

Н.Ю. ИГНАТЬЕВА, А.В. ЛЕВАНОВ, Б.Н. ТАРАСЕВИЧ

ПРАКТИКУМ по ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

**ИК-СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ ДВУХАТОМНЫХ
МОЛЕКУЛ. ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНЫХ
ПОСТОЯННЫХ И РАСЧЕТ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ
ФУНКЦИЙ МЕТОДАМИ СТАТИСТИЧЕСКОЙ
ТЕРМОДИНАМИКИ**

Методическое пособие
для студентов химического факультета
МГУ имени М.В. Ломоносова, филиал в г. Баку,
обучающихся по специальности «химия»

МОСКВА 2016

УДК 541.1

Игнатьева Н.Ю., Леванов А.В., Тарасевич Б.Н. Практикум по физической химии. ИК-спектры поглощения двухатомных молекул. Определение молекулярных постоянных и расчет термодинамических функций методами статистической термодинамики – Москва, 2016. 25 с.

Утверждено методической комиссией кафедры физической химии химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова.

Рецензент: доцент, канд. хим. наук В.М. Сенявин.

В настоящем пособии представлены описания практических и расчетных задач по молекулярной ИК-спектроскопии (определение молекулярных постоянных из спектральных данных; статистический расчет термодинамических свойств веществ в газовой фазе), которые выполняются в рамках темы «Термодинамика» курса Физической химии в V семестре студентами третьего курса химического факультета филиала МГУ в г. Баку, обучающиеся по специальности «химия».

© Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, 2016.

СОДЕРЖАНИЕ

ЗАДАЧА 1. ИНФРАКРАСНЫЕ СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ ДВУХАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ. ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ПОСТОЯННЫХ ДВУХАТОМНОЙ МОЛЕКУЛЫ ИЗ ВРАЩАТЕЛЬНОЙ СТРУКТУРЫ КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ ПОЛОС	4
ЦЕЛИ РАБОТЫ.....	4
I. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ СВЕДЕНИЯ ОБ ИНФРАКРАСНЫХ СПЕКТРАХ ДВУХАТОМНЫХ ГАЗОВ	4
МОДЕЛЬ ЖЕСТКИЙ РОТАТОР – ГАРМОНИЧЕСКИЙ ОСЦИЛЛЯТОР.....	4
МОДЕЛЬ ВРАЩАЮЩИЙСЯ АНГАРМОНИЧЕСКИЙ ОСЦИЛЛЯТОР	8
ПРИБЛИЖЕННАЯ ОЦЕНКА ВРАЩАТЕЛЬНОЙ ПОСТОЯННОЙ	10
II. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	12
АППАРАТУРА.....	12
IIIa. ПРОВЕДЕНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТА	12
ЗАПИСЬ СПЕКТРА	12
ОБРАБОТКА И АНАЛИЗ СПЕКТРА	13
IIIб. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ.....	15
МОДЕЛЬ «ЖЕСТКИЙ РОТАТОР – ГАРМОНИЧЕСКИЙ ОСЦИЛЛЯТОР».....	15
МОДЕЛЬ «ВРАЩАЮЩИЙСЯ АНГАРМОНИЧЕСКИЙ ОСЦИЛЛЯТОР»	16
III. ПРЕДСТАВЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ РАБОТЫ	17
ЗАДАЧА 2. РАСЧЕТ ЭНТРОПИИ И ТЕПЛОЕМКОСТИ ДВУХАТОМНОЙ МОЛЕКУЛЫ МЕТОДАМИ СТАТИСТИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ	18
ЦЕЛИ РАБОТЫ.....	18
I. ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ВВЕДЕНИЕ.....	18
СВЯЗЬ МЕЖДУ ЭНЕРГИЕЙ ГЕЛЬМГОЛЬЦА И СУММАМИ ПО СОСТОЯНИЯМ	18
ВЫРАЖЕНИЯ СУММ ПО СОСТОЯНИЯМ ДВУХАТОМНОГО ИДЕАЛЬНОГО ГАЗА.....	19
ФОРМУЛЫ ДЛЯ РАСЧЕТА ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ.....	20
II. ПОРЯДОК ПРОВЕДЕНИЯ РАСЧЕТОВ.....	22
III. ПРЕДСТАВЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ РАБОТЫ	24
ВОПРОСЫ К ЗАДАЧЕ	24
ЛИТЕРАТУРА	25
ФИЗИЧЕСКИЕ ПОСТОЯННЫЕ	25

ЗАДАЧА 1. ИНФРАКРАСНЫЕ СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ ДВУХАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ. ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ПОСТОЯННЫХ ДВУХАТОМНОЙ МОЛЕКУЛЫ ИЗ ВРАЩАТЕЛЬНОЙ СТРУКТУРЫ КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ ПОЛОС

ЦЕЛИ РАБОТЫ

Ознакомление с методом ИК-спектроскопии и работой на современном ИК-спектрометре с преобразованием Фурье. Изучение ИК-спектров поглощения газов и системы энергетических уровней, связанных с колебанием и вращением двухатомных молекул. Измерение вращательной структуры колебательной полосы двухатомного газа с целью определения молекулярных постоянных.

I. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ СВЕДЕНИЯ ОБ ИНФРАКРАСНЫХ СПЕКТРАХ ДВУХАТОМНЫХ ГАЗОВ

При поглощении инфракрасного излучения происходит изменение энергии колебаний молекулы; электронное состояние остается неизменным. Переходы между колебательными уровнями всегда сопровождаются одновременными изменениями вращательной энергии. В результате возникают *колебательно-вращательные* спектры. Эти спектры в инфракрасной области имеют молекулы симметрии $C_{\infty v}$, состоящие из неодинаковых атомов и имеющие дипольный момент. Изменения вращательной энергии, как правило, малы по сравнению с изменениями колебательной энергии. Поэтому в спектрах получаются полосы (линии), соответствующие определенному колебательному переходу, тонкая структура которых обусловлена вращательными переходами – *колебательно-вращательные* полосы. На спектрометрах с малой разрешающей способностью (свыше 4 см^{-1}) каждая колебательная полоса наблюдается в виде широкой линии. При увеличении разрешения до 1 см^{-1} , полоса распадается на ряд узких линий, соответствующих отдельным вращательным переходам. Эти особенности колебательно-вращательных ИК-спектров проиллюстрированы на рис. 1, где показан обзорный ИК-спектр молекулы СО в газовой фазе, записанный при различном разрешении.

МОДЕЛЬ ЖЕСТКИЙ РОТАТОР – ГАРМОНИЧЕСКИЙ ОСЦИЛЛЯТОР

Будем использовать приближение о независимости различных видов движения молекулы (поступательного, вращательного, колебательного и электронного); тогда полная энергия молекулы равна сумме энергий этих видов движения.

