического потенциала:

$$\mu = E_0 - RT \ln \left[\frac{(2\pi mkT)^{3/2} V}{h^3 N_A} Q_{вн} \right]. \quad (8.2)$$

Статистическое выражение константы равновесия K_p . Для того, чтобы из условия равновесия (8.1) получить выражение константы K_p , надо представить химический потенциал в виде:

$$\mu = \mu^\circ + RT \ln p,$$

где μ° - химический потенциал в некотором стандартном состоянии, p – давление газа. Для этого проведем преобразования выражения (8.2). Мольный объём идеального газа представим в виде

$$V = \frac{RT}{p},$$

а затем умножим числитель и знаменатель дроби на величину p° – давление газа в стандартном состоянии ($p^\circ = 1 \text{ бар} = 1 \cdot 10^5 \text{ Па}^{17}$):

$$V = \frac{RT}{p} = \frac{RT}{p^\circ} \frac{p^\circ}{p}.$$

Подставим полученное выражение мольного объёма в (8.2) и проведем преобразования:

$$\begin{aligned} \mu &= E_0 - RT \ln \left[\frac{(2\pi mkT)^{3/2} V}{h^3 N_A} Q_{\text{вн}} \right] = \\ &= E_0 - RT \ln \left[\frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3 N_A} \frac{RT}{p^\circ} \frac{p^\circ}{p} Q_{\text{вн}} \right] = \\ &= E_0 - RT \ln \left[\frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3 N_A} \frac{RT}{p^\circ} Q_{\text{вн}} \right] + \ln \left(\frac{p}{p^\circ} \right). \end{aligned}$$

Обозначим

$$Q^\circ = \frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3 N_A} \frac{RT}{p^\circ} Q_{\text{вн}} \quad (8.3)$$

– стандартизованная сумма по состояниям молекулы. Давление p° в выражении (8.3) есть давление в стандартном состоянии, выраженное в основных единицах СИ ($p^\circ = 1 \text{ бар} = 1 \cdot 10^5 \text{ Па}$).

В слагаемом $\ln \left(\frac{p}{p^\circ} \right)$, отношение произвольного давления p к стандартному давлению p° есть безразмерная величина, численно равная давлению в барах. Таким образом, слагаемое $\ln \left(\frac{p}{p^\circ} \right)$ можно записывать в виде $\ln(p)$, где $p = \frac{p}{p^\circ}$ – безразмерное давление, равное давлению в барах. В результате, выражение химического потенциала i -го вещества примет вид

$$\mu_i = E_{0i} - RT \ln Q_i^\circ + \ln p_i.$$

Подставляя его в условие химического равновесия (8.1), и проводя преобразования, получаем статистическое выражение константы равновесия K_p :

$$\frac{p_C^c p_D^d}{p_A^a p_B^b} \equiv K_p = \frac{Q_C^{oc} Q_D^{od}}{Q_A^{oa} Q_B^{ob}} e^{-\frac{\Delta_r E_0}{RT}},$$

где Q_i° – стандартизованные суммы по состояниям согласно (8.3), p_i – безразмерные парциальные давления компонентов, $\Delta_r E_0 = cE_{0C} + dE_{0D} - aE_{0A} - bE_{0B}$ – разность нулевых энергий участников реакции. Отметим, что разность нулевых энергий не может быть рассчитана статистическими методами. Она оценивается

¹⁷ До 1982 г., давление в стандартном состоянии принималось равным 1 атм = 1,01325·10⁵ Па.

непосредственно из экспериментально измеряемых величин (энтальпии образования, энергии диссоциации и т.п.) или из результатов квантовохимических расчетов.

Статистического выражения константы равновесия K_C . Для того, чтобы из условия равновесия (8.1) получить выражение константы K_C , надо представить химический потенциал в виде:

$$\mu = \mu^* + RT \ln C.$$

где μ^* - химический потенциал в некотором стандартном состоянии, C – концентрация газа (число молей в единице объёма). Для этого проведем преобразования выражения (8.2). Мольный объём идеального газа представим как отношение объёма V к числу молей n :

$$V = \frac{V}{n}.$$

Величина $\frac{n}{V}$ есть концентрация в моль/м³,

$$C = \frac{n}{V},$$

поэтому

$$V = \frac{V}{n} = \frac{1}{\frac{n}{V}} = \frac{1}{C}.$$

Умножим числитель и знаменатель дроби на величину C^* – концентрацию газа в стандартном состоянии. Получим

$$V = \frac{C^*}{CC^*},$$

Подставим полученное выражение мольного объёма в (8.2) и проведем преобразования:

$$\begin{aligned} \mu &= E_0 - RT \ln \left[\frac{(2\pi mkT)^{3/2} V}{h^3 N_A} Q_{\text{вн}} \right] = \\ &= E_0 - RT \ln \left[\frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3 N_A C^*} \frac{C^*}{C} Q_{\text{вн}} \right] = \\ &= E_0 - RT \ln \left[\frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3 N_A C^*} Q_{\text{вн}} \right] + \ln \frac{C}{C^*}. \end{aligned}$$

Обозначим

$$Q^* = \frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3 N_A C^*} Q_{\text{вн}} \quad (8.4)$$

– стандартизованная сумма по состояниям молекулы. Примем, что концентрация в стандартном состоянии $C^* = 1$ моль/м³.

В слагаемом $\ln \frac{C}{C^*}$, отношение произвольной концентрации C (в моль/м³) к стандартной $C^* = 1$ моль/м³ есть безразмерная величина, численно равная концентрации в моль/м³. То есть, слагаемое $\ln \frac{C}{C^*}$ можно записывать в виде $\ln(C)$, где C есть безразмерная концентрация, равная концентрации в моль/м³. В результате, выражение химического потенциала i -го вещества примет вид

$$\mu_i = E_{0i} - RT \ln Q_i^* + \ln C_i.$$

Подставляя это выражение в условие химического равновесия (8.2), и проводя преобразования, получаем статистическое выражение константы равновесия K_C :

$$\frac{C_C^c C_D^d}{C_A^a C_B^b} \equiv K_C = \frac{Q_C^{*c} Q_D^{*d}}{Q_A^{*a} Q_B^{*b}} e^{-\frac{\Delta_r E_0}{RT}},$$

где Q_i^* – стандартизованные суммы по состояниям согласно (4), C_i – безразмерные концентрации, $\Delta_r E_0 = cE_{0C} + dE_{0D} - aE_{0A} - bE_{0B}$ – разность нулевых энергий участников реакции.

