

**Н.А.Смирнова**

Методы статистической термодинамики  
в физической химии

(избранные главы)

Глава 9

<http://www.chem.msu.su/rus/teaching/smirnova/welcome.html>

**Х. ВЫЧИСЛЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ  
ИДЕАЛЬНОГО ГАЗА ПО МОЛЕКУЛЯРНЫМ ДАННЫМ\***

Рассмотрим свойства простейшей статистической системы — идеального газа с учетом квантовых закономерностей. Классическое описание (см. гл. IV), как отмечалось выше, дает не вполне удовлетворительные результаты, в особенности для низких температур. Закон равнорас-

---

\*Подробно см. [3], [29], [50].

пределения энергии, вытекающий из классической теории идеального газа, имеет лишь ограниченную область применимости. Получить более строгие результаты можно исходя из тех общих соотношений, которые были выведены в гл. VII для квантовых систем. Учет квантовомеханические закономерности движения на молекулярном уровне и введем квантовые статистические суммы молекул. Однако особенности квантовой статистики, связанные с принадлежностью частиц к классу фермионов или бозонов, принимать во внимание не будем. В гл. VIII было показано, что это вполне допустимо для молекулярных газов. По существу, будем пользоваться статистикой Больцмана для случая дискретного ряда состояний [см. (VIII.21)] с поправкой на неразличимость частиц в виде множителя  $1/N!$ .

Выводы основаны на использовании канонического распределения. Вначале обсудим свойства чистых газов, затем свойства смесей газов.

### § 1. СВЯЗЬ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ ИДЕАЛЬНОГО ГАЗА СО СТАТИСТИЧЕСКОЙ СУММОЙ МОЛЕКУЛЫ

Пусть идеальный газ образован  $N$  одинаковыми частицами, занимающими объем  $V$  при температуре  $T$ . Из условия идеальности газа следует, что

$$E = \sum_{l=1}^N \epsilon_{(l)}, \quad (\text{IX.1})$$

где  $E$  — энергия газа в целом;  $\epsilon_{(l)}$  — энергия  $l$ -й частицы.

Будем рассматривать распределение пронумерованных частиц по квантовым одночастичным состояниям. При подсчете статистической суммы газа в целом учтем все возможные способы такого распределения, но, приняв во внимание, что частицы следовало бы считать неразличимыми, исправим полученное выражение введением множителя  $1/N!$

Тогда статистическая сумма газа будет иметь вид

$$\begin{aligned} Z &= \frac{1}{N!} \sum_{i, l, \dots, t} e^{-\frac{\epsilon_{i(1)} + \epsilon_{l(2)} + \dots + \epsilon_{t(N)}}{kT}} = \\ &= \frac{1}{N!} \sum_i e^{-\frac{\epsilon_{i(1)}}{kT}} \cdot \sum_l e^{-\frac{\epsilon_{l(2)}}{kT}} \dots \sum_t e^{-\frac{\epsilon_{t(N)}}{kT}} = \\ &= \frac{1}{N!} \left( \sum_i e^{-\frac{\epsilon_{i(1)}}{kT}} \right)^N \end{aligned} \quad (\text{IX.2})$$

( $\epsilon_{i(l)}$  — энергия  $l$ -й частицы в  $i$ -м квантовом состоянии)\*. В ходе преобразований (IX.2) мы учли, что набор квантовых состояний для

\*Разделение статистической суммы системы из  $N$  частиц на произведение  $N$  независимых сомножителей есть следствие того, что энергия системы представляет сумму  $N$  независимых слагаемых.

всех частиц одинаков, так что суммы по состояниям не зависят от номера частицы. Опустив номер частицы, запишем

$$Z = Q^N / N!, \quad (IX.3)$$

где

$$Q = \sum_i e^{-\frac{\epsilon_i}{kT}} \quad (IX.4)$$

*статистическая сумма молекулы.* Равенство (IX.3) есть запись статистической суммы идеального газа из  $N$  частиц  $Z(T, V, N)$  через статистическую сумму отдельной молекулы  $Q(T, V)$ . Величина  $Q$ , определяемая равенством (IX.4), очевидно, может быть записана как сумма по уровням энергии молекулы:

$$Q = \sum_{\kappa} g_{\kappa} e^{-\frac{\epsilon_{\kappa}}{kT}}, \quad (IX.5)$$

где  $g_{\kappa}$  — кратность вырождения  $\kappa$ -го уровня энергии молекулы.

Использование общей зависимости (III.120) и формулы (IX.3) дает возможность связать термодинамические функции идеального газа со статистической суммой молекулы. Свободная энергия Гельмгольца запишется следующим образом:

$$F = -kT \ln \frac{Q^N}{N!} = -NkT \ln \frac{Q}{N} - NkT = -NkT \ln \frac{Qe}{N}. \quad (IX.6)$$

Термодинамический потенциал Гиббса для идеального газа представится в виде

$$G = F + pV = F + NkT = -NkT \ln \frac{Q}{N}. \quad (IX.7)$$

Для энтропии получим

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{N, V} = Nk \ln \frac{Q}{N} + NkT \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T}\right)_V + Nk \quad (IX.8)$$

или же

$$S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{N, p} = Nk \ln \frac{Q}{N} + NkT \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T}\right)_p. \quad (IX.9)$$

Внутренняя энергия газа определится как

$$U = \bar{E} = F + TS = kT^2 \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T}\right)_{N, V} = NkT^2 \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T}\right)_V. \quad (IX.10)$$

Химический потенциал газа, отнесенный к одной частице,

$$\mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{T, V} = -kT \ln \frac{Q}{N}. \quad (IX.11)$$

При вычислении термодинамических функций энергию отсчитываем от наименьшего энергетического уровня  $E_0$ . Разность между энергией  $E_\kappa$  системы на  $\kappa$ -м энергетическом уровне и величиной  $E_0$  обозначим  $E'_\kappa$ :

$$E_\kappa = E_0 + E'_\kappa, \quad (\text{IX.12})$$

где  $E'_\kappa = E_\kappa - E_0$ . Статистическую сумму газа можем записать в виде

$$Z = \sum_{\kappa} g_{\kappa} e^{-\frac{E_0 + E'_\kappa}{kT}} = e^{-\frac{E_0}{kT}} \sum_{\kappa} g_{\kappa} e^{-\frac{E'_\kappa}{kT}} \quad (\text{IX.13})$$

Сумма

$$Z' = \sum_{\kappa} g_{\kappa} e^{-\frac{E'_\kappa}{kT}} = g_0 + g_1 e^{-\frac{E'_1}{kT}} + g_2 e^{-\frac{E'_2}{kT}} + \dots \quad (\text{IX.14})$$

есть статистическая сумма для системы при отсчете энергии от наименьшего энергетического уровня (очевидно,  $E'_0 = 0$ ).

Определим связь термодинамических величин со значением нулевой энергии. Для свободной энергии Гельмгольца имеем

$$F = -kT \ln Z = E_0 - kT \ln Z' = E_0 - kT \ln \left( g_0 + g_1 e^{-\frac{E'_1}{kT}} + g_2 e^{-\frac{E'_2}{kT}} + \dots \right). \quad (\text{IX.15})$$

При  $T = 0$  все слагаемые в скобках, кроме первого, обращаются в нуль. Произведение конечной величины  $\ln g_0$  на  $kT$  при  $T = 0$  есть нуль, так что

$$F_{T=0} = E_0. \quad (\text{IX.16})$$

Из равенства  $F = \bar{E} - TS$  следует:

$$F_{T=0} = \bar{E}_{T=0}. \quad (\text{IX.17})$$

Сопоставляя равенства (IX.16) и (IX.17), находим

$$\bar{E}_{T=0} = E_0, \quad (\text{IX.18})$$

т. е. средняя энергия системы при абсолютном нуле  $\bar{E}_{T=0}$  есть энергия системы в наименьшем квантовом состоянии.

Дальнейшая задача состоит в нахождении величин термодинамических потенциалов, отсчитываемых от наиболее низкого уровня энергии системы, т. е. величин  $F - E_0$ ,  $G - E_0$ ,  $H - E_0$ ,  $\bar{E} - E_0$ . Отметим, что в отличие от названных величин значения энтропии и теплоемкости системы не зависят от уровня отсчета энергии. Формально это является следствием того, что энтропия и теплоемкость получаются

при дифференцировании термодинамических потенциалов по температуре и член, включающий  $E_0$ , исчезает. Так,

$$S = - \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V, N} = - \left[ \frac{\partial (F - E_0)}{\partial T} \right]_{V, N} = k \ln Z + kT \frac{\partial \ln Z}{\partial T} = \\ = k \ln Z' + kT \frac{\partial \ln Z'}{\partial T} . \quad (IX.19)$$

Энергию молекулы, отсчитываемую от наинизшего энергетического уровня молекулы, обозначим  $\epsilon'$  и запишем вместо (IX.5):

$$Q = \sum_{\kappa} g_{\kappa} e^{-\frac{\epsilon_0 + \epsilon'_{\kappa}}{kT}} = e^{-\frac{\epsilon_0}{kT}} \sum_{\kappa} g_{\kappa} e^{-\frac{\epsilon'_{\kappa}}{kT}} = e^{-\frac{\epsilon_0}{kT}} q, \quad (IX.20)$$

где

$$q = \sum_{\kappa} g_{\kappa} e^{-\frac{\epsilon'_{\kappa}}{kT}} \quad (IX.21)$$

есть статистическая сумма молекулы при отсчете энергии от уровня  $\epsilon_0$ . Соответственно формулы (IX.3) и (IX.6) принимают вид

$$Z = e^{-N\epsilon_0/kT} \frac{q^N}{N!}; \quad (IX.22)$$

$$F = \epsilon_0 N - NkT \ln \frac{q^N}{N}. \quad (IX.23)$$

Из формулы (IX.23) следует, что

$$F_{T=0} = N\epsilon_0; \quad (IX.24)$$

$$E_0 = N\epsilon_0, \quad (IX.25)$$

т. е. наименьшая энергия газа отвечает состоянию, когда все молекулы газа находятся на своих наинизших энергетических уровнях\*.

Связь термодинамических функций идеального газа со статистической суммой  $q$  определится выражениями:

$$F - E_0 = -NkT \ln \frac{q}{N} - NkT; \quad (IX.26)$$

$$G - E_0 = -NkT \ln \frac{q}{N}; \quad (IX.27)$$

$$S = Nk \ln \frac{q}{N} + NkT \left( \frac{\partial \ln q}{\partial T} \right)_V + Nk; \quad (IX.28)$$

$$\bar{E} - E_0 = NkT^2 \left( \frac{\partial \ln q}{\partial T} \right)_V; \quad (IX.29)$$

$$H - E_0 = NkT^2 \left( \frac{\partial \ln q}{\partial T} \right)_V + NkT. \quad (IX.30)$$

\*Необходимо помнить, однако, что выведенные в настоящей главе соотношения и, в частности, равенство (IX.25) представляют результат использования классической статистики. Поэтому зависимость (IX.25) и другие зависимости при  $T = 0$ , которые будут выведены далее, следует рассматривать лишь как результат экстраполяции свойств классического идеального газа до абсолютного нуля температур.

## § 2. ВЫДЕЛЕНИЕ ВКЛАДОВ В ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ, СВЯЗАННЫХ С РАЗЛИЧНЫМИ ВИДАМИ ДВИЖЕНИЯ МОЛЕКУЛ

При квантовомеханическом описании энергию молекулы можно представить в виде суммы слагаемых, связанных с различными видами движения, аналогично тому, как это делается в классической теории (см. гл. IV). Вполне строгим для молекулы идеального газа в отсутствие внешнего поля является следующее выражение:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 + \varepsilon_{\text{пост}} + \varepsilon_{\text{внутр}}, \quad (\text{IX.31})$$

где  $\varepsilon_0$  — энергия молекулы в наинижем энергетическом состоянии;  $\varepsilon_{\text{пост}}$  — энергия поступательного движения молекулы;  $\varepsilon_{\text{внутр}}$  — энергия внутренних движений. К внутренним движениям относят вращение молекулы как целого, внутримолекулярные колебания, переходы в возбужденные электронные состояния, внутренние вращения и перегруппировки. Выражение (IX.31) для энергии приводит к следующему выражению для статистической суммы молекулы:

$$Q = e^{-\frac{\varepsilon_0}{kT}} Q_{\text{пост}} Q_{\text{внутр}}, \quad (\text{IX.32})$$

где

$$Q_{\text{пост}} = \sum_i e^{-\frac{\varepsilon_{\text{пост } i}}{kT}} \quad \text{и} \quad Q_{\text{внутр}} = \sum_l e^{-\frac{\varepsilon_{\text{внутр } l}}{kT}} -$$

статистические суммы, связанные соответственно с поступательным движением и внутренними движениями молекулы;

$$q = Q_{\text{пост}} Q_{\text{внутр}}. \quad (\text{IX.33})$$

Подстановка (IX.33) в (IX.26) дает

$$F - E_0 = -NkT \ln \frac{Q_{\text{пост}}}{N} - NkT - NkT \ln Q_{\text{внутр}}. \quad (\text{IX.34})$$

Вкладом поступательного движения в свободную энергию называют величину

$$F_{\text{пост}} = -NkT \ln \frac{Q_{\text{пост}}}{N} - NkT. \quad (\text{IX.35})$$

Соответствующие вклады в энтропию и среднюю энергию составляют

$$S_{\text{пост}} = Nk \ln \frac{Q_{\text{пост}}}{N} + NkT \left( \frac{\partial \ln Q_{\text{пост}}}{\partial T} \right)_V + Nk. \quad (\text{IX.36})$$

$$\bar{E}_{\text{пост}} = NkT^2 \left( \frac{\partial \ln Q_{\text{пост}}}{\partial T} \right)_V. \quad (\text{IX.37})$$

Составляющая термодинамического потенциала Гиббса  $G_{\text{пост}}$  связана со статистической суммой  $Q_{\text{пост}}$  соотношением

$$G_{\text{пост}} = -NkT \ln \frac{Q_{\text{пост}}}{N}. \quad (\text{IX.38})$$

Вклад внутренних движений в термодинамические функции определяется формулами:

$$F_{\text{внутр}} = G_{\text{внутр}} = -NkT \ln Q_{\text{внутр}};$$

$$S_{\text{внутр}} = Nk \ln Q_{\text{внутр}} + NkT \frac{\partial \ln Q_{\text{внутр}}}{\partial T}; \quad (\text{IX.39})$$

$$\bar{E}_{\text{внутр}} = NkT^2 \frac{\partial \ln Q_{\text{внутр}}}{\partial T}.$$

Заметим, что в свободную энергию  $F_{\text{пост}}$  включают не только величину  $-NkT \ln Q_{\text{пост}}$ , но и члены  $NkT \ln N - NkT$ , чтобы при отсутствии у молекулы внутренних степеней свободы выполнялось равенство  $F - E_0 = F_{\text{пост}}$ .

Если не принимать во внимание внутренних вращений и перегруппировок, которые возможны в многоатомных молекулах (см. § 12), то энергия  $\epsilon_{\text{внутр}}$  складывается из энергии вращения молекулы как целого ( $\epsilon_{\text{вр}}$ ), энергии колебаний ядер ( $\epsilon_{\text{юл}}$ ) и энергии электронных состояний ( $\epsilon_{\text{эл}}$ ). Во многих случаях эти составляющие можно считать приближенно независимыми и записать

$$\epsilon_{\text{внутр}} = \epsilon_{\text{вр}} + \epsilon_{\text{юл}} + \epsilon_{\text{эл}} \quad (\text{IX.40})$$

(для одноатомного газа  $\epsilon_{\text{внутр}} = \epsilon_{\text{эл}}$ )\*. Выражение (IX.40) не является, однако, строгим, так как электронные, вращательные и колебательные движения взаимодействуют между собой (см. § 6 настоящей главы). Учет взаимодействия вращательного и колебательного движений, зависимости характеристик этих движений от электронного состояния молекулы необходим при точных расчетах статистических сумм, и в особенности для области высоких температур. Однако при обычных условиях предположение о независимости внутренних движений оказывается удовлетворительным.

Если внутреннее движение типа  $\beta$  ( $\beta = \text{вр.}, \text{кол.}, \text{эл.}$ ) считать независимым, то в общей статистической сумме молекулы выделяется сомножитель

$$Q_{\beta} = \sum_i e^{-\frac{\epsilon_{\beta i}}{kT}}, \quad (\text{IX.41})$$

где  $Q_{\beta}$  — статистическая сумма, связанная с движением типа  $\beta$ .

До сих пор мы не учитывали, однако, что полное определение внутреннего состояния молекулы включает задание не только ее вращательного, колебательного и электронного состояний, но также и задание спинового состояния ядер. Ядерный спин величины  $s$  может принимать  $2s + 1$  ориентаций по отношению к некоторой оси в простран-

\*Приближение, состоящее в том, что движение электронов рассматривают независимо от движений ядер (как если бы ядра были покоящимися), носит название адиабатического приближения. Физической основой этого приближения является то обстоятельство, что электроны движутся много быстрее, чем атомные ядра, которые в тысячи и десятки тысяч раз тяжелее электрона ( $m_p/m_e \approx 1840$ , где  $m_p$  — масса протона;  $m_e$  — масса электрона).

стве, т. е. для атома возможны  $2s + 1$  различных спиновых состояний. Но энергия состояний, отличающихся лишь по ориентации спина, практически одна и та же; имеются лишь очень небольшие различия в уровнях энергии, которые проявляются в сверхтонкой структуре атомных спектров. Наличие ненулевого ядерного спина имеет следствием лишь дополнительное вырождение каждого энергетического уровня атома в  $2s + 1$  раз. Общее число спиновых состояний молекулы из  $n$  ядер равно  $\prod_{i=1}^n (2s_i + 1)$ , где  $s_i$  — спин  $i$ -го ядра. Так как эти состояния можно считать энергетически равноценными, статистическую сумму, связанную с ядерным спином, определим выражением

$$Q_{\text{яд.сп}} = \prod_{i=1}^n (2s_i + 1) = \prod_{i=1}^n \alpha_i, \quad (\text{IX.42})$$

где  $\alpha_i = 2s_i + 1$ .

Полная статистическая сумма молекулы выразится через сомножители, связанные с различными видами движения, следующим образом:

$$Q = e^{-\frac{E_0}{kT}} Q_{\text{пост}} Q_{\text{вр}} Q_{\text{кол}} Q_{\text{эл}} Q_{\text{яд.сп}}. \quad (\text{IX.43})$$

Вклад внутреннего движения  $\beta$  ( $\beta = \text{вр.}, \text{кол.}, \text{эл.}, \text{яд.сп.}$ ) в термодинамические функции определен зависимостями:

$$F_{\beta} = G_{\beta} = -NkT \ln Q_{\beta}; \quad S_{\beta} = Nk \ln Q_{\beta} + NkT \frac{\partial \ln Q_{\beta}}{\partial T}; \quad \bar{E}_{\beta} = NkT^2 \frac{\partial \ln Q_{\beta}}{\partial T}. \quad (\text{IX.44})$$

В приближении (IX.40) свободная энергия идеального газа имеет вид

$$F - E_0 = F_{\text{пост}} + F_{\text{вр}} + F_{\text{кол}} + F_{\text{эл}} + F_{\text{яд.сп}}, \quad (\text{IX.45})$$

где величина  $F_{\text{пост}}$  определена формулой (IX.35), а величины  $F_{\text{вр}}$ ,  $F_{\text{кол}}$ ,  $F_{\text{эл}}$  и  $F_{\text{яд.сп}}$  выражаются через соответствующие статистические суммы согласно (IX.44).

Заметим, что при расчетах термодинамических функций сомножитель  $Q_{\text{яд.сп}}$  в статистической сумме и соответствующие вклады в термодинамические функции ( $F_{\text{яд.сп}} = -NkT \ln \prod_i \alpha_i$ ;  $S_{\text{яд.сп}} = Nk \ln \prod_i \alpha_i$ ) часто опускают. Это объясняется тем, что во всех практических задачах требуется оценивать лишь изменение термодинамических функций при определенном процессе, допустим, при химической реакции. Но во всех процессах, за исключением ядерных реакций, спиновые характеристики ядер не затрагиваются, так что в конечном выражении для изменения термодинамических функций спиновые переменные отсутствуют, и их можно вовсе не учитывать. Термодинамические функции, рассчитанные без учета ядерного спина, называют *практическими*.



**§ 3. СТАТИСТИЧЕСКАЯ СУММА ДЛЯ ПОСТУПАТЕЛЬНОГО  
ДВИЖЕНИЯ МОЛЕКУЛЫ.  
ВКЛАД ПОСТУПАТЕЛЬНОГО ДВИЖЕНИЯ  
В ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ**

Статистическую сумму  $Q_{\text{пост}}$  найдем, используя выражение (VII.19) для энергии частицы, движущейся в объеме  $V$ . Так как состояние частицы определяется тремя квантовыми числами  $n_x, n_y, n_z$ , то при расчете  $Q_{\text{пост}}$  суммирование следует проводить по всем целым положительным значениям этих чисел:

$$\begin{aligned} Q_{\text{пост}} &= \sum_{n_x=1}^{\infty} \sum_{n_y=1}^{\infty} \sum_{n_z=1}^{\infty} e^{-\frac{h^2}{8mV^{2/3}kT}(n_x^2+n_y^2+n_z^2)} = \\ &= \sum_{n_x=1}^{\infty} e^{-\frac{h^2}{8mV^{2/3}kT}n_x^2} \sum_{n_y=1}^{\infty} e^{-\frac{h^2}{8mV^{2/3}kT}n_y^2} \sum_{n_z=1}^{\infty} e^{-\frac{h^2}{8mV^{2/3}kT}n_z^2} = \\ &= \left( \sum_{n_x=1}^{\infty} e^{-\frac{h^2}{8mV^{2/3}kT}n_x^2} \right)^3 \end{aligned} \quad (\text{IX.46})$$

Величина  $h^2/8mV^{2/3}$  характеризует по порядку расстояние между соседними уровнями энергии поступательного движения молекулы\*. Как мы уже отмечали (гл. VII. § 3), для частицы, движущейся в макроскопическом объеме, даже при очень низких температурах

$$\frac{h^2}{8mV^{2/3}kT} \ll 1, \quad (\text{IX.47})$$

так что дискретностью уровней практически всегда можно пренебречь и описывать поступательное движение частицы квазиклассически. В формуле (IX.46) от суммирования перейдем к интегрированию\*\*:

$$\sum_{n_x=1}^{\infty} e^{-\frac{h^2}{8mV^{2/3}kT}n_x^2} = \int_0^{\infty} e^{-\frac{h^2}{8mV^{2/3}kT}x^2} dx = \frac{(2\pi mkT)^{1/2} V^{1/3}}{h}. \quad (\text{IX.48})$$

---


$$*\epsilon_{\text{пост}}(n+1) - \epsilon_{\text{пост}}(n) = \frac{h^2}{8mV^{2/3}} [(n+1)^2 - n^2] = \frac{h^2}{8mV^{2/3}} (2n+1).$$

\*\*При переходе к интегралу мы за нижний предел интегрирования приняли не единицу, а нуль. Такая замена при условии (IX.47) не скажется заметно на величине интеграла. Действительно, полная величина интеграла есть  $I = \int_0^{\infty} e^{-\alpha x^2} dx = \frac{1}{2} \sqrt{\pi/\alpha}$ . Поскольку  $\alpha = h^2/(8mV^{2/3}kT) \ll 1$ , то  $I \gg 1$ . В то же время изменение величины интеграла за счет изменения предела интегрирования составляет  $\int_0^1 e^{-\alpha x^2} dx \ll 1$  (единицу получим, приняв значение подынтегральной функции во всем промежутке интегрирования за единицу, максимальное значение функции  $e^{-\alpha x^2}$  при  $\alpha > 1$ ).

Подстановка (IX.48) в (IX.46) дает формулу

$$Q_{\text{пост}} = \frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} V. \quad (\text{IX.49})$$

Точно такое же выражение для  $Q_{\text{пост}}$  получим при использовании классического выражения для энергии  $\epsilon_{\text{пост}}$ , если в статистический интеграл введем нормирующий множитель  $1/h^3$ :

$$Q_{\text{пост}} = \frac{1}{h^3} \iiint_V dx dy dz \int_0^{\infty} e^{-\frac{p^2}{2mkT}} 4\pi p^2 dp = \frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} V.$$

Выражение (IX.49) можно представить в форме

$$Q_{\text{пост}} = \frac{V}{\lambda^3}, \quad \text{где } \lambda = \left( \frac{h^2}{2\pi mkT} \right)^{1/2}.$$

Величину  $\lambda$  называют иногда длиной тепловой волны, поскольку эта величина того же порядка, что длина волны де Бройля для частицы с массой  $m$  и энергией  $kT/2$  (средняя энергия на одну степень свободы поступательного движения частицы).

Оценим вклад поступательного движения молекул в термодинамические функции газа. После подстановки выражения (IX.49) для  $Q_{\text{пост}}$  в формулы (IX.39) будем иметь:

$$F_{\text{пост}} = -NkT \ln \frac{(2\pi mkT)^{3/2} V}{h^3 N} - NkT; \quad (\text{IX.50})$$

$$\bar{E}_{\text{пост}} = 3/2 NkT; \quad (\text{IX.51})$$

$$\bar{C}_V_{\text{пост}} = 3/2 Nk; \quad (\text{IX.52})^*$$

$$S_{\text{пост}} = Nk \ln \frac{(2\pi mkT)^{3/2} V}{h^3 N} + \frac{5}{2} Nk. \quad (\text{IX.53})$$

Положив  $N = N_0$  и  $N_0 k = R$ , найдем вклад поступательного движения в мольные термодинамические функции газа. Для мольного значения энтропии  $\tilde{S}_{\text{пост}}$  запишем формулу, известную под названием формулы Сакура — Тетроде:

$$\tilde{S}_{\text{пост}} = R \ln \frac{(2\pi mkT)^{3/2} \tilde{V}}{h^3 N_0} + \frac{5}{2} R;$$

$$\tilde{S}_{\text{пост}} / \text{Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1} = 8,314 [1,5 \ln (T/\text{К}) + \ln (\tilde{V}/\text{см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}) + 1,5 \ln M] - 46,33, \quad (\text{IX.54})$$

\* Формулы (IX.51) и (IX.52) представляют уже известный результат (IV.49) и (IV.50) для классического газа.

где  $M$  — молекулярная масса;  $\tilde{V}$  — мольный объем газа. Произведя замену  $\tilde{V}/N_0 = kT/p$ , найдем  $\tilde{S}_{\text{пост}}$  как функцию давления газа:

$$\tilde{S}_{\text{пост}} = R \ln \frac{(2\pi m)^{3/2} (kT)^{5/2}}{h^3 p} + \frac{5}{2} R;$$

$$\tilde{S}_{\text{пост}}/\text{Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1} = 8,314 [2,5 \ln (T/\text{К}) - \ln (p/\text{МПа}) + 1,5 \ln M] - 28,72. \quad (\text{IX.55})^*$$

На основании формул (IX.50) и (IX.53) делаем вывод, что величины  $F_{\text{пост}}$  и  $S_{\text{пост}}$  являются функциями  $N$ ,  $V$  и  $T$  (или  $N$ ,  $p$  и  $T$ ) следующего вида:

$$F_{\text{пост}} = N \left[ A(T) + kT \ln \frac{N}{V} \right] = N [B(T) + kT \ln p];$$

$$S_{\text{пост}} = N \left[ C(T) - k \ln \frac{N}{V} \right] = N [D(T) - k \ln p].$$

Так как вклад поступательного движения в термодинамические функции определяется формулами (IX.50) — (IX.53) для любой системы, а вклады внутренних видов движения не зависят от объема, то указанная форма зависимости свободной энергии и энтропии от плотности  $N/V$  или давления  $p$  справедлива для всех идеальных газов.

#### § 4. СТАТИСТИЧЕСКАЯ СУММА ПО ЭЛЕКТРОННЫМ СОСТОЯНИЯМ АТОМА ИЛИ МОЛЕКУЛЫ

Если за начало отсчета энергии электронной оболочки молекулы принять уровень основного состояния, то

$$Q_{\text{эл}} = \rho_0 + \rho_1 e^{-\frac{\epsilon_1}{kT}} + \rho_2 e^{-\frac{\epsilon_2}{kT}} + \dots, \quad (\text{IX.56})$$

где  $\rho_k$  — кратность вырождения  $k$ -го электронного уровня молекулы;  $\epsilon_k$  — энергия  $k$ -го уровня, отсчитываемая от энергии основного состояния (это разность между энергиями  $k$ -го возбужденного и основного электронных состояний молекулы). Очевидно,  $\epsilon_0 = 0$ .