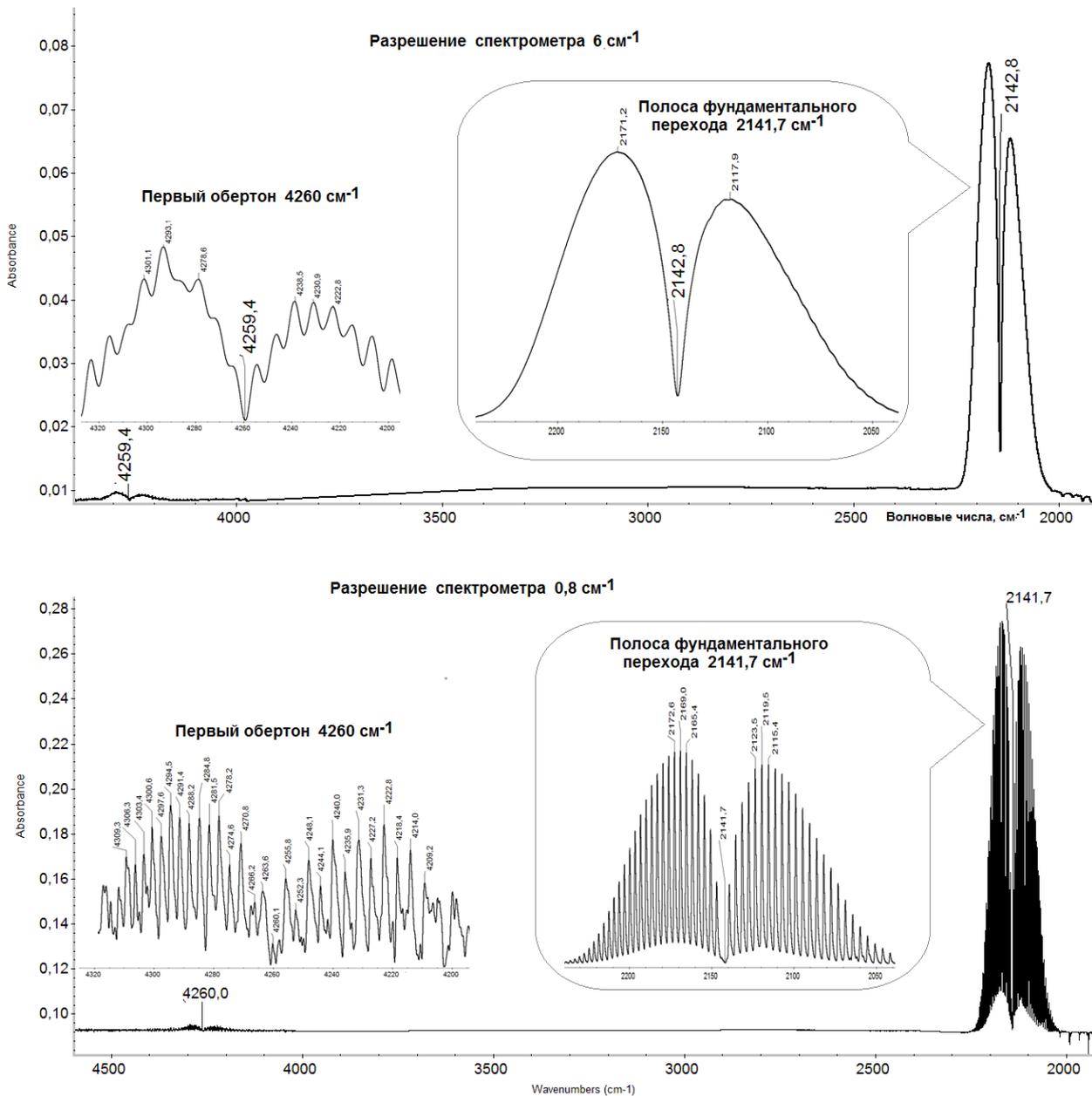


Рис. 1. Схематическое изображение колебательно-вращательного спектра CO, записанного с малой (6 см⁻¹) и высокой (0,8 см⁻¹) разрешающей способностью.

Энергия колебательно-вращательных состояний молекулы E_{vJ} (в см⁻¹ – обратных сантиметрах)¹ в приближении «жесткий ротатор – гармонический осциллятор» является суммой колебательной

$E_v = \omega_e(v + \frac{1}{2})$ и вращательной $E_r = B_e J(J + 1)$ энергий и определяется выражением

$$E_{vJ} = \omega_e(v + \frac{1}{2}) + B_e J(J + 1), \quad (1)$$

¹ Для того, чтобы выразить энергию в Джоулях, надо энергию в см⁻¹ умножить на произведение постоянной Планка $h = 6,62607 \times 10^{-34}$ Дж с и скорости света $c = 2,99792 \times 10^{10}$ см/с, $E_{vJ}(\text{Дж}) = E_{vJ}(\text{см}^{-1}) \times h(\text{Дж} \cdot \text{с}) \times c(\text{см/с})$.

где $B_e, \text{см}^{-1}$ – вращательная постоянная,² $J = 1, 2, 3 \dots$ вращательное квантовое число, $\omega_e, \text{см}^{-1}$ – гармоническая колебательная постоянная,^{3,4} $v = 0, 1, 2, 3 \dots$ – колебательное квантовое число. Индекс «е» обозначает, что соответствующие величины рассчитаны для равновесной конфигурации молекулы.

Разрешенные переходы между уровнями энергии молекулы определяются **правилами отбора**. Для колебательно-вращательных спектров двухатомных молекул, правила отбора следующие: для вращательного квантового числа $\Delta J = \pm 1$, для колебательного квантового числа $\Delta v = \pm 1$ (в гармоническом приближении).⁵

С учетом ангармоничности колебаний, разрешены также переходы $\Delta v = \pm 2, \pm 3 \dots$. И действительно, линии таких переходов наблюдаются в эксперименте (так как колебания молекул на самом деле ангармонические). Однако их интенсивность намного меньше, чем линии перехода $\Delta v = \pm 1$.

Переходы с $\Delta J = +1$ образуют R-ветвь колебательно-вращательной полосы, $\Delta J = -1$ образуют P-ветвь.

Переходы между нулевым $v'' = 0$ и первым возбужденным $v' = 1$ колебательными уровнями называются основными, или фундаментальными. Здесь и далее, для любых переходов, нижний уровень обозначается двумя штрихами ‘’, верхний уровень – одним штрихом ‘. Согласно выражению (1), энергии нижнего E'' и верхнего E' уровней равны

$$E''(v'' = 0) = \omega_e \cdot 1/2 + B_e J''(J'' + 1),$$

$$E'(v' = 1) = \omega_e \cdot 3/2 + B_e J'(J' + 1).$$

Волновое число линий в полосе фундаментального перехода

$$\nu = E'(v' = 1) - E''(v'' = 0) = \omega_e + B_e [J'(J' + 1) - J''(J'' + 1)]. \quad (2)$$

Линия с волновым числом ω_e соответствует чисто колебательному переходу, который получился бы при $J' = J'' = 0$ («нулевая линия»)⁶. В силу невозможности переходов $J'' = 0 \leftrightarrow J' = 0$, нулевая линия не может

² Вращательная постоянная $B_e, \text{см}^{-1}$, и момент инерции двухатомной молекулы $I, \text{кг м}^2$, связаны соотношением $B_e = h/(8\pi^2 I c)$.

³ Гармоническая колебательная постоянная есть волновое число колебаний гармонического осциллятора. Приближенно она равна волновому числу основного (фундаментального) колебания двухатомной молекулы.

⁴ Частота $\nu (\text{с}^{-1})$ излучения и его волновое число $\omega (\text{см}^{-1})$ связаны соотношением $\nu = \omega \cdot c$, где $c = 2,99792 \times 10^{10} \text{ см/с}$ – скорость света.

⁵ Это правило отбора относится к наиболее распространенному случаю, когда молекула не обладает в нормальном электронном состоянии электронным моментом, например, к молекулам CO, HCl.

⁶ Если учитывать реальную ангармоничность колебаний, то волновое число нулевой линии равно $\omega_e - 2\omega_e x_e$, где x_e – первая постоянная ангармоничности. Величина $2\omega_e x_e$ мала по сравнению с ω_e .

наблюдаться, и её положение определяют расчетом. На рис. 2 показана схема энергетических уровней и спектр двухатомной молекулы.

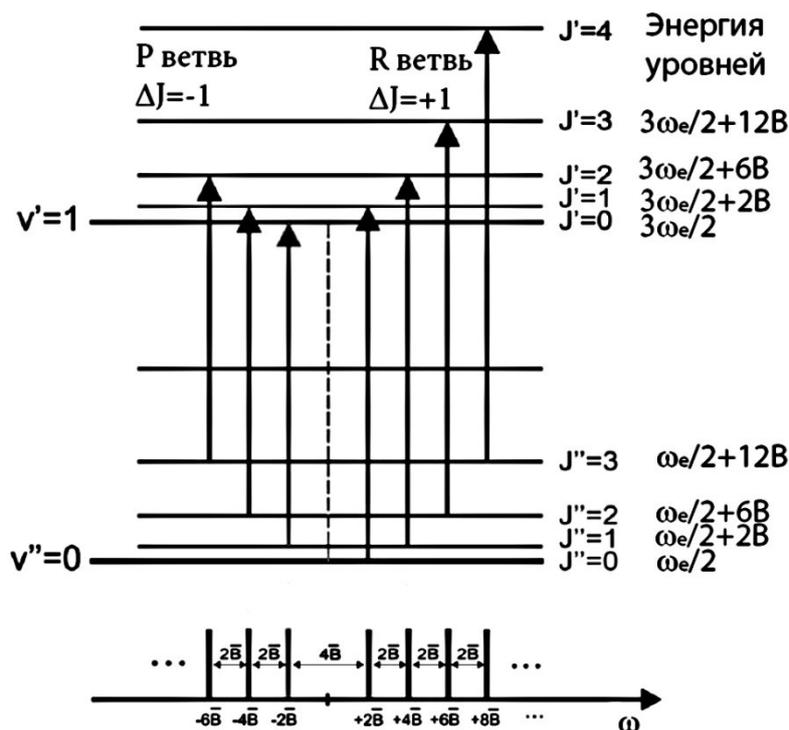


Рис. 2. Схема колебательно-вращательных уровней энергии и соответствующий им спектр двухатомной молекулы.