9. ПРИМЕРЫ РАСЧЕТА ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ И ХИМИЧЕСКИХ РАВНОВЕСИЙ

С термодинамической точки зрения, вещество полностью охарактеризовано, если известны его энтальпия образования, энтропия, зависимость теплоемкости от температуры, и уравнение состояния. Статистическая термодинамика позволяет рассчитать три из этих четырех основных характеристик: энтропию, теплоемкость и уравнение состояния. Энтальпия образования (или эквивалентные ей величины, напр, энергия диссоциации молекулы) может быть определена только из экспериментов, или путём квантовомеханических расчетов, поскольку содержит в себе разность неопределенных нулевых энергий.

Задача 6. Термодинамические свойства атома. Условие. Требуется рассчитать энтропию S° , высокотемпературную составляющую энтальпии $H^\circ_T - H^\circ_{298,15}$ и теплоемкость C_p° атомов Cl в состоянии идеального газа при давлении 1 бар = $1 \cdot 10^5$ Па и различных температурах.

Решение. Для атомов необходимо учитывать поступательное движение и электронные степени свободы, $Q_{\text{вн}} = Q_{\text{эл}}$. Для основного электронного состояния атома Cl $^2P_{3/2}$ $g_0 = 4$. Первое возбужденное электронное состояние атома Cl $^2P_{1/2}$ имеет энергию $E_{\text{эл}1} = 882,353 \text{ см}^{-1}$, $g_1 = 2$. Следующие возбужденные состояния обладают энергией $> 90000 \text{ см}^{-1}$, поэтому их можно не рассматривать. Таким образом, электронная сумма по состояниям имеет вид¹⁸

$$Q_{\text{эл}} = g_0 + g_1 \exp\left(-\frac{hcE_{\text{эл}1}}{kT}\right).$$

При расчетах потребуется производная электронной суммы по состояниям по температуре:

$$\frac{d \ln Q_{\text{эл}}}{dT} = \frac{hcE_{\text{эл}1} / kT^2}{\frac{g_0}{g_1} \exp\left(\frac{hcE_{\text{эл}1}}{kT}\right) + 1}, \quad T \frac{d \ln Q_{\text{эл}}}{dT} = \frac{hcE_{\text{эл}1} / kT}{\frac{g_0}{g_1} \exp\left(\frac{hcE_{\text{эл}1}}{kT}\right) + 1}.$$

Поступательная составляющая энтропии дается выражением

$$S_{\text{пост}} = R \ln \frac{(2\pi mkT)^{3/2} V}{h^3 N_A} + \frac{5}{2} R.$$

Так как требуется определить энтропию при давлении 1 бар = $1 \cdot 10^5$ Па, мольный объём V выразим в виде

$$V = \frac{RT}{1 \cdot 10^5}.$$

¹⁸ Чтобы перевести энергию из см^{-1} в Дж, надо умножить её на hc , где $h = 6,6260693 \cdot 10^{-34}$ Дж·с – постоянная Планка, $c = 2,99792458 \cdot 10^{10}$ см/с – скорость света в вакууме.

Окончательно

$$S^{\circ}_{\text{пост}} = R \ln \frac{(2\pi mkT)^{3/2} RT}{h^3 N_A \cdot 1 \cdot 10^5} + \frac{5}{2} R.$$

В эту формулу массу m атома необходимо подставлять в кг¹⁹. Относительная атомная масса хлора равна 35,453, масса атома Cl в кг $m = 35,453 \cdot (1 \text{ а.е.м.}) = 35,453 \cdot 1,66053886 \cdot 10^{-27} = 5,8871 \cdot 10^{-26}$ кг. Значения остальных постоянных даны в Приложении.

Электронная составляющая энтропии дается выражением

$$S_{\text{эл}} = R \ln Q_{\text{эл}} + RT \frac{d \ln Q_{\text{эл}}}{dT}.$$

Энтропию атома хлора получим, сложив поступательную и электронную составляющие,

$$S^{\circ} = S^{\circ}_{\text{пост}} + S_{\text{эл}}.$$

Табл. 17. Расчетные и справочные значения энтропии атомарного хлора, Дж/моль·К.

T, К	298,15	1000	2000	3000	4000	5000	6000
$S^{\circ}_{\text{пост}}$	153,36	178,51	192,92	201,35	207,33	211,97	215,76
$S_{\text{эл}}$	11,84	13,92	14,59	14,75	14,81	14,84	14,86
S° (расчет)	165,19	192,43	207,51	216,10	222,14	226,81	230,61
S° (справочн.)	165,19	192,42	207,51	216,10	222,13	226,81	230,61

Поступательная составляющая энтальпии

$$H^{\circ}_{\text{пост}} = \frac{5}{2} RT,$$

электронная составляющая

$$H_{\text{эл}} = RT^2 \frac{d \ln Q_{\text{эл}}}{dT} = RT \frac{hcE_{\text{эл1}} / kT}{\frac{g_0}{g_1} \exp\left(\frac{hcE_{\text{эл1}}}{kT}\right) + 1}.$$

Энтальпия определяется с точностью до нулевой энергии E_0 :

$$H^{\circ} = E_0 + H^{\circ}_{\text{пост}} + H_{\text{эл}} = E_0 + \frac{5}{2} RT + RT^2 \frac{d \ln Q_{\text{эл}}}{dT},$$

Вычитая энтальпию при $T = 298,15$ К из энтальпии при произвольной температуре T , получаем формулу для высокотемпературной составляющей

$$H^{\circ}_T - H^{\circ}_{298,15} = \frac{5}{2} R(T - 298,15) + R \left(T^2 \frac{d \ln Q_{\text{эл}}}{dT} - (298,15)^2 \frac{d \ln Q_{\text{эл}}}{dT} \Big|_{T=298,15} \right).$$

Табл. 18. Расчетные и справочные значения высокотемпературной составляющей энтальпии атомарного хлора, кДж/моль.