На рис. 29 указаны основной и первые возбужденные электронные уровни атомов К, Сl и молекулы  $N_2$ . Мы видим, что имеются одиночные спектральные линии, отделенные от соседних уровней большими интервалами (например, основные уровни калия и молекулы азота), и расщепленные, компоненты которых расположены близко одна от другой (линии  $A_1$  и  $A_2$  для хлора или  $B_1$  и  $B_2$  для калия). Энергия перехода из состояния  $A$  ( $A_i$ ) в возбужденное состояние  $B$  ( $B_j$ ) очень велика и соизмерима с энергией ионизации атома. Даже при температурах в несколько тысяч градусов такие переходы практически не наб-

\*В выражениях для термодинамических функций давление часто определяют в атмосферах ( $1 \text{ атм} = 0,101325 \text{ МПа} = 101 \text{ 325 Па}$ );  $\tilde{S}_{\text{пост}}/\text{Дж} \cdot \text{К}^{-1} \times \text{моль}^{-1} = 8,314 [2,5 \ln (T/\text{К}) - \ln (p/\text{атм}) + 1,5 \ln M] - 9,69$ .

людаются\*. Так, для перехода  $A \rightarrow B_1$  в случае калия  $\epsilon_1/k = 18\,000\text{ К}$ ;

при  $T = 1000\text{ К}$   $e^{-\frac{\epsilon_1}{kT}} \approx 1,5 \cdot 10^{-8}$ . Практически все атомы находятся в основном электронном состоянии. Если же основной уровень расщеплен, как в случае атома Cl, энергия возбуждения  $\epsilon_1$ , соответствующая переходу  $A_1 \rightarrow A_2$ , сравнительно невелика [для атома Cl  $\epsilon_{A_2} - \epsilon_{A_1} = 0,11\text{ эВ}$ ;  $(\epsilon_{A_2} - \epsilon_{A_1})/k \approx 1300\text{ К}$ ], и такие переходы возможны уже при температурах порядка тысячи градусов. В статистической сумме  $Q_{эл}$  для атома хлора следует учитывать два слагаемых. В ряде случаев, в особенности для многоатомных молекул, электронные спектры имеют значительно более сложную структуру, чем те, которые изображены на рис. 29. Однако общий вывод состоит в том, что при температурах, заметно более низких, чем температура ионизации (но это могут быть тысячи и десятки тысяч градусов)\*\*, в сумме  $Q_{эл}$  достаточно учитывать либо один член, либо небольшое число членов\*\*\*.

Оценим вклад электронной составляющей в термодинамические функции для весьма часто встречающегося случая, когда

$$\epsilon_1 \gg kT \quad (\text{IX.57})$$

и, следовательно,

$$Q_{эл} \approx \rho_0. \quad (\text{IX.58})$$

Можем записать:

$$F_{эл} = -NkT \ln \rho_0; \quad (\text{IX.59})$$

$$S_{эл} = Nk \ln \rho_0; \quad (\text{IX.60})$$

$$\bar{E}_{эл} = 0; \quad (\text{IX.61})$$

$$C_{эл} = 0. \quad (\text{IX.62})$$

Рис. 29. Основное и первые возбужденные электронные состояния атомов К, Cl и молекулы  $N_2$

Равенство (IX.61) — очевидное следствие того, что возбуждение электронных состояний при рассматриваемых температурах не наблюдается; молекула находится в основном электронном состоянии. Поскольку величина  $\bar{E}_{эл}$  не зависит от температуры, то и  $C_{эл} = 0$ .

\* Вероятность того, что молекула находится в некотором возбужденном состоянии, на  $k$ -м уровне, есть  $w_k = \rho_k e^{-\epsilon_k/kT} / Q_{эл}$ . При  $\epsilon_k \gg kT$ , т. е. когда энергия возбуждения  $\epsilon_k$  много больше средней энергии теплового движения молекул (величины порядка  $kT$ ), значение  $w_k$  близко к нулю.

\*\* Для атомов значения  $I_{иониз}/k$  (где  $I_{иониз}$  — энергия ионизации) находятся между  $4,5 \cdot 10^4\text{ К}$  (цезий) и  $28 \cdot 10^4\text{ К}$  (гелий).

\*\*\* О вычислении электронных сумм по состояниям для одноатомных газов при высоких температурах см. [57].

## § 5. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ ИДЕАЛЬНЫХ ОДНОАТОМНЫХ ГАЗОВ

Энергия атома есть  $\varepsilon = \varepsilon_0 + \varepsilon_{\text{пост}} + \varepsilon_{\text{эл}}$ , статистическая сумма атома имеет вид

$$Q = e^{-\frac{\varepsilon_0}{kT}} Q_{\text{пост}} Q_{\text{внутр}} = e^{-\frac{\varepsilon_0}{kT}} Q_{\text{пост}} \alpha Q_{\text{эл}}, \quad (\text{IX.63})$$

где  $\alpha$  — фактор спинового вырождения, связанный со спином ядра с зависимостью  $\alpha = 2s + 1$ . Свободная энергия одноатомного идеального газа определится формулой

$$F = E_0 - NkT \ln \frac{Q_{\text{пост}}}{N} - NkT - NkT \ln (\alpha Q_{\text{эл}}) \quad (\text{IX.64})$$

второй и третий члены правой части —  $F_{\text{пост}}$ , четвертый член —  $F_{\text{внутр}}$ . Запишем выражения для термодинамических функций в том случае, когда выполняется неравенство (IX.57) и, следовательно, справедлива формула (IX.58) (при этом  $Q_{\text{внутр}} = \alpha \rho_0$ ). Подстановка выражения (IX.49) для  $Q_{\text{пост}}$  и значения  $Q_{\text{эл}} = \rho_0$  в формулу (IX.64) дает

$$F = E_0 - NkT \ln \left[ \alpha \rho_0 \frac{(2\pi mkT)^{3/2} V}{h^3 N} \right] - NkT. \quad (\text{IX.65})$$

Для термодинамического потенциала Гиббса получим

$$\begin{aligned} G = F + NkT &= E_0 - NkT \ln \left[ \alpha \rho_0 \frac{(2\pi mkT)^{3/2} V}{h^3 N} \right] = \\ &= E_0 - NkT \ln \left[ \alpha \rho_0 \frac{(2\pi m)^{3/2} (kT)^{5/2}}{h^3 p} \right]. \end{aligned} \quad (\text{IX.66})$$

Энтропия одноатомного газа есть

$$S = S_{\text{пост}} + S_{\text{внутр}} = S_{\text{пост}} + Nk \ln (\alpha \rho_0), \quad (\text{IX.67})$$

где величина  $S_{\text{пост}}$  может быть рассчитана по формулам (IX.53) — (IX.55). Средняя энергия газа

$$\bar{E} = E_0 + \bar{E}_{\text{пост}} = E_0 + \frac{3}{2} NkT \quad (\text{IX.68})$$

и теплоемкость

$$C_V = \frac{3}{2} Nk \quad (\text{IX.69})$$

определяются лишь вкладом от поступательного движения молекул (если, отметим еще раз, справедливо выражение (IX.58));

$$H = \bar{E} + NkT = E_0 + \frac{5}{2} NkT. \quad (\text{IX.70})$$

Химический потенциал газа определим как функцию давления:

$$\mu = \left( \frac{\partial G}{\partial N} \right)_{p, T} = \varepsilon_0 - kT \ln \left[ \alpha \rho_0 \frac{(2\pi m)^{3/2} (kT)^{5/2}}{h^3 p} \right]. \quad (\text{IX.71})^*$$

\*Выражение для химического потенциала идеального одноатомного газа, записанное в несколько иной форме, было уже получено ранее, при обсуждении пределов применимости классической статистики [формула (VIII.28)].

Расчитанные по спектральным данным и определенные экспериментально значения стандартной энтропии газов\*  
( $p=1 \text{ атм}=0,10132 \text{ МПа}$ )

Вещество	Значения $S_{298,15}^0$ , кал $\times$ $\times \text{ К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$		Вещество	Значения $S_{298,15}^0$ , кал $\times$ $\times \text{ К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$	
	спектральные	калориметрические		спектральные	калориметрические
Ne	34,96	35,0 $\pm$ 0,1	N <sub>2</sub>	45,79	45,9
Ar	36,99	36,9 $\pm$ 0,1	O <sub>2</sub>	49,03	49,1
Kr	39,20	39,0 $\pm$ 0,3	HCl	44,66	44,5
Xe	40,54	40,7 $\pm$ 0,3	HBr	47,48	47,6
Mg	35,51	35,3	HI	49,36	49,5

\* Чтобы сохранить указанную авторами точность, приводим значения функций в использованных ими единицах (1 кал=4,184 Дж).

Зависимость химического потенциала от индивидуальных характеристик молекулы ( $m$ ,  $\rho_0$ ,  $\alpha$ ) и от термодинамических параметров  $T$  и  $p$  может быть записана в форме

$$\frac{\mu - \varepsilon_0}{kT} = -\ln \left[ \alpha \rho_0 \frac{(2\pi m)^{3/2} k^{5/2}}{h^3} \right] - \frac{5}{2} \ln T + \ln p. \quad (\text{IX.72})^*$$

Величину

$$j = \ln \left[ \rho_0 \frac{(2\pi m)^{3/2} k^{5/2}}{h^3} \right],$$

зависящую только от массы молекулы  $m$  и вырождения основного электронного состояния  $\rho_0$ , называют *химической постоянной одноатомного газа*. Вместо (IX.72) получаем формулу

$$\frac{\mu - \varepsilon_0}{kT} = -j - \frac{5}{2} \ln T + \ln p - \ln \alpha. \quad (\text{IX.73})$$

Выведенные соотношения показывают, что для расчета термодинамических функций идеальных одноатомных газов при заданных  $T$  и  $p$  (или  $T$  и  $V$ ) достаточно знать массу молекулы  $m$  (молекулярную массу  $M$ ), спин ядер  $s$  ( $\alpha = 2s + 1$ ), энергетические уровни электронных состояний молекулы и их вырождение. Часто оказывается достаточно знать лишь кратность вырождения основного электронного уровня  $\rho_0$  [при выполнении условия (IX.57)], и тогда расчет термодинамических функций может быть проведен по формулам (IX.65)—(IX.73). Все указанные выше молекулярные характеристики определяют экспериментально весьма точно, так что значения термодинамических функций одноатомных разреженных газов, рассчитанные по молекулярным данным с использованием формул статистической термодина-

\* Логарифмическая зависимость  $\mu$  от давления в форме (IX.72) является общей для всех идеальных газов, не только одноатомных, поскольку эта зависимость определяется наличием множителя  $V$  в выражении для  $Q_{\text{пост}}$  (статистическая сумма по внутренним состояниям от объема не зависит).

мики, оказываются более точными, чем найденные опытным путем— посредством калориметрических измерений (табл. 5, где значения энтропии, рассчитанные по молекулярным данным, обозначены  $S_{\text{спектр}}$ ).

## § 6. УРОВНИ ЭНЕРГИИ ДВУХАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ

Внутреннее состояние двухатомной молекулы определено, если задано состояние ее электронной оболочки, а также характеристики вращательного движения молекулы как целого и колебательного движения ядер. Вращение и колебания в первом приближении считают не зависящими от электронного состояния молекулы. Простейшей моделью при описании вращательного и колебательного движений двухатомной молекулы является модель *жесткий ротатор — гармонический осциллятор*, согласно которой независимо рассматриваются вращение молекулы как жесткого ротатора и колебания ядер по гармоническому закону. Классическое описание этой модели см. гл. IV., § 5. Запишем в том же приближении выражение для энергии двухатомной молекулы, используя квантовомеханические формулы (VII.19), (VII.20) и (VII.22):

$$\varepsilon = \varepsilon_0 + \frac{h^2}{8mV^2/3} n^2 + \frac{h^2}{8\pi^2 I} j(j+1) + h\nu + \varepsilon_{\text{эл}} \quad (\text{IX.74})$$

(нулевую энергию колебаний  $h\nu/2$  включили в  $\varepsilon_0$ ). Расположение уровней соответствует рис. 30. Наиболее далеко отстоят электронные уровни; ближе расположены уровни колебательных состояний и значительно меньшее расстояние между уровнями вращательной энергии молекул\*. Каждому электронному состоянию молекулы отвечает набор колебательных уровней, заданному колебательному состоянию— набор вращательных состояний.

Модель «жесткий ротатор — гармонический осциллятор», однако, является лишь первым приближением. Хотя эта модель хорошо объясняет основные свойства инфракрасных и комбинационных спектров, для описания некоторых тонких деталей спектров она недостаточна. Модель не годится для описания энергетических уровней молекулы с высокими квантовыми числами, в особенности состояний, близких к диссоциации (в приближении гармонических колебаний нельзя объяснить и самого явления диссоциации). Поэтому, если для сравнительно низких температур, когда переходы происходят практически только между состояниями с небольшими квантовыми числами, использование модели «жесткий ротатор — гармонический осциллятор» допустимо, то для высоких температур необходимо пользоваться более строгими приближениями.

Улучшение модели требует прежде всего учета *ангармоничности колебаний*. Согласно опыту характер зависимости  $\mu$  ( $r$ ) для двухатом-

\*Если расстояние между уровнями характеризовать волновым числом  $\omega = 1/\lambda = \nu/c = \Delta\varepsilon/hc$  (где  $c$  — скорость света,  $\lambda$  — длина волны), то электронным переходам будет отвечать величина  $\omega$  порядка десятков тысяч  $\text{см}^{-1}$ , расстояния между колебательными уровнями — порядка тысячи  $\text{см}^{-1}$ , между вращательными — несколько  $\text{см}^{-1}$ . Переходы между колебательными и вращательными уровнями проявляются в инфракрасных спектрах и спектрах комбинационного рассеяния.

ной молекулы в заданном электронном состоянии имеет вид, представленный на рис. 31 (1). Значительные расстояния  $r$  между ядрами отвечают диссоциации молекул на атомы, которые следует рассматривать уже как несвязанные. При  $r = \infty$  энергия взаимодействия атомов

равна нулю. Разность между потенциальной энергией молекулы при  $r = \infty$  и  $r = r_e$ , где  $r_e$  — расстояние между ядрами, соответствующее минимуму потенциальной энергии, называют иногда энергией диссоциации молекулы и в согласии с принятыми в спектроскопии обо-

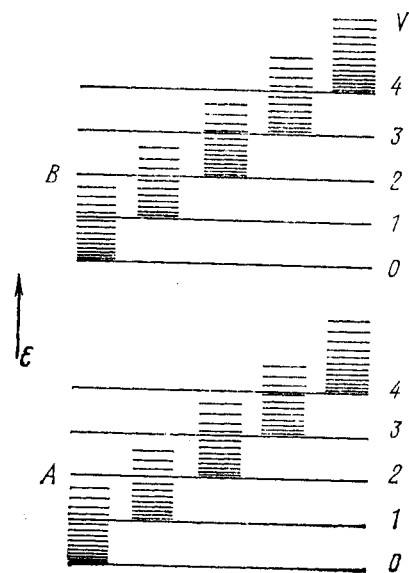


Рис. 30. Схема энергетических уровней двухатомной молекулы в приближении «жесткий ротатор — гармонический осциллятор»: А — основное электронное состояние; В — первое возбужденное;  $v$  — колебательное квантовое число

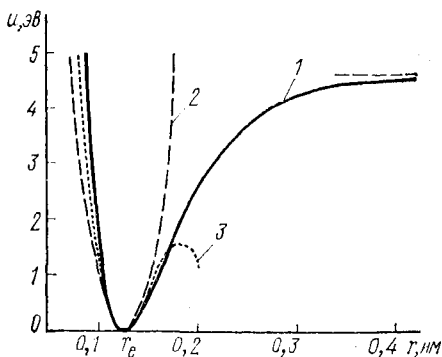


Рис. 31. Потенциальная кривая  $u(r)$  двухатомной молекулы:

1 — экспериментальная кривая для молекулы  $\text{HCl}$  в основном электронном состоянии; 2 — параболическая зависимость, соответствующая гармоническому приближению; 3 — зависимость, описываемая уравнением (IX.76) (кубическая парабола)

значениями записывают в виде  $D_e hc$  ( $c$  — скорость света). Однако, поскольку молекула всегда обладает колебательной энергией, для разрыва ее на атомы достаточна энергия, меньшая  $D_e hc$ , и энергию диссоциации чаще определяют как величину

$$D_0 hc = D_e hc - \epsilon_{\text{кол}}(0). \quad (\text{IX.75})$$

Разность колебательных энергий  $\Delta \epsilon_{\text{кол}}(v) = \epsilon_{\text{кол}}(v) - \epsilon_{\text{кол}}(v-1)$  с ростом квантового числа  $v$  уменьшается; колебательные уровни сходятся к определенной границе, называемой диссоциационным пределом данного электронного состояния. Общее число уровней колебательной энергии для всех исследованных электронных состояний конечно (согласно теоретическим расчетам только молекулы с чисто ионной связью могут обладать бесконечным числом колебательных уровней).

Как видно на рис. 31, парабола, соответствующая гармоническому приближению, хорошо передает зависимость  $u(r)$  только вблизи дна потенциальной ямы при значениях  $r$ , близких к  $r_e$ . Лучшим приближением, чем гармоническое, оказывается зависимость

$$u = \kappa (r - r_e)^2 - d (r - r_e)^3, \quad (\text{IX.76})$$



где  $\kappa > 0$  и  $d > 0$ . Случай  $d \ll \kappa$  отвечает малой ангармоничности (кривая 3 на рис. 31)\*. Иногда же в разложении для потенциальной энергии приходится учитывать не только кубический член, но и члены более высокого порядка. Помимо разложения по степеням  $(r - r_e)$  используют и другие формы записи потенциальной функции. Так, в ряде случаев удовлетворительный результат дает функция Морзе:

$$u(r) = D_e h c \left[ 1 - \exp \left( - \frac{r - r_e}{r_e} \frac{\omega_e}{2 \sqrt{B_e D_e}} \right) \right]^2, \quad (\text{IX.77})$$

где  $D_e h c$  — энергия диссоциации молекулы, отсчитанная от минимума потенциальной кривой;  $\omega_e = 1/\lambda_e = \nu_e/c$  — частота колебаний,  $\text{см}^{-1}$  ( $\lambda_e$  — длина волны,  $\nu_e$  — частота колебаний,  $\text{с}^{-1}$ ;  $c$  — скорость света);  $B_e = h/8 \pi^2 c I_e$  — вращательная постоянная молекулы (момент инерции  $I_e$  определен для расстояния  $r_e$  между ядрами).

Уровни энергии находят решением уравнения Шредингера, которое соответствует выбранной потенциальной функции. Использование разложения (IX.76) дает следующую формулу для уровней энергии:

$$\epsilon_{\text{кол}}(v) = h \nu_e \left( v + \frac{1}{2} \right) - h \nu_e x_e \left( v + \frac{1}{2} \right)^2 + h \nu_e y_e \left( v + \frac{1}{2} \right)^3 + \dots, \quad (\text{IX.78})$$

где  $v$  — целое неотрицательное число ( $v = 0, 1, 2, \dots$ );  $\nu_e, \nu_e x_e, \nu_e y_e$  — постоянные, связанные с величинами  $\kappa$  и  $d$ , или в несколько иной форме:

$$\epsilon_{\text{кол}}(v) = h c \left[ \omega_e \left( v + \frac{1}{2} \right) - \omega_e x_e \left( v + \frac{1}{2} \right)^2 + \omega_e y_e \left( v + \frac{1}{2} \right)^3 + \dots \right], \quad (\text{IX.79})$$

где  $\omega_e \gg \omega_e x_e \gg \omega_e y_e \dots$ . Формулу (IX.79) можно рассматривать по существу, как эмпирическое разложение энергии  $\epsilon_{\text{кол}}$  по степеням квантового числа  $v$ .

Нулевую энергию ангармонического осциллятора определим, положив в формуле (IX.79)  $v = 0$ :

$$\epsilon_{\text{кол}}(0) = h c \left( \frac{1}{2} \omega_e - \frac{1}{4} \omega_e x_e + \frac{1}{8} \omega_e y_e \dots \right). \quad (\text{IX.80})$$

Вычитая (IX.80) из (IX.79), находим энергию колебательного движения, отсчитываемую от нулевого колебательного уровня:

$$\epsilon'_{\text{кол}}(v) = \epsilon_{\text{кол}}(v) - \epsilon_{\text{кол}}(0) = h c (\omega_0 v - \omega_0 x_0 v^2 + \omega_0 y_0 v^3 + \dots), \quad (\text{IX.81})$$

где

$$\begin{aligned} \omega_0 &= \omega_e - \omega_e x_e + 0,75 \omega_e y_e - \dots; & \omega_0 x_0 &= \omega_e x_e - 1,5 \omega_e y_e + \dots; \\ \omega_0 y_0 &= \omega_e y_e - \dots \end{aligned} \quad (\text{IX.82})$$

(постоянные с индексами  $e$  называют равновесными; постоянные с индексами 0 — нулевыми). Для молекулы  $\text{O}_2$  в основном электронном состоянии  $\epsilon_{\text{кол}}(v) - \epsilon_{\text{кол}}(0) = h c (1568,08 v - 11,71 v^2)$ ; ангармоничность сказывается заметно при  $v \geq 4$ ; при  $v = 4$  вклад второго члена около 3%.

\*Обозначения здесь и дальше в настоящем параграфе отвечают принятым в спектроскопии.

С помощью формул (IX.79)—(IX.81) находим, что частота  $\omega$ , отвечающая переходу с нулевого колебательного уровня на первый возбужденный (основная частота), есть

$$\omega \simeq \omega_e - 2\omega_e x_e \simeq \omega_0 - \omega_0 x_0. \quad (\text{IX.83})$$

Частоту  $\omega_e$  и постоянные ангармоничности  $\omega_e x_e$ ,  $\omega_e y_e$  молекулы в заданном электронном состоянии определяют путем обработки результатов спектральных измерений, в процессе которой используют выражение (IX.79) и основываются главным образом на данных о частотах перехода между колебательными состояниями с небольшими значениями  $v$ . Найдя величины  $\omega_e$ ,  $\omega_e x_e$ ,  $\omega_e y_e$ , ..., рассчитывают весь колебательный спектр молекулы в заданном электронном состоянии\*. При использовании выражения (IX.79) возникают, однако, трудности с определением уровней вблизи диссоциационного предела и нахождением общего числа уровней, которое, как мы отмечали, должно быть конечным. В формуле же (IX.79) конечность числа уровней никак не отражена. Полагают, что значения колебательного квантового числа ограничены величиной  $v_{\text{макс}}$ , и вводят дополнительные условия

$$\begin{aligned} \epsilon_{\text{КОЛ}}(v_{\text{макс}}) - \epsilon_{\text{КОЛ}}(0) &= D_0 hc, \\ \left( \frac{\partial \epsilon_{\text{КОЛ}}(v)}{\partial v} \right)_{v=v_{\text{макс}}} &= 0, \end{aligned}$$

не являющиеся, правда, вполне строгими, но позволяющие получить удовлетворительные результаты.

Остановимся теперь на выражениях для уровней вращательной энергии, более строгих, чем формула (VII.22), относящаяся к жесткому ротатору. Надо принять во внимание, что расстояние между ядрами в молекуле не постоянно: оно изменяется при вращении молекулы (эффект центробежного растяжения) и при колебаниях ядер. Поэтому момент инерции следует считать зависящим от вращательного и колебательного состояний молекулы.

Если учесть, что молекула представляет собой *нежесткий ротатор* (т. е. при вращении испытывает центробежное растяжение) и ее момент инерции зависит от вращательного квантового числа  $j$ , то для уровней энергии вращения получим выражение

$$\epsilon_{\text{ВР}} = hc [Bj(j+1) - Dj^2(j+1)^2 + Hj^3(j+1)^3 - \dots], \quad (\text{IX.84})$$

где вращательная постоянная  $B = h/8\pi^2 cI$  определяется моментом инерции покоящегося ротатора, постоянные  $D$ ,  $H$  (так называемые постоянные центробежного растяжения) характеризуют «нежесткость» ротатора, причем  $B \gg D \gg H \dots$  Суммирование выражений (IX.79) и (IX.84) дает формулу для уровней энергии  $\epsilon_{\text{ВР}} + \epsilon_{\text{КОЛ}}$  в приближении «нежесткий ротатор — ангармонический осциллятор». Это при-

\* Каждому электронному состоянию молекулы соответствует свой набор колебательных постоянных  $\omega_e$ ,  $\omega_e x_e$ ,  $\omega_e y_e$ , ..., и при точных расчетах это надо учитывать. В литературе для многих молекул приведены колебательные постоянные не только для основного электронного состояния, но и для первых возбужденных.

ближение, однако, не учитывает взаимодействия вращательного и колебательного движений.

Следуя по пути все более строгого описания, мы должны учесть далее, что колебания ядер влияют на вращательные характеристики молекулы, и поэтому величины  $B, D, H \dots$  зависят от значения колебательного квантового числа  $v$ . Каждому колебательному состоянию соответствует своя система вращательных уровней:

$$\epsilon_{\text{вр.}v}(j) = hc [B_v j(j+1) - D_v j^2(j+1)^2 + H_v j^3(j+1)^3 - \dots], \quad (\text{IX.85})$$

где  $B_v, D_v, H_v$  — постоянные для данного колебательного состояния. Зависимость этих постоянных от колебательного квантового числа  $v$  можно представить степенными рядами:

$$B_v = B_e - \alpha_1 \left(v + \frac{1}{2}\right) + \alpha_2 \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 - \alpha_3 \left(v + \frac{1}{2}\right)^3 + \dots = \\ = B_0 - \alpha'_1 v + \alpha'_2 v^2 - \dots,$$

$$D_v = D_e - \beta_1 \left(v + \frac{1}{2}\right) + \beta_2 \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 - \dots = D_0 - \beta'_1 v + \beta'_2 v^2 - \dots, \quad (\text{IX.86})$$

$$H_v = H_e - \gamma_1 \left(v + \frac{1}{2}\right) + \dots = H_0 - \gamma'_1 v + \dots,$$

где  $\alpha_i, \beta_i, \gamma_i$  ( $\alpha'_i, \beta'_i, \gamma'_i$ ) — постоянные колебательно-вращательного взаимодействия ( $i = 1, 2, \dots$ ). Постоянные с индексами  $e$  и  $0$  относятся соответственно к состоянию с минимальной потенциальной энергией и к нижнему колебательному состоянию.

Значения постоянных в формулах (IX.85) и (IX.86) можно определить экспериментально — путем анализа тонкой структуры колебательных и электронно-колебательных спектров молекул. Однако эксперимент позволяет, как правило, оценить в разложении (IX.85) только постоянные  $B_v$  и  $D_v$ . Для различных электронных состояний эти постоянные (при тех же значениях  $v$ ) различны.

## § 7. СТАТИСТИЧЕСКАЯ СУММА ЖЕСТКОГО РОТАТОРА.

### ВРАЩАТЕЛЬНЫЕ СОСТАВЛЯЮЩИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ ДВУХАТОМНОГО ГАЗА

Считая двухатомную молекулу жестким ротатором, найдем для нее статистическую сумму по вращательным состояниям. При этом будем использовать выражение (VII.22) для уровней энергии и учтем, что кратность вырождения каждого уровня равна  $2j + 1$ . Получим

$$Q_{\text{вр}} = \sum_I (2j+1) e^{-\frac{h^2}{8\pi^2 I k T} j(j+1)}, \quad (\text{IX.87})$$

где  $I$  — момент инерции молекулы; суммирование проводится по всем возможным значениям вращательного числа  $j$  для молекулы. Определим для ротатора параметр

$$\theta_{\text{вр}} = h^2/8\pi^2 I k, \quad (\text{IX.88})$$

называемый характеристической температурой ротатора (величина  $\theta_{вр}$  имеет размерность температуры). Индивидуальные свойства ротатора отражены в величине  $\theta_{вр}$  через момент инерции  $I$ . Значением  $\theta_{вр}$  определяются расстояния между уровнями энергии ротатора при различных квантовых числах  $j^*$ . Характеристические температуры некоторых двухатомных молекул указаны ниже:

	$H_2$	$D_2$	$N_2$	$O_2$	$HCl$	$HI$
$\theta_{вр}$	85	42	2,85	2,07	14,5	9,0

Наибольшую характеристическую температуру  $\theta_{вр}$  имеет молекула  $H_2$ , обладающая наименьшим моментом инерции по сравнению с другими двухатомными молекулами.

Статистическую сумму (IX.87) запишем в виде

$$Q_{вр} = \sum_j (2j+1) e^{-\frac{\theta_{вр}}{T} j(j+1)}. \quad (IX.90)$$

Набор возможных вращательных состояний зависит от того, является ли молекула гомоядерной ( $H_2$ ,  $O_2$ ) или гетероядерной ( $HCl$ ). Поэтому рассмотрим отдельно оба случая.

