

1. ВСТУП

Властивості речовин можна розглядати з двох точок зору: *макро- і мікроскопічної*.

Макроскопічний підхід реалізується в класичній термодинаміці, тобто стан системи (так званий *макростан*) характеризується невеликою кількістю *макроскопічних параметрів*, таких як тиск, температура, об'єм, кількість речовини. За допомогою цих параметрів можна характеризувати стан системи та способи обміну її енергією з іншими системами, для чого в класичній термодинаміці вводиться кілька основних термодинамічних функцій. Основні термодинамічні співвідношення носять загальний характер і не пов'язані безпосередньо із особливостями будови атомів і молекул, які складають систему.

В той же час для описання стану системи можна використати і мікроскопічний підхід, а саме: спробувати докладно охарактеризувати *мікростан* системи, тобто координати, імпульси, енергію кожної частинки, яка входить до складу системи, і простежити як ці параметри змінюються в кожний момент часу. Це можна зробити на основі розв'язання квантовомеханічних або класичних рівнянь руху та взаємодії частинок, враховуючи *мікроскопічні параметри*, такі як маси частинок, міжатомні відстані та розташування атомів в молекулах, взаємне розташування молекул, їх енергетичні рівні, частоти коливань тощо. Але система таких рівнянь містить величезну кількість змінних. Крім того, при такому підході такі поняття як, наприклад, температура, ентропія, необоротний процес взагалі не з'являються.

Статистична термодинаміка встановлює зв'язок між цими двома різними підходами. Основну ідею цього зв'язку можна стисло пояснити таким чином. Якщо взяти ізольовану систему, то з часом вона приходить у стан *термодинамічної рівноваги*, при якому її макроскопічні параметри не змінюються, і без дії зовнішніх чинників система сама із стану термодинамічної рівноваги вийти не може. В той же час, стан окремих частинок, які утворюють систему, внаслідок їх руху і взаємодії безперервно змінюється. Отже, одному й тому ж макростану відповідає деяка кількість (насправді нескінчено велика) мікростанів системи. І кожен такий мікростан дає свій внесок в загальний макростан системи. Тоді макроскопічні термодинамічні властивості системи можна розрахувати як *середнє за всіма*

мікростанами, тобто сумуючи їх внески з урахуванням статистичної ваги (імовірності появи) даного мікростану.

Для найпростіших систем типу ідеальних газів такі розрахунки не надто складні, а значення отриманих таким шляхом термодинамічних величин часто навіть більш точні, ніж безпосередньо визначені експериментальними методами.

2. СТАТИСТИЧНИЙ МЕТОД БОЛЬЦМАНА

Історично першим статистичним методом, який не втратив надзвичайно важливого методичного значення і використовується з певними уточненнями для розрахунку термодинамічних властивостей ідеальних газів був метод Больцмана. В методі Больцмана розглядається ідеальний газ, який містить N молекул, що рухаються в об'ємі V . Внутрішня енергія газу постійна і дорівнює U . Таким чином, газ являє собою ізольовану систему.

Рух кожної молекули можна описати задавши її координати і імпульси в кожен момент часу. Для цього в статистичній термодинаміці використовується поняття **фазового простору** – уявного багатовимірного простору координат та імпульсів. Наприклад, для молекул ідеального одноатомного газу, щоб повністю описати їх рух, потрібно задати три просторові координати x, y, z та три відповідних компоненти імпульса p_x, p_y, p_z . Тобто, отримуємо 6-вимірний фазовий простір. Стан всього газу в кожен момент часу можна описати сукупністю N точок в цьому фазовому просторі.

Весь фазовий простір Больцман запропонував розділити на окремі **комірки** певного однакового об'єму (інша назва методу Больцмана – **метод комірок**). Який саме цей об'єм – це питання уточнюється потім для окремих об'єктів в залежності від того, квантові вони чи класичні. Суттєво те, що при кінцевому об'ємі комірки, **кількість таких комірок обмежена**, бо значення координат обмежені розмірами об'єму, в якому рухаються частинки, а значення імпульсів обмежені умовою, що енергія однієї частинки не може перевищувати енергію газу в цілому. Енергії молекул, які потрапляють в одну комірку, однакові; енергії молекул, які знаходяться в різних комірках, різні.