Исходя из формулы (2), выпишем выражения волновых чисел линий в R- и P-ветвях фундаментальной полосы.

$$\text{R-ветвь } (\Delta J = J' - J'' = 1): \quad \nu = \omega_e + 2B_e(J'' + 1) = \omega_e + 2B_e J'. \quad (3)$$

$$\text{P-ветвь } (\Delta J = J' - J'' = -1): \quad \nu = \omega_e - 2B_e J''. \quad (4)$$

Оба выражения (3) и (4) можно записать в виде одной формулы, если обозначить для R-ветви $m = J' = 1, 2, 3 \dots$,

для P-ветви $m = -J'' = -1, -2, -3 \dots$:

$$\nu = \omega_e + 2B_e m. \quad (5)$$

Полученная формула (5) используется для определения молекулярных постоянных ω_e и B_e двухатомной молекулы, исходя из её колебательно-вращательного спектра.

На рис. 3 показан колебательно-вращательный спектр молекулы HCl в области полосы фундаментального перехода, и для каждой линии выписано число m . Следует отметить, что расщепление отдельных линий обусловлено содержанием в природной смеси двух изотопных разновидностей хлористого водорода, H^{35}Cl (75,5%) и H^{37}Cl (24,5%) (изотопный эффект).

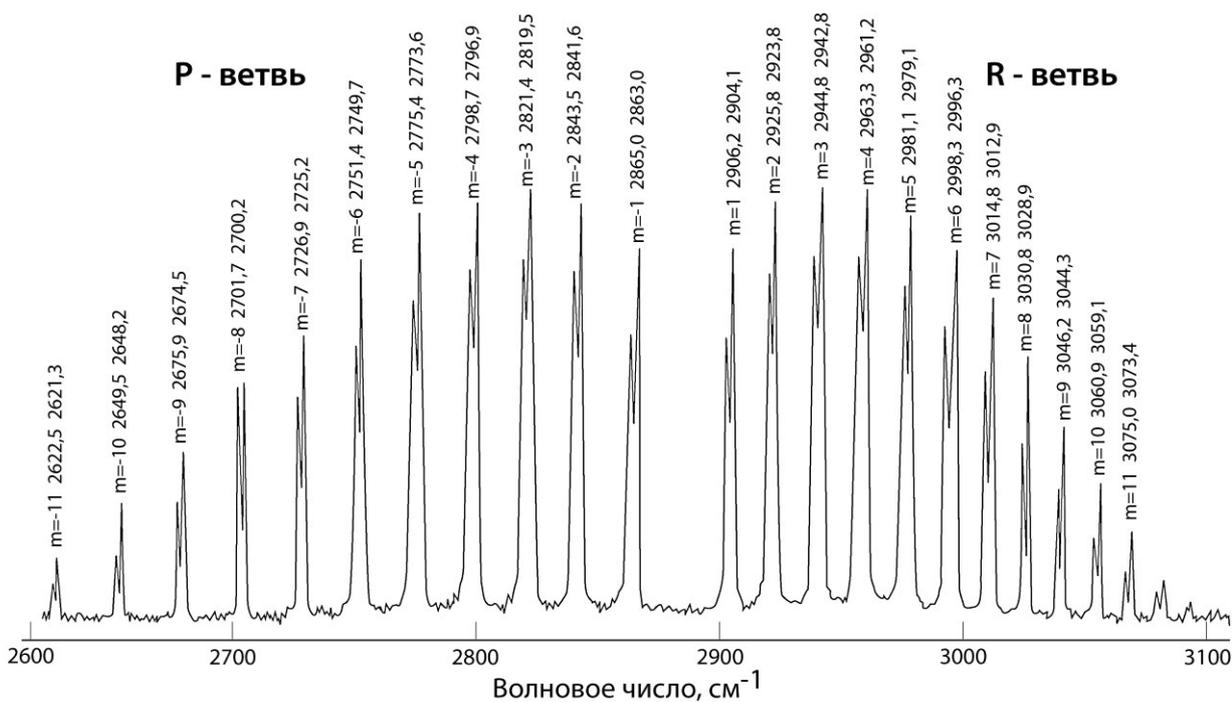


Рис. 3. Колебательно-вращательный спектр молекулы HCl в газовой фазе в области полосы фундаментального перехода. Над линиями указаны значения числа m и волновые числа переходов в молекулах H^{35}Cl и H^{37}Cl .

МОДЕЛЬ ВРАЩАЮЩИЙСЯ АНГАРМОНИЧЕСКИЙ ОСЦИЛЛЯТОР

Оказывается, что модель «жесткий ротатор – гармонический осциллятор» не может описать все наблюдаемые в эксперименте особенности колебательно-вращательных спектров двухатомных молекул. Поэтому она нуждается в уточнении. Для большинства практических задач, достаточно дополнительно учесть два фактора: 1) ангармоничность колебаний (т.е. на самом деле колебания молекул не являются гармоническими); 2) зависимость вращательной постоянной от колебательного состояния. При этом энергия ангармонических колебаний с хорошей точностью определяется выражением

$$E_v = \omega_e(v + 1/2) + \omega_e x_e (v + 1/2)^2,$$

где $\omega_e x_e$ – ангармоническая поправка, x_e – первая постоянная ангармоничности ($x_e \ll 1$). Зависимость вращательной постоянной от колебательного квантового числа v описывается с помощью соотношения

$$B_v = B_e - \alpha_e (v + 1/2),$$

где α_e – постоянная колебательно-вращательного взаимодействия. В рамках уточненной модели, которую можно назвать «вращающийся ангармонический осциллятор», энергия колебательно-вращательных состояний двухатомной молекулы определяется выражением

$$E_{vJ} = \omega_e (v + 1/2) - \omega_e x_e (v + 1/2)^2 + [B_e - \alpha_e (v + 1/2)] J (J + 1). \quad (6)$$

Правила отбора для переходов между колебательно-вращательными уровнями указаны выше. Переходы с $\Delta J = +1$ образуют R-ветвь колебательно-вращательной полосы, $\Delta J = -1$ – P-ветвь.

Наиболее важными переходами с наибольшей интенсивностью спектральных линий являются переходы между нулевым $v'' = 0$ и первым возбужденным $v' = 1$ колебательными уровнями. Они называются основными, или фундаментальными. Согласно выражению (6), энергии нижнего E'' и верхнего E' уровней равны

$$E''(v'' = 0) = \omega_e \cdot 1/2 - \omega_e x_e \cdot 1/4 + [B_e - \alpha_e \cdot 1/2] J'' (J'' + 1),$$

$$E'(v' = 1) = \omega_e \cdot 3/2 - \omega_e x_e \cdot 9/4 + [B_e - \alpha_e \cdot 3/2] J' (J' + 1).$$

Волновое число линий в полосе фундаментального перехода

$$\begin{aligned} \nu &= E'(v' = 1) - E''(v'' = 0) = \\ &= \omega_e - 2\omega_e x_e + B_e [J' (J' + 1) - J'' (J'' + 1)] - \alpha_e [3/2 \cdot J' (J' + 1) - 1/2 \cdot J'' (J'' + 1)]. \end{aligned} \quad (7)$$

Величина

$$\omega_e - 2\omega_e x_e \equiv \omega_{00}(0 \rightarrow 1) \equiv \omega_{00} \quad (8)$$

представляет собой волновое число чисто колебательного перехода, который получился бы при $J' = J'' = 0$ («нулевая линия»). Как отмечалось выше, в силу невозможности переходов $J'' = 0 \leftrightarrow J' = 0$, нулевая линия не наблюдается, и её положение определяют расчетом.