T, К	298,15	1000	2000	3000	4000	5000	6000
$H^{\circ}_T - H^{\circ}_{298,15}$ (расчет)	0	15,81	37,51	58,69	79,67	100,61	121,48
$H^{\circ}_T - H^{\circ}_{298,15}$ (справочн.)	0	15,80	37,52	58,70	79,68	100,61	121,49

¹⁹ В расчетные формулы необходимо подставлять значения всех величин в основных единицах СИ (м, кг, с, Па, Дж и т.п.), в частности, массу атома – в кг. Исключениями являются энергия электронного состояния $E_{\text{эл}}$, колебательная постоянная ω и вращательная постоянная B , выраженные в см⁻¹, а также скорость света c . Последняя должна быть выражена в см/с, так как во всех наших формулах она умножается на величину ($E_{\text{эл}}$, ω , или B), выраженную в см⁻¹.

Поступательная составляющая теплоемкости

$$C_{p, \text{пост}}^{\circ} = \frac{5}{2} R.$$

Выражение для расчета электронной составляющей получим путём дифференцирования выражения электронной составляющей энтальпии по температуре:

$$C_{p, \text{эл}} = R \frac{\left(\frac{hcE_{\text{эл1}}}{kT}\right)^2 \frac{g_0}{g_1} \exp\left(\frac{hcE_{\text{эл1}}}{kT}\right)}{\left(\frac{g_0}{g_1} \exp\left(\frac{hcE_{\text{эл1}}}{kT}\right) + 1\right)^2}.$$

Общее значение теплоемкости C_p является суммой поступательной и электронной составляющих

$$C_p^{\circ} = C_{p, \text{пост}}^{\circ} + C_{p, \text{эл}} = R \left(\frac{5}{2} + \frac{\left(\frac{hcE_{\text{эл1}}}{kT}\right)^2 \frac{g_0}{g_1} \exp\left(\frac{hcE_{\text{эл1}}}{kT}\right)}{\left(\frac{g_0}{g_1} \exp\left(\frac{hcE_{\text{эл1}}}{kT}\right) + 1\right)^2} \right).$$

Табл. 19. Расчетные и справочные значения теплоемкости атомарного хлора при постоянном давлении, Дж/моль·К.

T, К	298,15	1000	2000	3000	4000	5000	6000
C_p° (расчет)	21,84	22,23	21,34	21,06	20,95	20,89	20,86
C_p° (справочн.)	21,84	22,18	21,37	21,04	20,94	20,92	20,82

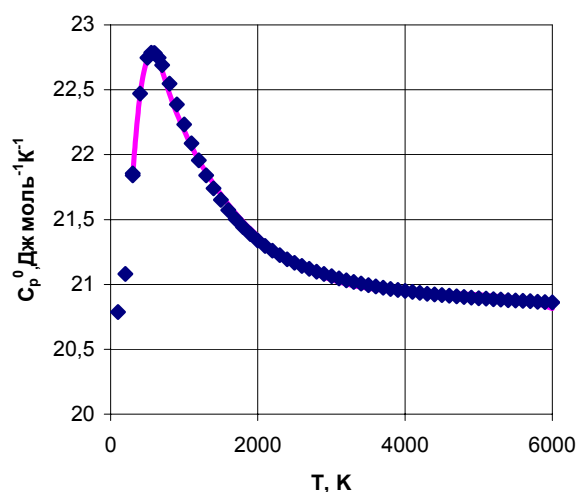
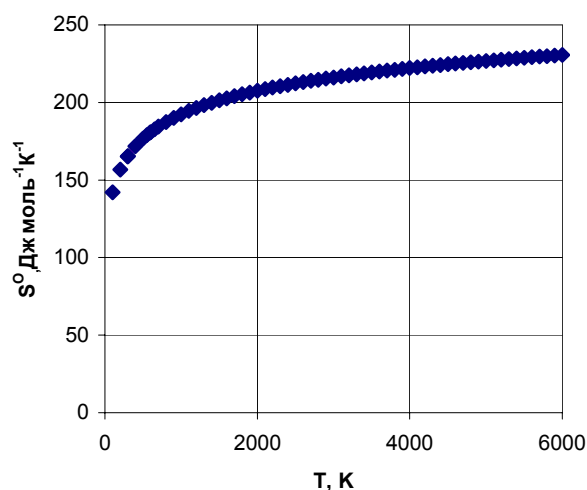


Рис. 7. Зависимость энтропии и теплоемкости атомов Cl от температуры. Точки – расчет, линия – справочные данные.

Результаты расчета показаны в табл. 17-19 и на рис. 7 в сравнении со справочными данными (согласно <http://webbook.nist.gov/chemistry/>). Совпадение очень хорошее. Характерный максимум в зависимости теплоемкости от температуры обусловлен поглощением энергии при переходе из состояния атома $\text{Cl } ^2P_{3/2}$ в состояние $^2P_{1/2}$. ■

Задача 7. Термодинамические свойства двухатомной молекулы. Условие. Рассчитать энтропию S° , высокотемпературную составляющую энтальпии

$H^\circ_T - H^\circ_{298,15}$ и теплоемкость C_p° молекулы N_2 в состоянии идеального газа при давлении 1 бар = $1 \cdot 10^5$ Па и различных температурах.

Решение. Для молекул необходимо учитывать поступательные, вращательные, колебательные и электронные степени свободы, $Q_{вн} = Q_{вр} Q_{кол} Q_{эл}$.

Для азота $\theta_{вр} = 2,88$ К, поэтому для вращательной суммы по состояниям справедливо высокотемпературное приближение:

$$Q_{вр} = \frac{kT}{\sigma B h c}, \quad T \frac{d \ln Q_{вр}}{dT} = 1,$$

где $\sigma = 2$ – число симметрии, $B = 1,9983 \text{ см}^{-1}$ – вращательная постоянная. Значения постоянных даны в приложении.

Высокотемпературный предел по колебаниям достигается для N_2 только при высоких температурах ($\theta_{кол} = 3395$ К), поэтому колебательную сумму нужно вычислять с помощью общих соотношений

$$q_{кол} = \frac{1}{1 - \exp(-\frac{hc\omega}{kT})}, \quad T \frac{d \ln q_{кол}}{dT} = \frac{\frac{hc\omega}{kT}}{\exp(\frac{hc\omega}{kT}) - 1},$$

где $\omega = 2359,434 \text{ см}^{-1}$ – гармоническая колебательная постоянная.

Основным электронным состоянием азота является $^1\Sigma_g^+$, степень его вырождения равна 1. Энергия первого возбужденного состояния $^3\Sigma_u^+$ велика ($50205,5 \text{ см}^{-1}$), поэтому возбужденные состояния мы не будем принимать во внимание. Таким образом, $Q_{эл} = 1$, вклад электронных составляющих равен нулю.