**Статистическая сумма  $Q_{вр}^{(гет)}$  для гетероядерной молекулы.** Квантовое число  $j$  для гетероядерной молекулы может принимать любые целые неотрицательные значения ( $j = 0, 1, 2, \dots$ ), так что

$$Q_{вр}^{(гет)} = \sum_{j=0,1,2,\dots}^{\infty} (2j+1) e^{-\frac{\theta_{вр}}{T} j(j+1)}. \quad (IX.91)$$

При значениях  $\theta_{вр}/T > 1$  (область низких температур) ряд (IX.91) быстро сходится. Поэтому величину  $Q_{вр}$  можно подсчитать путем непосредственного суммирования с учетом небольшого числа членов. В области значений  $\theta_{вр}/T > 1$  достаточно точной оказывается формула

$$Q_{вр}^{(гет)} = 1 + 3e^{-\frac{2\theta_{вр}}{T}} + 5e^{-\frac{6\theta_{вр}}{T}} + 7e^{-\frac{12\theta_{вр}}{T}} \quad (IX.92)$$

Однако при малых значениях  $\theta_{вр}/T$  ряд (IX.91) сходится медленно, и подсчет величины  $\theta_{вр}$  методом непосредственного суммирования оказывается очень трудоемким. В области значений  $\theta_{вр}/T \leq 1$  хо-

\*Расстояние между уровнями  $j+1$  и  $j$  есть

$$\varepsilon_{j+1} - \varepsilon_j = k\theta_{вр} [(j+1)(j+2) - j(j+1)] = 2k\theta_{вр} (j+1).$$

Частота, связанная с этим переходом, определится как

$$\nu_{j \rightarrow j+1} = (\varepsilon_{j+1} - \varepsilon_j)/h.$$

Заметим, что

$$\Delta\nu = \nu_{j+2 \rightarrow j+1} - \nu_{j+1 \rightarrow j} = 2k\theta_{вр}/h. \quad (IX.89)$$

Величина  $\Delta\nu$  не зависит от квантового числа  $j$ , и соотношение (IX.89) может быть использовано для нахождения величины  $\theta_{вр}$  (а следовательно, и момента инерции молекулы) на основании спектральных данных.

роший результат дает использование формулы суммирования Эйлера—Маклорена:

$$\sum_{n=a}^{\infty} f(n) = \int_a^{\infty} f(x) dx + \frac{1}{2} f(a) - \frac{1}{12} f'(a) + \frac{1}{720} f'''(a) - \frac{1}{30240} f^{(5)}(a), \quad (\text{IX.93})$$

где  $f(n)$  — некоторая функция от переменной  $n$ , принимающей дискретные значения с единичным интервалом;  $f(x)$  — та же функция от непрерывной переменной  $x$ ;  $f'(a)$ ,  $f'''(a)$ ,  $f^{(5)}(a)$  — соответственно значения первой, третьей, пятой ... производной от функции  $f(x)$  при  $x = a^*$ . В случае ряда (IX.91)  $a = 0$ ; функция  $f(x)$  есть  $(2x + 1) \times \times e^{-\frac{\theta_{\text{вп}}}{T} x(x+1)}$ ;

$$\begin{aligned} \int_0^{\infty} f(x) dx &= \int_0^{\infty} (2x+1) e^{-\frac{\theta_{\text{вп}}}{T} x(x+1)} dx = \int_0^{\infty} e^{-\frac{\theta_{\text{вп}}}{T} t} dt = \\ &= -\frac{T}{\theta_{\text{вп}}} e^{-\frac{\theta_{\text{вп}}}{T} t} \Big|_0^{\infty} = \frac{T}{\theta_{\text{вп}}}. \end{aligned} \quad (\text{IX.94})$$

Производные функции  $f(x)$  при  $x = 0$ :

$$\begin{aligned} f'(0) &= 2 - \frac{\theta_{\text{вп}}}{T}; \quad f'''(0) = -12 \frac{\theta_{\text{вп}}}{T} + 12 \left( \frac{\theta_{\text{вп}}}{T} \right)^2 - \left( \frac{\theta_{\text{вп}}}{T} \right)^3; \\ f^{(5)}(0) &= 120 \left( \frac{\theta_{\text{вп}}}{T} \right)^2 - 180 \left( \frac{\theta_{\text{вп}}}{T} \right)^3 + 30 \left( \frac{\theta_{\text{вп}}}{T} \right)^4 - \left( \frac{\theta_{\text{вп}}}{T} \right)^5. \end{aligned}$$

Подстановка найденных значений в формулу (IX.93) дает с точностью до членов второго порядка по  $\theta_{\text{вп}}/T$

$$Q_{\text{вп}}^{(\text{рет})} = \frac{T}{\theta_{\text{вп}}} \left[ 1 + \frac{\theta_{\text{вп}}}{3T} + \frac{1}{15} \left( \frac{\theta_{\text{вп}}}{T} \right)^2 + \frac{4}{315} \left( \frac{\theta_{\text{вп}}}{T} \right)^3 + \dots \right]. \quad (\text{IX.95})$$

Используя выражение (IX.95) при  $\theta_{\text{вп}}/T \leq 1$  и выражение (IX.92) при  $\theta_{\text{вп}}/T > 1$ , можно достаточно точно рассчитать статистическую сумму  $Q_{\text{вп}}$  во всей области температур. В предельном случае высоких температур

$$Q_{\text{вп}}^{(\text{рет})} = T/\theta_{\text{вп}} = 8\pi^2 kT/h^2.$$

**Статистическая сумма  $Q_{\text{вп}}^{(\text{ром})}$  для гомоядерной молекулы.** На возможные вращательные состояния гомоядерной молекулы наложены некоторые ограничения, обусловленные требованиями к симметрии волновой функции. При заданном электронном состоянии и заданном ядерном спиновом состоянии молекулы допускаются либо только чет-

\*Для сходимости ряда необходимо, чтобы функции  $f(x)$  и все ее производные на бесконечности были равны нулю.

ные значения  $j$  ( $j = 0, 2, 4, \dots$ ), либо только нечетные ( $j = 1, 3, 5, \dots$ ). Соответствующие статистические суммы будут

$$Q_{\text{вр}}^{\text{четн}} = \sum_{j=0,2,4,\dots} (2j+1) e^{-\frac{\theta_{\text{вр}}}{T} j(j+1)} = 1 + 5e^{-\frac{6\theta_{\text{вр}}}{T}} + 9e^{-\frac{20\theta_{\text{вр}}}{T}} + \dots + 13e^{-\frac{42\theta_{\text{вр}}}{T}} + \dots \quad (\text{IX.96})$$

(сумма по вращательным состояниям с четными значениями  $j$ ) и

$$Q_{\text{вр}}^{\text{нечетн}} = \sum_{j=1,3,5,\dots} (2j+1) e^{-\frac{\theta_{\text{вр}}}{T} j(j+1)} = 3e^{-\frac{2\theta_{\text{вр}}}{T}} + 7e^{-\frac{12\theta_{\text{вр}}}{T}} + \dots + 11e^{-\frac{30\theta_{\text{вр}}}{T}} + \dots \quad (\text{IX.97})$$

(сумма по вращательным состояниям с нечетными значениями  $j$ ).

Будем считать, что электронное состояние молекулы фиксировано, но учтем различные спиновые состояния ядер. При значении ядерного спина  $s$  общее число спиновых состояний для гомоядерной молекулы  $\alpha^2 = (2s + 1)^2$ . Если  $s = 0$ , то  $\alpha = 1$  и возможно одно спиновое состояние ядер. Поэтому для всех молекул газа значения  $j$  принадлежат одной совокупности, четной или нечетной (какая именно из совокупностей наблюдается, зависит от электронного состояния молекулы). Для вращательной статистической суммы получим  $Q_{\text{вр}}^{(\text{гом})} = Q_{\text{вр}}^{(\text{четн})}$  или  $Q_{\text{вр}}^{(\text{гом})} = Q_{\text{вр}}^{(\text{нечетн})}$ . При  $s \neq 0$  некоторым спиновым состояниям соответствует набор четных значений  $j$  (число таких состояний обозначим  $g^{\text{четн}}$ ), другим же состояниям (число их обозначим  $g^{\text{нечетн}}$ ) соответствует набор нечетных значений  $j$ . Суммирование по всем спиновым и вращательным состояниям даст величину

$$Q_{\text{вр}}^{(\text{гом})} Q_{\text{яд.сп}} = g^{\text{четн}} Q_{\text{вр}}^{\text{четн}} + g^{\text{нечетн}} Q_{\text{вр}}^{\text{нечетн}}, \quad (\text{IX.98})$$

где  $Q_{\text{яд.сп}} = \alpha^2 = g^{\text{четн}} + g^{\text{нечетн}}$  — общее число спиновых состояний ядер; статистические суммы  $Q_{\text{вр}}^{\text{четн}}$  и  $Q_{\text{вр}}^{\text{нечетн}}$  определены соответственно выражениями (IX.96) и (IX.97). Находим

$$Q_{\text{вр}}^{(\text{гом})} = \frac{g^{\text{четн}}}{g^{\text{четн}} + g^{\text{нечетн}}} Q_{\text{вр}}^{\text{четн}} + \frac{g^{\text{нечетн}}}{g^{\text{четн}} + g^{\text{нечетн}}} Q_{\text{вр}}^{\text{нечетн}}. \quad (\text{IX.99})$$

При низких температурах величины  $Q_{\text{вр}}^{\text{четн}}$  и  $Q_{\text{вр}}^{\text{нечетн}}$  следует рассчитывать непосредственным суммированием первых членов разложений (IX.96) и (IX.97) соответственно. При средних и высоких температурах можно воспользоваться формулой суммирования Эйлера—Маклорена (IX.93). Чтобы применить эту формулу для расчета  $Q_{\text{вр}}^{\text{четн}}$ , положим  $j = 2k$  и получим вместо (IX.96) ряд, в котором суммируемая функ-

ция есть  $(4\kappa + 1) e^{-2\kappa(2\kappa+1)\theta_{\text{вр}}/T}$ , а аргумент  $\kappa$  принимает все целые значения от 0 до  $\infty$ . Найдем

$$\int_0^{\infty} (4x+1) e^{-2x(2x+1)\frac{\theta_{\text{вр}}}{T}} dx = \frac{1}{2} \frac{T}{\theta_{\text{вр}}} \int_0^{\infty} e^{-t} dt = \frac{1}{2} \frac{T}{\theta_{\text{вр}}},$$

т. е. интеграл равен половине интеграла (IX.94). Оценив другие члены в правой части формулы (IX.93), получим, что  $Q_{\text{вр}}^{\text{четн}} = 1/2 Q_{\text{вр}}^{(\text{гет})}$ , где  $Q^{(\text{гет})}$  определяется выражением (IX.95). Так как  $Q_{\text{вр}}^{(\text{гет})} = Q_{\text{вр}}^{\text{четн}} + Q_{\text{вр}}^{\text{нечетн}}$ , то  $Q_{\text{вр}}^{\text{нечетн}} = Q_{\text{вр}}^{\text{четн}} = 1/2 Q_{\text{вр}}^{(\text{гет})}$ . Независимо от значений  $g^{\text{четн}}$  и  $g^{\text{нечетн}}$  формула (IX.99) примет вид

$$Q_{\text{вр}}^{(\text{гом})} = \frac{1}{2} Q_{\text{вр}}^{(\text{гет})}. \quad (\text{IX.100})$$

При  $\theta_{\text{вр}}/T \leq 0,3$  равенство (IX.100) оказывается достаточно точным. Поскольку для всех газов, кроме водорода, характеристическая температура мала, то равенство (IX.100) при обычных условиях (и часто даже при температурах заметно ниже комнатной) справедливо. Специфика водорода состоит в том, что из-за большой величины  $\theta_{\text{вр}}$  (85 К) дискретность вращательных состояний (а следовательно, и различие между суммами  $Q_{\text{вр}}^{\text{четн}}$  и  $Q_{\text{вр}}^{\text{нечетн}}$ ) сказывается в весьма широкой области температур, вплоть до комнатной.

Для молекулы  $\text{H}_2$  возможны четыре спиновых состояния: одно состояние с нулевым суммарным ядерным спином, соответствующее так называемому пара-водороду, и три состояния с суммарным ядерным спином, равным единице (водород в этих состояниях называют орто-водородом)\*. Вращательным состояниям пара-водорода отвечают четные значения  $j$  ( $g^{\text{четн}} = 1$ ), вращательным состояниям орто-водорода — нечетные значения  $j$  ( $g^{\text{нечетн}} = 3$ ). При полном равновесии доли молекул в пара-и орто-состояниях должны быть, согласно формуле (IX.99),

$$\frac{N_{\text{пара}}}{N} = \frac{g^{\text{четн}} Q_{\text{вр}}^{\text{четн}}}{g^{\text{четн}} Q_{\text{вр}}^{\text{четн}} + g^{\text{нечетн}} Q_{\text{вр}}^{\text{нечетн}}}$$

и

$$\frac{N_{\text{орто}}}{N} = \frac{g^{\text{нечетн}} Q_{\text{вр}}^{\text{нечетн}}}{g^{\text{четн}} Q_{\text{вр}}^{\text{четн}} + g^{\text{нечетн}} Q_{\text{вр}}^{\text{нечетн}}}, \quad (\text{IX.101})$$

где  $N$  — общее число молекул газа. При высоких температурах

$$Q_{\text{вр}}^{\text{четн}} = Q_{\text{вр}}^{\text{нечетн}} \text{ и } \frac{N_{\text{пара}}}{N} = \frac{g^{\text{нечетн}}}{g^{\text{четн}} + g^{\text{нечетн}}} = \frac{1}{4};$$

$$\frac{N_{\text{орто}}}{N} = \frac{g^{\text{нечетн}}}{g^{\text{четн}} + g^{\text{нечетн}}} = \frac{3}{4}.$$

\*Спины протонов в молекуле пара-водорода антипараллельны; в молекуле орто-водорода они параллельны.

Относительные содержания пара- и орто-водорода с изменением температуры должны изменяться в согласии с равенствами (IX.101). Однако вероятность изменения суммарного ядерного спина при столкновениях молекул очень мала, переходов между орто- и пара-состояниями практически не наблюдается. Поэтому равновесие между орто- и пара-водородом не устанавливается и газ, по существу представляет собой смесь двух модификаций, не переходящих одна в другую. При низких температурах, как и при высоких,  $N_{\text{пара}} : N_{\text{орто}} = 1:3$ .

**Статистическая сумма  $Q_{\text{вр}}$  при высоких температурах.** Мы показали, что в области средних и высоких температур, где дискретность вращательных состояний не играет существенной роли и удовлетворительный результат дает использование формулы (IX.93), выполняются равенства (IX.95) и (IX.100). В общем виде запишем

$$Q_{\text{вр}} = \frac{1}{\sigma} \frac{T}{\theta_{\text{вр}}} \left[ 1 + \frac{\theta_{\text{вр}}}{3T} + \frac{1}{15} \left( \frac{\theta_{\text{вр}}}{T} \right)^2 \right], \quad (\text{IX.102})$$

где  $\sigma$  — так называемое число симметрии, равное единице для гетероядерной молекулы и двум — для гомоядерной. При  $\theta_{\text{вр}}/T \ll 1$

$$Q_{\text{вр}} = T/\sigma\theta_{\text{вр}} = 8\pi^2 IkT/\sigma h^2. \quad (\text{IX.103})$$

Выражение (IX.103) соответствует квазиклассическому приближению, когда вращение описывается чисто классически (см. гл. IV), но в статистический интеграл вводится нормирующий множитель  $1/h^2$ , а для гомоядерных молекул — также множитель  $1/2$ , учитывающий неразличимость ядер. Действительно, поворот гомоядерной молекулы на  $180^\circ$  дает состояние, полностью идентичное исходному и неотличимое от него.

Вклад вращательного движения в мольные термодинамические функции газа в области высоких температур найдем с помощью формул (IX.44) и (IX.103):

$$\begin{aligned} \tilde{F}_{\text{вр}} &= -RT \ln \frac{8\pi^2 IkT}{\sigma h^2}; \quad \tilde{S}_{\text{вр}} = R \ln \frac{8\pi^2 IkT}{\sigma h^2} + R; \quad (\text{IX.104}) \\ \tilde{\tilde{E}}_{\text{вр}} &= RT^2 \frac{d \ln (T/\theta_{\text{вр}})}{dT} = RT; \quad \tilde{C}_{\text{вр}} = R. \end{aligned}$$

Как и следовало ожидать, величина  $\tilde{\tilde{E}}_{\text{вр}}$  при высоких температурах принимает классическое значение в согласии с законом равнораспределения энергии.

Более точное выражение для термодинамических функций получим исходя из формулы (IX.102) для статистической суммы  $Q_{\text{вр}}$ .

**Зависимость теплоемкости  $C_{\text{вр}}$  от температуры.** Чтобы определить зависимость  $C_{\text{вр}}(T)$  во всей области температур, надо при средних и высоких температурах использовать выражение (IX.102) для статистической суммы, а при низких температурах рассчитывать статистическую сумму по формуле (IX.92) для гетероядерной молекулы и по формулам (IX.99), (IX.96) и (IX.97) — для гомоядерной, причем в статистических суммах достаточно учесть небольшое число членов.



Определим теплоемкость гетероядерной молекулы вблизи абсолютного нуля ( $\theta_{\text{вр}}/T \gg 1$ ). В статистической сумме (IX.92) пренебрежем всеми членами, кроме первых двух:

$$Q_{\text{вр}}^{(\text{гет})} \simeq 1 + 3e^{-\frac{2\theta_{\text{вр}}}{T}}.$$

Воспользовавшись разложением  $\ln(1+x) \simeq x$ , найдем

$$\ln Q_{\text{вр}}^{(\text{гет})} = \ln \left( 1 + 3e^{-\frac{2\theta_{\text{вр}}}{T}} \right) \simeq 3e^{-\frac{2\theta_{\text{вр}}}{T}}.$$

Мольное значение средней энергии вращательного движения будет

$$\tilde{E}^{(\text{гет})} = RT^2 \frac{d \left( 3e^{-\frac{2\theta_{\text{вр}}}{T}} \right)}{dT} = 6R\theta_{\text{вр}} e^{-\frac{2\theta_{\text{вр}}}{T}};$$

вклад вращательного движения в мольную теплоемкость определится формулой

$$\tilde{C}_{\text{вр}}^{(\text{гет})} = 12R \left( \frac{\theta_{\text{вр}}}{T} \right)^2 e^{-\frac{2\theta_{\text{вр}}}{T}}. \quad (\text{IX.105})$$

При  $T \rightarrow 0$   $\tilde{C}_{\text{вр}}^{(\text{гет})} \rightarrow 0$  [убывание экспоненциальной функции при  $T \rightarrow 0$  перевешивает возрастание степенной функции  $(\theta_{\text{вр}}/T)^2$ ]. Таким образом, использование квантовомеханических представлений позволяет объяснить зависимость вращательной теплоемкости от температуры, чего не могла сделать классическая теория. При  $T = 0$  в согласии с третьим законом термодинамики получаем нулевое значение вращательной теплоемкости\*.

Ненулевая теплоемкость  $C_V$  системы наблюдается в том случае, когда с изменением температуры средняя энергия системы изменяется. При  $T = 0$  все молекулы газа находятся на наименьшем энергетическом уровне (для вращательной составляющей этому отвечает  $j = 0$ ). При повышении температуры в первую очередь возбуждаются те движения, для которых энергия возбуждения (расстояние между нулевым уровнем энергии и первым возбужденным) мала. Собственно, само повышение температуры мы можем зафиксировать лишь в том случае, если происходит возбуждение каких-то видов движения, заселенными, оказываются некоторые из возбужденных состояний. Наиболее близко отстоят друг от друга уровни энергии поступательного движения, так что уже при низких температурах этот вид движения можно описывать классическим образом. Однако при температурах около абсолютного нуля средняя энергия поступательного движения молекул недостаточна для возбуждения вращательного движения молекул. Все молекулы при этих температурах находятся в состоянии с  $j = 0$  (нулевой момент количества движения), так что  $\bar{E}_{\text{вр}} = 0$  не только при  $T = 0$ , но и при некото-

\*Отметим, однако, что рассуждение о свойствах классического идеального газа при  $T \rightarrow 0$  чисто абстрактное, так как, во-первых, все молекулярные газы вблизи абсолютного нуля конденсируются, и, во-вторых, классическая статистика перестает выполняться. Тем не менее такие рассуждения полезны, по крайней мере в отношении вращательного и колебательного вкладов, которые сохраняются и для молекул в кристаллических телах (хотя и в измененном виде).

ром повышении температуры. Следовательно, при  $T = 0$   $C_{\text{вр}} = 0$ . Так как энергия возбуждения колебательного движения еще больше, то и  $C_{\text{кол}} = 0$  при  $T = 0$ , что будет показано в следующем параграфе.

Теплоемкость гетероядерной молекулы представляет функцию  $C_{\text{вр}}^{(\text{гет})}(T/\theta_{\text{вр}})$ , изображенную на рис. 32. Кривая является универсальной, общей для всех двухатомных гетероядерных молекул. Индивидуальность вещества отражается в величине  $\theta_{\text{вр}}$ , и в зависимости от значения  $\theta_{\text{вр}}$  (момента инерции молекулы) одна и та же температура  $T$  для различных веществ отвечает различным точкам на кривой. Классическое значение  $\tilde{C}_{\text{вр}} = R$  достигается практически уже при  $T \simeq \theta_{\text{вр}}$ . Комнатным температурам согласно данным табл. 7 для гетероядерных молекул отвечает величины  $T/\theta_{\text{вр}}$  порядка нескольких десятков (см. значения  $\theta_{\text{вр}}$  на с. 220) и теплоемкость гетероядерных молекул имеет значение  $\tilde{C}_{\text{вр}} = R$ . На рис. 32 представлены также зависимости  $\tilde{C}_{\text{вр}}^{\text{четн}}(T/\theta_{\text{вр}})$  и  $\tilde{C}_{\text{вр}}^{\text{нечетн}}(T/\theta_{\text{вр}})$ , которые получают-

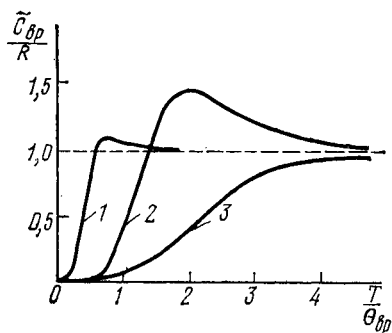


Рис. 32. Зависимость вращательной теплоемкости двухатомной молекулы от температуры:

1 —  $\tilde{C}_{\text{вр}}^{(\text{гет})}/R$ ; 2 —  $\tilde{C}_{\text{вр}}^{\text{четн}}/R$ ; 3 —  $\tilde{C}_{\text{вр}}^{\text{нечетн}}/R$

сумм (IX.96) и (IX.97). Классическое значение теплоемкости достигается при отношении  $T/\theta_{\text{вр}}$  порядка пяти. Однако и для гомоядерных молекул (за исключением молекул  $\text{H}_2$ ) комнатным температурам соответствует область классического значения вращательной теплоемкости.

### § 8. СТАТИСТИЧЕСКАЯ СУММА ГАРМОНИЧЕСКОГО ОСЦИЛЛЯТОРА И ВКЛАД КОЛЕБАТЕЛЬНОГО ДВИЖЕНИЯ В ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ

Из выражения (VII.20) следует, что энергия гармонического осциллятора, отсчитываемая от нулевого уровня  $\epsilon_{\text{кол}}(0) = hv/2$ , может принимать значения

$$\epsilon'_{\text{кол}}(v) = hvv, \quad (\text{IX.106})$$

где  $v = 0, 1, 2, \dots$  Поскольку все уровни энергии осциллятора невырожденные, для статистической суммы получим

$$Q_{\text{кол}} = \sum_{v=0}^{\infty} e^{-\frac{hvv}{kT}} = 1 + e^{-\frac{hv}{kT}} + e^{-\frac{2hv}{kT}} + \dots = \frac{1}{1 - e^{-hv/kT}} \quad (\text{IX.107})$$

— бесконечно убывающую геометрическую прогрессию.

Вклад колебательного движения в термодинамические функции (в расчете на  $N$  осцилляторов) определяется формулами:

$$F_{\text{кол}} = NkT \ln(1 - e^{-h\nu/kT}); \quad (\text{IX.108})$$

$$\begin{aligned} \bar{E}_{\text{кол}} &= NkT^2 \frac{d \ln Q_{\text{кол}}}{dT} = -NkT^2 \frac{d \ln \left( 1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}} \right)}{dT} = \\ &= NkT^2 \frac{\frac{h\nu}{kT^2} e^{-\frac{h\nu}{kT}}}{1 - e^{-h\nu/kT}} = N \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}; \end{aligned} \quad (\text{IX.109})$$

средняя энергия одного гармонического осциллятора есть

$$\bar{e}_{\text{кол}} = \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}. \quad (\text{IX.110})$$

Вклад колебательного движения в теплоемкость системы находим согласно соотношению

$$C_{\text{кол}} = \frac{d\bar{E}_{\text{кол}}}{dT} = N h\nu \frac{\frac{h\nu}{kT^2} e^{\frac{h\nu}{kT}}}{\left( e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1 \right)^2} = Nk \left( \frac{h\nu}{kT} \right)^2 \frac{e^{\frac{h\nu}{kT}}}{\left( e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1 \right)^2}; \quad (\text{IX.111})$$

вклад в энтропию

$$S_{\text{кол}} = -\frac{\partial F_{\text{кол}}}{\partial T} = -Nk \ln \left( 1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}} \right) + Nk \frac{\frac{h\nu}{kT}}{\left( e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1 \right)}. \quad (\text{IX.112})$$

Формулы (IX.111—112) показывают, что зависимости  $C_{\text{кол}}$  ( $h\nu/kT$ ) и  $S_{\text{кол}}$  ( $h\nu/kT$ ) являются универсальными. Общей для всех гармонических осцилляторов является также зависимость от переменной  $h\nu/kT$  функций

$$F_{\text{кол}}/T = Nk \ln \left( 1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}} \right) \text{ и } \bar{E}_{\text{кол}}/T = Nk \frac{h\nu/kT}{e^{h\nu/kT} - 1}.$$

Составлены таблицы численных значений термодинамических функций ( $\tilde{C}_{\text{кол}}$ ,  $\tilde{S}_{\text{кол}}$ ,  $\tilde{F}_{\text{кол}}/T$ ,  $\tilde{\bar{E}}_{\text{кол}}/T$ ) в зависимости от переменной  $(h\nu/kT)^*$ . Для экономии времени при нахождении колебательных составляющих

\*Так как квантовомеханическое рассмотрение колебаний атомов впервые осуществлено Эйнштейном в его теории теплоемкости кристаллов, эти таблицы называются таблицами Эйнштейна.

В таблицах иногда вместо переменной  $h\nu/kT$  используют переменную  $\omega/T$ , где  $\omega = 1/\lambda = \nu/c$  (см<sup>-1</sup>). Очевидно,  $h\nu/kT = (hc/k)(\omega/T)$ . Определяемая равенством (IX.113) характеристическая температура может быть записана  $\theta_{\text{кол}} = h\omega/c = 1,4388\omega$ , где величина  $\omega$  дана в см<sup>-1</sup>.

термодинамических функций удобнее всего пользоваться этими таблицами.

Определим характеристическую температуру осциллятора:

$$\theta_{\text{кол}} = hv/k. \quad (\text{IX.113})$$

Величина  $\theta_{\text{кол}}$  имеет размерность температуры; она связана с частотой осциллятора и характеризует в единицах температуры расстояние между соседними уровнями энергии осциллятора [ $\varepsilon(v) - \varepsilon(v-1) = hv$ ]. Получим выражение для  $\bar{E}_{\text{кол}}$  и  $C_{\text{кол}}$  в двух предельных случаях, отвечающих высоким и низким температурам (высокие температуры в смысле  $T \gg \theta_{\text{вр}}$ , низкие — при  $T \ll \theta_{\text{вр}}$ ).

**Случай высоких температур.** Так как  $\theta_{\text{кол}}/T = hv/kT \ll 1$ , величину  $e^{hv/kT}$  в знаменателе выражения (IX.109) можем разложить в ряд и ограничиться в разложении членом первого порядка малости:  $e^{hv/kT} \simeq 1 + hv/kT$ . Выражение для средней энергии осцилляторов принимает вид

$$\bar{E}_{\text{кол}} = N \frac{hv}{1 + hv/kT - 1} = NkT; \quad (\text{IX.114})$$

для моля вещества

$$\bar{\tilde{E}}_{\text{кол}} = RT \quad (\text{IX.115})$$

и

$$\tilde{C}_{\text{кол}} = R. \quad (\text{IX.116})$$

Таким образом, при высоких температурах вклад колебательного движения в среднюю энергию и теплоемкость согласуется с законом равнораспределения энергии, который вытекает из классической теории.