Исходя из формулы (7), выпишем подробные выражения волновых чисел линий в R- и P-ветвях фундаментальной полосы.

R-ветвь ($\Delta J = J' - J'' = 1$):

$$\begin{aligned} \nu &= \omega_{00} + 2B_e(J'' + 1) - \alpha_e [3/2 \cdot (J'' + 1)(J'' + 2) - 1/2 \cdot J''(J'' + 1)] = \\ &= \omega_{00} + 2B_e(J'' + 1) - \alpha_e(J'' + 1)(J'' + 3) = \\ &= \omega_{00} + 2B_e J' - \alpha_e J' (J' + 2) = \\ &= \omega_{00} + 2(B_e - \alpha_e) J' - \alpha_e J'^2. \end{aligned}$$

P-ветвь ($\Delta J = J' - J'' = -1$):

$$\begin{aligned} \nu &= \omega_{00} - 2B_e J'' - \alpha_e [3/2 \cdot (J'' - 1) J'' - 1/2 \cdot J''(J'' + 1)] = \\ &= \omega_{00} - 2B_e J'' - \alpha_e J'' (J'' - 2) = \\ &= \omega_{00} - 2(B_e - \alpha_e) J'' - \alpha_e J''^2. \end{aligned}$$

Окончательно имеем

$$\text{R-ветвь: } \nu = \omega_{00} + 2(B_e - \alpha_e) J' - \alpha_e J'^2, \quad (9)$$

где $J' = 1, 2, 3 \dots$ – вращательное квантовое число верхнего уровня;

$$\text{P-ветвь: } \nu = \omega_{00} - 2(B_e - \alpha_e) J'' - \alpha_e J''^2, \quad (10)$$

где $J'' = 1, 2, 3 \dots$ – вращательное квантовое число нижнего уровня.

Оба выражения (9) и (10) можно записать в виде одной формулы, если обозначить для R-ветви $m = J' = 1, 2, 3 \dots$, для P-ветви $m = -J'' = -1, -2, -3 \dots$:

$$\nu = \omega_{00} + 2(B_e - \alpha_e) m - \alpha_e m^2. \quad (11)$$

Полученная формула (11) используется для определения молекулярных постоянных ω_{00} , B_e , α_e двухатомной молекулы, исходя из её колебательно-вращательного спектра.

В ИК-спектрах можно наблюдать более слабые линии переходов с $\Delta v = 2, 3 \dots$, которые называются обертонами. Первый обертон соответствует переходу между нулевым $v'' = 0$ и вторым возбужденным $v' = 2$ колебательными уровнями. Из выражения (6) следует, что волновое число линий в полосе первого обертона определяется выражением

$$\nu = E'(v' = 2) - E''(v'' = 0) = \\ = 2\omega_e - 6\omega_e x_e + B_e[J'(J'+1) - J''(J''+1)] - \alpha_e[5/2 \cdot J'(J'+1) - 1/2 \cdot J''(J''+1)].$$

Величина

$$2\omega_e - 6\omega_e x_e \equiv \omega_{00}(0 \rightarrow 2) \quad (12)$$

представляет собой волновое число чисто колебательного перехода, не наблюдаемого в эксперименте, который получился бы при $J' = J'' = 0$ («нулевая линия» первого обертона). Согласно литературным данным, волновые числа нулевых линий фундаментального перехода и первого обертона принимают соответственно следующие значения: для H^{35}Cl 2885,98 и 5667,98 cm^{-1} , для H^{37}Cl 2883,88 и 5660,9 cm^{-1} .

На рис. 1 показаны линии фундаментального перехода и первого обертона молекулы CO. Фундаментальная линия (волновое число нулевой линии $\omega_{00}(0 \rightarrow 1) = 2143,24 \text{ cm}^{-1}$) наиболее интенсивная и очень хорошо проявляется. Линия первого обертона ($\omega_{00}(0 \rightarrow 2) = 4259,8 \text{ cm}^{-1}$) намного слабее. Интенсивность полосы второго обертона ($\omega_{00}(0 \rightarrow 3) = 6349,9 \text{ cm}^{-1}$) слишком низка, так что она практически незаметна.

ПРИБЛИЖЕННАЯ ОЦЕНКА ВРАЩАТЕЛЬНОЙ ПОСТОЯННОЙ

Анализ колебательно-вращательного спектра позволяет оценить вращательную постоянную еще одним способом. Обычно его применяют для спектров с невысоким разрешением, а для выводов используют приближение «жесткий ротатор – гармонический осциллятор». Максимальная заселенность приходится на уровень с вращательным квантовым числом

$$J_{\max} = \sqrt{\frac{k_B T}{2hcB}} - \frac{1}{2}.$$

Подставляя это выражение в формулы (4 – 5) получаем значения волновых чисел линий максимальной интенсивности R - и P – ветвей:

$$\nu_{\max,R} = \omega_e + 2B \left\{ \sqrt{\frac{k_B T}{2hcB}} + \frac{1}{2} \right\}, \quad \nu_{\max,P} = \omega_e - 2B \left\{ \sqrt{\frac{k_B T}{2hcB}} + \frac{1}{2} \right\}.$$

Отсюда следует, что расстояние между максимумами интенсивностей

$$\Delta\nu_{\max} = \nu_{\max,R} - \nu_{\max,P} = 4B \left\{ \sqrt{\frac{k_B T}{2hcB}} + \frac{1}{2} \right\} = \sqrt{\frac{8k_B TB}{hc}} + 2B.$$

Считая, что B мало по сравнению с $\Delta\nu_{\max}$ можно записать

$$\Delta\nu_{\max} \approx \sqrt{\frac{8k_B TB}{hc}},$$

откуда

$$B \approx \frac{hc(\Delta\nu_{\max})^2}{8k_B T}. \quad (13)$$

При расчете B по формуле (13) следует помнить, что скорость света должна быть выражена в см/с,

$$[\text{см}^{-1}] = [\text{Дж} \cdot \text{с}] \cdot [\text{см}/\text{с}] \cdot [\text{см}^{-1}]^2 / ([\text{Дж}/\text{К}] \cdot [\text{К}]).$$

Задача. Анализ колебательно-вращательного спектра HCl невысокого разрешения показал, что разница между волновыми числами максимумов огибающих Р и R ветвей равна 141 см^{-1} (ср. рис. 3). Оцените вращательную постоянную B . Сравните со справочным значением $10,59 \text{ см}^{-1}$ (для молекулы H^{35}Cl).

II. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

АППАРАТУРА

Инфракрасный спектрофотометр FTIR 7600. Газовая кювета с полиэтиленовыми окнами (возможны окна из любого оптического материала, прозрачного в данной области ИК спектра), заполненная исследуемым газом и образец сравнения.

IIa. ПРОВЕДЕНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТА

Под руководством преподавателя, регистрируют колебательно-вращательный ИК-спектр полярного двухатомного газа (напр., CO, HCl).

ЗАПИСЬ СПЕКТРА

Открыть программу FTIR 7600 на рабочем столе. Зайти во вкладку «Collect» – «Collection setting» и ввести параметры указанные на рис.4.

число сканов – 32,

разрешение – 1 см^{-1} ,

время использования фона (спектра сравнения) – 1000 мин

тип представления данных – оптическая плотность (absorbance),

нажать ОК.

The image shows a screenshot of the 'Collect' dialog box in the FTIR 7600 software. The dialog is titled 'Collect' and has three tabs: 'Collect', 'Bench', and 'Diagnose'. The 'Collect' tab is selected. The dialog contains several input fields and checkboxes. The 'Estimated Time' is 00:02:27. The 'Num of scans' is set to 32. The 'Resolution' is set to 1cm-1. The 'Data Spacing' is 0.4566cm-1. The 'Y-axis Format' is set to Absorbance. The 'Spectra Correct' is set to None. There are checkboxes for 'Collecting preview' and 'Fixed Y-axis'. The 'Min' and 'Max' values are 0 and 100 respectively. The 'Experimental Title' is 'DTGS 2.0cm-1'. The 'apodization function' is set to 2-Triangle. The 'Background spectrum management' section has three radio buttons: 'Collect background before sample', 'Collect background after sample', and 'Time of background using' (which is selected). The 'Time of background using' is set to 1000 Minute. There is a 'Browse...' button next to it. The 'Experimental Description' is 'DTGS 2.0cm-1'. There are 'OK' and 'Cancel' buttons at the bottom right.