За Больцманом, **задати макростан** системи – це значить вказати, яка кількість молекул знаходиться в певній комірці фазового

простору. Тобто, N_1 – це число молекул в першій комірці, N_2 – в другій, ..., N_k – в k -й комірці. **Задати мікростан** – це означає сказати, які саме молекули знаходяться в якій комірці (за Больцманом частинки вважаються розрізняваними, їх можна перенумерувати і простежити за їх рухом). Обмін місцями двох молекул, які знаходяться в різних комірках не дає нового макростану, але дає новий мікростан.

Знайдемо кількість способів, якими може бути реалізований певний макростан. Ця величина називається **термодинамічною імовірністю** системи, W . Для її розрахунку необхідно знайти кількість різних мікростанів, які відповідають одному й тому ж макростану. Для цього розглянемо перестановки частинок у комірках фазового простору. Повна кількість всіх можливих перестановок частинок дорівнює $N!$ Серед цих перестановок є такі, що дають нові мікростани (перестановки частинок між різними комірками) і такі, що нових мікростанів не дають (перестановки всередині однієї й тієї ж комірки). Кількість перестановок у першій комірці становить $N_1!$, у другій $N_2!$ тощо. Кожному розташуванню молекул у першій комірці може відповідати будь-яке розташування у другій, третій і т. д. комірках. Тому повна кількість перестановок, що дають той самий мікростан, це добуток $N_1!N_2!\dots N_k!$.

Поділивши загальну кількість перестановок на кількість перестановок, що дають однакові мікростани, отримаємо термодинамічну імовірність W даного макростану

$$W = \frac{N!}{N_1!N_2!\dots N_k!}. \quad (1)$$

Класична термодинаміка постулює, що більшу частину часу ізольована система знаходиться у стані **термодинамічної рівноваги**. Отже, цей стан найбільш імовірний. Таким чином, із статистичної точки зору **рівноважному стану відповідає найбільша термодинамічна імовірність**.

Основна задача статистики Больцмана і полягає у відшуванні **рівноважного розподілу** молекул в ізольованому об'ємі ідеального газу по енергіях (рівноважного, тобто найбільш термодинамічно імовірного). Тобто, треба знайти числа N_1, N_2, \dots, N_k молекул, які дають максимальне значення W , при двох додаткових умовах, а саме:

$$\sum_i N_i = N = \text{const}, \quad (2)$$

$$\sum_i N_i \varepsilon_i = U = \text{const}. \quad (3)$$

Замість того, щоб шукати максимум W , будемо шукати максимум $\ln W$, який спостерігається при тих же значеннях N_i . З формули (1) маємо:

$$\begin{aligned} \ln W &= N \ln N - N - \sum_{i=1}^k (N_i \ln N_i - N_i) = \\ &= N \ln N - \sum_{i=1}^k N_i \ln N_i. \end{aligned} \quad (4)$$

(Тут використано формулу Стірлінга $\ln N! = \frac{1}{2} \ln 2\pi N + N \ln N - N$, яка для великих N дає: $\ln N! \approx N \ln N - N$).

Будемо змінювати кількість молекул (N_i), що потрапляють в різні комірки, невелику зміну N_i позначимо dN_i . Задача знаходження максимуму $\ln W$ вирішується методами варіаційного обчислення, яке в цьому випадку математично здійснюється аналогічно диференціюванню. Умова максимуму:

$$d \ln W = \sum_i \left(N_i \frac{1}{N_i} + \ln N_i \right) dN_i = 0. \quad (5)$$

Цей вираз дорівнює 0, якщо кожний з виразів в дужках під знаком суми дорівнює 0 і всі зміни dN_i незалежні одна від одної. Насправді, вони не є незалежними, тому що є додаткові умови (2), (3). В диференціальному вигляді ці умови можна записати:

$$\sum_i dN_i = 0, \quad (6)$$

та

$$\sum_i \varepsilon_i dN_i = 0. \quad (7)$$

Так що розв'язувана задача відноситься до задач на “умовний екстремум”, які розв'язуються методом невизначених множників

Лагранжа. Завдяки двом додатковим умовам, можна виразити дві з величин dN_i через всі інші. Тому незалежними можна вважати всі значення dN_i , крім двох. Помножимо (6) на деяку константу α , а (7) - на деяку константу β , незалежні від N_i , і просумуємо з (5):

$$d \ln W' = \sum_i (1 + \ln N_i + \alpha + \beta \varepsilon_i) dN_i = 0. \quad (8)$$