**Случай низких температур.** При  $\theta_{\text{кол}}/T = hv/kT \gg 1$   $e^{hv/kT} \gg 1$ , и в знаменателе выражения (IX.109) единицей по сравнению с этой величиной можем пренебречь:

$$\bar{E}_{\text{кол}} = N h v e^{-\frac{hv}{kT}}; \quad (\text{IX.117})$$

$$C_{\text{кол}} = Nk \left( \frac{hv}{kT} \right)^2 e^{-\frac{hv}{kT}}. \quad (\text{IX.118})$$

Следовательно, при  $T \rightarrow 0$   $C_{\text{кол}} \rightarrow 0$  по экспоненциальному закону.

Кривая зависимости  $\tilde{C}_{\text{кол}}(T/\theta_{\text{кол}})$ , вычисленная по формуле (IX.111), приведена на рис. 33. Мы видим, что классическое значение колебательной теплоемкости при  $T = \theta_{\text{кол}}$  еще не достигается, хотя отличие сравнительно невелико ( $\tilde{C}_{\text{кол}}$  — около  $7,50 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$ ). Характеристическая температура колебательного движения двухатомных молекул — величина обычно порядка тысяч кельвинов (см. ниже):

	H <sub>2</sub>	Cl <sub>2</sub>	I <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	HCl	CO
$\theta_{\text{кол}}$ . . .	6 130	800	305	2 274	3 350	4 130	3 085

Комнатным температурам отвечают весьма малые величины  $T/\theta_{\text{кол}}$  (для водорода, например, при  $T = 300$  К,  $T/\theta_{\text{кол}} = 0,05$ ), и на графике  $\tilde{C}_{\text{кол}} - T/\theta_{\text{кол}}$  точки, отвечающие комнатным температурам, лежат вблизи начала координат. Вклад колебательного движения в теплоемкость двухатомных молекул при комнатных температурах оказывается очень малым и в первом приближении его можно не учитывать вовсе.

Причиной вырождения колебательного движения при низких и средних температурах является то, что расстояние  $h\nu$  между соседними уровнями колебательной энергии сравнительно велико. Переход молекул в возбужденное колебательное состояние может произойти лишь при соударении молекул, обладающих большой кинетической энергией, порядка  $h\nu$ . При невысоких температурах средняя кинетическая энергия молекулы (величина порядка  $kT$ ) мала по сравнению с  $h\nu$  и переходы осцилляторов в возбужденное состояние маловероятны (вероятность перехода в 1-е возбужденное состояние при  $h\nu \gg kT$  запишется как  $e^{-h\nu/kT} Q_{\text{кол}} \simeq \simeq e^{-h\nu/kT} \ll 1$ ). Даже при комнатных температурах колебательное движение практически не возбуждается, почти все осцилляторы находятся в наинижем энергетическом состоянии. Следствие этого — нулевая (или очень малая) колебательная теплоемкость двухатомного газа в широкой области температур. Только при высоких температурах средняя энергия осцилляторов заметно увеличивается с ростом температуры и величина  $C_{\text{кол}}$  становится значительной.

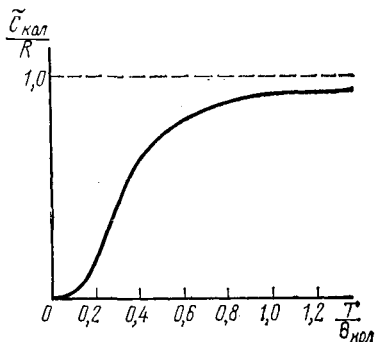


Рис. 33. Зависимость колебательной теплоемкости от температуры (гармоническое приближение)

### § 9. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ ИДЕАЛЬНОГО ДВУХАТОМНОГО ГАЗА В ПРИБЛИЖЕНИИ «ЖЕСТКИЙ РОТАТОР — ГАРМОНИЧЕСКИЙ ОСЦИЛЛЯТОР»

Будем полагать, что вращение молекулы можно описать классическим образом, и используем выражение (IX.103) для  $Q_{\text{вр}}$  (тем самым исключим из рассмотрения область низких температур)\*. Предположим, что справедливо выражение (IX.58) для  $Q_{\text{эл}}$  (хотя в ряде случаев вклад первых возбужденных электронных состояний может быть существенным, и тогда в статистической сумме  $Q_{\text{эл}}$  надо учитывать несколько членов). Используя также формулы (IX.49) для  $Q_{\text{пост}}$  и

\* Формулы, которые мы будем рассматривать, недостаточно точны и для области очень высоких температур, так как для этой области само приближение «жесткий ротор — гармонический осциллятор» оказывается грубым.

(IX.107) для  $Q_{\text{нол}}$  статистическую сумму молекулы (IX.43) представим в виде

$$Q = e^{-\frac{\epsilon_0}{kT}} \frac{(2\pi mkT)^{\frac{3}{2}} V}{h^3} \frac{8\pi^2 I kT}{h^2 \sigma} \alpha_1 \alpha_2 \rho_0 \frac{1}{1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}}}. \quad (\text{IX.119})$$

Мольная свободная энергия двухатомного идеального газа определяется молекулярными характеристиками и термодинамическими параметрами газа ( $T$  и  $V$ ) согласно формуле

$$\tilde{F} - \tilde{E}_0 = -RT \ln \left[ \frac{(2\pi mkT)^{\frac{3}{2}} V e}{h^3 N} \frac{8\pi^2 I kT}{\sigma h^2} \alpha_1 \alpha_2 \rho_0 \frac{1}{1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}}} \right]. \quad (\text{IX.120})$$

Средняя мольная энергия двухатомного газа

$$\tilde{E} - \tilde{E}_0 = RT^2 \left( \frac{\partial \ln q}{\partial T} \right)_V = \frac{5}{2} RT + \tilde{E}_{\text{нол}}; \quad (\text{IX.121})$$

где  $\tilde{E}_{\text{нол}}$  определяется формулой (IX.109) ( $5/2 RT$  — сумма средних энергий поступательного и вращательного движения молекул). Для мольной теплоемкости  $\tilde{C}_V$  газа находим:

$$\tilde{C}_V = \frac{d\tilde{E}}{dT} = \frac{5}{2} R + \tilde{C}_{\text{нол}}; \quad (\text{IX.122})$$

$$\begin{aligned} \tilde{S} = R \ln \frac{(2\pi mkT)^{\frac{3}{2}} V}{h^3 N} + \frac{5}{2} R + R \ln \frac{8\pi^2 I kT}{h^2 \sigma} + \\ + R + R \ln \rho_0 + \tilde{S}_{\text{нол}} + R \ln \alpha_1 \alpha_2 \end{aligned} \quad (\text{IX.123})$$

(первые два слагаемых есть  $\tilde{S}_{\text{пост}}$ , следующие два  $\tilde{S}_{\text{вр}}$ ). Подстановка численных значений констант дает

$$\begin{aligned} \tilde{S}/\text{Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1} = 8,314 [2,5 \ln (T/\text{К}) + \ln (\tilde{V}/\text{см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}) + \\ + 1,5 \ln M + \ln (I/\text{г} \cdot \text{см}^2) - \ln \sigma + \ln (\alpha_1 \alpha_2 \rho_0)] + \\ + 697,01 + \tilde{S}_{\text{нол}}/\text{Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}. \end{aligned} \quad (\text{IX.124})$$

Как видно из формул (IX.120)—(IX.124), для расчета термодинамических функций идеального двухатомного газа при заданных  $T$  и  $V$  необходимо знать следующие молекулярные характеристики: молекулярную массу газа  $M$ , момент инерции молекулы  $I$ , число симметрии молекулы  $\sigma$ , частоту колебаний  $\nu$ , вырождение основного электронного уровня  $\rho_0$ . Вообще говоря, требуются также сведения о первых возбужденных электронных состояниях. Если энергия возбужде-

ния велика, обоснованно пренебречь ими, если нет — возбужденные состояния необходимо учесть при расчете  $Q_{\text{эл}}$ . Спиновые характеристики ядер  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$  при расчете практических термодинамических функций не учитываются. Источником сведений об энергиях электронных состояний являются электронные спектры молекулы. Идентификация спектрально найденных уровней, определение их вырождения непосредственно связаны с квантовомеханическим рассмотрением. Частота колебаний определяется из данных об инфракрасных спектрах и спектрах комбинационного рассеяния. Изучение вращательной структуры спектров позволяет оценить момент инерции молекулы. Основой для определения момента инерции могут служить также данные радиоспектроскопических измерений. Если меядерное расстояние  $r$  в молекуле известно (например, из электронографических измерений), момент инерции можем рассчитать по формуле  $I = \mu r^2$ , где  $\mu = m_1 m_2 / (m_1 + m_2)$ .

Приближение «жесткий ротатор — гармонический осциллятор» дает обычно хорошие результаты при температурах ниже 1000 К. Расчитанные в этом приближении термодинамические функции двухатомных газов, как правило, хорошо согласуются с результатами калориметрических измерений\* (табл. 5). Далее в табл. 6 результаты расчета в приближении «жесткий ротатор — гармонический осциллятор» сопоставляются с результатами более точных расчетов. Если, однако, молекулы газа имеют небольшие частоты колебаний или большие постоянные ангармоничности, область температур, в которой приближение может быть использовано, уменьшается.

## § 10. СТАТИСТИЧЕСКАЯ СУММА ДВУХАТОМНОГО ГАЗА ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

В последние годы в связи с требованиями практики все более актуальной задачей становятся расчеты свойств газов при высоких температурах. Для расчетов технических процессов часто требуется знать свойства газов при температурах в несколько тысяч кельвинов, а в некоторых случаях — и при температурах до 20 000—25 000 К. Так как калориметрические исследования при высоких температурах сопряжены с очень большими трудностями, теоретические расчеты свойств газов приобретают особое значение.

Как мы отмечали, приближение «жесткий ротатор — гармонический осциллятор» оказывается слишком грубым при высоких температурах. Чтобы получить точные результаты, надо учитывать ангармоничность колебаний, нежесткость ротатора, взаимодействие вращения и колебаний. При высоких температурах могут значительную роль играть возбужденные электронные состояния, и следует иметь в виду, что набор колебательно-вращательных уровней зависит от электронного состояния молекулы.

---

\*В некоторых особых случаях ( $\text{CO}$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ) при наименьшей температуре калориметрического опыта имеется остаточная энтропия (см. гл. VII. § 6). Эту величину следует добавить к найденному из опыта значению энтропии.

Статистическую сумму для внутренних состояний запишем в виде

$$Q_{\text{внутр}} = \sum_i e^{-\frac{\varepsilon_{\text{эл.}i}}{kT}} Q_{\text{кол.-вр}}^{(i)}, \quad (\text{IX.125})$$

где  $\varepsilon_{\text{эл.}i}$  — наименьшая энергия молекулы в  $i$ -м электронном состоянии (при  $v = 0$  и  $j = 0$ ), т. е. энергия, отвечающая началу отсчета  $i$ -й колебательно-вращательной полосы. Будем полагать, что для основного электронного состояния  $\varepsilon_{\text{эл.}0} = 0$ , так что  $\varepsilon_{\text{эл.}i}$  есть разность между энергиями молекулы в  $i$ -м возбужденном и основном электронном состоянии при  $v = 0$  и  $j = 0$ . Колебательно-вращательная сумма  $Q_{\text{кол.-вр}}^{(i)}$  для молекулы в  $i$ -м электронном состоянии имеет вид

$$Q_{\text{кол.-вр}}^{(i)} = \frac{1}{\sigma} \sum_{v=0}^{v_{\text{макс}}^{(i)}} \sum_{j=0}^{j_{\text{макс}}} (2j+1) e^{-\frac{\varepsilon'_{\text{кол}}(v) + \varepsilon_{\text{вр.}v}(j)}{kT}}, \quad (\text{IX.126})$$

где  $\varepsilon'_{\text{кол}}(v) = \varepsilon_{\text{кол}}(v) - \varepsilon_{\text{кол}}(0)$  — разность между энергией колебания при заданном квантовом числе  $v$  и при  $v = 0$  [формула (IX.81)];  $\varepsilon_{\text{вр.}v}(j)$  — вращательная энергия при заданных значениях  $j$  и  $v$ , определяемая формулой (IX.85). Для двухатомной гомоядерной молекулы, как было отмечено ранее, суммирование, строго говоря, надо проводить либо только по четным, либо только по нечетным значениям  $j$ . Однако, если исключить область низких температур, можно при расчете  $Q_{\text{кол.-вр}}$  суммировать по всем значениям  $j = 0, 1, 2, \dots$ , но ввести множитель  $1/\sigma$ , учитывающий симметрию молекулы; для гомоядерной молекулы  $\sigma = 2$ . Это и сделано в формуле (IX.126).

Для расчета термодинамических функций помимо величины  $Q_{\text{внутр}}$  надо знать производную  $\partial Q_{\text{внутр}}/\partial T$  [см. зависимости (IX.39)]. С помощью формул (IX.125) и (IX.126) находим

$$T \frac{\partial Q_{\text{внутр}}}{\partial T} = \sum_i \sum_v \sum_j \frac{1}{\sigma} (2j+1) \frac{\varepsilon_{ivj}}{kT} e^{-\frac{\varepsilon_{ivj}}{kT}}, \quad (\text{IX.127})$$

где  $\varepsilon_{ivj} = \varepsilon_{\text{эл.}i} + \varepsilon'_{\text{кол}}(v) + \varepsilon_{\text{вр.}v}(j)$ .

Наиболее точные результаты дает вычисление величин  $Q_{\text{внутр}}$  и  $T \frac{\partial Q_{\text{внутр}}}{\partial T}$  непосредственным суммированием. При этом энергия каждого уровня колебательно-вращательной полосы вычисляется обычно по формулам (IX.81) и (IX.85) (предварительно на основании спектральных данных оцениваются колебательно-вращательные постоянные); иногда сумму  $Q_{\text{кол.-вр}}$  вычисляют, используя прямые экспериментальные данные о структуре полос. Сумму по электронным состояниям находят, основываясь на экспериментальных численных значениях энергии возбуждения различных электронных состояний. Число электронных состояний, которое надо учитывать, даже при высоких температурах невелико. Однако каждому электронному состоянию отвечает большое число колебательно-вращательных уровней, и вычисление суммы  $Q_{\text{кол.-вр}}$  очень трудоемко.



Чтобы рассчитать значение  $Q_{\text{внутр}}$  при высоких температурах, надо просуммировать большое число слагаемых, иногда до нескольких тысяч. С помощью быстродействующих вычислительных машин эту задачу можно решить, и расчеты по методу непосредственного суммирования проводятся. Однако значительно чаще используют различные приближенные методы, которые позволяют уменьшить объем вычислительной работы. Эти приближенные методы относятся к расчету статистической суммы  $Q_{\text{кол.-вр}}$  при заданном электронном состоянии. Далее мы охарактеризуем некоторые методы расчета величины  $Q_{\text{кол.-вр}}$  для молекул в электронном состоянии  ${}^1\Sigma_1$ , когда равны нулю проекции результирующего орбитального момента количества движения на ось молекулы и суммарный спин электронов.

Джиок и Оверстрит разработали метод расчета статистической суммы  $Q_{\text{вр.в}}$  с помощью формулы суммирования Эйлера—Маклорена [см. (IX.93)]. Используется выражение (IX.85) для энергии вращения. Суммирование при расчете  $Q_{\text{вр.в}}$  проводится по всем значениям  $j$  от 0 до  $\infty$  (принимается, таким образом, что  $j_{\text{макс}} = \infty$ ). Статистическая сумма  $Q_{\text{вр.в}}$  определяется следующими соотношениями:

$$Q_{\text{вр.в}} = \frac{1}{\sigma} \sum_{j=0}^{\infty} (2j+1) \exp \left\{ -\frac{hc}{kT} [B_v j(j+1) - D_v j^2(j+1)^2 + H_v j^3(j+1)^3 - \dots] \right\} = \frac{q_v}{\sigma} \left( 1 + \frac{1}{3q_v} + d_v + 3d_v^2 + f_v + \dots \right); \quad (\text{IX.128})$$

$$T \frac{\partial Q_{\text{вр.в}}}{\partial T} = \frac{q_v}{\sigma} (1 + 2d_v + 9d_v^2 + 3f_v + \dots), \quad (\text{IX.129})$$

где

$$q_v = \frac{kT}{hcB_v}; \quad d_v = \frac{2D_v}{B_v} q_v; \quad f_v = -\frac{6H_v}{B_v} q_v^3. \quad (\text{IX.130})$$

Формула (IX.128) связывает статистическую сумму  $Q_{\text{вр.в}}$  с вращательными постоянными молекулы. С помощью этой формулы можно рассчитать величину  $Q_{\text{вр.в}}$ , не проводя непосредственного суммирования по уровням энергии вращения. Формула Джиока и Оверстрита находит широкое применение при расчетах. Но для оценки статистической суммы

$$Q_{\text{кол.-вр}} = \sum_{v=0}^{v_{\text{макс}}} e^{-\frac{\epsilon_{\text{кол}}(v)}{kT}} Q_{\text{вр.в}} \quad (\text{IX.131})$$

требуется провести еще суммирование по колебательным уровням. Чтобы и в этом случае избежать непосредственного суммирования, используют дальнейшие приближения. Наиболее распространенными методами приближенного вычисления суммы  $Q_{\text{кол.-вр}}$  являются метод Гордона и Барнес, метод Касселя, метод Майера и Гепперт-Майер.

Метод Гордона и Барнес состоит в следующем. Предполагается, что вращательная постоянная  $B_v$  зависит от колебательного числа  $v$  согласно соотношению

$$B_v = B_0 - \alpha_1 v \quad (\text{IX.132})$$

[в формуле (IX.86) для  $B_v$  учитывают только член первой степени], — в большинстве случаев такое приближение является достаточно хорошим. Тогда величину  $q_v$  [см. (IX.130)] можно представить в виде

$$q_v = q_0 (1 + \beta_1 v + \beta_2 v^2), \quad (\text{IX.133})$$

где

$$q_0 = \frac{kT}{hcB_0}; \quad \beta_1 = \frac{\alpha_1}{B_0}; \quad \beta_2 = \left(\frac{\alpha_1}{B_0}\right)^2, \quad (\text{IX.134})$$

Выражение (IX.128) для статистической суммы  $Q_{\text{вр.}v}$  упрощают, полагая, что слагаемые в скобках не зависят от колебательного числа  $v$ ; зависимость от  $v$  учитывают только для множителя  $q_v$  перед скобками. В этом приближении

$$Q_{\text{кол.-вр}} = \frac{q_0}{\sigma} \left(1 + \frac{1}{3q_0} + d_0 + 3d_0^2 + f_0\right) \sum_{v=0}^{v_{\text{макс}}} e^{-\frac{\varepsilon'_{\text{кол}}(v)}{kT}} (1 + \beta_1 v + \beta_2 v^2). \quad (\text{IX.135})$$

Обозначив

$$Q_{\text{кол}} = \sum_{v=0}^{v_{\text{макс}}} e^{-\frac{\varepsilon'_{\text{кол}}(v)}{kT}}; \quad (\text{IX.136})$$

$$\bar{v} = \frac{1}{Q_{\text{кол}}} \sum_{v=0}^{v_{\text{макс}}} v e^{-\frac{\varepsilon'_{\text{кол}}(v)}{kT}}; \quad (\text{IX.137})$$

$$\bar{v}^2 = \frac{1}{Q_{\text{кол}}} \sum_{v=0}^{v_{\text{макс}}} v^2 e^{-\frac{\varepsilon'_{\text{кол}}(v)}{kT}}, \quad (\text{IX.138})$$

сумму (IX.135) запишем следующим образом:

$$Q_{\text{кол.-вр}} = \frac{q_0}{\sigma} \left(1 + \frac{1}{3q_0} + d_0 + 3d_0^2 + f_0\right) (1 + \beta_1 \bar{v} + \beta_2 \bar{v}^2) Q_{\text{кол}}. \quad (\text{IX.139})$$

Если, воспользовавшись формулой (IX.139), разложить  $\ln Q_{\text{кол.-вр}}$  в ряд, то для колебательно-вращательного вклада в мольную свободную энергию получим выражение

$$\frac{\tilde{F}_{\text{кол.-вр}}}{T} = \frac{\tilde{G}_{\text{кол.-вр}}}{T} = -R \ln Q_{\text{кол.-вр}} =$$

$$= -R \left( \ln Q_{\text{кол}} + \ln q_0 + \frac{1}{3q_0} + \beta_1 \bar{v} + \beta_2 \bar{v}^2 + d_0 + 2,5d_0^2 + f_0 - \ln \sigma \right); \quad (\text{IX.140})$$

соответствующий вклад в мольную энтропию будет

$$\tilde{S}_{\text{кол.вр}} = R \left( \frac{\tilde{S}_{\text{кол}}}{R} + \ln q_0 + 1 + \beta_1 \bar{s} + \beta_2 \bar{s}^2 + 2d_0 + 7,5d_0^2 + 3f_0 - \ln \sigma \right), \quad (\text{IX.141})$$

где

$$\bar{s} = \bar{v} + T \frac{\partial \bar{v}}{\partial T}; \quad \bar{s}^2 = \bar{v}^2 + T \frac{\partial \bar{v}^2}{\partial T}. \quad (\text{IX.142})$$

При расчете статистической суммы  $Q_{\text{кол}}$ , а также величин  $\bar{v}$  и  $\bar{v}^2$  для колебательной энергии принимается формула (IX.81), в которой учтены два первых члена:

$$\begin{aligned} \epsilon'_{\text{кол}}(v) &= \epsilon_{\text{кол}}(v) - \epsilon_{\text{кол}}(0) = hc(\omega_0 v - \omega_0 x_0 v^2) = \\ &= hc[\omega_e(1-x)v - \omega_e x_e v^2] = hc\omega_e[v - xv(1+v)], \end{aligned} \quad (\text{IX.143})$$

где

$$x = \frac{\omega_e x_e}{\omega_e} \quad (\text{IX.144})$$

постоянная, характеризующая ангармоничность и выраженная в относительных единицах; значение  $x = 0$  отвечает гармоническому осциллятору. Продифференцировав выражение (IX.143), найдем, что максимальное значение  $\epsilon'_{\text{кол}}$  соответствует квантовому числу

$$v_{\text{макс}} = \frac{1}{2x} - \frac{1}{2} = \frac{\omega_e}{2\omega_e x_e} - \frac{1}{2}. \quad (\text{IX.145})$$

Эта величина и принимается за верхний предел в суммах (IX.136)—(IX.138).

Нетрудно убедиться, что величины под знаком сумм (IX.136)—(IX.138) могут быть представлены как функции числа  $v$ , по которому проводится суммирование, и двух параметров:  $x$  и

$$\frac{hc}{kT} \omega_e = \frac{hv_e}{kT} = \frac{\theta_{\text{кол}}}{T}. \quad (\text{IX.146})$$

Сами же суммы (величины  $Q_{\text{кол}}$ ,  $\bar{v}$  и  $\bar{v}^2$ ) являются функциями только величин  $x$  и  $\theta_{\text{кол}}/T$ .

Гордоном и Барнес составлены таблицы величин  $\ln Q_{\text{кол}}$ ,  $\tilde{S}_{\text{кол}}/R$ ,  $\bar{v}$ ,  $\bar{v}^2$ ,  $\bar{s}$  и  $\bar{s}^2$  для широкой области значений  $x$  и  $\theta_{\text{кол}}/T$ . При пользовании таблицами величины  $\ln Q_{\text{кол}}$  и  $\tilde{S}_{\text{кол}}/R$  следует определять как сумму двух слагаемых: величины  $\ln Q_{\text{кол}}^{\text{г.о}}$  ( $S_{\text{кол}}^{\text{г.о}}/R$ ), относящейся к гармоническому осциллятору ( $x = 0$ ), и величины  $\Delta \ln Q_{\text{кол}}$  ( $\Delta \tilde{S}_{\text{кол}}/R$ ), представляющей разность между значениями  $\ln Q_{\text{кол}}$  ( $\tilde{S}_{\text{кол}}/R$ ) при заданном значении  $x$  и при  $x = 0$ .

При расчетах по методу Касселя, а также по методу Майера и Гепперт-Майер не требуется использовать вспомогательные таблицы. Статистическая сумма  $Q_{\text{кол.вр}}$  и величина  $T \frac{\partial Q_{\text{кол.вр}}}{\partial T}$  представлены

формулами, в которые при расчетах требуется только подставить индивидуальные характеристики молекул. Охарактеризуем кратко метод Майера и Гепперт-Майер [10]. Этот метод представляет, по существу, частный случай метода Касселя и широко применяется для расчетов в области умеренных температур.

Сумму по состояниям  $Q_{вр.в}$  представим в виде

$$Q_{вр.в} = \frac{q_0}{\sigma} (1 + \beta_1 v) \left( 1 + \frac{1}{3q_0} + d_0 \right) \approx \frac{q_0}{\sigma} \left( 1 + \frac{1}{3q_0} + d_0 + \beta_1 v \right). \quad (\text{IX.147})$$

Это формула (IX.128), упрощенная таким же образом, как и в приближении Гордона и Барнес, но с учетом меньшего числа членов [см. (IX.132)—(IX.135)]. Энергия колебаний в формулах Майера и Гепперт-Майер записана через основную частоту  $\omega \simeq \omega_e - 2\omega_e x_e$  [см. (IX.83)]\*. С точностью до членов второго порядка по  $v$

$$\epsilon'_{\text{кол}}(v) = hc \omega [v - xv(v-1)], \quad (\text{IX.148})$$

где  $x = x_e \omega_e / \omega_e$ , в чем можно убедиться, заменив в (IX.143)  $\omega_e$  на  $\omega + 2\omega_e x_e$  и сохранив члены не выше первого порядка по  $x$ . С помощью выражений (IX.147) и (IX.148), положив  $v_{\text{макс}} = \infty$ , статистическую сумму  $Q_{\text{кол.-вр}}$  представим в виде

$$Q_{\text{кол.-вр}} = \sum_{v=0}^{\infty} e^{-u[v-xv(v-1)]} \frac{q_0}{\sigma} \left( 1 + \frac{1}{3q_0} + d_0 + \beta_1 v \right), \quad (\text{IX.149})$$

где

$$u = \frac{hc\omega}{kT}. \quad (\text{IX.150})$$

Разлагая функцию  $e^{ixv(v-1)}$  в ряд  $1 + ixv(v-1) + \dots$ , находим

$$Q_{\text{кол.-вр}} = \sum_{v=0}^{\infty} \frac{q_0}{\sigma} \left[ 1 + \frac{1}{3q_0} + d_0 + (\beta_1 - xu)v + xuv^2 \right] e^{-uv}. \quad (\text{IX.151})$$

Учтем, что

$$\sum_{v=0}^{\infty} e^{-uv} = (1 - e^{-u})^{-1};$$

$$\sum_{v=0}^{\infty} v e^{-uv} = -\frac{d}{du} \sum_{v=0}^{\infty} e^{-uv} = e^{-u} (1 - e^{-u})^{-2}; \quad (\text{IX.152})$$

$$\sum_{v=0}^{\infty} v^2 e^{-uv} = \frac{d^2}{du^2} \sum_{v=0}^{\infty} e^{-uv} = e^{-u} (1 - e^{-u})^{-2} + 2e^{-2u} (1 - e^{-u})^{-3},$$

\*При использовании частоты  $\omega$  поправочные члены на ангармоничность оказываются меньше.

и запишем:

$$Q_{\text{кол.-вр}} = \frac{q_0}{\sigma(1-e^{-u})} \left[ 1 + \frac{1}{3q_0} + d_0 + \frac{\beta_1}{e^u - 1} + \frac{2xu}{(e^u - 1)^2} \right]. \quad (\text{IX.153})$$

Прологарифмировав выражение (IX.153) и воспользовавшись разложением  $\ln x = 1 + x + \dots$ , получим свободную энергию в виде

$$\frac{\tilde{F}_{\text{кол.-вр}}}{T} = -R \ln Q_{\text{кол.-вр}} = -R \left[ \ln q_0 - \ln \sigma - \ln(1-e^{-u}) + \frac{1}{3q_0} + d_0 + \frac{\beta_1}{e^u - 1} + \frac{2xu}{(e^u - 1)^2} \right]. \quad (\text{IX.154})$$

Формулу (IX.154) можно еще более упростить путем разложения в ряд экспоненциальных функций в квадратных скобках. При расчетах часто делается предположение, что  $D_e = 4B_e^2/\omega_e^2$  [с величиной  $D_e$  связан коэффициент  $d_0$  — см. (IX.130) и (IX.86)],

$$\alpha_1 = \frac{6B_e^2}{\omega_e} \left[ \left( \frac{\omega_e x_e}{B_e} \right)^2 - 1 \right]$$

[через величину  $\alpha_1$  выражается коэффициент  $\beta_1$  — см. (IX.132)—(IX.134)]. Указанные зависимости могут быть получены при использовании потенциала Морзе.