Рис. 4. Иллюстрация введения параметров записи спектра.

Поместить в кюветное отделение пустую газовую кювету, или образец сравнения, представляющий собой две полиэтиленовые пленки, имитирующие окна кюветы. После этого, во вкладке «Collect» перейти к регистрации спектра фона («Collection background»). Во всплывающем сообщении “Please prepare background collection” нажать ОК. По окончании регистрации спектра фона,

появится сообщение «Add Data» (рис. 5). Нажать NO (если нажать YES, то спектр фона можно удалить позже вручную).

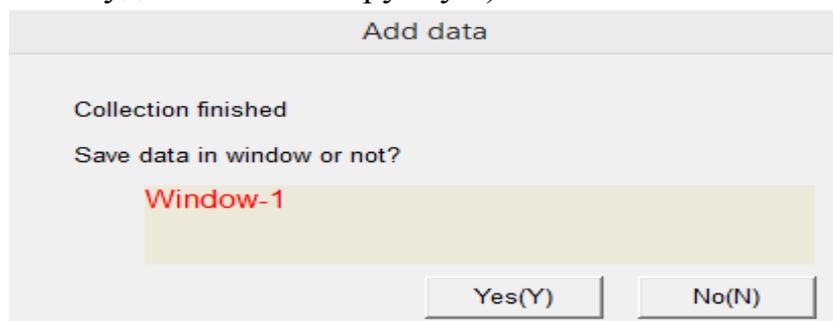


Рис. 5. Иллюстрация всплывающего окна.

После установки газовой кюветы, наполненной CO, во вкладке «Collect» выбрать «Collection sample». Во всплывающем сообщении “Please prepare sample collection” нажать ОК. По окончании регистрации спектра образца в сообщении «Add Data» нажать YES.

ОБРАБОТКА И АНАЛИЗ СПЕКТРА

Войти во вкладку «DISPLAY» - «Display Range» и указать параметры оси X (оси волновых чисел) и выставить начальную координату 2250 см^{-1} , а конечную 2000 см^{-1} . Обратите внимание, что координаты оси волновых чисел идут по убыванию, как принято в ИК-спектроскопии. Параметры оси Y (absorbance) подобрать так, чтобы спектр CO был полностью открыт на экране. После этого перейти ко вкладке «Analysis»-«Find Peak», и нажать Replace (если вы не нажмете Replace, то спектр будет не доступен для работы).

С помощью инструмента Annotation tool, обозначаемый буквой «Т» на панели инструментов внизу, можно выставить характеристику интересующего пика вручную.

Зайти в «Edit» - «Options» - «Window». Выбрать информацию, которая будет представлена на конечном графике, поставив галочку, указать «Sample information». Выставить галочку согласно рис. 6, где в пункте Operator написать свое имя и фамилию (на английском языке).

Сохранить файл в формате *.csv под своим именем в папке «Документы»-«CO для физхимии»-«Студенты». Полученный спектр распечатать, а сохраненный файл переписать на USB-флеш-накопитель, выданный преподавателем.

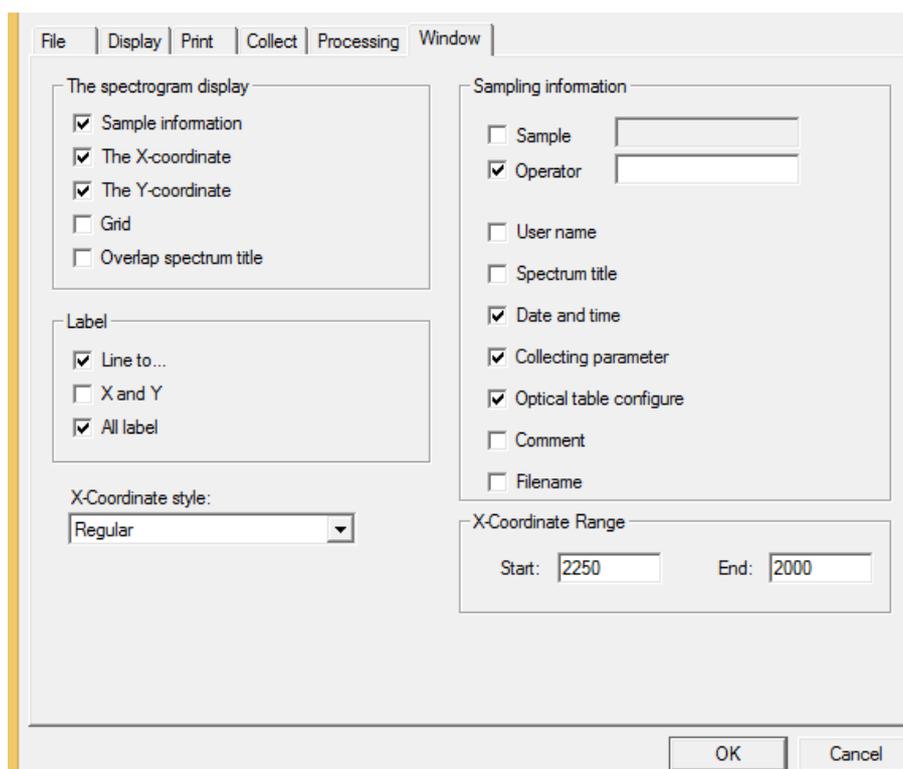


Рис. 6. Иллюстрация заполнения данных о спектре.

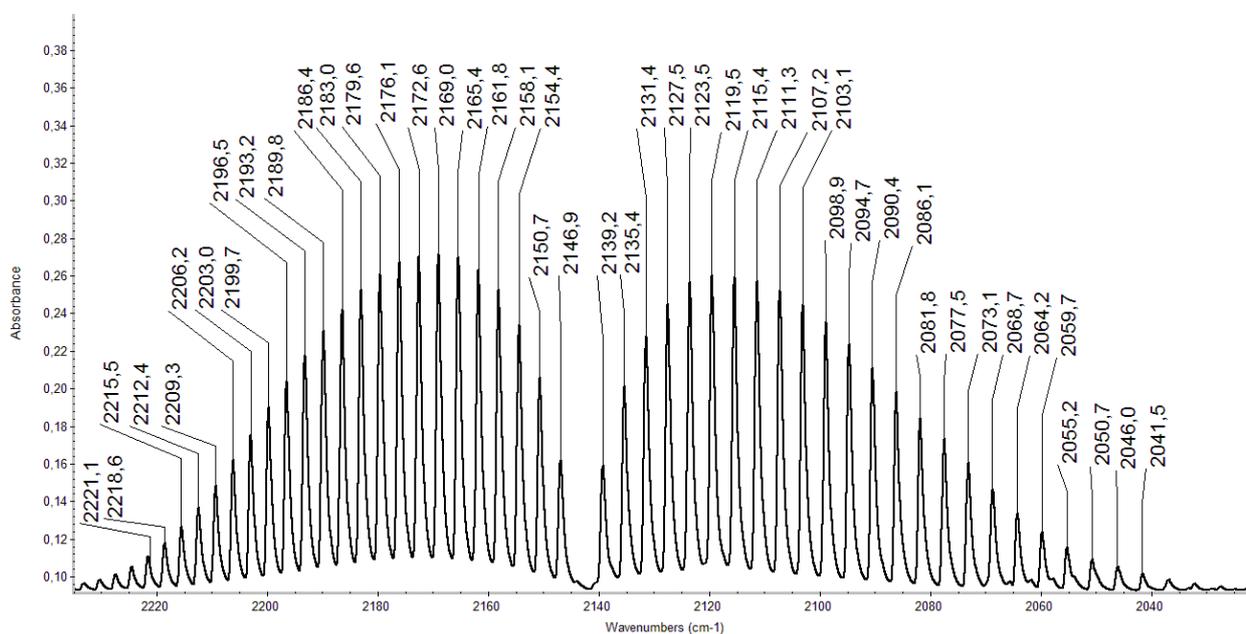


Рис.7. Пример спектра CO, зарегистрированного при разрешении 1 cm^{-1} .