Поступательная составляющая энтропии при давлении 1 бар = $1 \cdot 10^5$ Па дается выражением

$$S^\circ_{пост} = R \ln \frac{(2\pi m k T)^{3/2} R T}{h^3 N_A \cdot 1 \cdot 10^5} + \frac{5}{2} R,$$

где масса молекулы азота $m = 2 \cdot 14,0067 \cdot (1 \text{ а.е.м.}) = 28,0134 \cdot 1,66053886 \cdot 10^{-27} = 4,65173 \cdot 10^{-26}$ кг.

Согласно (3.7), вращательная составляющая энтропии дается выражением

$$S_{вр} = R \ln Q_{вр} + RT \frac{d \ln Q_{вр}}{dT} = R \ln \frac{kT}{\sigma B h c} + R.$$

Колебательная составляющая энтропии

$$S_{кол} = R \ln q_{кол} + RT \frac{d \ln q_{кол}}{dT},$$

где колебательная сумма и её производные по температуре определяются выражениями разд.5.

Энтропию молекулы азота получим, сложив поступательную, вращательную и колебательную составляющие,

$$S^\circ = S^\circ_{пост} + S_{вр} + S_{кол}.$$

Табл. 20. Расчетные и справочные значения энтропии азота N_2 , Дж/моль·К.

T, К	298,15	1000	2000	3000	4000	5000	6000
$S^\circ_{пост}$	150,42	175,57	189,98	198,41	204,39	209,03	212,82
$S_{вр}$	41,14	51,20	56,97	60,34	62,73	64,59	66,10
$S_{кол}$	0	1,26	4,85	7,72	9,92	11,69	13,16
S° (расчет)	191,56	228,04	251,80	266,47	277,04	285,31	292,08
S° (справочн.)	191,56	228,28	252,01	266,88	277,65	286,04	292,98

Поступательная составляющая энтальпии

$$H^{\circ}_{\text{пост}} = \frac{5}{2}RT,$$

вращательная составляющая

$$H_{\text{вр}} = RT,$$

колебательная составляющая

$$H_{\text{кол}} = RT^2 \frac{d \ln q_{\text{кол}}}{dT} = RT \frac{\frac{hc\omega}{kT}}{\exp\left(\frac{hc\omega}{kT}\right) - 1}.$$

Энтальпия определяется с точностью до нулевой энергии E_0 :

$$H^{\circ} = E_0 + H^{\circ}_{\text{пост}} + H_{\text{вр}} + H_{\text{кол}} = E_0 + \frac{7}{2}RT + RT^2 \frac{d \ln q_{\text{кол}}}{dT},$$

Вычитая энтальпию при $T = 298,15$ К из энтальпии при произвольной температуре T , получаем формулу для высокотемпературной составляющей

$$H^{\circ}_T - H^{\circ}_{298,15} = \frac{7}{2}R(T - 298,15) + R \left(T^2 \frac{d \ln q_{\text{кол}}}{dT} - (298,15)^2 \frac{d \ln q_{\text{кол}}}{dT} \right) \Bigg|_{T=298,15}.$$

Табл. 21. Расчетные и справочные значения высокотемпературной составляющей энтальпии азота N_2 , кДж/моль.

T, К	298,15	1000	2000	3000	4000	5000	6000
$H^{\circ}_T - H^{\circ}_{298,15}$ (расчет)	0	21,40	55,85	92,06	128,84	165,87	203,03
$H^{\circ}_T - H^{\circ}_{298,15}$ (справочн.)	0	21,55	55,98	92,70	130,15	167,74	205,82

Поступательная составляющая теплоемкости

$$C_p^{\circ}_{\text{пост}} = \frac{5}{2}R,$$

вращательная составляющая

$$C_{p,\text{вр}} = R.$$

Выражение для расчета колебательной составляющей получим путём дифференцирования выражения колебательной энтальпии по температуре:

$$C_{p,\text{кол}} = R \frac{\left(\frac{hc\omega}{kT}\right)^2 \cdot \exp\left(\frac{hc\omega}{kT}\right)}{\left(\exp\left(\frac{hc\omega}{kT}\right) - 1\right)^2}.$$

Общее значение теплоемкости C_p является суммой поступательной, вращательной и колебательной составляющих

$$C_p^{\circ} = C_p^{\circ}_{\text{пост}} + C_{p,\text{вр}} + C_{p,\text{кол}} = R \left(\frac{7}{2} + \frac{\left(\frac{hc\omega}{kT}\right)^2 \cdot \exp\left(\frac{hc\omega}{kT}\right)}{\left(\exp\left(\frac{hc\omega}{kT}\right) - 1\right)^2} \right).$$

Табл. 22. Расчетные и справочные значения теплоемкости азота N_2 при постоянном давлении, Дж/моль·К.

T, К	298,15	1000	2000	3000	4000	5000	6000
C_p° (расчет)	29,11	32,54	35,68	36,58	36,93	37,10	37,20
C_p° (справочн.)	28,87	32,54	35,91	37,27	37,55	37,69	38,67