Формулы Майера и Гепперт-Майер удобны для вычисления термодинамических функций газов при умеренных температурах (но лишь в области  $u < 1$ ) и дают здесь весьма точные результаты. Основным источником погрешностей являются не математические упрощения при выводе формул, а предположения о том, что верхние пределы сумм по  $v$  и  $j$  равны бесконечности.

В табл. 6 приведены величины  $R \ln Q_{\text{кол.-вр}}$  для молекулы  $N_2$  в основном электронном состоянии, рассчитанные различными методами. По этим данным можно судить о точности методов.

Таблица 6

Величина  $R \ln Q_{\text{кол.-вр}}$  для молекулы  $N_2$  в основном электронном состоянии

T, K	$R \ln Q_{\text{кол.-вр}}$ (кал·моль <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> ), рассчитанная разными методами			
	непосредственного суммирования	Гордона и Барнес	Майера и Гепперт-Майер [формула (IX.154)]	приближение «жесткий ротатор — гармонический осциллятор»
298,15	7,8626	7,8625	7,8625	7,8549
3 000	13,2596	13,2595	13,2584	13,2235
5 000	14,9430	14,9422	14,9400	14,8733
10 000	17,4876	17,4875	17,4698	17,3210

**§ 11. КЛАССИФИКАЦИЯ МНОГОАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ.  
СТАТИСТИЧЕСКИЕ СУММЫ КВАЗИТВЕРДЫХ МОЛЕКУЛ  
РАЗНОГО ТИПА**

Будем классифицировать многоатомные молекулы на основании характера их внутренних движений. Молекулу называют *кватитвердой*, если для нее существует единственная устойчивая конфигурация ядер, т. е. имеется одна конфигурация, отвечающая минимуму потенциальной энергии молекулы; происходят лишь колебания ядер с небольшой амплитудой около положения равновесия. Кватитвердыми являются, например, молекулы  $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ .

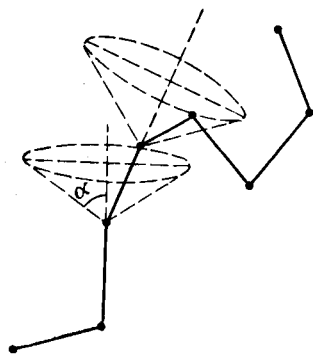


Рис. 34. Конфигурации цепи с фиксированными валентными углами (угол  $\alpha$ ). В молекуле имеются волчки на волчках

Большинство многоатомных молекул, однако, не являются кватитвердыми; не одной, а нескольким конфигурациям молекулы отвечают минимумы потенциальной энергии, и между этими различными положениями равновесия возможны переходы. В таком случае наблюдаются внутренние движения, характеризующиеся большими смещениями ядер: *внутренние вращения*, *внутренние перегруппировки*. Так, в молекуле этана наблюдается внутреннее вращение групп —  $\text{CH}_3$  относительно друг друга, которое накладывается на вращение молекулы как целого. В молекуле ацетона имеет место вращение двух групп —  $\text{CH}_3$  относительно остова молекулы  $\text{>C=O}$ .

Вращающуюся группу, допустим, группу —  $\text{CH}_3$  в молекуле ацетона, называют волчком. В молекуле бутана вращение группы —  $\text{CH}_3$  происходит относительно связи, которая сама участвует во внутреннем вращении. Молекулу можем представить как остов, несущий волчок на волчке. При числе атомов углерода в цепи более четырех таких волчков на волчках несколько (рис. 34). Наличие внутренних вращений обуславливает множественность возможных конфигураций цепочечных молекул и проявляется как гибкость молекул. Особое значение учет внутренних вращений имеет при описании свойств полимерных цепей. Более детальное описание внутренних вращений см. ниже (§ 12).

Много реже, чем внутренние вращения, встречается явление внутренних перегруппировок. Примером молекулы с внутренними перегруппировками может служить молекула  $\text{NH}_3$ , в которой имеет место перегруппировка ядер водорода. В результате перегруппировки положение ядра азота относительно плоскости, проходящей через атомы водорода, меняется на зеркально симметричное. Молекула аммиака, таким образом, обладает двумя равновесными конфигурациями, переход между которыми связан с преодолением потенциального барьера.

Краткое статистическое рассмотрение будет проведено в настоящем параграфе для кватитвердых молекул; в следующем параграфе

будут получены некоторые результаты для молекул с внутренними вращениями.

Движение квазитвердой молекулы описывается наиболее просто. Оно представляет наложение движений трех видов: поступательного движения молекулы (3 степени свободы); вращения молекулы как целого вокруг центра инерции (3 степени свободы; в случае линейной молекулы 2); колебательного движения ядер ( $3n - 6$  степеней свободы или, если молекула линейная,  $3n - 5$ ). В первом приближении колебания ядер и вращение молекулы описывают как независимые виды движения. Колебания считают гармоническими; при рассмотрении вращения молекулу уподобляют твердому телу, считая ее абсолютно жесткой. Это приближение и будет обсуждаться дальше. Более строгие приближения (с учетом ангармоничности колебаний, нежесткости вращающейся молекулы, взаимодействия колебательного и вращательного движений, зависимости характеристик этих движений от электронного состояния молекулы) вводятся аналогично тому, как это было сделано для двухатомных молекул.

**Статистическая сумма для вращательного движения квазитвердой молекулы.** В зависимости от соотношения между величинами трех главных центральных моментов инерции квазитвердую молекулу относят к одному из следующих подклассов:

а) линейные молекулы, все атомы которых расположены на одной прямой:

$$I_1 = 0, I_2 = I_3 = I; \quad (\text{IX.155})$$

это молекулы  $\text{CO}_2$  ( $\text{O}=\text{C}=\text{O}$ ),  $\text{C}_2\text{H}_2$  ( $\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$ ),  $\text{HCN}$  ( $\text{H}-\text{C}\equiv\text{N}$ ) и др.

б) молекулы типа сферического волчка, для которых

$$I_1 = I_2 = I_3; \quad (\text{IX.156})$$

это молекулы высокой симметрии, такие, как  $\text{CH}_4$ ,  $\text{SF}_6$ ;

в) молекулы типа симметричного волчка; принадлежность к этому типу определяется соотношением

$$I_1 \neq I_2 = I_3 \quad (\text{IX.157})$$

(эллипсоид инерции представляет эллипсоид вращения); пример — молекула  $\text{CH}_3\text{Cl}$ ;

г) молекулы типа асимметричного волчка, все три главных момента инерции которых различны:

$$I_1 \neq I_2 \neq I_3; \quad (\text{IX.158})$$

такой является, например, молекула этилена  $\text{C}_2\text{H}_4$ .

Принадлежность молекулы к тому или иному подклассу связана с симметрией молекулы. Можно показать, что при наличии одной оси симметрии третьего или более высокого порядка молекула является симметричным волчком (равны моменты инерции относительно двух осей, перпендикулярных оси симметрии). Если молекула имеет две или несколько осей симметрии третьего или более высокого порядка, она обязательно является сферическим волчком. Наличие нескольких осей симметрии третьего порядка, однако, не является необходимым

(а лишь достаточным) признаком; молекула может быть сферическим волчком и в случае другой симметрии.

Запишем выражения для вращательных статистических сумм квазитвердых молекул разного типа.

Для линейной молекулы, вращение которой может быть моделировано как движение жесткого ротатора, справедливы выводы § 7 настоящей главы. Для всех линейных многоатомных молекул момент инерции достаточно велик, чтобы характеристическая температура  $\theta_{вр}$  была мала. Уже при температурах в несколько десятков кельвинов дискретностью уровней вращательной энергии можно пренебречь и описывать вращение классическим образом. Статистическая сумма  $Q_{вр}$  представится формулой (IX.103). Для таких молекул, как  $\text{CO}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $\text{CS}_2$ , число симметрии  $\sigma$  равно двум; для  $\text{HCN}$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{COS}$   $\sigma = 1$ .

Нахождение уровней энергии асимметричного волчка и соответствующей вращательной статистической суммы — весьма сложная задача. Приведем здесь лишь конечное выражение для  $Q_{вр}$ , относящееся к области высоких температур, когда квантованием энергии можно пренебречь:

$$Q_{вр} = \frac{\pi^{1/2}}{\sigma} \left( \frac{8\pi^2 I_1 kT}{h^2} \right)^{1/2} \left( \frac{8\pi^2 I_2 kT}{h^2} \right)^{1/2} \left( \frac{8\pi^2 I_3 kT}{h^2} \right)^{1/2}. \quad (\text{IX.159})$$

Здесь  $I_1$ ,  $I_2$  и  $I_3$  — главные центральные моменты инерции;  $\sigma$  — число симметрии молекулы, равное числу ее эквивалентных положений при всех вращениях (учитываются эквивалентные положения, которые считались бы различимыми, будь тождественные частицы пронумерованными). Для молекулы  $\text{H}_2\text{O}$ , например,  $\sigma = 2$ ; для молекулы  $\text{CH}_3\text{Cl}$   $\sigma = 3$ ; для молекулы  $\text{BCl}_3$  (плоский равносторонний треугольник с ядром В в центре)  $\sigma = 6$ ; для молекул  $\text{CH}_4$  и  $\text{CCl}_4$   $\sigma = 12$ . Результат (IX.159) отвечает квазиклассическому приближению и может быть получен на основе распределения (IV.81). Из формулы (IX.159) вытекают, как частные случаи, выражения для вращательных статистических сумм симметричного и сферического волчков. При  $I_1 \neq I_2 = I_3$  (симметричный волчок)

$$Q_{вр} = \frac{\pi^{1/2}}{\sigma} \left( \frac{8\pi^2 I_1 kT}{h^2} \right)^{1/2} \left( \frac{8\pi^2 I_2 kT}{h^2} \right); \quad (\text{IX.160})$$

при  $I_1 = I_2 = I_3 = I$  (сферический волчок)

$$Q_{вр} = \frac{\pi^{1/2}}{\sigma} \left( \frac{8\pi^2 I kT}{h^2} \right)^{3/2}. \quad (\text{IX.161})$$

Удобной и часто используемой при расчетах формой записи статистической суммы асимметричного волчка является следующая\*:

$$Q_{вр} = \frac{\pi^{1/2}}{\sigma} \left( \frac{8\pi^2 kT}{h^2} \right)^{3/2} (I_1 I_2 I_3)^{1/2}. \quad (\text{IX.162})$$

\*Заметим, что имеются методы, позволяющие определить именно произведение моментов инерции  $I_1$ ,  $I_2$ ,  $I_3$ , и это оказывается проще, чем найти каждый из трех моментов инерции.



Иногда вводят характеристические температуры

$$\theta_i = \frac{h^2}{8\pi^2 I_i k} \quad (i=1,2,3) \quad (\text{IX.163})$$

и записывают формулу (IX.159) в виде

$$Q_{\text{вр}} = \frac{\pi^{1/2} T^{3/2}}{\sigma (\theta_1 \theta_2 \theta_3)^{1/2}}. \quad (\text{IX.164})$$

**Статистическая сумма колебательного движения многоатомной молекулы.** Пусть число степеней свободы колебательного движения молекулы равно  $r$ ;  $q_1, \dots, q_r$  — обобщенные координаты, характеризующие смещения ядер от положения равновесия [положение равновесия отвечает минимуму потенциальной энергии;  $(\partial u / \partial q_i)_{q_1 = \dots = q_r = 0} = 0$  для всех  $i$ ]. В случае малых колебаний ядер около положения равновесия потенциальную энергию молекулы можем разложить в ряд по степеням смещений  $q_i$  и ограничиться в разложении квадратичными членами. Принимая за нуль потенциальную энергию системы в состоянии равновесия, когда все смещения  $q_i$  нулевые, запишем

$$u = \frac{1}{2} \sum_{i,j} \beta_{ij} q_i q_j, \quad (\text{IX.165})$$

где

$$\beta_{ij} = \left( \frac{\partial^2 u}{\partial q_i \partial q_j} \right)_{q_1 = \dots = q_r = 0}.$$

Формула (IX.165) соответствует гармоническим колебаниям, т. е. колебаниям, при которых сила, действующая на частицу, прямо пропорциональна смещению частицы от положения равновесия (систему, для которой выполняются указанные условия, называют линейной, поскольку уравнения движения при этом линейны).

В классической механике доказывается, что движение любой линейной системы с  $r$  степенями свободы можно представить в виде суперпозиции чисто синусоидальных колебаний вида

$$\zeta_{\kappa} = A_{\kappa} \sin(2\pi\nu_{\kappa} t + \delta_{\kappa}), \quad (\kappa=1, \dots, r), \quad (\text{IX.166})$$

так что

$$q_i = \sum_{\kappa=1}^r C_{i\kappa} \zeta_{\kappa} \quad (\text{IX.167})$$

( $C_{i\kappa}$  — постоянные для данной системы координаты). Переменные  $\zeta_{\kappa}$  называют нормальными координатами системы, а величины  $\nu_{\kappa}$  — собственными частотами. Параметр  $A_{\kappa}$  можно определить как амплитуду  $\kappa$ -го нормального колебания,  $\delta_{\kappa}$  — как фазу. Потенциальная и кинетическая энергии системы, представленные как функции нормальных координат, имеют вид сумм квадратов:

$$u = \frac{1}{2} \sum_{\kappa=1}^r a_{\kappa} \zeta_{\kappa}^2; \quad E_{\text{к}} = \frac{1}{2} \sum_{\kappa=1}^r b_{\kappa} \dot{\zeta}_{\kappa}^2, \quad (\text{IX.168})$$

где коэффициенты  $a_k$  — величины, связанные со значениями  $\beta_{ik}$  и выражаемые через частоты нормальных колебаний; коэффициенты  $b_k$  связаны со значениями производных  $(\partial^2 E_k / \partial q_i \partial q_j)$ .

Формула (IX.166) определяет зависимость смещения от времени для линейного гармонического осциллятора; выражения  $u_k = (a_k/2)\xi_k^2$  и  $E_k = (b_k/2)\xi_k^2$  — соответственно потенциальная и кинетическая энергии линейного осциллятора. Таким образом, колебания системы согласно (IX.166)—(IX.168) описываются как движение совокупности  $r$  независимых линейных осцилляторов. Следует помнить однако, что каждое нормальное колебание в многоатомной молекуле описывает сложное движение, в котором участвуют несколько атомов.

Квантовомеханическое решение задачи дает для каждого нормального колебания набор уровней энергии, определяемый равенством (VII.20). Собственные частоты молекулы могут быть определены экспериментально из спектров молекулы.

Поскольку энергия системы записывается как сумма энергий независимых линейных осцилляторов:

$$E_{\text{кол}} = \sum_{\kappa=1}^r h\nu_{\kappa} \left( v_{\kappa} + \frac{1}{2} \right) \quad (v_{\kappa} = 0, 1, 2, \dots), \quad (\text{IX.169})$$

то статистическая сумма для колебательного движения представится в виде произведения статистических сумм отдельных осцилляторов. Используя формулу (IX.107), найдем

$$Q_{\text{кол}} = \prod_{\kappa=1}^r \left( 1 - e^{-\frac{h\nu_{\kappa}}{kT}} \right)^{-1} \quad (\text{IX.170})$$

(нулевую энергию колебаний здесь не учитываем, включаем ее в нулевую энергию молекулы  $\epsilon_0$ ). Если некоторые нормальные колебания вырождены, в выражении (IX.170) имеются одинаковые множители. Можем записать

$$Q_{\text{кол}} = \prod_{\kappa} \left( 1 - e^{-\frac{h\nu_{\kappa}}{kT}} \right)^{-g_{\kappa}}, \quad (\text{IX.171})$$

где  $g_{\kappa}$  — вырождение колебания с частотой  $\nu_{\kappa}$  ( $\sum_{\kappa} g_{\kappa} = r$ ).

**Статистическая сумма квазитвердой молекулы.** Статистическую сумму запишем в предположении, что вращение молекулы может быть описано классическим образом, а колебания являются гармоническими. Будем считать для простоты, что  $Q_{\text{эл}} \simeq \rho_0$ .

Для линейной молекулы  $f_{\text{пост}} = 3$ ,  $f_{\text{вр}} = 2$ ,  $f_{\text{кол}} = 3n - 5$ . Учитывая формулы (IX.42), (IX.49), (IX.103) и (IX.170), находим

$$Q = e^{-\frac{\epsilon_0}{kT}} \frac{(2\pi m k T)^{3/2} V}{h^3} \rho_0 \prod_{i=1}^n \alpha_i \frac{8\pi^2 I k T}{h^2 \sigma} \prod_{\kappa=1}^{3n-5} \left( 1 - e^{-\frac{h\nu_{\kappa}}{kT}} \right)^{-1}. \quad (\text{IX.172})$$

Для нелинейной молекулы  $f_{\text{вр}} = 3$ ,  $f_{\text{кол}} = 3n - 6$ . Статистическая сумма молекулы типа асимметричного волчка [формула (IX.159) для  $Q_{\text{вр}}$ ] определится выражением

$$Q = e^{-\frac{\epsilon_0}{kT}} \frac{(2\pi mkT)^{3/2} V}{h^3} \rho_0 \prod_{i=1}^n \alpha_i \frac{\pi^2}{\sigma} \times \\ \times \left( \frac{8\pi^2 I_1 kT}{h^2} \right)^{\frac{1}{2}} \left( \frac{8\pi^2 I_2 kT}{h^2} \right)^{\frac{1}{2}} \left( \frac{8\pi^2 I_3 kT}{h^2} \right)^{\frac{1}{2}} \prod_{k=1}^{3n-6} \left( 1 - e^{-\frac{h\nu_k}{kT}} \right)^{-1} \quad (\text{IX.173})$$

Из формулы (IX.173) можем получить выражение для  $Q$  в случае молекул типа симметричного или сферического волчка (в первом случае следует положить  $I_2 = I_3$ ; во втором случае  $I_1 = I_2 = I_3$ ).

## § 12. МНОГОАТОМНЫЕ МОЛЕКУЛЫ С ВНУТРЕННИМИ ВРАЩЕНИЯМИ

Будем рассматривать движения, связанные с поворотом групп (*волчков*) относительно остальной части молекулы (остова) и имеющие характер вращения или ангармонического колебания с большой амплитудой. Характер движения в большой степени определяется зависимостью потенциальной энергии молекулы от угла поворота волчка. Возможен случай, когда при повороте группы относительно остова потенциальная энергия молекулы практически не изменяется, и тогда вращение группы является *свободным*. Наличие внутреннего вращения сказывается лишь на кинетической энергии молекулы. Практически свободным является вращение группы  $-\text{CH}_3$  относительно остова  $\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{C}-$  в молекуле диметилацетилена. Изменение потенциальной энергии молекулы при внутреннем вращении определяется в данном случае лишь взаимодействием двух групп  $-\text{CH}_3$  (волчка и группы, входящей в остов). Так как эти группы далеко отстоят друг от друга, взаимодействие между ними слабое и зависимости потенциальной энергии молекулы от относительного положения групп (угла поворота волчка) не наблюдается.

Если потенциальная энергия взаимодействия волчка с остовом зависит от угла поворота волчка, вращение является *заторможенным*. Рассмотрим как пример внутреннее вращение в молекуле этана, две группы  $-\text{CH}_3$  которой расположены весьма близко и интенсивно взаимодействуют друг с другом. Минимуму потенциальной энергии молекулы отвечает *транс*-конфигурация, максимуму — *цис*-конфигурация (рис. 35), так что *транс*-конфигурация оказывается более устойчивой. Изменение потенциальной энергии молекулы этана в зависимости от угла поворота  $\alpha$  одной группы  $-\text{CH}_3$  (волчок) относительно другой (остов) показано кривой на рис. 35. Отсчет угла ведется от *транс*-положения. Внутреннее вращение группы  $-\text{CH}_3$  в молекуле этана, таким образом, тормозится потенциалом, который достигает максимального значения  $u_0$  при углах поворота  $60^\circ$ ,  $180^\circ$  и  $300^\circ$  (*цис*-положение). В молекулах, для которых потенциальный барьер  $u_0$  высок, будут наблюдаться вращательные качания волчков около поло-

жений равновесия и сравнительно редкие перескоки от положения, отвечающего одной потенциальной яме, к положению в другой яме. Если волчок асимметричный, минимумы и максимумы на кривой  $u(\alpha)$  могут быть различной глубины (высоты); расстояния по оси  $\alpha$  между

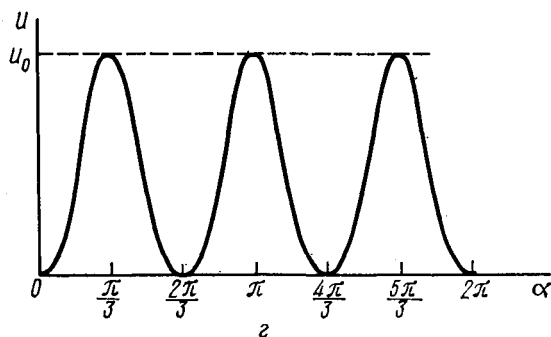
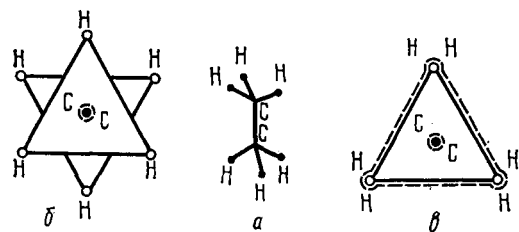


Рис. 35. Различные конфигурации молекулы этана (а): *транс*-конфигурация (б); *цис*-конфигурация (в); зависимость внутреннего потенциала от угла поворота ( $\alpha$ ). Угол  $\alpha$  отсчитывается от *транс*-положения (для конфигурации б  $\alpha=0$ )

симметричного волчка. Вращающуюся группу называют *симметричным волчком*, если центр инерции группы лежит на оси вращения, а эллипсоид инерции группы относительно центра ее инерции

точками экстремума могут быть неодинаковыми. На рис. 36 для дихлорэтана наиболее глубокий минимум отвечает *транс*-положению (положение а), два менее глубоких минимума — так называемым *гош*-изомерам (в, д); максимумы на кривой соответствуют *цис*-положениям (б, г, е).

Значения тормозящего потенциала  $u_0$  для некоторых молекул и длина оси вращения  $l$  приведены в табл. 7. Величина  $u_0$  с ростом  $l$  уменьшается, что является естественным следствием ослабления взаимодействия между группами. Точных сведений о количественной зависимости  $u(\alpha)$  не имеется. Наиболее простым является случай

Таблица 7

Формула	$l \cdot 10^{10}$ м	$u_0$ , кДж·моль <sup>-1</sup>	Формула	$l \cdot 10^{10}$ м	$u_0$ , кДж·моль <sup>-1</sup>
$\text{CH}_3\text{—CH}_3$	1,54	13	$\text{SiH}_3\text{—SiH}_3$	2,34	4,2
$\text{CH}_3\text{—SiH}_3$	1,93	7,1	$\text{CH}_3\text{—C} \equiv \text{C—CF}_3$	4,1	0

является эллипсоидом вращения, ось которого совпадает с осью вращения группы. Если хотя бы одно из указанных требований не выполняется, группа является *асимметричным волчком*. Для симметричного волчка обычно используют приближенное соотношение

$$u = (u_0/2) (1 - \cos \alpha), \quad (\text{IX.174})$$

где  $\kappa$  — число минимумов на кривой  $u(\alpha)$  между  $\alpha = 0$  и  $\alpha = 2\pi$ ; как правило,  $\kappa = \sigma_{\text{в}}$ , где  $\sigma_{\text{в}}$  — число симметрии волчка относительно оси его вращения; для молекул, приведенных в табл. 7,  $\kappa = \sigma_{\text{в}} = = 3^*$ . Наличие симметричного вращающегося волчка повышает число симметрии молекулы. Если  $\sigma_0$  — число симметрии жесткой молекулы данного строения,  $t$  — число волчков,  $\sigma_i$  — число симметрии  $i$ -го волчка, то число симметрии молекулы с внутренними вращениями есть  $\sigma = = \sigma_0 \sigma_1 \sigma_2 \dots \sigma_t$ .

Так как описание внутреннего вращения в большой степени зависит от того, является ли волчок симметричным или асимметричным, это учитывается при классификации молекул с внутренними вращениями. Выделяются следующие классы: молекулы, представляемые в виде остова, несущего симметричные волчки; молекулы, представляемые в виде остова, несущего асимметричные волчки; молекулы, представляемые в виде остова, несущего симметричные и асимметричные волчки; молекулы, представляемые в виде остова, несущего волчки на волчках (к данному классу принадлежат, например, *n*-бутан, *n*-бутиловый спирт и молекулы с более длинной углеводородной цепью).

В каждом из классов можно выделить случаи свободного и заторможенного вращения.

Расчеты статистических сумм молекул с внутренними вращениями представляют весьма сложную задачу. Строгое решение получено лишь для молекул, в которых имеет место свободное вращение симметричных волчков относительно остова. Упрощение задачи в случае симметричного волчка связано с тем, что вращение его не меняет момента инерции молекулы в целом, тогда как при асимметричном волчке момент инерции молекулы зависит от положения волчка. Запишем без вывода выражение для  $Q_{\text{вр}}$  молекулы, имеющей один свободно вращающийся симметричный волчок, ось которого совпадает с главной

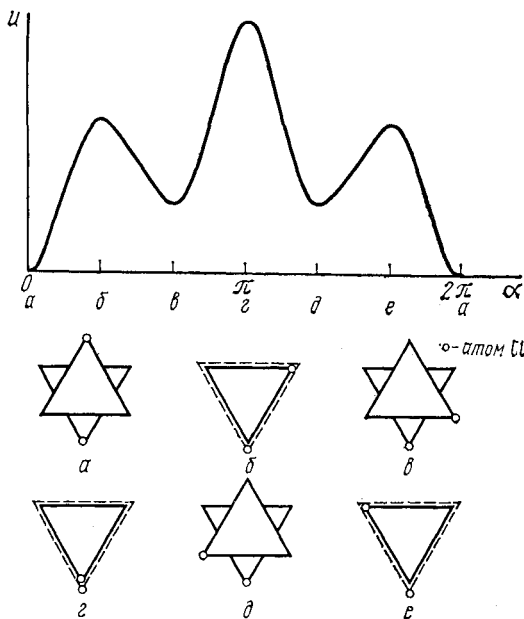


Рис. 36. Примерный вид потенциальной кривой для 1,2-дихлорэтана и конфигурации молекулы, возникающие при внутреннем вращении: *a* — транс-конфигурация; *b*, *c*, *d*, *e* — гаус-конфигурации

\* Не всегда, однако, число минимумов ( $\kappa$ ) на кривой  $u(\alpha)$  совпадает с числом симметрии волчка ( $\sigma_{\text{в}}$ ). Так, в случае нитрометана  $\text{CH}_3\text{NO}_2$   $\sigma_{\text{в}} = 3$ , а  $\kappa = 6$ .

центральной осью всей молекулы. Для конкретности будем говорить о молекуле диметилацетилена (рис. 37). Ось  $C-C\equiv C-C$  примем за ось  $x$ .  $I_x, I_y, I_z$  — главные центральные моменты инерции молекулы в целом относительно соответствующих осей\*,  $K$  — момент инерции

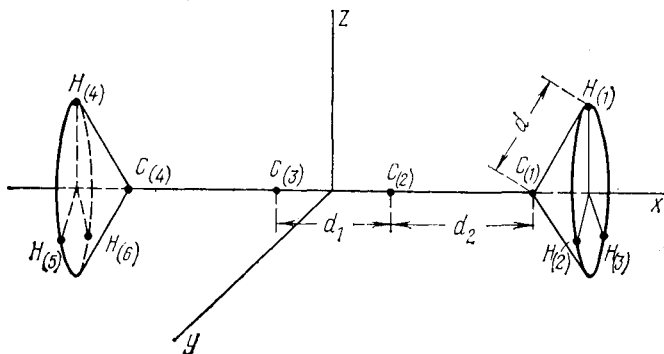


Рис. 37. Молекула диметилацетилена

группы  $CH_3$  относительно оси  $x$  (детали расчета моментов инерции см. пример 7). Статистическая сумма  $Q_{вр}$  есть произведение

$$Q_{вр} = Q_{вр}^* Q_{своб.вр}, \quad (IX.175)$$

где

$$Q_{вр}^* = \frac{\pi^{1/2}}{\sigma_0} \left( \frac{8\pi^2 I_x kT}{h^2} \right)^{1/2} \left( \frac{8\pi^2 I_y kT}{h^2} \right) \quad (IX.176)$$

есть статистическая сумма по вращательным состояниям квазитвердой молекулы рассматриваемого типа (симметричного волчка);  $\sigma_0$  — число симметрии жесткой молекулы, равное для диметилацетилена шести;

$$Q_{своб.вр} = \frac{\pi^{1/2}}{\sigma_1} \left( \frac{8\pi^2 I^* kT}{h^2} \right)^{1/2} \quad (IX.177)$$

статистическая сумма, связанная с вращением волчка [(IX.177) — квазиклассическое выражение для  $Q_{вр}$  ротатора с моментом инерции  $I^*$  при фиксированной оси вращения — одна степень свободы];  $\sigma_1$  — число симметрии волчка, равное для группы  $CH_3$  трем;

$$I^* = \frac{K(I_x - K)}{I_x} \quad (IX.178)$$

так называемый приведенный момент инерции молекулы\*\*. Для молекулы диметилацетилена  $I_x = 2K$  (величина  $I_x$  есть сумма моментов

\*Взаимно перпендикулярные оси  $y$  и  $z$  в плоскости  $yz$  могут быть выбраны произвольно (см. пример 7).