П6. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ

МОДЕЛЬ «ЖЕСТКИЙ РОТАТОР – ГАРМОНИЧЕСКИЙ ОСЦИЛЛЯТОР»

- 1) Спектр импортируйте на лист программы Microsoft Excel. Получится таблица «волновое число – интенсивность». На её основе, постройте изображение спектра – график зависимости интенсивности от волнового числа.
- 2) Найдите полосу фундаментального перехода и приблизительно определите положение «нулевой линии» с волновым числом ω_e . «Нулевой линии» соответствует провал в центре фундаментальной полосы.
- 3) Просмотрите таблицу волновое число – интенсивность, и найдите волновые числа ν всех максимумов оптической плотности (до $m = 7$, и $m = -7$). На новом листе, постройте таблицу зависимости волновых чисел ν линий R- и P-ветвей от квантового числа m .⁷ R-ветвь фундаментальной полосы образуют линии $\nu > \omega_e$ со значениями $m = 1, 2, 3 \dots$; P-ветвь – линии $\nu < \omega_e$, со значениями $m = -1, -2, -3 \dots$. В первом столбце таблицы запишите числа m , во втором запишите волновые числа максимумов ν .
- 4) Постройте график зависимости волнового числа ν от квантового числа m . Для этого, в программе Microsoft Excel 2010, выделите данные, которые должны быть на графике. На вкладке «Вставка» в группе «Диаграммы», нажмите кнопку «Точечная», и выберите тип «Точечная с маркерами». Отформатируйте диаграмму, в частности, подпишите оси. Для того, чтобы открыть меню названия осей, щелкните в области диаграммы, и на вкладке «Макет» в группе «Подписи», нажмите кнопку «Названия осей».
- 5) Аппроксимируйте зависимость $\nu(m)$ с помощью уравнения линейной регрессии

$$\nu = a + b \cdot m, \quad (14)$$

и определите численные значения коэффициентов a и b .

В программе Microsoft Excel 2010, щелкните правой кнопкой мыши по любой точке диаграммы, в открывшемся меню выберите пункт «Добавить линию тренда ...». В параметрах линии тренда, выберите «Линейная» и поставьте галочки около пунктов «показывать уравнение на диаграмме» и «поместить на диаграмму величину достоверности аппроксимации R^2 ». Нажмите кнопку «Заккрыть». На диаграмме отобразится уравнение линии тренда (линейной регрессии) в виде $y = b \cdot x + a$, из которого можно найти значения a и b .

- 6) Сравнивая регрессионную формулу (14) с теоретической формулой (5), получаем, что $\omega_e = a$, $2B_e = b$.

Из этих выражений определите молекулярные постоянные ω_e и B_e .

⁷ См. формулы (3-5). Для R-ветви $m = J' = J'' + 1$, для P-ветви $m = -J''$.

МОДЕЛЬ «ВРАЩАЮЩИЙСЯ АНГАРМОНИЧЕСКИЙ ОСЦИЛЛЯТОР»

1) Спектр импортируют на лист программы Microsoft Excel (или Origin).

Получают таблицу волновое число – интенсивность, и на её основе строят изображение спектра – график зависимости интенсивности от волнового числа.

2) Найдите полосу фундаментального перехода и приблизительно определяют положение «нулевой линии» ω_{00} . «Нулевой линии» соответствует провал в центре фундаментальной полосы.

3) Просмотрите таблицу волновое число – интенсивность, и найдите волновые числа ν всех максимумов оптической плотности (до $m = 20 - 25$, и $m = -20 - -25$). На новом листе, постройте таблицу зависимости волновых чисел ν линий R- и P-ветвей от квантового числа m .⁸ R-ветвь фундаментальной полосы образуют линии $\nu > \omega_{00}$ со значениями $m = 1, 2, 3 \dots$; P-ветвь – линии $\nu < \omega_{00}$, со значениями $m = -1, -2, -3 \dots$. В первом столбце таблицы запишите числа m , во втором запишите волновые числа максимумов ν .

4) Постройте график зависимости волнового числа ν от квантового числа m . Для этого, в программе Microsoft Excel 2010, выделите данные, которые должны быть на графике. На вкладке «Вставка» в группе «Диаграммы», нажмите кнопку «Точечная», и выберите тип «Точечная с маркерами». Отформатируйте диаграмму, в частности, подпишите оси. Для того, чтобы открыть меню названия осей, щелкните в области диаграммы, и на вкладке «Макет» в группе «Подписи», нажмите кнопку «Названия осей».

5) Аппроксимируйте зависимость $\nu(m)$ полиномом 2-й степени

$$\nu = c + b \cdot m + a \cdot m^2, \quad (15)$$

и определите численные значения коэффициентов a , b , c .

В программе Microsoft Excel 2010, щелкните правой кнопкой мыши по любой точке диаграммы, в открывшемся меню выберите пункт «Добавить линию тренда ...». В параметрах линии тренда, выберите «Полиномиальная», степень «2», и поставьте галочки около пунктов «показывать уравнение на диаграмме» и «поместить на диаграмму величину достоверности аппроксимации R^2 ».

Нажмите кнопку «Закрыть». На диаграмме отобразится уравнение линии тренда (линейной регрессии) в виде $y = c \cdot x^2 + b \cdot x + a$, из которого можно найти значения a , b и c .

6) Сравнивая регрессионную формулу (15) с теоретической формулой (11), получаем, что

$$\omega_{00} = c, \quad 2(B_e - \alpha_e) = b, \quad \alpha_e = a.$$

⁸ См. формулы (9-11). Для R-ветви $m = J' = J'' + 1$, для P-ветви $m = -J''$.

Из этих выражений определите молекулярные постоянные ω_{00} , B_e , α_e . Следует отметить, что ω_{00} – это волновое число «нулевой линии» фундаментальной полосы,

$$\omega_{00} = \omega_{00}(0 \rightarrow 1) = \omega_e - 2\omega_e x_e. \quad (8)$$

7) С использованием литературных данных о волновом числе нулевой линии полосы первого обертона $\omega_{00}(0 \rightarrow 2)$, рассчитайте гармоническую колебательную ω_e постоянную и ангармоническую поправку $\omega_e x_e$. Для расчета используйте формулы (8) и

$$\omega_{00}(0 \rightarrow 2) = 2\omega_e - 6\omega_e x_e. \quad (12)$$

III. ПРЕДСТАВЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ РАБОТЫ

Отчёт должен содержать цель и краткое описание работы, с указанием использованных для расчета формул, и кратким описанием расчетов, а также:

- 1) Графическое изображение спектра исследуемого газа в области фундаментального перехода;
- 2) График зависимости волновых чисел ν максимумов вращательной структуры от квантового числа m , и уравнение регрессионной зависимости $\nu = a + b \cdot m$ (для модели «жесткий ротатор – гармонический осциллятор») или $\nu = c + b \cdot m + a \cdot m^2$ (для модели «вращающийся ангармонический осциллятор»);
- 3) Значения молекулярных постоянных ω_e и B_e (для модели «жесткий ротатор – гармонический осциллятор») или ω_{00} , ω_e , $\omega_e x_e$, B_e , α_e (для модели «вращающийся ангармонический осциллятор»);
- 4) Значение вращательной постоянной B , полученной на основе формулы (13).
- 5) Справочные данные о молекулярных постоянных ω_e и B_e (ω_{00} , ω_e , $\omega_e x_e$, B_e , α_e).

ЗАДАЧА 2. РАСЧЕТ ЭНТРОПИИ И ТЕПЛОЕМКОСТИ ДВУХАТОМНОЙ МОЛЕКУЛЫ МЕТОДАМИ СТАТИСТИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ

ЦЕЛИ РАБОТЫ

Расчет энтропии и теплоемкости молекулы двухатомного газа в стандартном состоянии⁹ на основе спектроскопических констант (гармонической колебательной постоянной и вращательной постоянной), найденных из экспериментального колебательно-вращательного инфракрасного спектра. Сравнение полученных результатов со справочными данными.

I. ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ВВЕДЕНИЕ

СВЯЗЬ МЕЖДУ ЭНЕРГИЕЙ ГЕЛЬМГОЛЬЦА И СУММАМИ ПО СОСТОЯНИЯМ

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

$$F(T, V, N) = -kT \ln Z(T, V, N), \quad (1)$$

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

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

– сумма по состояниям (статистическая сумма) системы.