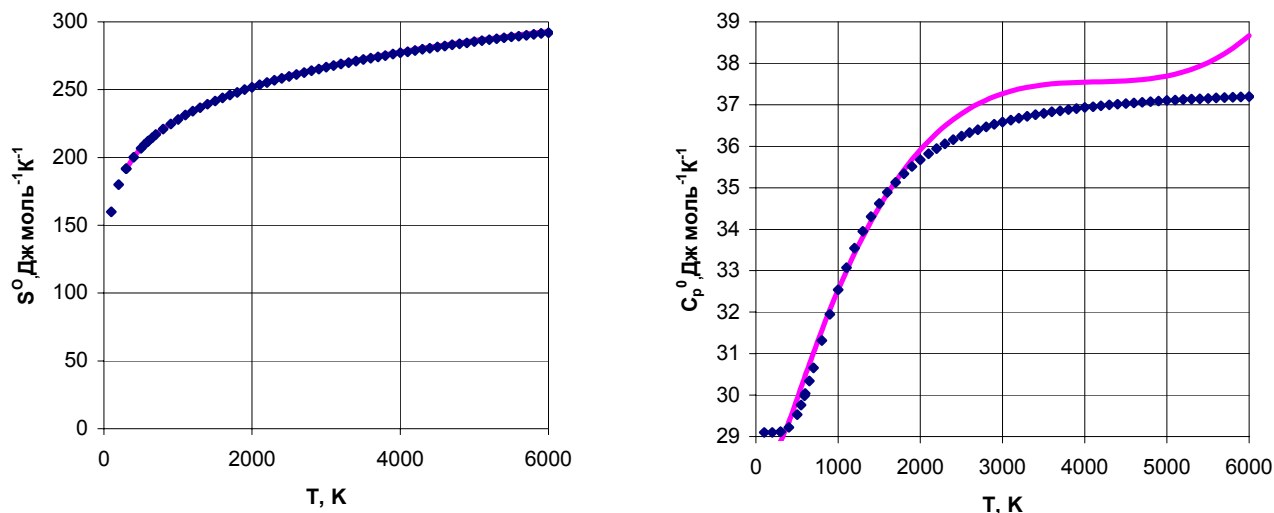


Рис. 8. Зависимость энтропии и теплоемкости азота N_2 от температуры. Точки – расчет, линия – справочные данные.

Результаты расчета показаны в табл. 20-22 и на рис. 8 в сравнении со справочными данными (согласно <http://webbook.nist.gov/chemistry/>). При температурах до 2000 К совпадение хорошее. Отклонения при высоких температурах обусловлены неучетом возбужденных электронных состояний и несовершенством модели «жесткий ротатор - гармонический осциллятор». При низких температурах, вклад в теплоемкость дают только поступательные и вращательные степени свободы, $C_p^\circ = \frac{7}{2}R = 29,10$ Дж/моль·К; при повышении температуры теплоемкость растет за счет активизации колебания. ■

Задача 8. Термодинамические свойства многоатомной нелинейной молекулы. Условие. Рассчитать энтропию S° , высокотемпературную составляющую энтальпии $H^\circ_T - H^\circ_{298,15}$ и теплоемкость C_p° молекулы CH_4 в состоянии идеального газа при давлении 1 бар = $1 \cdot 10^5$ Па и различных температурах.

Решение. Для молекул необходимо учитывать поступательные, вращательные, колебательные и электронные степени свободы, $Q_{вн} = Q_{вр}Q_{кол}Q_{эл}$.

Для метана $\theta_{вр} = 7,54$ К, поэтому для вращательной суммы по состояниям будем использовать высокотемпературное приближение:

$$Q_{вр} = \frac{\pi^{\frac{1}{2}}}{\sigma} \left(\frac{8\pi^2 kT}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} (I_1 I_2 I_3)^{1/2}, \quad T \frac{d \ln Q_{вр}}{dT} = \frac{3}{2},$$

где $\sigma = 12$ – число симметрии, $I_1 I_2 I_3 = 1,523 \cdot 10^{-139}$ (кг·м²)³ – произведение главных моментов инерции. Вращательная постоянная метана $B = 5,241$ см⁻¹. Значения остальных постоянных даны в приложении.

Число колебательных степеней свободы метана равно $3 \cdot 5 - 6 = 9$. В молекуле имеются четыре основные частоты колебаний с кратностями вырождения 1, 2, 3, 3:

Частота ω_i , см ⁻¹	2916,5	1533,6	3018,9	1305,9
Степень вырождения	1	2	3	3

Выражения колебательной суммы по состояниям и производной её логарифма по температуре имеют вид

$$Q_{\text{кол}} = \prod_{i=1}^9 \frac{1}{1 - \exp(-\frac{hc\omega_i}{kT})}, \quad T \frac{d \ln Q_{\text{кол}}}{dT} = \sum_{i=1}^9 \frac{\frac{hc\omega_i}{kT}}{\exp(\frac{hc\omega_i}{kT}) - 1},$$

где ω_i – частоты основных колебаний молекулы CH_4 . Член, обусловленный частотой ω_i , входит в произведение или в сумму столько раз, сколько равна степень вырождения i -го колебания.

Степень вырождения основного электронного состояния молекулы CH_4 равна 1. Относительно возбужденных состояний информация отсутствует. Поэтому $Q_{\text{эл}} = 1$, вклад электронных составляющих в термодинамические функции равен нулю.

Поступательная составляющая энтропии при давлении 1 бар = $1 \cdot 10^5$ Па дается выражением

$$S_{\text{пост}}^{\circ} = R \ln \frac{(2\pi mkT)^{3/2} RT}{h^3 N_A \cdot 1 \cdot 10^5} + \frac{5}{2} R,$$

где масса молекулы метана $m = 16,0426 \cdot (1 \text{ а.е.м.}) = 2,66394 \cdot 10^{-26}$ кг.

Согласно (3.7), вращательная составляющая энтропии дается выражением

$$S_{\text{вр}} = R \ln Q_{\text{вр}} + RT \frac{d \ln Q_{\text{вр}}}{dT} = R \ln \left[\frac{\pi^2}{\sigma} \left(\frac{8\pi^2 kT}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} (I_1 I_2 I_3)^{1/2} \right] + \frac{3}{2} R.$$

Колебательная составляющая энтропии

$$S_{\text{кол}} = R \ln Q_{\text{кол}} + RT \frac{d \ln Q_{\text{кол}}}{dT}.$$

Энтропию молекулы метана получим, сложив поступательную, вращательную и колебательную составляющие,

$$S^{\circ} = S_{\text{пост}}^{\circ} + S_{\text{вр}} + S_{\text{кол}}.$$

Табл. 23. Расчетные и справочные значения энтропии метана CH_4 , Дж/моль·К.

T, К	298,15	1000	2000	3000	4000	5000	6000
$S_{\text{пост}}^{\circ}$	143,47	168,62	183,03	191,46	197,44	202,08	205,87
$S_{\text{вр}}$	42,43	57,52	66,17	71,22	74,81	77,60	79,87
$S_{\text{кол}}$	0,42	21,47	56,73	83,08	103,12	119,10	132,36
S° (расчет)	186,32	247,62	305,92	345,76	375,37	398,78	418,09
S° (справочн.)	186,25	247,55	305,87	345,68	375,29	398,71	418,02

Поступательная составляющая энтальпии

$$H_{\text{пост}}^{\circ} = \frac{5}{2} RT,$$

вращательная составляющая

$$H_{\text{вр}} = \frac{3}{2} RT,$$

колебательная составляющая

$$H_{\text{кол}} = RT^2 \frac{d \ln Q_{\text{вр}}}{dT} = RT \sum_{i=1}^9 \frac{\frac{hc\omega_i}{kT}}{\exp(\frac{hc\omega_i}{kT}) - 1}.$$

Энтальпия определяется с точностью до нулевой энергии E_0 :

$$H^\circ = E_0 + H^\circ_{\text{пост}} + H_{\text{вр}} + H_{\text{кол}} = E_0 + 4RT + RT^2 \frac{d \ln Q_{\text{вр}}}{dT},$$

Вычитая энтальпию при $T = 298,15$ К из энтальпии при произвольной температуре T , получаем формулу для высокотемпературной составляющей

$$H^\circ_T - H^\circ_{298,15} = 4R(T - 298,15) + R(T^2 \frac{d \ln Q_{\text{вр}}}{dT} - (298,15)^2 \frac{d \ln Q_{\text{кол}}}{dT} \Big|_{T=298,15}).$$

Табл. 24. Расчетные и справочные значения высокотемпературной составляющей энтальпии метана CH_4 , кДж/моль.