\*\*Величина  $B' = I_x - K$  есть момент инерции остова относительно оси  $x$ , так что формула (IX.178) может быть представлена в виде

$$I^* = \frac{KB'}{K + B'}, \quad (IX.179)$$

где  $K$  и  $B'$  — моменты инерции волчка и остова относительно оси  $x$ . Формула (IX.179) поясняет определение  $I^*$  как приведенного момента инерции.

температуре  $T$  и давлении  $p = 101\,325$  Па,  $H^\circ$  — энтальпия при  $T = 0$  К и  $p = 101\,325$  Па\*. Поскольку энергия и энтальпия идеального газа от давления не зависят, то при любом давлении  $\bar{E} = U = U^0$ ;  $H = H^0$ ;  $E_0 = E_0^0 = H^\circ$ .

Температуру  $T = 298,15$  К ( $t = 25^\circ$  С) считают стандартной, и значения термодинамических функций в справочниках обычно относят к этой температуре. Специальные таблицы термодинамических величин дают значения для различных температур\*\*. Приводятся стандартные ( $p = 101\,325$  Па) мольные величины. Так как между термодинамическими функциями существует связь, нет необходимости приводить в таблицах значения всех функций. Часто указывается стандартная энтропия и так называемый приведенный термодинамический потенциал

$$\Phi_T^* = - \frac{\tilde{G}_T^0 - \tilde{H}_0^0}{T}, \quad (\text{IX.186})$$

которым, как мы увидим, удобно пользоваться при расчетах констант химического равновесия (см. § 15).

Вычисление стандартных термодинамических функций на основании молекулярных данных связано с нахождением *стандартной статистической суммы*  $q^0$  для рассматриваемой температуры  $T$ :

$$q^0 = \frac{(2\pi mkT)^{3/2} RT}{h^3} Q_{\text{внутр}} = Q_{\text{пост}}^0 Q_{\text{внутр}}, \quad (\text{IX.187})$$

где

$$Q_{\text{пост}}^0 = \frac{(2\pi mkT)^{3/2} RT}{h^3} = \frac{RT}{\lambda^3} \quad (\text{IX.188})$$

стандартная статистическая сумма для поступательного движения;  $Q_{\text{внутр}}$  — статистическая сумма для внутренних движений (так как эта величина не зависит от объема или давления, то задание давления на ней не сказывается). При давлении газа, равном единице, величина  $q^0$  совпадает численно со статистической суммой молекулы, движущейся в объеме  $\tilde{V}$  (мольный объем газа). Действительно, согласно формулам (IX.33) и (IX.49)

$$\begin{aligned} q(T, V) &= \frac{(2\pi mkT)^{\frac{3}{2}} V}{h^3} Q_{\text{внутр}}(T) = \frac{(2\pi mkT)^{\frac{3}{2}} RT}{h^3} Q_{\text{внутр}}(T) \frac{V}{RT} = \\ &= q^0(T) \frac{V}{RT}; \end{aligned} \quad (\text{IX.189})$$

$$q(T, \tilde{V}) = q^0(T) \frac{\tilde{V}}{RT} = q^0(T) p^{-1}. \quad (\text{IX.190})$$

\* Если температура произвольна, индекс  $T$  при термодинамических функциях будем опускать.

\*\* Наиболее полные и точные таблицы — в справочнике [50].

дует принять за число степеней свободы колебательного движения  $r = 3n - 6 - t$ , где  $t$  — число волчков\*:

$$q = \frac{(2\pi mkT)^{\frac{3}{2}} V}{h^3} Q_{\text{эл}} \prod_{i=1}^n \alpha_i Q_{\text{вр}}^* Q_{\text{заторм.вр}} \prod_{\kappa=1}^{3n-6-t} \left(1 - e^{-\frac{h\nu_{\kappa}}{kT}}\right)^{-1} \quad (\text{IX.183})$$

Рассчитывают вначале термодинамические функции в предположении свободного вращения, т. е. исходя из статистической суммы вида

$$q' = \frac{(2\pi mkT)^{\frac{3}{2}} V}{h^3} Q_{\text{эл}} \prod_{i=1}^n \alpha_i Q_{\text{вр}}^* Q_{\text{своб.вр}} \prod_{\kappa=1}^{3n-6-t} \left(1 - e^{-\frac{h\nu_{\kappa}}{kT}}\right)^{-1} \quad (\text{IX.184})$$

Различие между вычисленными с помощью формулы (IX.184) и экспериментальными значениями термодинамических функций приписывают заторможенности вращения. Найденное различие в величинах энтропии приравнивают величине  $S_{\text{заторм.вр}} - S_{\text{своб.вр}}$ , различие в свободной энергии — величине  $F_{\text{заторм.вр}} - F_{\text{своб.вр}}$ . По значениям этих разностей при заданной температуре можно оценить величину  $u_0$  для вращения данной группы. Эта величина, раз она определена, может быть использована для других термодинамических расчетов, в частности для определения температурной зависимости термодинамических функций.

Рассмотренные до сих пор формулы относились к вращению одного симметричного волчка, ось которого совпадает с главной центральной осью инерции всей молекулы. С некоторым приближением формулы (IX.176) и (IX.180) обобщаются на случай нескольких симметричных волчков:

$$Q_{\text{вр}} = Q_{\text{вр}}^* \prod_i Q_i \text{ волчка}, \quad (\text{IX.185})$$

где  $Q_i$  волчка — статистическая сумма  $i$ -го волчка. Для молекул с асимметричными волчками получены лишь приближенные выражения в предположении малой асимметрии.

### § 13. СТАНДАРТНЫЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ ГАЗА И СТАНДАРТНАЯ СТАТИСТИЧЕСКАЯ СУММА

*Стандартными* для данной температуры называют значения термодинамических функций газа при единичном давлении; в качестве единицы давления при определении стандартного состояния до настоящего времени была принята 1 атм = 101 325 Па. Стандартные величины будем отмечать индексом 0 сверху, нижний индекс будет обозначать температуру. Так,  $G_0^0$  — термодинамический потенциал Гиббса при

\*Распределение степеней свободы в  $n$ -атомной молекуле с  $t$  волчками следующее: 3 степени свободы поступательного движения, 3 степени свободы вращательного движения молекулы как целого,  $t$  степеней свободы внутренних вращений,  $3n - 6 - t$  степеней свободы внутренних колебаний с малыми амплитудами.



инерции двух коаксиальных групп  $-\text{CH}_3$  относительно оси молекулы);  $I^* = K/2$ .

Статистическая сумма  $Q_{\text{вр}}$  в случае заторможенного вращения симметричного волчка определена формулой

$$Q_{\text{вр}} = Q_{\text{вр}}^* Q_{\text{заторм.вр}}; \quad (\text{IX.180})$$

для молекул с двумя коаксиальными группами (например, указанных в табл. 7)  $Q_{\text{вр}}^*$  в квазиклассическом приближении дается формулой (IX.176):

$$Q_{\text{заторм.вр}} = \frac{1}{\sigma_1} \left( \frac{2\pi I^* kT}{h^2} \right)^{1/2} \int_0^{2\pi} e^{-\frac{u_0(1-\cos\alpha)}{2kT}} d\alpha \quad (\text{IX.181})$$

[для тормозящего потенциала принята зависимость (IX.174)]. При  $u_0 = 0$  получаем вместо (IX.181) формулу (IX.177), соответствующую свободному внутреннему вращению (интеграл равен  $2\pi$ ).

Записанные формулы относятся к квазиклассическому приближению. Однако во многих случаях учет квантования энергии заторможенного вращения волчка оказывается необходимым даже при средних температурах (в особенности, если высота потенциального барьера велика и внутреннее вращение принимает характер крутильных колебаний вблизи положений, отвечающих минимуму потенциальной энергии). Но и в этом случае можно принять зависимость (IX.180), хотя выражение для  $Q_{\text{заторм.вр}}$  становится отличным от выражения (IX.181). Из формулы (IX.179) следует, что термодинамические функции газа будут включать аддитивные вклады от вращения молекулы, рассматриваемой как жесткая (соответствующую величину пометим звездочкой), и внутреннего вращения волчка. Можем записать

$$S_{\text{вр}} = S_{\text{вр}}^* + S_{\text{своб.вр}} + (S_{\text{заторм.вр}} - S_{\text{своб.вр}}); \quad (\text{IX.182})$$

аналогичное выражение получим для свободной энергии. Величины  $(S_{\text{заторм.вр}} - S_{\text{своб.вр}})$ ;  $(F_{\text{заторм.вр}} - F_{\text{своб.вр}})/T$ , рассчитанные с использованием статистических сумм по квантовым состояниям, оказываются универсальными функциями от  $u_0/kT$  и  $\kappa^2/I^*u_0$  и для этих функций составлены численные таблицы (таблицы Питцера). Если высота потенциального барьера  $u_0$  известна, вклад заторможенного вращения симметричного волчка в термодинамические функции может быть рассчитан при любой температуре. Решается и обратная задача: нахождение величины  $u_0$  путем сопоставления экспериментальных и вычисленных значений термодинамических функций. Метод состоит в следующем. При расчете термодинамических функций по молекулярным данным учитывают, что наличие внутреннего заторможенного вращения сказывается только на статистической сумме  $Q_{\text{вр}}$  и на соответствующих вкладах в термодинамические функции. Оценка других составляющих ( $Q_{\text{пост}}$ ,  $Q_{\text{кол}}$  и  $Q_{\text{эл}}$ ) не представляет никакой специфики. В частности, для  $Q_{\text{кол}}$  справедлива формула (IX.170), в которой сле-

Обозначив единицу давления через [давление], получим при  $p = 1$  [давление]

$$q(T, \tilde{V}) = q^0(T) / [\text{давление}]. \quad (\text{IX.191})$$

Величина  $q^0$  имеет размерность давление·моль<sup>-1</sup> и для молекул данного типа зависит только от температуры\*.

Поскольку для идеального газа  $\frac{V}{RT} = \frac{\tilde{V}}{RT} \frac{N}{N_0} = p^{-1} \frac{N}{N_0}$ , то статистическая сумма  $q(T, V)$  при произвольном давлении  $p$  и объеме  $V$  связана с величиной  $q^0(T)$  соотношением

$$\frac{q(T, V)}{N} = \frac{q^0(T)}{N_0} \frac{1}{p}, \quad (\text{IX.192})$$

где  $N$  — число частиц в объеме  $V$ .

Для стандартных молярных термодинамических функций справедливы следующие выражения:

$$\begin{aligned} \tilde{F}_T^0 - \tilde{E}_0 &= -RT \ln \frac{q_T^0}{N_0} - RT; \\ \tilde{G}_T^0 - \tilde{E}_0 &= -RT \ln \frac{q_T^0}{N_0}; \quad \mu_T^0 - \epsilon_0 = -kT \ln \frac{q_T^0}{N_0}; \\ \tilde{S}_T^0 &= R \left[ \ln \frac{q_T^0}{N_0} + T \frac{\partial \ln q_T^0}{\partial T} \right]; \\ \tilde{E}_T^0 - \tilde{E}_0 &= RT^2 \frac{\partial \ln q_T^0}{\partial T} - RT; \\ \tilde{H}_T^0 - \tilde{E}_0 &= RT^2 \frac{\partial \ln q_T^0}{\partial T}; \\ \Phi_T^* &= R \ln \frac{q_T^0}{N_0}. \end{aligned} \quad (\text{IX.193})$$

Учитывая выражение (IX.187), запишем:

$$\Phi^* = \Phi_{\text{пост}}^* + \Phi_{\text{внутр}}^* = R \ln \frac{Q_{\text{пост}}^0}{N_0} + R \ln Q_{\text{внутр}}. \quad (\text{IX.194})$$

Вклад поступательного движения в приведенный термодинамический потенциал составляет\*\*

$$\Phi_{\text{пост}}^* = R \ln \frac{Q_{\text{пост}}^0}{N_0} = R \ln \frac{(2\pi m k T)^{3/2} k T}{h^3}; \quad (\text{IX.195})$$

\*Если давление выражать в атмосферах, а все остальные величины в формуле (IX.188) — в единицах СИ, то следует принять  $R = 82,056 \cdot 10^{-6} \text{ атм} \times \text{Хм}^3 \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$ . При последовательном определении стандартного состояния в единицах СИ за стандартное давление следует принять 1 паскаль:  $q^0/\text{ПА} = = 101\,325 \text{ } q^0/\text{атм}$ .

\*\*Выражения для приведенного термодинамического потенциала и стандартной энтропии в форме, удобной для расчетов, даны в конце главы [формулы (IX.255)—(IX.275)].

вклад от внутренних движений

$$\Phi_{\text{внутр}}^* = R \ln Q_{\text{внутр}}. \quad (\text{IX.196})$$

Некоторый вид движения  $\beta$ , если его можно считать независимым, дает вклад

$$\Phi_{\beta}^* = R \ln Q_{\beta} \quad (\beta = \text{кол., вр., эл.}). \quad (\text{IX.197})$$

Стандартная энтропия газа складывается из следующих составляющих:

$$\tilde{S}_{\text{пост}}^0 = R \left( \ln \frac{Q_{\text{пост}}}{N_0} + T \frac{\partial \ln Q_{\text{пост}}^0}{\partial T} \right) = R \left[ \ln \frac{(2\pi mkT)^{3/2} kT}{h^3} + \frac{5}{2} \right]; \quad (\text{IX.198})$$

$$\tilde{S}_{\text{внутр}}^0 = R \ln \left( Q_{\text{внутр}} + T \frac{\partial \ln Q_{\text{внутр}}}{\partial T} \right). \quad (\text{IX.199})$$

Зная величины  $\Phi_T^*$  и  $\tilde{S}_T^0$  (их чаще всего приводят в таблицах термодинамических функций), можем рассчитать любой стандартный термодинамический потенциал при заданной температуре:

$\tilde{G}_T^0 - \tilde{E}_0 = -T\Phi_T^*$ ;  $F_T^0 - \tilde{E}_0 = -T(\Phi_T^* + R)$  (вклад внутреннего движения вида  $\beta$   $F_{\beta T}^0 = -T\Phi_{\beta T}^*$ );  $H_T^0 - \tilde{E}_0 = T(\tilde{S}_T^0 - \Phi_T^*)$ ;  $\tilde{U}_T^0 - \tilde{E}_0 = T(\tilde{S}_T^0 - \Phi_T^* - R)$  [вклад внутреннего движения вида  $\beta$   $U_{\beta T}^0 = T(\tilde{S}_{\beta T}^0 - \Phi_{\beta T}^*)$ ].

Зависимости  $\tilde{G}_T(p)$  и  $\tilde{F}_T(p)$  определим согласно формулам:  $\tilde{G}_T(p) = \tilde{G}_T^0 + RT \ln p$ ;  $\tilde{F}_T(p) = F_T^0 + RT \ln p$ . Величины  $H$  и  $U$  для идеального газа от давления не зависят:  $\tilde{H}_T(p) = \tilde{H}_T^0$ ;  $\tilde{U}_T(p) = \tilde{U}_T^0$ .

#### § 14. СМЕСИ ИДЕАЛЬНЫХ ГАЗОВ

Найдем статистическую сумму идеального газа, содержащего частицы двух сортов, т. е. представляющего бинарную смесь. Будем полагать, что в объеме  $V$  при температуре  $T$  содержится  $N_1$  частиц одного сорта и  $N_2$  частиц другого сорта. Общую энергию газа определим выражением

$$E = \sum_{m=1}^{N_1} \epsilon_m^{(1)} + \sum_{n=1}^{N_2} \epsilon_n^{(2)},$$

где  $\epsilon_m^{(i)}$  — энергия  $m$ -й молекулы сорта  $i$  ( $i = 1, 2$ ).

Основываясь на статистике Больцмана, представим статистическую сумму газа как сумму по всевозможным состояниям пронумерованных частиц и введем поправочный множитель, учитывающий неразличимость частиц. Для рассматриваемой системы этот множитель равен  $1/N_1!N_2!$ . Таким образом

$$Z(T, V, N_1, N_2) = \frac{1}{N_1! N_2!} \times \\ \times \sum_{\substack{\kappa, l, \dots, p \\ \kappa', l', \dots, q'}} e^{-[\epsilon_{\kappa(1)}^{(1)} + \epsilon_{l(2)}^{(1)} + \dots + \epsilon_{p(N_1)}^{(1)} + \epsilon_{\kappa'(1)}^{(2)} + \epsilon_{l'(2)}^{(2)} + \dots + \epsilon_{q'(N_2)}^{(2)}] / kT} =$$

$$= \frac{1}{N_1! N_2!} \sum_{\kappa} e^{-\frac{\epsilon_{\kappa(1)}^{(1)}}{kT}} \sum_l e^{-\frac{\epsilon_{l(2)}^{(1)}}{kT}} \dots \sum_p e^{-\frac{\epsilon_{p(N_1)}^{(1)}}{kT}} \sum_{\kappa'} e^{-\frac{\epsilon_{\kappa'(1)}^{(2)}}{kT}} \times \\ \times \sum_{l'} e^{-\frac{\epsilon_{l'(2)}^{(2)}}{kT}} \dots \sum_{q'} e^{-\frac{\epsilon_{q'(N_2)}^{(2)}}{kT}},$$

где  $\kappa, l, \dots, p$  — индексы квантовых состояний частиц сорта 1;  $\kappa', l', \dots, p'$  — индексы квантовых состояний частиц сорта 2; нижние индексы в скобках — номера частиц. Суммирование проводится по всем квантовым состояниям частиц. Так как статистические суммы для всех частиц одного сорта одинаковы, запишем

$$Z(T, V, N_1, N_2) = \frac{Q_1(T, V)^{N_1} Q_2(T, V)^{N_2}}{N_1! N_2!}, \quad (\text{IX.200})$$

$$Q_i(T, V) = \sum_{\kappa} e^{-\frac{\epsilon_{\kappa}^{(i)}}{kT}} \quad (i = 1, 2) \quad (\text{IX.201})$$

есть статистическая сумма молекулы типа  $i$  — величина, определенная в § 1 настоящей главы [формула (IX.4)]. Учитывая выражение (IX.3) для статистической суммы чистого идеального газа, приведем (IX.200) к виду

$$Z(T, V, N_1, N_2) = Z_1(T, V, N_1) Z_2(T, V, N_2), \quad (\text{IX.202})$$

где  $Z(T, V, N_1, N_2)$  — статистическая сумма смеси газов;  $Z_i(T, V, N_i)$  — статистическая сумма чистого газа, содержащего  $N_i$  частиц сорта  $i$  в объеме  $V$  при температуре  $T$  ( $i = 1, 2$ ). Согласно (IX.202) и зависимости  $F = -kT \ln Z$  выразим свободную энергию смеси газов через свободные энергии чистых газов при тех же  $T$  и  $V$ :

$$F(T, V, N_1, N_2) = F_1(T, V, N_1) + F_2(T, V, N_2). \quad (\text{IX.203})$$

Связь величин  $F_1$  и  $F_2$  со статистическими суммами молекул была рассмотрена ранее и может быть представлена в форме (IX.26):

$$F_i - E_{0i} = -N_i kT \ln(q_i/N_i) - N_i kT. \quad (\text{IX.204})$$

Чтобы явно выразить зависимость свободной энергии от объема, воспользуемся соотношением (IX.189) и сделаем замену  $q_i = q_i^0 V/RT$ , где  $q_i^0 = q_i^0(T)$  — стандартная статистическая сумма молекулы сорта  $i$ . Учтем также, что  $E_{0i} = N_i \epsilon_{0i}$  и из равенства (IX.203) получим следующее:

$$F_i(T, V, N_i) = N_i \epsilon_{0i} - N_i kT \ln(q_i^0 V/N_i RT) - N_i kT. \quad (\text{IX.205})$$

Выражение (IX.203) примет вид

$$F(T, V, N_1, N_2) = N_1 \epsilon_{01} + N_2 \epsilon_{02} - N_1 kT \ln(q_1^0/N_1) - N_2 kT \ln(q_2^0/N_2) - \\ - (N_1 + N_2) kT - (N_1 + N_2) kT \ln(V/RT). \quad (\text{IX.206})$$

Формула (IX.206) выявляет зависимость свободной энергии смеси идеальных газов от объема.

Давление смеси идеальных газов равно

$$p(T, V, N_1, N_2) = - \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T, N_1, N_2} = \frac{(N_1 + N_2) kT}{V} = p_1(T, N_1/V) + p_2(T, N_2/V), \quad (\text{IX.207})$$

где

$$p_i(T, N_i/V) = N_i kT/V \quad (\text{IX.208})$$

есть парциальное давление компонента  $i$  газовой смеси ( $i = 1, 2$ ). Согласно (IX.208) парциальное давление компонента  $i$  идеальной газовой смеси равно давлению чистого газа при заданной температуре и плотности  $N_i/V$  ( $V$  — объем газовой смеси). Соотношение между общим давлением идеальной газовой смеси и парциальными давлениями компонентов

$$p = \sum_{i=1}^{\kappa} p_i \quad (\text{IX.209})$$

носит название закона Дальтона.

Используем формулу (IX.206) для нахождения парциальной мольной свободной энергии компонентов идеальной газовой смеси\*. Сделаем в правой части замену  $V = (N_1 + N_2) kT/p$ , где  $p$  — общее давление газа, и проведем дифференцирование по  $N_i$  при условии постоянства  $p$ ,  $T$  и  $N_j \neq i$ . Результат дифференцирования, умноженный на  $N_0$ , дает выражение (IX.205) при  $N_i = N_0$ , т. е. парциальная мольная свободная энергия компонента идеальной газовой смеси совпадает с мольной свободной энергией чистого газа при заданных  $T$  и плотности  $N_i/V$ .

Из равенства (IX.203) и зависимости  $S = -(\partial F/\partial T)_{V, N_1, N_2}$  находим выражение для энтропии смеси идеальных газов:

$$S(T, V, N_1, N_2) = S_1(T, V, N_1) + S_2(T, V, N_2), \quad (\text{IX.210})$$

где  $S_i$  — энтропия чистого  $i$ -го газа. Легко показать, что парциальная мольная энтропия компонента идеальной газовой смеси равна мольной энтропии чистого газа при заданных  $T$  и  $N_i/V$  (или  $T$  и  $p_i$ ).

Химический потенциал компонента идеальной газовой смеси (для определенности положим  $i = 1$ ) запишем в виде

$$\mu_i = \left( \frac{\partial F}{\partial N_1} \right)_{T, V, N_2} = \left( \frac{\partial F_1}{\partial N_1} \right)_{T, V} = \mu_1 \left( T, \frac{N_1}{V} \right) = -kT \ln \frac{Q_1}{N_1}, \quad (\text{IX.211})$$

\*Напомним, что парциальная мольная величина

$$\tilde{A}_i = \left( \frac{\partial A}{\partial m_i} \right)_{p, T, m_j \neq i} = N_0 \left( \frac{\partial A}{\partial N_i} \right)_{p, T, N_j \neq i},$$

где  $A$  — некоторая аддитивная термодинамическая функция;  $m_i = N_i/N_0$  — число молей  $i$ -го компонента. Имеется связь

$$A = \sum_{i=1}^{\kappa} \tilde{A}_i m_i.$$

где  $\mu_1(T, N_1/N)$  — химический потенциал чистого газа, связанный с числом частиц  $N_1$  и статистической суммой молекулы  $Q_1$  соотношением (IX.11); при использовании зависимости (IX.205) получаем\*

$$\begin{aligned}\mu_1 &= \left( \frac{\partial F_1}{\partial N_1} \right)_{T, V, N_2} = \varepsilon_{01} - kT \ln \frac{q_1^0 V}{N_1 RT} = \varepsilon_{01} - kT \ln \frac{q_1^0}{N_0} - kT \ln \frac{V}{N_1 kT} = \\ &= \varepsilon_{01} - kT \ln \frac{q_1^0}{N_0} + kT \ln p_1\end{aligned}\quad (\text{IX.212})$$

[зависимость от давления в форме (IX.73)]. Можем записать

$$\mu_1 = \mu_1^0(T) + kT \ln p_1, \quad (\text{IX.213})$$

определив

$$\mu_1^0(T) = \varepsilon_{01} - kT \ln \frac{q_1^0}{N_0} \quad (\text{IX.214})$$

как стандартное значение химического потенциала компонента 1;  $\mu_1^0$  — значение химического потенциала чистого идеального газа, образованного молекулами сорта 1, при заданной температуре и стандартном давлении. Полученные результаты могут быть обобщены на случай любого числа компонентов идеальной газовой смеси.

Общий вывод состоит в том, что парциальные величины, отнесенные к 1 молю  $[\tilde{A}_i = (\partial A / \partial m_i)_{p, T, m_{j \neq i}}]$  или к частице  $[A_i = (\partial A / \partial N_i)_{p, T, N_{j \neq i}}]$  для компонента идеальной газовой смеси, представляют функции температуры и парциальной плотности частиц  $N_i/V$  (или парциального давления  $p_i$ ), причем зависимость от плотности (или  $p_i$ ) является универсальной для всех идеальных газов. Значения парциальных мольных величин компонентов идеальной газовой смеси совпадают с мольными значениями соответствующих термодинамических функций для чистых газов при заданных  $T$  и  $N_i/V$  ( $T$  и  $p_i$ ).

Определим изменение свободной энергии  $\Delta F^M$  и энтропии  $\Delta S^M$  при изотермическом смешении идеальных газов\*\*. Пусть до смешения  $N_1$  частиц первого компонента занимали объем  $V_1$ , а  $N_2$  частиц второго компонента — объем  $V_2$ . Объем газовой смеси обозначим  $V$ . Согласно (IX.206).

$$\begin{aligned}\Delta F^M &= F(T, V, N_1, N_2) - F_1(T, V_1, N_1) - F_2(T, V_2, N_2) = \\ &= N_1 kT \ln (V_1/V) + N_2 kT \ln (V_2/V); \end{aligned}\quad (\text{IX.215})$$

для изменения энтропии, продифференцировав по температуре выражение (IX.215), получим

$$\begin{aligned}\Delta S^M &= S(T, V, N_1, N_2) - S_1(T, V_1, N_1) - S_2(T, V_2, N_2) = \\ &= - \left( \frac{\partial \Delta F^M}{\partial T} \right)_{V, V_1, V_2, N_1, N_2} = -N_1 k \ln (V_1/V) - N_2 k \ln (V_2/V_1).\end{aligned}\quad (\text{IX.216})$$

Если процесс смешения изотермо-изохорический, т. е.

$$V_1 = V_2 = V, \quad (\text{IX.217})$$

\*Нетрудно убедиться, что  $q_i/N_i = q_i^0/N_0 p_i$  и при  $p_i = 1$  [давление]  $q_i/N_i = q_i^0/N_0$  [давление].

\*\*Индекс M — первая буква слова Mixture — смесь.

(при смешении объем, занимаемый каждым из компонентов, не изменяется), то изменения  $F$  и  $S$  нулевые:

$$\Delta F_V^M = 0; \Delta S_V^M = 0. \quad (\text{IX.218})$$

В этом случае парциальные давления  $p_1$  и  $p_2$  компонентов газовой смеси равны их давлениям в исходном чистом состоянии  $p_1^0$  и  $p_2^0$ ; общее давление газовой смеси есть  $p = p_1^0 + p_2^0$ .