Формула (1) вытекает из канонического распределения Гиббса и справедлива для системы, описываемой макроскопическими параметрами T , V , N .

Сумма по состояниям Z системы, состоящей из молекул идеального газа,

$$Z = \frac{1}{N!} Q^N, \quad (2)$$

где Q – сумма по состояниям отдельной молекулы.

Преобразовывая $N!$ по формуле Стирлинга¹⁰, можно выражение (2), связывающее суммы по состояниям системы Z и молекулы Q , записать в виде

$$Z = \left(Q \frac{e}{N}\right)^N. \quad (3)$$

Так как энергия поступательного движения молекулы (кинетическая энергия) не зависит от энергии её внутренних степеней свободы, то сумма по

⁹ Стандартное состояние газа – газ в состоянии идеального газа при давлении 1 бар = $1 \cdot 10^5$ Па и любой температуре.

¹⁰ При достаточно большом N , для $N!$ справедливо асимптотическое выражение $N! \cong (N/e)^N$, или $\ln N! \cong N \ln N - N$ (формула Стирлинга).

состояниям молекулы Q равна произведению поступательной суммы по состояниям $Q_{\text{пост}}$ и сумм по состояниям, обусловленных внутренними степенями свободы молекулы. Составляющими энергии внутренних степеней свободы являются вращательная, колебательная и электронная энергии.¹¹ 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. В приближении жесткий ротатор – гармонический осциллятор, вращение и колебания молекулы также независимы. Мы будем все время использовать допущение о независимости различных видов энергии внутренних степеней свободы молекулы. Тогда сумма по состояниям молекулы Q , в соответствии со свойством мультипликативности, будет равна произведению поступательной, вращательной, колебательной и электронной сумм по состояниям,

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

Таким образом, сумма по состояниям системы идеального газа равна

$$Z = (Q_{\text{пост}} \cdot Q_{\text{вр}} \cdot Q_{\text{кол}} \cdot Q_{\text{эл}} \cdot \frac{e}{N})^N. \quad (4)$$

ВЫРАЖЕНИЯ СУММ ПО СОСТОЯНИЯМ ДВУХАТОМНОГО ИДЕАЛЬНОГО ГАЗА

Поступательная сумма по состояниям

$$Q_{\text{пост}} = \frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} \cdot V, \quad (5)$$

где π – число пи, m – масса молекулы идеального газа в кг, k – постоянная Больцмана, T – температура, V – объём системы, h – постоянная Планка.

Вращательная сумма по состояниям двухатомной или линейной молекулы

$$Q_{\text{вр}} = \frac{8\pi^2 IkT}{\sigma h^2} = \frac{kT}{\sigma B h c}, \quad (6)$$

где I – момент инерции молекулы, σ – число симметрии, c – скорость света, $B = h / 8\pi^2 Ic$ – вращательная постоянная. Для двухатомной молекулы с разными ядрами $\sigma = 1$, с одинаковыми ядрами $\sigma = 2$.

Двухатомная молекула имеет только одно колебание. Колебательная сумма по состояниям одного колебания

¹¹ По общему соглашению, термодинамические функции рассчитывают без учета влияния ядерного спина.

$$q_{\text{кол}} = \frac{1}{1 - \exp(-\frac{h\nu}{kT})} = \frac{1}{1 - \exp(-\frac{hc\omega}{kT})}, \quad (7)$$

где ν – частота колебаний, $\omega = \nu c$ – волновое число колебаний (гармоническая колебательная постоянная).

Необходимо отметить, что все величины, подставляемые в формулы (5 – 7) должны быть выражены в основных единицах СИ, кроме вращательной и колебательной постоянных B и ω , и скорости света c . Постоянные B и ω имеют единицы измерения см^{-1} – обратные сантиметры. Как следствие, скорость света c должна быть выражена в $\text{см}/\text{с}$.

Для молекул CO или HCl, которые рассматриваются в настоящей задаче, энергия возбужденных электронных состояний весьма велика. Поэтому в электронной сумме по состояниям необходимо учитывать только одно слагаемое, отвечающее основному электронному состоянию, $Q_{\text{эл}} = g_0$, где g_0 – степень его вырождения. При этом $g_0 = 1$, поэтому $Q_{\text{эл}} = 1$. В результате, вклад электронной составляющей в термодинамические функции отсутствует.

ФОРМУЛЫ ДЛЯ РАСЧЕТА ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ

Подставляя выражение (4) суммы по состояниям системы Z в основную формулу (1), получаем для энергии Гельмгольца системы идеального газа в расчете на 1 моль следующее выражение:¹²

$$F = E_0 - RT \ln \frac{Q_{\text{ном}}}{N_A} - RT - RT \ln Q_{\text{вр}} - RT \ln q_{\text{кол}} \quad (8)$$

Термодинамические функции представляют в виде суммы составляющих, соответствующих различным видам энергии молекулы. Так, для энергии Гельмгольца¹³

$$F = E_0 + F_{\text{ном}} + F_{\text{вр}} + F_{\text{кол}},$$

$$\text{где } F_{\text{ном}} = -RT \ln \frac{Q_{\text{ном}}}{N_A} - RT, F_{\text{вр}} = -RT \ln Q_{\text{вр}}, F_{\text{кол}} = -RT \ln q_{\text{кол}}.$$

На основе формулы энергии Гельмгольца (8), с помощью математического аппарата термодинамики, можно получить выражения всех остальных термодинамических функций. Энтропия определяется выражением

$$S = -\left. \frac{\partial F}{\partial T} \right|_V.$$

¹² В этом выражении учтено, что энергия Гельмгольца (так же, как и внутренняя энергия, энтальпия и энергия Гиббса) определена с точностью до «нулевой энергии» E_0 . Нулевая энергия – это уровень, от которого отсчитывается энергия состояний молекулы.

¹³ Электронная составляющая равна нулю, $F_{\text{эл}} = 0$.

Дифференцируя по температуре формулу (8), получаем

$$S = R \ln \frac{Q_{\text{пост}}}{N_A} + \frac{5}{2} R + R \ln Q_{\text{вр}} + RT \frac{d \ln Q_{\text{вр}}}{dT} + R \ln q_{\text{кол}} + RT \frac{d \ln q_{\text{кол}}}{dT},$$

или $S = S_{\text{пост}} + S_{\text{вр}} + S_{\text{кол}}$, где $S_{\text{пост}} = R \ln \frac{Q_{\text{пост}}}{N_A} + \frac{5}{2} R$,

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

Подставляя в полученные формулы выражения сумм по состояниям (5 – 7), и выполняя дифференцирование, получаем выражения для расчета составляющих энтропии. Поступательная энтропия

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

В стандартном состоянии при давлении 1 бар = $1 \cdot 10^5$ Па, мольный объём $V = RT/10^5$, и поступательная составляющая энтропии определяется выражением

$$S_{\text{пост}}^{\circ} = R \ln \frac{(2\pi mkT)^{3/2} RT}{h^3 N_A \cdot 1 \cdot 10^5} + \frac{5}{2} R. \quad (9)$$

Вращательная энтропия $S_{\text{вр}} = R \ln \frac{kT}{\sigma B h c} + R.$

Колебательная энтропия $S_{\text{кол}} = R \ln \frac{1}{1 - \exp(-\frac{hc\omega}{kT})} + R \frac{\frac{hc\omega}{kT}}{\exp(\frac{hc\omega}{kT}) - 1}.$

Теплоемкость C_V определяется термодинамическими выражениями

$$C_V = \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_V = -T \left. \frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \right|_V = T \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_V.$$

Теплоемкость идеального газа C_P вычисляют с помощью формулы

$C_P = C_V + R$. В результате имеем

$$C_P^{\circ} = \frac{5}{2} R + 2RT \frac{d \ln Q_{\text{вр}}}{dT} + RT^2 \frac{d^2 \ln Q_{\text{вр}}}{dT^2} + 2RT \frac{d \ln q_{\text{кол}}}{dT} + RT^2 \frac{d^2 \ln q_{\text{кол}}}{dT^2},$$

или $C_P^{\circ} = C_{P \text{ пост}}^{\circ} + C_{P \text{ вр}} + C_{P \text{ кол}}$, где

$$C_{P \text{ пост}}^{\circ} = C_{V \text{ пост}}^{\circ} + R = (5/2) \cdot R,$$

$$C_{P \text{ вр}} = C_{V \text{ вр}} = 2RT \frac{d \ln Q_{\text{вр}}}{dT} + RT^2 \frac{d^2 \ln Q_{\text{вр}}}{dT^2} = R,$$

$$C_{P \text{ кол}} = C_{V \text{ кол}} = 2RT \frac{d \ln q_{\text{кол}}}{dT} + RT^2 \frac{d^2 \ln q_{\text{кол}}}{dT^2} = R \frac{\left(\frac{hc\omega}{kT}\right)^2 \cdot \exp\left(\frac{hc\omega}{kT}\right)}{\left(\exp\left(\frac{hc\omega}{kT}\right) - 1\right)^2}.$$

II. ПОРЯДОК ПРОВЕДЕНИЯ РАСЧЕТОВ

Расчетные формулы имеют следующий вид.