T, К	298,15	1000	2000	3000	4000	5000	6000
$H^\circ_T - H^\circ_{298,15}$ (расчет)	0	38,18	123,60	222,08	325,05	440,55	535,95
$H^\circ_T - H^\circ_{298,15}$ (справочн.)	0	38,18	123,62	222,05	325,05	440,55	535,94

Поступательная составляющая теплоемкости

$$C_{p, \text{пост}}^\circ = \frac{5}{2} R,$$

вращательная составляющая

$$C_{p, \text{вр}} = \frac{3}{2} R.$$

Выражение для расчета колебательной составляющей получим путём дифференцирования выражения колебательной энтальпии по температуре:

$$C_{p, \text{кол}} = R \sum_{i=1}^9 \frac{(\frac{hc\omega_i}{kT})^2 \cdot \exp(\frac{hc\omega_i}{kT})}{(\exp(\frac{hc\omega_i}{kT}) - 1)^2}.$$

Табл. 25. Расчетные и справочные значения теплоемкости метана CH_4 при постоянном давлении, Дж/моль·К.

T, К	298,15	1000	2000	3000	4000	5000	6000
C_p° (расчет)	35,64	71,80	94,40	101,39	104,18	105,55	106,31
C_p° (справочн.)	35,65	71,79	94,38	101,37	104,24	105,50	106,41

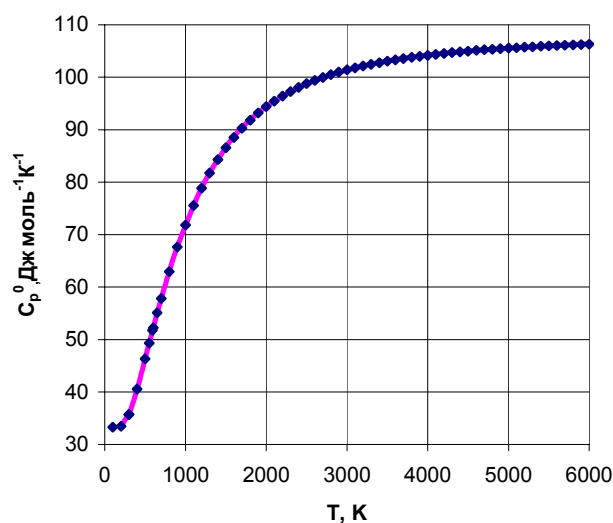
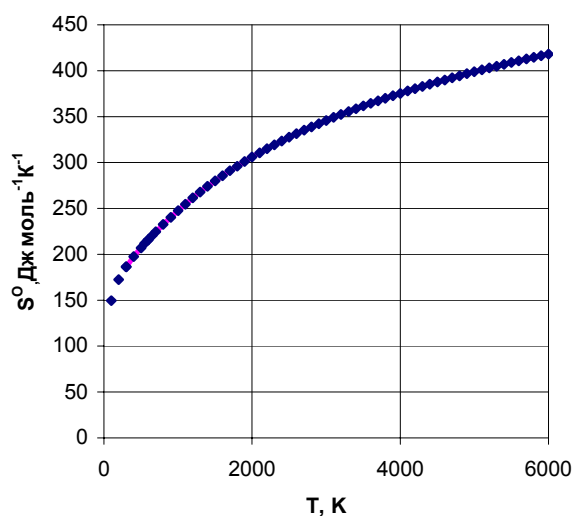


Рис. 9. Зависимость энтропии и теплоемкости метана CH_4 от температуры. Точки – расчет, линия – справочные данные.

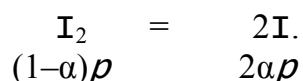
Общее значение теплоемкости C_p является суммой поступательной, вращательной и колебательной составляющих

$$C_p^\circ = C_p^\circ_{\text{пост}} + C_{p,\text{вр}} + C_{p,\text{кол}} = R(4 + \sum_{i=1}^9 \frac{(\frac{hc\omega_i}{kT})^2 \cdot \exp(\frac{hc\omega_i}{kT})}{(\exp(\frac{hc\omega_i}{kT}) - 1)^2}).$$

Результаты расчета показаны в табл. 23-25 и на рис. 9 в сравнении со справочными данными (согласно <http://webbook.nist.gov/chemistry/>). Совпадение очень хорошее. При низких температурах, вклад в теплоемкость дают только поступательные и вращательные степени свободы, $C_p^\circ = 4R = 33,26$ Дж/моль·К; при повышении температуры теплоемкость растет за счет активизации колебаний. ■

Задача 9. Термическая диссоциация двухатомной молекулы. Условие. Рассчитать степень диссоциации молекулярного иода на атомы при различных температурах, если давление в системе равно 1 бар.

Решение. В качестве меры количества газа в системе будем использовать парциальное давление. Запишем стехиометрическое уравнение реакции диссоциации:



По определению, степень диссоциации α есть отношение числа продиссоциировавших молекул к их исходному числу. Парциальные давления участников реакции можно выразить через степень диссоциации α и общее давление p , как указано в подписях к уравнению. Запишем константу равновесия через парциальные давления:

$$K_p = \frac{4\alpha^2}{1-\alpha} p.$$

Таким образом, для определения степени диссоциации нужно найти значения константы равновесия K_p .