Найдем термодинамические характеристики изотермо-изобарического процесса смешения. Положим, что

$$p_1^0 = p_2^0 = p. \quad (\text{IX.219})$$

Так как  $p_i = N_i kT/V_i$  и  $p = (N_1 + N_2) kT/V$ , то для выполнения (IX.219) необходимо, чтобы

$$\frac{V_i}{V} = \frac{N_i}{N_1 + N_2} \quad (i = 1, 2). \quad (\text{IX.220})$$

Подстановка (IX.220) в формулы (IX.215) и (IX.216) дает:

$$\Delta F_p^M = N_1 kT \ln \frac{N_1}{N_1 + N_2} + N_2 kT \ln \frac{N_2}{N_1 + N_2}; \quad (\text{IX.221})$$

$$\Delta S_p^M = -N_1 k \ln \frac{N_1}{N_1 + N_2} - N_2 k \ln \frac{N_2}{N_1 + N_2}. \quad (\text{IX.222})$$

Введя мольные доли  $x_i = N_i/(N_1 + N_2)$  и положив  $N_1 + N_2 = N_0$ , получим следующие формулы для мольных изменений термодинамических функций при изотермо-изобарическом смешении:

$$\Delta \tilde{F}_p^M = RT (x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2); \quad (\text{IX.223})$$

$$\Delta \tilde{S}_p^M = -R (x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2). \quad (\text{IX.224})$$

Как видно из формул,

$$\Delta F_p^M < 0 \text{ и } \Delta S_p^M > 0. \quad (\text{IX.225})$$

Формулы (IX.221)—(IX.225) справедливы, однако, лишь в случае смешения частиц разного сорта. Если происходит изотермо-изобарическое смешение одинаковых газов, суммарное изменение свободной энергии и энтропии должно равняться нулю в силу аддитивности функций, хотя объем, доступный движущимся молекулам, увеличивается. Кажущееся противоречие между аддитивностью термодинамических функций и соотношениями (IX.221)—(IX.225) было отмечено Гиббсом и носит название *парадокса Гиббса*. Парадокс Гиббса находит объяснение при учете неразличимости тождественных частиц. Действительно, после смешения одинаковых газов в объеме  $V$  находятся  $(N_1 + N_2)$  неразличимых частиц, что отражается соответствующим факториальным множителем. Вместо (IX.200) должны записать

$$Z(T, V, N_1 + N_2) = \frac{Q^{N_1 + N_2}}{(N_1 + N_2)!}. \quad (\text{IX.226})$$

Различие в свободной энергии чистого газа и смеси, содержащей частицы двух сортов, при  $Q_1 = Q_2$  составляет

$$F(T, V, N_1 + N_2) - F'(T, V, N_1, N_2) = -kT \ln \frac{N_1! N_2!}{(N_1 + N_2)!} = -N_1 kT \ln \frac{N_1}{N_1 + N_2} - N_2 kT \ln \frac{N_2}{N_1 + N_2}, \quad (\text{IX.227})$$

т. е. равно изменению свободной энергии при изотермо-изобарическом смешении двух разных газов (IX.221) со знаком минус. Легко понять, что использование формулы (IX.226) дает нулевое изменение свободной энергии при изотермо-изобарическом смешении одинаковых газов, так что противоречия с условием аддитивности не возникает.

### § 15. РАСЧЕТ ХИМИЧЕСКИХ РАВНОВЕСИЙ В ИДЕАЛЬНЫХ ГАЗОВЫХ СМЕСЯХ ПО МОЛЕКУЛЯРНЫМ ДАННЫМ

Основное практическое приложение результатов, рассмотренных в настоящей главе, состоит в использовании их для расчетов химических равновесий. Константа равновесия реакции, протекающей в идеальной газовой смеси, может быть выражена через статистические суммы молекул. Таким образом, открываются пути расчета химических равновесий по молекулярным данным. Запишем соотношения для газовой реакции вида

$$\sum_i \nu_i A_i = 0, \quad (\text{IX.228})$$

где  $\nu_i$  — стехиометрические коэффициенты реакции ( $\nu_i > 0$  для конечных продуктов,  $\nu_i < 0$  для исходных веществ). Условие химического равновесия при  $p$ ,  $T = \text{const}$  или  $V$ ,  $T = \text{const}$  запишется в общем виде как равенство

$$\sum_i \nu_i \mu_i = 0, \quad (\text{IX.229})$$

вытекающее из принципа равновесия Гиббса (минимум свободной энергии Гельмгольца при  $V$ ,  $T = \text{const}$  и минимум термодинамического потенциала Гиббса при  $p$ ,  $T = \text{const}$ ).

Значение химического потенциала  $i$ -го компонента идеальной газовой смеси связано со статистической суммой молекулы соотношением (IX.211)

$$\mu_i = -kT \ln (Q_i/N_i) = \varepsilon_{0i} - kT \ln (q_i/N_i). \quad (\text{IX.230})$$

После подстановки (IX.230) в равенство (IX.229) получим

$$\sum_i \nu_i \ln (Q_i/N_i) = 0, \quad (\text{IX.231})$$

откуда следует, что

$$\prod_i N_i^{\nu_i} = \prod_i Q_i^{\nu_i} = K_N(T, V). \quad (\text{IX.232})$$



Константа химического равновесия  $K_N$ , как показывает выражение ее через  $Q_i$ , не зависит от количеств компонентов и является функцией лишь температуры и объема (давления) газовой смеси. Выделим в статистических суммах сомножитель, включающий нулевые энергии молекул, и запишем

$$K_N(T, V) = e^{-\frac{\Delta \epsilon_0}{kT}} \prod_i q_i^{v_i}, \quad (\text{IX.233})$$

где  $q_i$  — статистическая сумма  $i$ -й молекулы, найденная при отсчете энергии молекулы от нулевого энергетического уровня  $\epsilon_{0i}$  (именно к этой статистической сумме относятся формулы, выведенные в настоящей главе);

$$\Delta \epsilon_0 = \sum_i v_i \epsilon_{0i} \quad (\text{IX.234})$$

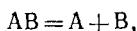
величина, характеризующая изменение энергии в процессе химической реакции при абсолютном нуле. Соответствующая мольная величина равна

$$\Delta \tilde{E}_0 = N_0 \Delta \epsilon_0, \quad (\text{IX.235})$$

так что можно записать

$$K_N(T, V) = e^{-\frac{\Delta \tilde{E}_0}{RT}} \prod_i q_i^{v_i}. \quad (\text{IX.236})$$

Как пример рассмотрим реакцию



для которой

$$K_N = \frac{N_A N_B}{N_{AB}} = e^{-\frac{\Delta \tilde{E}_0}{RT}} \frac{q_A q_B}{q_{AB}}. \quad (\text{IX.237})$$

Статистические суммы атомов определим выражением (IX.63), приняв  $Q_{\text{ат}} i = \rho_{0i}$ :

$$q_i = \frac{(2\pi m_i kT)^{3/2} V}{h^3} \rho_{0i} \alpha_i. \quad (\text{IX.238})$$

Статистическую сумму молекулы АВ представим формулой (IX.119):

$$q_{AB} = \frac{(2\pi m_{AB} kT)^{3/2} V}{h^3} \rho_{0AB} \alpha_A \alpha_B \frac{8\pi^2 I kT}{h^2 \sigma} \left(1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}}\right)^{-1}. \quad (\text{IX.239})$$

Подстановка (IX.238) и (IX.239) в формулу (IX.236) дает\*

$$K_N = e^{-\frac{\Delta \tilde{E}_0}{RT}} \frac{(2\pi m_A m_B kT)^{3/2} V}{m_{AB}^{3/2} h^3} \frac{h^2 \sigma}{8\pi^2 I kT} \left(1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}}\right) \frac{\rho_{0A} \rho_{0B}}{\rho_{0AB}}. \quad (\text{IX.240})$$

\*Мы видим, что множители  $\sigma_A$ ,  $\sigma_B$  и  $\sigma_A \sigma_B$ , связанные со спиновым вырождением, при подстановке статистических сумм в формулу для  $K_N$  сокращаются и в конечном выражении отсутствуют. Это оправдывает применение для расчетов константы равновесия статистических сумм, в которых вклад от ядерного спина не учитывается.

Выражение (IX.240) можно использовать для определения константы диссоциации молекулы  $A_2$ ; при этом следует положить  $\sigma = 2$ .

Общая формула для константы химического равновесия, выраженной через мольные доли, имеет вид

$$K_x(T, V) = \prod_i x_i^{\nu_i} = \prod_i \left( \frac{N_i}{N} \right)^{\nu_i} = e^{-\frac{\Delta \tilde{E}_0}{RT}} \prod_i \left( \frac{q_i}{N} \right)^{\nu_i}, \quad (\text{IX.241})$$

где  $N = \sum_i N_i$  — общее число частиц в смеси. Связь между двумя константами  $K_N$  и  $K_x$  дается соотношением

$$K_x = K_N N^{-\Delta \nu}, \quad (\text{IX.242})$$

где величина

$$\Delta \nu = \sum_i \nu_i \quad (\text{IX.243})$$

характеризует изменение числа молей при реакции.

Величины  $K_N$  и  $K_x$  при заданной температуре, вообще говоря, зависят от объема (давления) газовой смеси. Преимущество перед этими величинами имеет константа

$$K_p = \prod_i p_i^{\nu_i}. \quad (\text{IX.244})$$

Согласно равенствам (IX.229) и (IX.212) находим

$$K_p = e^{-\frac{\Delta \tilde{E}_0}{RT}} \prod_i \left( \frac{q_i^0}{N_0} \right)^{\nu_i} = K_p(T), \quad (\text{IX.245})$$

где стандартная статистическая сумма определяется зависимостью (IX.187) и для данной молекулы является функцией только температуры. Так как константа  $K_p$  для идеального газа есть функция только температуры (при  $T = \text{const}$  для всех давлений  $K_p = \text{const}$ , если газовая смесь остается идеальной), использование ее для описания газовых равновесий наиболее удобно. Константы  $K_p$ ,  $K_x$  и  $K_N$  связаны равенством\*

$$K_p = K_N (kT/V)^{\Delta \nu} = K_x p^{\Delta \nu}. \quad (\text{IX.246})$$

Если газовая реакция происходит без изменения числа молей, то

$$K_p = K_x = K_N. \quad (\text{IX.247})$$

В этом случае константы  $K_N$  и  $K_x$  также не зависят от давления газа.

В силу зависимостей (IX.229) и (IX.213)

$$-kT \ln K_p = \sum_i \nu_i \mu_i^0 \quad (\text{IX.248})$$

или

$$RT \ln K_p = -\Delta \tilde{G}_T^0, \quad (\text{IX.249})$$

\*Согласно формуле (IX.192)

$$\frac{q_i^0}{N_0} = \frac{q_i}{N} p = q_i \frac{kT}{V}.$$

где  $\Delta\tilde{G}_T^0 = N_0 \sum_i \nu_i \mu_i^0 = \sum_i \nu_i \tilde{G}_i^0$  — разность между стандартными термодинамическими потенциалами конечных и исходных веществ, взятых в стехиометрическом соотношении. Равенство (IX.249) можно записать в форме

$$R \ln K_p = - \frac{\Delta\tilde{H}_0^0}{T} - \Delta \frac{\tilde{G}_T^0 - \tilde{H}_0^0}{T}, \quad (\text{IX.250})$$

выделив величину  $\Delta\tilde{H}_0^0 = \Delta\tilde{E}_0^0 = \Delta\tilde{E}_0$  — тепловой эффект реакции при  $T = 0$  — и функцию температуры  $\Delta\tilde{G}_T^0 - \tilde{H}_0^0$ . С приведенным термодинамическим потенциалом (IX.186) константа  $K_p$  связана соотношением

$$R \ln K_p = - \frac{\Delta\tilde{H}_0^0}{T} + \Delta\Phi_T^*. \quad (\text{IX.251})$$

Для реакции (IX.228)  $\Delta\Phi^* = \sum_i \nu_i \Phi_i^*$ , где

$$\Phi_i^* = R \ln (q_i^0 / N_0) \quad (\text{IX.253})$$

[см. формулы (IX.193)]. Мы видим, что при расчетах химических равновесий использовать потенциал  $\Phi_T^*$  очень удобно. Именно этот потенциал (наряду с энтропией) обычно приводится в справочных таблицах\*.

Формула (IX.251) показывает, что для оценки константы химического равновесия при некоторой температуре  $T$  требуется знать две величины:  $\Delta\Phi_T^*$  для данной температуры и тепловой эффект реакции при абсолютном нуле ( $\Delta\tilde{H}_0^0$ ). Используя формулу (IX.253) и выражения для статистических сумм, рассмотренные в настоящей главе, можно рассчитать величины  $\Phi_T^*$  для реагентов (а следовательно, и величину  $\Delta\Phi_T^*$ ) на основании молекулярных данных. При этом исходными служат главным образом экспериментальные спектроскопические данные. Величину  $\Delta\tilde{H}_0^0 = \Delta E_0$  оценивают различными методами. Часто используют спектроскопические данные об энергиях диссоциации молекул [если  $D_{0i}$  — энергия диссоциации  $i$ -го вещества, то для реакции (IX.228)  $\Delta E_0 = \sum_i \nu_i D_{0i}$ ]. Для нахождения  $\Delta\tilde{H}_0^0$  можно привлечь результаты экспериментальных термодинамических исследований. Один из способов состоит в следующем: экспериментально определяют константу равновесия при некоторой температуре  $T$ , рассчитывают для этой же температуры статистические суммы  $q_i^0$  реагентов и величину  $\Delta\Phi_T^*$ ; по формуле (IX.251) находят значение  $\Delta\tilde{H}_0^0$ . Другой способ — опре-

\*Иногда в справочниках приводят термодинамический потенциал

$$\Phi_T' = -(\tilde{G}_T^0 - \tilde{H}_{298,15}^0) / T.$$

Связь этого потенциала с константой равновесия  $K_p$

$$R \ln K_p = (-\Delta\tilde{H}_{298,15}^0 / T) + \Delta\Phi_T'. \quad (\text{IX.252})$$

деление теплового эффекта реакции при какой-либо температуре  $T$  и расчет величины  $\Delta H_0^0$  по уравнению Кирхгофа:

$$\Delta H_T^0 = \Delta H_0^0 + \int_0^T \Delta C_p dT. \quad (\text{IX.254})$$

Необходимые для расчета теплоемкости реагентов могут быть найдены с помощью статистических формул. Величину  $\Delta H_T^0$  можно определить на основании данных о стандартных теплотах образования веществ ( $\Delta H_{\text{образ}}^0$ ), которые для многих веществ известны и табулированы; просуммировав величины  $\Delta H_{\text{образ}}^0$  реагентов в согласии с законом Гесса, получим теплоту интересующей нас реакции.

В термодинамике разработаны различные методы расчета химических равновесий. Формулы статистической термодинамики оказываются полезными при любом способе расчета, поскольку они дают возможность теоретического определения термодинамических функций. В частности, очень важным представляется теоретический расчет теплоемкости. Знание теплоемкости, как показывает формула (IX.254), дает возможность определять температурную зависимость теплового эффекта реакции. Теоретические расчеты теплоемкости широко используются при изучении не только химических равновесий, но и других физико-химических процессов, когда возникает вопрос о температурной зависимости термодинамических функций.

Ниже мы приведем формулы, которыми удобно пользоваться при решении задач. Запишем выражения для вкладов различных видов движения в приведенный термодинамический потенциал:

$$\Phi_T^* = -\frac{\tilde{G}_T^0 - H_0^0}{T} = -\frac{G_T^0 - E_0^0}{T} = R \ln \frac{q_T^0}{N_0}$$

[см. (IX.186)] и стандартную энтропию:

$$\tilde{S}_T^0 = R \left( \ln \frac{q_T^0}{N_0} + T \frac{\partial \ln q_T^0}{\partial T} \right);$$

$$\Phi^* = \Phi_{\text{пост}}^* + \Phi_{\text{внутр}}^*; \quad \tilde{S}^0 = \tilde{S}_{\text{пост}}^0 + \tilde{S}_{\text{внутр}}^0.$$

Вклад поступательного движения определится формулами:

$$\Phi_{\text{пост}}^* (p = 1 \text{ атм}) / \text{Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1} = 19,1444 [1,5 \lg M + 2,5 \lg (T/\text{К})] - 30,473; \quad (\text{IX.255})$$

$$\Phi_{\text{пост}}^* (p = 1 \text{ Па}) / \text{Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1} = 19,1444 [1,5 \lg M + 2,5 \lg (T/\text{К})] - 126,305;$$

$$\tilde{S}_{\text{пост}}^0 (p = 1 \text{ атм}) / \text{Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1} = 19,1444 [1,5 \lg M + 2,5 \lg (T/\text{К})] - 9,687; \quad (\text{IX.256})$$

$$\tilde{S}_{\text{пост}}^0 (p = 1 \text{ Па}) / \text{Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1} = 19,1444 [1,5 \lg M + 2,5 \lg (T/\text{К})] - 105,519.$$

Выражения для вкладов от внутренних движений запишем в предположении, что вращение молекулы как целого, колебания ядер и электронные состояния можно считать независимыми:

$$\Phi_{\text{внутр}}^* = \Phi_{\text{вр}}^* + \Phi_{\text{кол}}^* + \Phi_{\text{эл}}^*, \quad (\text{IX.257})$$

где  $\Phi_{\alpha}^* = R \ln Q_{\alpha}$  ( $\alpha = \text{вр.}, \text{кол.}, \text{эл.}$ );

$$\tilde{S}_{\text{внутр}} = \tilde{S}_{\text{вр}} + \tilde{S}_{\text{кол}} + \tilde{S}_{\text{эл}}, \quad (\text{IX.258})$$

где  $S_{\alpha} = R (\ln Q_{\alpha} + T \partial \ln Q_{\alpha} / \partial T)$ . Предварительно укажем численные значения некоторых констант, часто встречающихся в статистических суммах по внутренним состояниям:

$$h^2/8\pi^2 k = 40,27 \cdot 10^{-40} \text{ г} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{К}; \quad h/8\pi^2 c = 27,990 \cdot 10^{-40} \text{ г} \cdot \text{см}; \quad hc/k = 1,4388 \text{ см} \cdot \text{К}. \quad (\text{IX.259})$$

Для линейной молекулы в приближении жесткого ротатора при средних и высоких температурах

$$Q_{\text{вр}} = T/\sigma\theta_{\text{вр}} \quad (\text{IX.260})$$

[см. (IX.103)], где

$$\theta_{\text{вр}} = \frac{h^2}{8\pi^2 I k} = \frac{40,27}{I \cdot 10^{40} / \text{г} \cdot \text{см}^2} \text{ К}. \quad (\text{IX.261})$$

Часто для характеристики ротатора приводят вращательную постоянную:

$$B = \frac{h}{8\pi^2 c I} = \frac{27,990}{I \cdot 10^{40} / \text{г} \cdot \text{см}^2} \text{ см}^{-1}; \quad (\text{IX.262})$$

$$\theta_{\text{вр}} = (hc/k) B = 1,4388 (B/\text{см}^{-1}) \text{ К}. \quad (\text{IX.263})$$

Термодинамические величины  $\Phi_{\text{вр}}^*$  и  $\tilde{S}_{\text{вр}}$  для линейной молекулы можно рассчитать согласно формулам:

$$\Phi_{\text{вр}}^*/\text{Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1} = 19,1444 [\lg(T/\text{К}) - \lg \sigma - \lg(\theta_{\text{вр}}/\text{К})]; \quad (\text{IX.264})$$

$$\tilde{S}_{\text{вр}}/\text{Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1} = 19,1444 [\lg(T/\text{К}) - \lg \sigma - \lg(\theta_{\text{вр}}/\text{К})] + 8,3143. \quad (\text{IX.265})$$

Выражения, непосредственно включающие момент инерции, имеют вид

$$\Phi_{\text{вр}}^*/\text{Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1} = 19,1444 [\lg(T/\text{К}) + \lg(I \cdot 10^{40} / \text{г} \cdot \text{см}^2) - \lg \sigma] - 30,726; \quad (\text{IX.266})$$

$$\tilde{S}_{\text{вр}}/\text{Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1} = 19,1444 [\lg(T/\text{К}) + \lg(I \cdot 10^{40} / \text{г} \cdot \text{см}^2) - \lg \sigma] - 22,412. \quad (\text{IX.267})$$

Для многоатомной квазитвердой молекулы с главными моментами инерции  $I_1$ ,  $I_2$  и  $I_3$

$$Q_{\text{вр}} = \frac{\pi^{1/2} T^{3/2}}{\sigma (\theta_1 \theta_2 \theta_3)^{1/2}} \quad (\text{IX.268})$$

[см. (IX.164)], где

$$\theta_i = \frac{h^2}{8\pi^2 I_i k} = \frac{40,27}{I_i \cdot 10^{40} / \text{г} \cdot \text{см}^2} \text{ К}. \quad (\text{IX.269})$$

С вращательной постоянной

$$B_i = h/8\pi^2 I_i c \quad (\text{IX.270})$$

характеристическая температура  $\theta_i$  связана соотношением

$$\theta_i = (hc/k) B_i = 1,4388 (B_i/\text{см}^{-1}) \text{ К} \quad (i = 1, 2, 3). \quad (\text{IX.271})$$

Для расчета термодинамических функций можно воспользоваться формулами

$$\Phi_{\text{вр}}^*/\text{Дж}\cdot\text{К}^{-1}\cdot\text{моль}^{-1} = 19,1444 [1,5 \lg(T/\text{К}) - 0,5 \lg(\theta_1\theta_2\theta_3/\text{К}^3) - \lg \sigma] + 4,759; \quad (\text{IX.272})$$

$$\tilde{S}_{\text{вр}}/\text{Дж}\cdot\text{К}^{-1}\cdot\text{моль}^{-1} = 19,1444 [1,5 \lg(T/\text{К}) - 0,5 \lg(\theta_1\theta_2\theta_3/\text{К}^3) - \lg \sigma] + 17,230 \quad (\text{IX.273})$$

или

$$\Phi_{\text{вр}}^*/\text{Дж}\cdot\text{К}^{-1}\cdot\text{моль}^{-1} = 19,1444 [1,5 \lg(T/\text{К}) + 0,5 \lg(I_1 I_2 I_3 \cdot 10^{120}/\text{г}^3 \cdot \text{см}^6) - \lg \sigma] - 41,331; \quad (\text{IX.274})$$

$$\tilde{S}_{\text{вр}}/\text{Дж}\cdot\text{К}^{-1}\cdot\text{моль}^{-1} = 19,1444 (1,5 \lg(T/\text{К}) + 0,5 \lg(I_1 I_2 I_3 \cdot 10^{120}/\text{г}^3 \cdot \text{см}^6) - \lg \sigma) - 28,860. \quad (\text{IX.275})$$

Согласно формулам § 8 настоящей главы для гармонического осциллятора

$$\Phi_{\text{кол}}^* = R \ln \left( 1 - e^{-\frac{\theta_{\text{кол}}}{T}} \right); \quad (\text{IX.276})$$

$$\tilde{S}_{\text{кол}} = -R \ln \left( 1 - e^{-\frac{\theta_{\text{кол}}}{T}} \right) + R \frac{\theta_{\text{кол}}}{T} \frac{1}{e^{\frac{\theta_{\text{кол}}}{T}} - 1}, \quad (\text{IX.277})$$

где

$$\theta_{\text{кол}} = \frac{h\nu}{k} = \frac{hc}{k} \omega = 1,4388 (\omega/\text{см}^{-1}) \text{К} \quad (\text{IX.278})$$

характеристическая температура осциллятора. За частоту  $\omega$  обычно принимают нулевую частоту  $\omega_0 = \omega_e - \omega_e x_e$ . Величины  $\Phi_{\text{кол}}^*$  и  $\tilde{S}_{\text{кол}}$  при заданном значении  $\theta_{\text{кол}}/T$  могут быть найдены по таблицам для гармонического осциллятора. Статистическая сумма  $Q_{\text{эл}}$  (см. § 4) определяется непосредственным суммированием с использованием экспериментальных значений энергий возбуждения.

Если при расчетах требуется учесть ангармоничность колебаний, жесткость ротатора, взаимодействие вращения и колебаний, можно пользоваться формулами § 10 и выражением

$$\Phi_{\text{кол.-вр}}^* = R \ln Q_{\text{кол.-вр}}. \quad (\text{IX.279})$$

**Примеры:** 1. Вычислить мольную практическую энтропию газообразной окиси углерода при  $T = 600 \text{ К}$  и  $p = 0,1013 \text{ МПа}$ . Равновесное расстояние между ядрами  $r = 1,128 \cdot 10^{-8} \text{ см}$ ; частота колебания ядер ( $\omega_0$ )  $2157 \text{ см}^{-1}$ . Основной электронный уровень не вырожден; возбужденных электронных состояний не наблюдается.

*Решение.*  $\tilde{S}^0 = \tilde{S}_{\text{пост}}^0 + \tilde{S}_{\text{вр}} + \tilde{S}_{\text{кол}} + \tilde{S}_{\text{эл}}$ .

Так как  $\rho_0 = 1$ , то  $\tilde{S}_{\text{эл}} = 0$ . Подстановка значений  $T = 600 \text{ К}$  и  $M = 28,011$  в формулу (IX.256) дает  $\tilde{S}_{\text{пост}}^0 = 164,84 \text{ Дж}\cdot\text{К}^{-1}\cdot\text{моль}^{-1}$ . Чтобы найти  $\tilde{S}_{\text{вр}}$ , рассчитаем момент инерции:

$$I = \frac{m_{\text{C}} m_{\text{O}}}{m_{\text{C}} + m_{\text{O}}} r^2 = \frac{12,011 \cdot 16,00}{28,011} 1,660 \cdot 10^{-24} (1,128) \cdot 10^{-16} = 14,49 \cdot 10^{-40} \text{ г}\cdot\text{см}^2$$

и воспользуемся формулой (IX.267):

$$\tilde{S}_{\text{вр}} = 19,144 (\lg 600 + \lg 14,49) - 22,412 = 53,00 \text{ Дж}\cdot\text{К}^{-1}\cdot\text{моль}^{-1}.$$

Определим характеристическую температуру:  $\theta_{\text{кол}} = (hc/k) \omega = 1,439 \times \times 2157 = 3103 \text{ К}$ . При  $T = 600 \text{ К}$   $\theta_{\text{кол}}/T = 5,17$ . Соответствующую величину  $\tilde{S}_{\text{кол}}$  рассчитаем по формуле (IX.277) или воспользуемся таблицами;  $\tilde{S}_{\text{кол}} =$

$= 0,29 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$ . Таким образом,  $\tilde{S}^0 = 164,84 + 53,00 + 0,29 = 218,13 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$ .

2. Для молекулы  $\text{Cl}_2$  при  $T = 400 \text{ К}$  найти относительную заселенность колебательных уровней со значениями  $v = 0; 1; 4$ . Частота колебаний  $\omega = 565 \text{ см}^{-1}$ .

*Решение.* Доля молекул на заданном уровне

$$\frac{N_v}{N} = \frac{e^{-v\theta_{\text{кол}}/T}}{Q_{\text{кол}}} = e^{-v\theta_{\text{кол}}/T} (1 - e^{-\theta_{\text{кол}}/T}).$$

Для молекулы  $\text{Cl}_2$   $\theta_{\text{кол}} = 1,439 \cdot 565 = 813 \text{ К}$ . Следовательно,  $\theta_{\text{кол}}/T = 2,03$ ;  $\exp(-\theta_{\text{кол}}/T) = 0,131$ ;  $N_0/N = 0,869$ ;  $N_1/N = 0,114$ ;  $N_4/N = 0,00026$ .

3. Вычислить мольную теплоемкость газообразной окиси азота  $\text{NO}$  при  $T = 172 \text{ К}$ . Разность энергий основного и первого возбужденного электронных состояний соответствует значению  $(\epsilon_1 - \epsilon_0)/k = \epsilon/k = 172 \text{ К}$ ; статистические веса состояний:  $\rho_0 = 2$ ,  $\rho_1 = 4$ . Вращательное движение описывать классически; колебательные степени свободы не учитывать.

$$\text{Решение. } \tilde{C}_v = \tilde{C}_{v \text{ пост}} + \tilde{C}_{\text{вр}} + \tilde{C}_{\text{эл}} = \frac{7}{2} R + \tilde{C}_{\text{эл}}.$$

Если энергию  $\epsilon_0$  принять за нуль отсчета, то средняя энергия электронной оболочки при температуре  $T$  равна

$$\bar{\epsilon}_{\text{эл}} = \frac{\sum_i \rho_i \epsilon_i \exp\left(-\frac{\epsilon_i}{kT}\right)}{\sum_i \rho_i \exp\left(-\frac{\epsilon_i}{kT}\right)} = \frac{4\epsilon \exp\left(-\frac{\epsilon}{kT}\right)}{2 + 4 \exp\left(-\frac{\epsilon}{kT}\right)} = \frac{2\epsilon}{\exp\left(\frac{\epsilon}{kT}\right) + 2}.$$

Поэтому

$$\tilde{C}_{\text{эл}} = N_0 \frac{d\bar{\epsilon}_{\text{эл}}}{dT} = 2N_0 \frac{\epsilon^2}{kT^2} \frac{\exp\left(\frac{\epsilon}{kT}\right)}{\left[\exp\left(\frac{\epsilon}{kT}\right) + 2\right]^2} = 2R \left(\frac{\epsilon}{kT}\right)^2 \frac{\exp\left(\frac{\epsilon}{kT}\right)}{\left[\exp\left(\frac{\epsilon}{kT}\right) + 2\right]^2}.$$

Так как при  $T = 172 \text{ К}$   $\epsilon/kT = 1$ , получаем

$$\begin{aligned} \tilde{C}_{\text{эл}} &= 2R \frac{e}{(e+2)^2} = \frac{2 \cdot 8,314 \cdot 2,718}{(4,718)^2} = 2,031 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}, \quad \tilde{C}_v = \\ &= 3,5 \cdot 8,314 + 2,031 = 31,131 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}. \end{aligned}$$

4. Экспериментально определены следующие частоты перехода (в  $\text{см}^{-1}$ ) между соседними вращательными уровнями молекулы  $\text{HCl}$ : 83,32; 104,13; 124,73; 145,37; 165,89; 186,23; 206,60; 226,86.