Энтропия $S^\circ = S^\circ_{\text{пост}} + S_{\text{вр}} + S_{\text{кол}}$, где

$$S^\circ_{\text{пост}} = R \ln \frac{(2\pi mkT)^{3/2} RT}{h^3 N_A \cdot 1 \cdot 10^5} + \frac{5}{2} R, \quad (9)$$

$$S_{\text{вр}} = R \ln \frac{kT}{\sigma B h c} + R,$$

$$S_{\text{кол}} = R \ln \frac{1}{1 - \exp(-\frac{hc\omega}{kT})} + R \frac{\frac{hc\omega}{kT}}{\exp(\frac{hc\omega}{kT}) - 1}.$$

$$\text{Теплоемкость } C^\circ_P = \frac{7}{2} R + R \frac{(\frac{hc\omega}{kT})^2 \cdot \exp(\frac{hc\omega}{kT})}{(\exp(\frac{hc\omega}{kT}) - 1)^2}.$$

Расчеты целесообразно выполнять с помощью электронных таблиц. В настоящем описании предполагается использование программы Microsoft Excel 2010. Расчетный лист предлагается скомпоновать так, как показано на рис. 8.

КОНСТАНТЫ		НАШ РАСЧЕТ							Справ. www.nist.gov		
		T, K	hcw/kT	C _p ° расч	S пост	S вр	S кол	S° расч	T, K	C _p ° справ	S° справ
hck	1,438777354 cm*K	298,15	9,6514	29,15	150,41	46,899	0,0057	197,32	298	29,15	197,6
aem	1,6605390E-27 kg	300	#####	#####	#####	#####	#####	#####	300	#####	#####
kb	1,3806485E-23 J/K	400	#####	#####	#####	#####	#####	#####	400	#####	#####
hpl	6,6260700E-34 J*s	500	#####	#####	#####	#####	#####	#####	500	#####	#####
Rg	8,314472 J/mol*K	600	#####	#####	#####	#####	#####	#####	600	#####	#####
Na	6,022141E+23 mol-1	700	#####	#####	#####	#####	#####	#####	700	#####	#####
light	29979245800 cm/s	800	#####	#####	#####	#####	#####	#####	800	#####	#####
Brot	2 cm-1	900	#####	#####	#####	#####	#####	#####	900	#####	#####
sigma	1	1000	#####	#####	#####	#####	#####	#####	1000	#####	#####
omega	2000 cm-1	1100	#####	#####	#####	#####	#####	#####	1100	#####	#####
M	28 g/mol	1200	#####	#####	#####	#####	#####	#####	1200	#####	#####
mmol	4,64951E-26 kg										

Рис. 8. Оформление листа Excel для расчета энтропии и теплоемкости.

В столбец А ввести имена констант, в столбец В – их численные значения, в столбец С – единицы измерения. Значения физических постоянных приведены на с. 28. Имена на рис. 8 означают следующее: hck = h·c/k, aem – атомная единица массы, kb – постоянная Больцмана k, hpl – постоянная Планка h, Rg – универсальная газовая постоянная R, Na – число Авогадро N_A, light – скорость света c, Brot – вращательная постоянная B_e, sigma – число симметрии σ, omega – колебательная постоянная ω_e, mmol – масса молекулы в кг.

Значениям констант в столбце В присвоить имена из столбца А. Для этого, нажать правой кнопкой мыши на ячейку, содержащую численное значение

константы, и в открывшемся меню выбрать «Присвоить имя». Откроется вкладка «Создание имени», в которой автоматически будет вписано имя из соседней слева ячейки в столбце А. Нажать кнопку «ОК», и имя будет присвоено.

В столбец D ввести значения температуры 298,15 К, 300, 400 и далее до 6000 К с шагом 100 К.

В столбцы F – H ввести расчетные формулы. Например, формула (9) для расчета поступательной энтропии будет иметь вид $=Rg \cdot \ln((2 \cdot \pi() \cdot m \cdot kb \cdot D3)^{1,5} \cdot Rg \cdot D3 / (h \cdot \pi^3 \cdot Na \cdot 100000)) + 2,5 \cdot Rg$, где Rg, m, kb, h, Na – соответствующие константы, $\pi()$ – число $\pi = 3,14159\dots$, D3 – ссылка на ячейку d3, в которой содержится значение температуры 298,15 К.

Формулы вводить только в строку 3, а в остальные строки вставить копированием строки 3.

В столбцы M и N вставить справочные значения теплоемкости и температуры.

Справочные данные по термодинамическим свойствам исследуемого газа можно получить на сайте www.nist.gov. Для этого открыть страницу <http://webbook.nist.gov/chemistry/form-ser.html>. В пункте поиска 1) ввести химическую формулу. В пункте 4) поставить галочку около "Thermodynamic properties. Gas phase". В пункте 5) нажать кнопку "Search". На открывшейся новой странице со свойствами исследуемого газа нажать ссылку "View table". Скопировать появившиеся таблицы термодинамических свойств на лист Excel (на странице в Интернете выделить данные и нажать Ctrl-C, перейти на лист Excel и нажать Ctrl-V). Оставить на листе Excel только столбцы температура, теплоемкость C_p , энтропия; остальные столбцы с ненужными данными удалить.

III. ПРЕДСТАВЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ РАБОТЫ

Отчёт должен содержать цель и краткое описание работы с указанием использованных для расчета формул, а также:

- 1) расчетные и справочные значения энтропии и теплоемкости изучаемого газа при температуре 298,15 К;
- 2) график зависимости расчетных и справочных значений энтропии от температуры;
- 3) график зависимости расчетных и справочных значений теплоемкости от температуры.

ВОПРОСЫ К ЗАДАЧЕ

1. Какие молекулярные постоянные требуются для расчета термодинамических функций инертного газа (He, Ne, Ar ...)? Насколько хорошо результаты расчета для инертного газа будут согласовываться со справочными данными?
2. Чему равна теплоемкость одноатомного идеального газа?
3. Чему равна теплоемкость двухатомного идеального газа при комнатной температуре и в пределе высоких температур? Зависит ли высокотемпературный предел от молекулярных констант – колебательной и вращательно постоянных?
4. Каковы причины различия расчетных и экспериментальных значений теплоемкости в области высоких температур?

ЛИТЕРАТУРА

Ельяшевич М.А. *Атомная и молекулярная спектроскопия*. М.: Эдиториал УРСС, 2001.

Мальцев А.А. *Молекулярная спектроскопия (теория, практические работы, задачи)*. М.: Изд-во МГУ, 1980.

Дополнительная литература: Герцберг Г. *Спектры и строение двухатомных молекул*. М.: Изд-во иностранной литературы, 1949.

ФИЗИЧЕСКИЕ ПОСТОЯННЫЕ

Атомная единица массы	$1,660539040 \times 10^{-27}$	кг
Число Авогадро N_A	$6,022140857 \times 10^{23}$	моль ⁻¹
Постоянная Больцмана k	$1,38064852 \times 10^{-23}$	Дж К ⁻¹
Постоянная Планка h	$6,626070040 \times 10^{-34}$	Дж с
Постоянная Планка $\hbar = h / 2\pi$	$1,054571800 \times 10^{-34}$	Дж с
Скорость света в вакууме c	299792458	м/с
hc/k	1,438777	К см
Универсальная газовая постоянная R	8,3144598	Дж моль ⁻¹ К ⁻¹