Статистическое выражение константы K_p для рассматриваемой реакции имеет вид

$$K_p = \frac{(Q_{\text{I}}^\circ)^2}{Q_{\text{I}_2}^\circ} e^{-\frac{2E_0(\text{I})-E_0(\text{I}_2)}{RT}}.$$

Запишем выражения сумм по состояниям. Для атомов надо учитывать поступательное и электронное движение. Основным электронным состоянием атома **I** является $^2P_{3/2}$ ($g_0 = 4$), имеется низколежащее возбужденное состояние $^2P_{1/2}$ ($g_1 = 2$; $E_{эл1} = 7603,15$ см⁻¹). Следующие возбужденные состояния имеют энергию > 50000 см⁻¹. Их мы не учитываем, т.к. вклад в сумму по состояниям пренебрежимо мал. Таким образом, стандартизованная сумма по состояниям атома **I** такова:

$$Q_{\text{I}}^\circ = \frac{(2\pi m_{\text{I}} kT)^{3/2}}{h^3 N_A} \frac{RT}{p^\circ} (g_0 + g_1 \exp(-\frac{hcE_{эл1}}{kT})).$$

Стандартное давление $p^\circ = 1$ бар.

Для молекул надо учитывать поступательное, вращательное, колебательное и электронное движение. Молекула **I₂** имеет три поступательных, две вращательных (число симметрии $\sigma = 2$, вращательная постоянная $B = 0,037364$ см⁻¹) и одну колебательную (гармоническая колебательная постоянная $\omega = 214,248$ см⁻¹) степени свободы. Степень вырождения основного электронного состояния $^1\Sigma_g^+$ равна 1. Возбужденные электронные состояния учитывать не будем (первое возбужденное

состояние $^3\Pi$ состоит из ряда компонентов с энергией 12000-16000 см^{-1} ; энергия следующих возбужденных состояний ещё выше). Таким образом, стандартизованная сумма по состояниям молекулы I_2 следующая:

$$Q^{\circ}_{\text{I}_2} = \frac{(2\pi m_{\text{I}_2} kT)^{3/2}}{h^3 N_A} \frac{RT}{p^{\circ}} \frac{kT}{\sigma B h c} \frac{1}{1 - \exp(-\frac{hc\omega}{kT})}$$

Для рассматриваемой реакции, разность нулевых энергий $2E_0(\text{I}) - E_0(\text{I}_2)$ есть отсчитанная от уровня нулевой колебательной энергии энергия диссоциации D_0 молекулы I_2 :

$$2E_0(\text{I}) - E_0(\text{I}_2) = D_0(\text{I}_2) = 148808 \text{ Дж/моль.}$$

Энергия диссоциации определена из спектроскопических данных.

Табл. 26. Суммы по состояниям атома и молекулы иода при различных температурах.

T, K	$Q^{\circ}_{\text{пост}}(\text{I})$	$Q_{\text{эл}}(\text{I})$	$Q^{\circ}_{\text{пост}}(\text{I}_2)$	$Q_{\text{вр}}(\text{I}_2)$	$Q_{\text{кол}}(\text{I}_2)$
500	$2,05 \cdot 10^8$	4,00	$5,79 \cdot 10^8$	$4,65 \cdot 10^3$	2,17
1000	$1,16 \cdot 10^9$	4,00	$3,27 \cdot 10^9$	$9,30 \cdot 10^3$	3,77
1500	$3,19 \cdot 10^9$	4,00	$9,02 \cdot 10^9$	$1,40 \cdot 10^4$	5,38
2000	$6,55 \cdot 10^9$	4,01	$1,85 \cdot 10^{10}$	$1,86 \cdot 10^4$	7,00
2500	$1,14 \cdot 10^{10}$	4,03	$3,24 \cdot 10^{10}$	$2,33 \cdot 10^4$	8,62
3000	$1,80 \cdot 10^{10}$	4,05	$5,10 \cdot 10^{10}$	$2,79 \cdot 10^4$	10,24

Таким образом, мы имеем все данные для расчета константы равновесия. Если константа равновесия известна, то, при заданном давлении p , степень диссоциации определяется путём решения квадратного уравнения $K_p = 4\alpha^2 p / (1-\alpha)$. По условию, $p = 1$ бар. Результаты расчета представлены в табл. 26-27 и на рис. 10 в сравнении со справочными данными (согласно <http://webbook.nist.gov/chemistry/>). ■

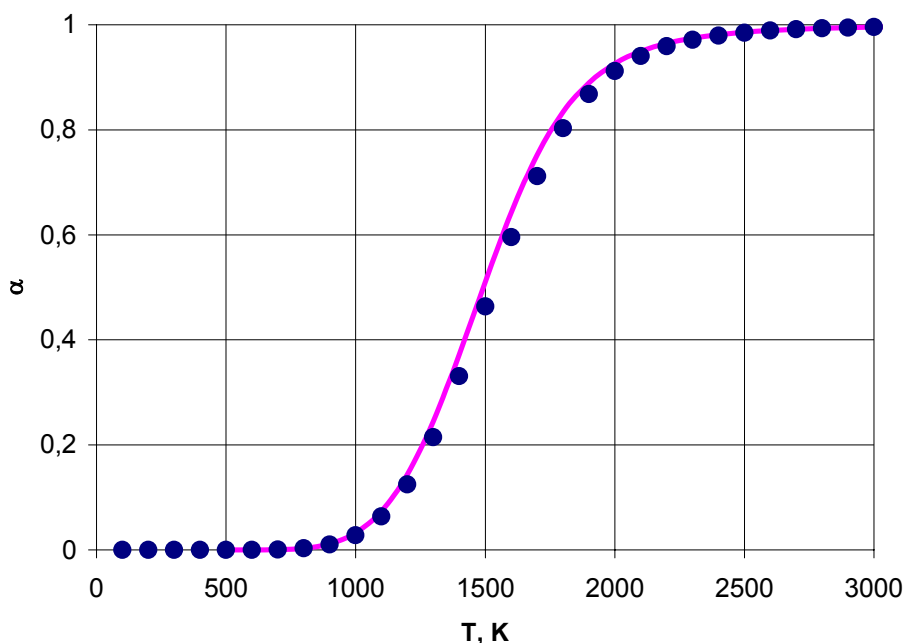


Рис. 10. Зависимость степени диссоциации молекулярного иода на атомы в зависимости от температуры, при исходном давлении паров иода 1 бар. Точки – статистический расчет, линия – расчет на основе справочных данных о термодинамических свойствах I и I_2 .