На основании этих данных а) оценить приблизительно момент инерции молекулы  $\text{HCl}$  и характеристическую температуру  $\theta_{\text{вр}}$ ; б) рассчитать статистическую сумму по вращательным состояниям для  $T = \theta_{\text{вр}}$ ;  $T = 2\theta_{\text{вр}}$ ;  $T = 100\theta_{\text{вр}}$ .

*Решение.* а) Для расчета величины  $\theta_{\text{вр}}$  используем соотношение (IX.89). По экспериментальным данным находим разности частот  $\Delta\omega = \omega_{j+2} - \omega_{j+1} - \omega_{j+1} - \omega_j$ , где  $\omega = 1/\lambda = \nu/c \text{ см}^{-1}$ ; 20,81; 20,60; 20,64; 20,52; 20,34; 20,37; 20,26. Среднее значение  $\Delta\omega$  — около 20,50  $\text{см}^{-1}$ . Следовательно,

$$\theta_{\text{вр}} = \frac{hc \Delta\omega}{2k} = \frac{1,439 \cdot 20,50}{2} = 14,8 \text{ К}.$$

Момент инерции молекулы  $\text{HCl}$  определим с помощью формулы (IX.261):

$$I = \frac{h^2}{8\pi^2 k\theta_{\text{вр}}} = \frac{40,27 \cdot 10^{-40}}{14,8} = 2,73 \cdot 10^{-40} \text{ г} \cdot \text{см}^2.$$

6) Статистическую сумму  $Q_{\text{вр}}$  для  $T = \theta_{\text{вр}}$  и  $T = 2\theta_{\text{вр}}$  оценим путем непосредственного суммирования первых членов выражения (IX.91):

$$\text{при } T = \theta_{\text{вр}} \quad Q_{\text{вр}} = 1 + 3e^{-2} + 5e^{-6} \approx 1,42;$$

$$\text{при } T = 2\theta_{\text{вр}} \quad Q_{\text{вр}} = 1 + 3e^{-1} + 5e^{-3} + 7e^{-6} + 9e^{-10} \approx 2,37.$$

Температуру  $T = 100\theta_{\text{вр}}$  можно считать высокой, так что приближенно справедлива формула (IX.103). При  $T = 100\theta_{\text{вр}}$   $Q_{\text{вр}} = 100$ . Согласно более точной формуле (IX.95)  $Q_{\text{вр}} = 100,334$ .

5. Для основного электронного состояния молекулы  $N_2$  рассчитать  $\Phi_{\text{кол.-вр}}^*$  при  $T = 5000 \text{ K}$  в приближении Майера и Гепперт — Майер и в приближении «жесткий ротатор—гармонический осциллятор». Известны следующие колебательно-вращательные характеристики ( $\text{см}^{-1}$ ):

$\omega_e$	$\omega_e x_e$	$B_e$	$\alpha_1$	$D_0$
2359,434	14,946	1,9983	0,01709	$6 \cdot 10^{-6}$

*Решение.* Оценим величины, фигурирующие в выражении (IX.154) для  $-R \ln Q_{\text{кол.-вр}}$ . Согласно (IX.150)  $u = hc\omega/kT$ , где  $\omega = \omega_e - 2\omega_e x_e = 2359,434 - 2 \cdot 14,946 = 2329,542 \text{ см}^{-1}$ :

$$u = \frac{1,4388 \cdot 2329,54}{T/K} = \frac{3351,74}{T/K};$$

постоянная  $x$ , характеризующая ангармоничность, равна

$$x = \frac{\omega_e x_e}{\omega_e} = \frac{14,946}{2359,43} = 0,0063346.$$

Согласно определению (IX.130)  $q_0 = kT/hcB_0$ , где  $B_0 = B_e - \frac{1}{2} \alpha_1$  [см. (IX.86)];  $B_0 = 1,9983 - 0,5 \cdot 0,0171 = 1,9898 \text{ см}^{-1}$ ;

$$q_0 = T/(1,4388 \cdot 1,9898 \text{ K}) = 0,34931 \text{ T/K}$$

(вращательная статистическая сумма жесткого ротатора);

$$\frac{1}{3q_0} = \frac{0,95426}{T/K};$$

$$d_0 = \frac{2D_0}{B_0} \quad q_0 = \frac{2 \cdot 6 \cdot 10^{-6}}{1,9898} \quad 0,34931 = 2,11 \cdot 10^{-6} \text{ T/K}$$

(коэффициент, учитывающий нежесткость ротатора);

$$\beta_1 = \frac{\alpha_1}{B_0} = \frac{0,01709}{1,9898} = 0,008589$$

(параметр, учитывающий взаимодействие вращений и колебаний). При  $T = 5000 \text{ K}$   $u = 0,670344$ ;  $q_0 = 1746,6$ ;  $1/3q_0 = 0,0002$ ;  $d_0 = 0,0106$ . Подстановка численных значений в формулу (IX.154) дает

$$\Phi_{\text{кол.-вр}}^* = R \ln Q_{\text{кол.-вр}} = 62,509 \text{ Дж} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

В приближении «жесткий ротатор—гармонический осциллятор» характеристическую температуру  $\theta_{\text{кол}}$  определим через нулевую частоту:

$$\theta_0 = \omega_e - \omega_e x_e = 2344,49 \text{ см}^{-1}; \quad \theta_{\text{кол}} = 1,4388 \cdot 2344,49 = 3373,25 \text{ K}.$$



При  $5000 \text{ K } \theta_{\text{кол}}/T = 0,6747$ . По таблицам для гармонического осциллятора находим  $\Phi_{\text{кол}}^* = 0,7120$ . Вклад вращательного движения оценим по формуле (IX.264), куда подставим значения  $\sigma = 2$  и  $\theta_{\text{вр}}^* = 1,4388 \cdot B_e = 1,4388 \cdot 1,9983 = 2,875 \text{ K}^{-1}$ . Получим

$$\Phi_{\text{кол.-вр}}^* = 19,144 (\lg 5000 - \lg 2 - \lg 2,875) + 8,314 \cdot 0,7120 = 62,19 \text{ Дж} \cdot \text{K}^{-1} \times \\ \times \text{ моль}^{-1}$$

(отличие от результата расчета в приближении Майера и Гепперт—Майер на  $0,32 \text{ Дж} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$ ).

6. Найти величину  $\Phi_{\text{вр}}^*$  для воды при  $T = 1000 \text{ K}$ . Имеются следующие данные: длина связи  $\text{OH } l = 0,96 \cdot 10^{-8} \text{ см}$ ;  $2\alpha = 105^\circ$  (рис. 38).

*Решение.* Определим вначале координаты центра инерции молекулы (точки  $M$ ). Центр инерции лежит в плоскости молекулы на оси симметрии  $OA$ . Должно выполняться равенство  $16 OM = 2 AM$ , где  $AM = OA - OM$  и  $OA = l \cos \alpha$ . Следовательно,

$$8 OM = l \cos \alpha - OM,$$

откуда

$$OM = \frac{l}{9} \cos \alpha; AM = \frac{8l}{9} \cos \alpha.$$

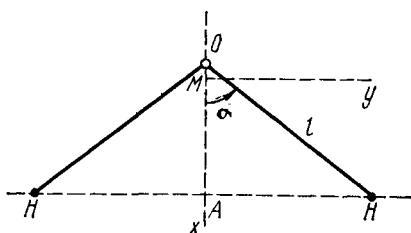


Рис. 38. Молекула воды

Расстояние атома  $\text{H}$  до центра инерции находим в согласии с равенствами

$$MH^2 = AM^2 + AH^2 = l^2 \left( \frac{8 \cos \alpha}{9} \right)^2 + l^2 \sin^2 \alpha = l^2 \left( 1 - \frac{17}{81} \cos^2 \alpha \right).$$

Определим главные центральные моменты инерции молекулы. Одной из главных центральных осей инерции является ось симметрии  $OA$  (ось  $x$ ); вторая ось инерции также должна лежать в плоскости молекулы (перпендикулярно оси  $x$ ) — на рис. 38 это ось  $y$ . Ось  $z$  перпендикулярна плоскости молекулы. Согласно определению момента инерции системы относительно данной оси ( $I = \sum_i m_i r_i^2$ ,

где  $r_i$  — расстояние  $i$ -й материальной точки от рассматриваемой оси) находим

$$I_x = 2m_0 AH^2 = 2m_0 l^2 \sin^2 \alpha,$$

где  $m_0$  — атомная единица массы;  $I_y = 16m_0 OM^2 + 2m_0 AM^2 = (16/9) m_0 l^2 \times \cos^2 \alpha$ ;  $I_z = 16m_0 OM^2 + 2m_0 MH^2 = 2m_0 l^2 (1 - 1/9 \cos^2 \alpha)$ .

Согласно исходным данным  $\alpha = 52^\circ 30'$ ;  $l = 0,96 \cdot 10^{-8} \text{ см}$ ,  $\sin^2 \alpha = 0,6294$ ;  $\cos^2 \alpha = 0,3706$ ;  $m_0 = 1,66 \cdot 10^{-24} \text{ г}$ . После подстановки численных значений найдем  $I_x = 1,926 \cdot 10^{-40} \text{ г} \cdot \text{см}^2$ ;  $I_y = 1,008 \cdot 10^{-40} \text{ г} \cdot \text{см}^2$ ;  $I_z = 2,934 \cdot 10^{-40} \text{ г} \cdot \text{см}^2$ .

Подстановка в формулу (IX.274) значений моментов инерции и величины  $\sigma = 2$  дает  $\Phi_{\text{вр}}^* = R \ln Q_{\text{вр}} = 19,144 [1,5 \lg (T/\text{K}) + 0,5 \lg (1,926 \cdot 1,008 \cdot 2,934) - \lg 2] - 41,331 = 28,716 \lg (T/\text{K}) - 39,86 \text{ (Дж} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1})$ ; при  $T = 1000 \text{ K}$   $\Phi_{\text{вр}}^* = 46,29 \text{ Дж} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$ .

7. Рассчитать статистическую сумму  $Q_{\text{вр}}$  молекулы диметилацетилена, представив молекулу в виде остова  $\text{H}_3\text{C} - \text{C} \equiv \text{C}$ , несущего симметричный волчок —  $\text{CH}_3$  (см. рис. 37). Вращение волчка свободное. Известны длины связей: ( $\text{C} \equiv \text{C}$ )  $d_1 = 1,20 \cdot 10^{-8} \text{ см}$ ; ( $\text{C} - \text{C}$ )  $d_2 = 1,47 \cdot 10^{-8} \text{ см}$ ; ( $\text{C} - \text{H}$ )  $d = 1,09 \cdot 10^{-8} \text{ см}$ . Три атома  $\text{H}$  группы  $\text{CH}_3$  находятся в вершинах тетраэдра, центр которого определяется положением атома  $\text{C}$ .

*Решение.* Величину  $Q_{\text{вр}}$  рассчитаем с помощью формул (IX.175) — (IX.178), определив предварительно моменты инерции. Ось  $x$  совместим с осью молекулы. Ось  $z$  расположим так, чтобы проекция одного из атомов водорода остова ( $\text{H}_{(4)}$ ) на плоскость  $zOy$  лежала на оси  $z$ . Поскольку группа  $\text{CH}_3$  является симметричным волчком, моменты инерции молекулы не будут зависеть от того,

как волчок повернут относительно остова. Расположим волчок зеркально симметрично относительно группы  $\text{CH}_3$  остова (см. рис. 37). Обозначим через  $\alpha$  угол  $H_{(1)}C_{(1)}x$ . На рис. 39 это угол  $H_{(1)}CO$ . Пусть  $l$  — ребро тетраэдра,  $h$  — высота. Запишем:

$$AH_{(1)} = l; DH_{(1)} = \sqrt{l^2 - \left(\frac{l}{2}\right)^2} = \frac{\sqrt{3}}{2} l;$$

$$OH_{(1)} = \frac{2}{3} DH_{(1)} = \frac{l}{\sqrt{3}}.$$

Высота тетраэдра:  $h = AO = \sqrt{AH_{(1)}^2 - OH_{(1)}^2} = \sqrt{2/3} l$ . Положение центра тяжести тетраэдра (точки  $C$ ) найдем согласно равенствам:  $CH_{(1)} = AC = AO - OC$ ;  $(AO - OC)^2 = OC^2 + OH_{(1)}^2$ ;

$$\frac{OC}{AO} = \frac{1}{2} \left[ 1 - \left( \frac{OH_{(1)}}{AO} \right)^2 \right] = \frac{1}{2} \left( 1 - \frac{1}{2} \right) = \frac{1}{4}.$$

Таким образом,  $OC = h/4$ ;  $CH_{(1)} = 3h/4 = d$ ;  $\cos \alpha = OC/CH_{(1)} = 1/3$ ;  $\sin \alpha = \sqrt{2/3}$ .

Кроме того, находим  $h = 4/3 d$ ;  $OC = d/3$ ;  $AC = d$ ;

$$l = \sqrt{\frac{3}{2}} h = (2\sqrt{6}/3) d; OH_{(1)} = 2OD = l/\sqrt{3} = 2d\sqrt{2}/3;$$

$$DH_{(2)} = l/2 = d\sqrt{6}/3.$$

Через  $\beta$  обозначим угол  $OH_{(1)}H_{(2)}$ ;  $\beta = 30^\circ$ ;  $\sin \beta = 1/2$ ;  $\cos \beta = \sqrt{3}/2$ ; В табл. 8 указаны координаты ядер, которые нетрудно выразить через параметры  $d_1$ ,  $d_2$ ,  $d$ .

Находим главные моменты инерции

$$I_x = \sum_i m_i (y_i^2 + z_i^2) = 2 \frac{8}{3} m_H d^2 = 2K,$$

где  $m_H$  — масса атома водорода;  $K$  — момент инерции группы  $\text{CH}_3$  относительно оси  $x$ ;

$$K = \frac{8}{3} m_H d^2 = \frac{8}{3} 1,008 \cdot 1,66 \cdot 10^{-24} (1,09)^2 \cdot 10^{-16} = 5,30 \cdot 10^{-40} \text{ г} \cdot \text{см}^2;$$

$$I_x = 10,6 \cdot 10^{-40} \text{ г} \cdot \text{см}^2;$$

$$I_z = I_y = \sum_i m_i (x_i^2 + z_i^2) = 2m_C \left[ \left( \frac{d_1}{2} + d_2 \right)^2 + \left( \frac{d_1}{2} \right)^2 \right] +$$

$$+ 6m_H \left( \frac{d_1}{2} + d_2 + \frac{d}{3} \right)^2 + \frac{8}{3} m_H d^2 = 250 \cdot 10^{-40} \text{ г} \cdot \text{см}^2.$$

Число симметрии диметилацетилена  $\sigma = \sigma_0 \sigma_1 = 6 \cdot 3 = 18$ . Приведенный момент инерции [см. формулу (IX.178)]  $I^* = K/2$ . Подстановка численных значений в выражение

$$Q_{\text{вр}} = \frac{\pi^{1/2}}{\sigma_0} \left( \frac{8\pi^2 I_x kT}{h^2} \right)^{1/2} \left( \frac{8\pi^2 I_y kT}{h^2} \right) \frac{\pi^{1/2}}{\sigma_1} \left( \frac{8\pi^2 I^* kT}{h^2} \right)^{1/2} =$$

$$= \frac{\pi}{\sigma_0 \sigma_1} \left( \frac{8\pi^2 kT}{h^2} \right)^2 I_y K$$

Атом	x	y	z
$C_{(1)}$	$\frac{d_1}{2} + d_2$	0	0
$C_{(2)}$	$\frac{d_1}{2}$	0	0
$C_{(3)}$	$-\frac{d_1}{2}$	0	0
$C_{(4)}$	$-\left(\frac{d_1}{2} + d_2\right)$	0	0
$H_{(1)}$	$\frac{d_1}{2} + d_2 + d \cos\alpha = \frac{d}{3} + \frac{d_1}{2} + d_2$	0	$OH_{(1)} = \frac{2d\sqrt{2}}{3}$
$H_{(2)}$	$\frac{d}{3} + \frac{d_1}{2} + d_2$	$DH_{(2)} = \frac{d\sqrt{6}}{3}$	$-OD = -\frac{d\sqrt{2}}{3}$
$H_{(3)}$	$\frac{d}{3} + \frac{d_1}{2} - d_2$	$-\frac{d\sqrt{6}}{3}$	$-\frac{d\sqrt{2}}{3}$
$H_{(4)}$	$-\left(\frac{d}{3} + \frac{d_1}{2} + d_2\right)$	0	$\frac{2d\sqrt{2}}{3}$
$H_{(5)}$	$-\left(\frac{d}{3} + \frac{d_1}{3} + d_2\right)$	$\frac{d\sqrt{6}}{3}$	$-\frac{d\sqrt{2}}{3}$
$H_{(6)}$	$-\left(\frac{d}{3} + \frac{d_1}{2} + d_2\right)$	$-\frac{d\sqrt{6}}{3}$	$-\frac{d\sqrt{2}}{3}$

[см. (IX.175)–(IX.177)] дает

$$Q_{\text{вр}} = \frac{3,14 \cdot 10^{80}}{18 \cdot (40,3)^2} 5,30 \cdot 10^{-40} \cdot 250 \cdot 10^{-40} (T/K)^2 = 0,142 (T/K)^2.$$

8. Определить константу равновесия реакции изотопного обмена  $\text{H}_2 + \text{D}_2 = 2\text{HD}$ , если известна частота колебания  $\omega_{\text{HD}} = 3770 \text{ см}^{-1}$ . Равновесие между атомами и энергией связи для молекул  $\text{H}_2$ ,  $\text{D}_2$ ,  $\text{HD}$  считать одинаковыми. Получить результат для случая  $h\nu/kT \gg 1$ . Рассчитать  $K_{298}$ .

Решение. Пользуясь общей формулой (IX.187) и выражением (IX.119), согласно которым

$$\frac{q_i^0}{N_0} = \frac{(2\pi m_i)^2 (kT)^2}{h^3} \frac{8\pi^2 I_i kT}{\sigma_i h^2} \left(1 - e^{-\frac{h\nu_i}{kT}}\right)^{-1},$$

находим

$$K = e^{-\frac{\Delta\varepsilon_0}{kT}} \left(\frac{m_{\text{HD}}^2}{m_{\text{H}_2} m_{\text{D}_2}}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{I_{\text{HD}}^2}{I_{\text{H}_2} I_{\text{D}_2}} \frac{\sigma_{\text{H}_2} \sigma_{\text{D}_2}}{\sigma_{\text{HD}}^2} \frac{\left(1 - e^{-\frac{h\nu_{\text{H}_2}}{kT}}\right) \left(1 - e^{-\frac{h\nu_{\text{D}_2}}{kT}}\right)}{\left(1 - e^{-\frac{h\nu_{\text{HD}}}{kT}}\right)^2}.$$

При  $h\nu_i/kT \gg 1$  можно считать  $1 - e^{-h\nu_i/kT} \approx 1$  и последний множитель приравнять единице.

Так как  $m_D = 2m_H$ , то  $m_{HD}^2/m_{H_2}m_{D_2} = 9/8$ . Для вычисления моментов инерции  $I = \mu r^2$  определим приведенные массы  $\mu = m_1 m_2 / (m_1 + m_2)$ :

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

Поскольку междядерные расстояния во всех трех молекулах приняты одинаковыми, то

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

Числа симметрии следующие:  $\sigma_{H_2} = \sigma_{D_2} = 2$ ;  $\sigma_{HD} = 1$ . Определим величину  $\Delta\epsilon_0/k$ , где  $\Delta\epsilon_0 = 2\epsilon_{0HD} - \epsilon_{0H_2} - \epsilon_{0D_2}$ . Так как энергии связи атомов одинаковые, то величина  $\Delta\epsilon_0$  определится только разностью энергий нулевых колебаний:

$$\Delta\epsilon_0 = (h/2) (2\nu_{HD} - \nu_{H_2} - \nu_{D_2}).$$

Соотношение между частотами найдем из условия, что при заданной силовой постоянной частоте относятся как  $\nu_1/\nu_2 = \sqrt{\mu_2/\mu_1}$ , где  $\mu_i$  — приведенная масса. Следовательно,

$$\begin{aligned} \frac{\nu_{H_2}}{\nu_{HD}} &= \sqrt{\frac{\mu_{HD}}{\mu_{H_2}}} = \sqrt{\frac{4}{3}}; \quad \frac{\nu_{D_2}}{\nu_{HD}} = \sqrt{\frac{\mu_{HD}}{\mu_{D_2}}} = \sqrt{\frac{2}{3}}; \\ \frac{\Delta\epsilon_0}{k} &= \frac{hc\omega_{HD}}{2k} \left( 2 - \frac{2}{\sqrt{3}} - \sqrt{\frac{2}{3}} \right) = \frac{1,439 \cdot 3770}{2} \times \\ &\times \left( 2 - \frac{2}{\sqrt{3}} - \sqrt{\frac{2}{3}} \right) = 78 \text{ К}. \end{aligned}$$

Константа реакции равна

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

9. Рассчитать константу  $K_p$  реакции  $N_2 + 3H_2 = 2NH_3$  при 1000 К. Определить степень превращения азота

$$\eta = \frac{\text{(число молей } NH_3 \text{ при равновесии)}/2}{\text{исходное число молей } N_2}$$

для  $T = 1000 \text{ К}$ ,  $p = 1 \text{ атм}$  (0,1013 МПа) и  $p = 500 \text{ атм}$ , если азот и водород содержатся в смеси в отношении 1 : 3. Молекулярные характеристики реагентов указаны в табл. 9. Основное электронное состояние молекул невырожденное.

*Решение.* Для расчета константы равновесия воспользуемся равенством (IX.251):

$$R \ln K_p = \Delta\Phi_T^* - \frac{\Delta\tilde{E}_0}{T}; \quad \lg K_p = \frac{\Delta\Phi_T^*}{2,303 R} - \frac{\Delta\tilde{E}_0}{2,303 RT},$$

где  $\Delta\Phi^* = 2\Phi_{NH_3}^* - \Phi_{N_2}^* - 3\Phi_{H_2}^*$ . Величину  $\Delta E_0$  определим по данным об энергиях диссоциации:  $\Delta\tilde{E}_0 = 941,69 + 3 \cdot 432,03 - 2 \cdot 1158,17 = -78,56 \text{ Дж} \times \times \text{моль}^{-1}$ ; при  $T = 1000 \text{ К}$   $\Delta\tilde{E}_0/2,303RT = -4,103$ .

Молекулярные характеристики	NH <sub>3</sub>	N <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>
Молекулярная масса	17,032	28,016	2,016
Вращательные постоянные, см <sup>-1</sup>	9,944	1,998	θ <sub>вр</sub> = 84,5К
	9,944		
	6,196		
Число симметрии	3	2	2
Частоты колебаний, см <sup>-1</sup> , и вырождение	3340(1) 950(1) 3440(2) 1630(2)	2360	4400
Энергия диссоциации молекулы на атомы D <sub>0</sub> , кДж·моль <sup>-1</sup>	1158,17	941,69	432,03

На основании молекулярных данных рассчитаем величины  $\Phi^*$  ( $p = 1$  атм) реагентов ( $\Phi^* = \Phi_{\text{пост}}^* + \Phi_{\text{вр}}^* + \Phi_{\text{кол}}^*$ ). Определим вначале вклад от колебательного движения. Для молекулы N<sub>2</sub>  $\theta_{\text{кол}}(N_2) = 1,4388 \cdot 2360 = 3400$  К; при  $T = 1000$  К  $\Phi_{\text{кол}}^*(N_2) = -R \ln(1 - e^{-3,40})$ ; соответственно  $\theta_{\text{кол}}(H_2) = 1,4388 \times 4400 = 6330$  К,  $\Phi_{\text{кол}}^*(H_2) = -R \ln(1 - e^{-6,33})$ .

Частотам колебаний молекулы NH<sub>3</sub>, указанным в табл. 9, соответствуют следующие характеристические температуры: 4800(1), 1370(1), 4950(2), 2340(2) К (в скобках указано вырождение):

$$\Phi_{\text{кол}}^*(NH_3) = -R [\ln(1 - e^{-4,80}) + \ln(1 - e^{-1,37}) + 2 \ln(1 - e^{-4,95}) + 2 \ln(1 - e^{-2,34})].$$

Получим

$$\Phi_{\text{кол}}^*(N_2) = 0,282; \Phi_{\text{кол}}^*(H_2) = 0,015; \Phi_{\text{кол}}^*(NH_3) = 4,309 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

С помощью формул (IX.255) и (IX.264) находим для молекул N<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>  $\Phi_{\text{пост}}^* + \Phi_{\text{вр}}^* = 19,144 [3,5 \lg(T/K) + 1,5 \lg M - \lg \sigma - \lg(\theta_{\text{вр}}/K)] - 30,473 \text{ Дж} \times \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$ .

После подстановки значений  $M$ ,  $\sigma = 2\theta_{\text{вр}}(N_2) = 1,4388 \cdot 1,998 = 2,875$  К;  $\theta_{\text{вр}}(H_2) = 85,4$  К;  $T = 1000$  К и  $\Phi_{\text{кол}}^*$  получаем  $\Phi_{N_2}^* = 197,845$ ;  $\Phi_{H_2}^* = 136,562 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$ .

Для молекулы NH<sub>3</sub>  $\Phi_{\text{вр}}^*$  рассчитаем по формуле (IX.272), где  $\sigma = 3$ ;  $\theta_1 = \theta_2 = 1,4388 \cdot 9,944 = 14,307$  К;  $\theta_3 = 1,4388 \cdot 6,196 = 8,915$  К. Суммарное значение  $\Phi_{NH_3}^*$  определится выражением

$$\Phi_{NH_3}^* = 19,144 [4 \lg 1000 + 1,5 \lg 17,032 - \lg 14,307 - 0,5 \lg 8,915 - \lg 3] - 30,473 + 4,759 + 4,309 = 203,332 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

Следовательно, при  $T = 1000$  К  $\Delta\Phi^* = 2 \cdot 203,332 - 197,845 - 3 \cdot 136,562 = -200,867 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$ ; Окончательно получаем

$$\lg(K_p/\text{атм}^{-2}) = \frac{\Delta\Phi^*}{2,303R} - \frac{\Delta\tilde{E}_0}{2,303T} = -\frac{200,867}{19,144} + 4,103 = -6,389; K_p = 4,1 \cdot 10^{-7} \text{ атм}^{-2}.$$

Чтобы рассчитать степень превращения азота ( $\eta$ ), найдем сначала константу  $K_x$ , воспользовавшись соотношением (IX.246). Для рассматриваемой реакции  $\Delta\nu = -2$  и  $K_x = K_p p^2$ . При  $p = 1$  атм  $K_x = 4,1 \cdot 10^{-7}$ ; при  $p = 500$  атм  $K_x = 4,1 \cdot 10^{-7} \cdot (500)^2 = 0,102$ . Если исходная смесь содержала 1 моль азота и 3 моль

водорода, то равновесная смесь будет содержать  $1 - \eta$  моль  $N_2$ ;  $3(1 - \eta)$  мо.  $H_2$  и  $2\eta$  моль  $NH_3$ . Общее число молей равно  $2(2 - \eta)$ , так что

$$x_{N_2} = \frac{1 - \eta}{2(2 - \eta)}; \quad x_{H_2} = \frac{3(1 - \eta)}{2(2 - \eta)}; \quad x_{NH_3} = \frac{\eta}{2 - \eta}$$

и

$$K_x = \frac{16\eta^2(2 - \eta)^2}{27(1 - \eta)^4}; \quad \sqrt{K_x} = \frac{4\eta(2 - \eta)}{3\sqrt{3}(1 - \eta)^2}; \quad 1,3\sqrt{K_x} = \frac{\eta(2 - \eta)}{(1 - \eta)^2}.$$

Решая квадратное уравнение относительно  $\eta$ , находим

$$\eta = 1 - \sqrt{\frac{1}{1 + 1,3\sqrt{K_x}}}.$$

Подстановка значений  $K_x$  дает  $\eta \approx 0,0004$  при  $p = 1$  атм (101 325 Па);  $\eta = 0,16$  при  $p = 500$  атм.