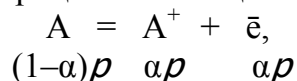
Табл. 27. Константа равновесия реакции $I_2 = 2I$ и степень диссоциации молекулярного иода при общем давлении 1 бар, рассчитанные статистическим методом, а также на основе справочных данных о термодинамических свойствах участников реакции.

T, K	500	1000	1500	2000	2500	3000
Результаты статистического расчета						
K_p	$3,262 \cdot 10^{-11}$	$3,152 \cdot 10^{-3}$	1,582	37,11	254,3	940,4
α	0,000	0,028	0,461	0,911	0,985	0,996
Результаты расчета на основе справочных данных о термодинамических свойствах I и I ₂						
K_p	$4,001 \cdot 10^{-11}$	$4,306 \cdot 10^{-3}$	2,136	46,12	275,4	900,2
α	0,000	0,032	0,511	0,926	0,986	0,996

Задача 10. Термическая ионизация атомов (формула Сэха). Условие.

Вывести формулу, определяющую степень термической ионизации газа атомов, с образованием однозарядных ионов (формула Сэха).

Решение. Степень ионизации α есть отношение числа ионизированных атомов к их общему числу. Процесс ионизации будем описывать стехиометрическим уравнением



где A – атом в основном состоянии, A^+ – атомный ион в основном состоянии, \bar{e} – свободный электрон. Поскольку ионизация реально происходит при весьма высоких температурах, все участники (в том числе и электроны) реакции могут рассматриваться как классические идеальные газы. Парциальные давления участников процесса можно выразить через степень ионизации α и общее давление p , как указано в подписях к уравнению. Напомним, что общее давление p является безразмерной величиной, равной отношению общего размерного давления p к давлению в стандартном состоянии p^o : $p = p/p^o$. Константа равновесия K_p процесса ионизации имеет вид

$$K_p = \frac{\alpha^2}{1-\alpha} p = \frac{\alpha^2}{1-\alpha} \frac{p}{p^o}.$$

Запишем статистическое выражение константы K_p . Суммы по состояниям атома Q_A^o и атомного иона $Q_{A^+}^o$ даются выражениями

$$Q_A^o = \frac{(2\pi m_A kT)^{3/2}}{h^3 N_A} \frac{RT}{p^o} g_A, \quad Q_{A^+}^o = \frac{(2\pi m_{A^+} kT)^{3/2}}{h^3 N_A} \frac{RT}{p^o} g_{A^+},$$

где m_A – масса атома, равная массе иона, g_A и g_{A^+} – степени вырождения основных состояний атома и иона соответственно. Сумма по состояниям электрона равна

$$Q_{\bar{e}}^o = \frac{(2\pi m_e kT)^{3/2}}{h^3 N_A} \frac{RT}{p^o} \cdot 2,$$

где m_e – масса электрона, 2 – статистический вес электрона (соответствует двум возможным ориентациям проекции спина вдоль произвольной оси в пространстве). Разность между нулевыми энергиями однозарядного положительного иона A^+ , свободного электрона \bar{e} и нейтрального атома A есть энергия ионизации атома I_A .

Таким образом

$$K_p = \frac{\alpha^2}{1-\alpha} \frac{p}{p^o} = \frac{2g_{A^+}}{g_A} \frac{(2\pi m_e kT)^{3/2}}{h^3 N_A} \frac{RT}{p^o} e^{-\frac{I_A}{RT}}.$$

Сокращая на p^o и перенося p в правую часть, получаем окончательный вариант формулы:

$$\frac{\alpha^2}{1-\alpha} = \frac{2g_{A+}}{g_A} \frac{(2\pi m_e kT)^{3/2}}{h^3 N_A} \frac{RT}{p} e^{-\frac{I_A}{RT}}.$$

Формула получена индийским физиком М. Н. Саха (M. N. Saha) в 1920 для описания ионизации в звёздных атмосферах. Несмотря на приближенный характер (не учитывается возбуждение электронных уровней, многократная ионизация, возможность ионизации испускаемыми стенкой электронами, поверхностная ионизация и пр.), формула применима во многих случаях, когда $\alpha \ll 1$. ■

ЛИТЕРАТУРА

- Базаров И.П., Геворкян Э.В., Николаев П.Н. Задачи по термодинамике и статистической физике. М.: Высшая школа, 1996.
- Годнев И.Н. Вычисление термодинамических функций по молекулярным данным. М.: Гостехиздат, 1956.
- Квасников И.А. Термодинамика и статистическая физика. Т.2: Теория равновесных систем: Статистическая физика. М.: Эдиториал УРСС, 2002.
- Смирнова Н.А. Методы статистической термодинамики в физической химии. М.: Высшая школа, 1973.
- Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справочник в 2-х т.т. Под ред. В.П. Глушко. М.: Изд-во АН СССР, 1962.
- Хьюбер К.-П., Герцберг Г. Константы двухатомных молекул. В 2-х ч. Пер. с англ. М.: Мир, 1984.
- Fowler R.H., Guggenheim E.A. Statistical Thermodynamics. Cambridge University Press, 1939.

ПРИЛОЖЕНИЕ. ОСНОВНЫЕ ПОСТОЯННЫЕ И НЕКОТОРЫЕ НЕСИСТЕМНЫЕ ЕДИНИЦЫ ИЗМЕРЕНИЯ

Число π	3,14159265	
Скорость света в вакууме c	$2,99792458 \cdot 10^8$	м/с
Постоянная Планка h	$6,6260693 \cdot 10^{-34}$	Дж·с
Постоянная Больцмана k	$1,3806505 \cdot 10^{-23}$	Дж/К
hc/k	$1,4387752 \cdot 10^{-2}$	м·К
Число Авогадро N_A	$6,0221415 \cdot 10^{23}$	моль ⁻¹
Универсальная газовая постоянная $R = k \cdot N_A$	8,3144727	Дж/моль·К
Объём 1 моль идеального газа при нормальных условиях ($T=273,15$ К, $p=101325$ Па) $V_m = RT/p$	$22,413996 \cdot 10^{-3}$	м ³ /К
Атомная единица массы 1 а.е.м.	$1,66053886 \cdot 10^{-27}$	кг
Масса электрона m_e	$9,1093826 \cdot 10^{-31}$	кг
Заряд электрона e	$1,60217653 \cdot 10^{-19}$	Кл
Постоянная Фарадея $F = e \cdot N_A$	96485,3383	Кл/моль
1 кал	4,184	Дж
1 атм	101325	Па