Значення α і β завжди можна підібрати таким чином, щоб два вирази в дужках при двох залежних dN_i перетворились на нуль. Тоді всі інші dN_i – незалежні, а значить, рівність (8) дійсна, коли всі вирази в дужках $(1 + \ln N_i + \alpha + \beta \varepsilon_i) = 0$. Фактично, ми шукаємо максимум допоміжної функції $\ln W'$:

$$\ln W' = N \ln N - \sum_i N_i \ln N_i + \alpha \sum_i N_i + \beta \sum_i \varepsilon_i N_i. \quad (9)$$

Максимуми W і W' співпадають (спостерігаються при тих самих значеннях N_i), оскільки ні α , ні $\beta \varepsilon_i$ від N_i не залежать. З формули (8) маємо:

$$\begin{aligned} \ln N_i &= -1 - \alpha - \beta \varepsilon_i; \\ N_i &= \exp(-1 - \alpha) \cdot \exp(-\beta \varepsilon_i) \\ N_i &= A \exp(-\beta \varepsilon_i). \end{aligned} \quad (10)$$

Вираз (10) – це записаний в загальному вигляді **закон розподілу молекул по енергіях** в класичній статистиці Больцмана, який **пов'язує кількість молекул з певною енергією ε_i із самим значенням цієї енергії**. Для того, щоб визначити, як саме кількісно пов'язані ці значення, треба знайти константи A і β .

Константу A можна визначити, використовуючи умову (2).

$$\begin{aligned} \sum_i N_i &= N = A \sum_i \exp(-\beta \varepsilon_i); \\ A &= \frac{N}{\sum_i \exp(-\beta \varepsilon_i)}. \end{aligned} \quad (11)$$

Отримуємо такий вираз для розподілу Больцмана:

$$\frac{N_i}{N} = \frac{\exp(-\beta \varepsilon_i)}{\sum_i \exp(-\beta \varepsilon_i)}. \quad (12)$$

Для того, щоб знайти значення β , яке задовольняло б властивостям молекулярної системи, що розглядається, скористаємось **формулою Больцмана**, яка пов'язує ентропію ідеального газу з термодинамічною імовірністю:

$$S = k \ln W. \quad (13)$$

Наведемо спосіб виведення цієї формули, запропонований Планком. Рівноважний стан ізольованої системи має **максимальну термодинамічну імовірність**; в той же час, згідно другого закону термодинаміки він характеризується **максимальною ентропією**. Отже, можна припустити, що ентропія пов'язана якимось чином з імовірністю, тобто записати: $S = f(W)$. Візьмемо дві незалежні системи, що мають термодинамічну імовірність W_1 та W_2 . Складемо з них нову систему. Ентропія нової системи, згідно з класичною термодинамікою, буде: $S = S_1 + S_2$. Термодинамічна імовірність нової системи становитиме $W = W_1 W_2$ (тому що кожен з мікростанів системи 1 може сполучатися з будь-яким мікростаном системи 2). Такі співвідношення між S_i та W_i можливі за умови, коли функція S має вигляд (13).

Значення коефіцієнта k в рівнянні (13) бажано вибрати так, щоб ентропія з формули (13) співпадала із розрахованою з класичної термодинаміки. Для цього розглянемо процес розширення ідеального газу від об'єму V_1 до V_2 . Із статистичної точки зору:

$$\Delta S_{\text{розшир}} = k \ln \frac{W_2}{W_1}. \quad (14)$$

Для однієї молекули імовірності знаходиться в об'ємах V_2 і V_1 відносяться як самі ці об'єми $(W_2/W_1)_1 = V_2/V_1$. Для двох молекул $(W_2/W_1)_2 = (V_2/V_1)^2$. Для N_A молекул $(W_2/W_1)_{N_A} = (V_2/V_1)^{N_A}$.

Тобто, для 1 молу ідеального газу:

$$\Delta S_{розшир} = kN_A \ln V_2/V_1. \quad (15)$$

Із класичної термодинаміки вираз для $\Delta S_{розшир}$ має вигляд:

$$\Delta S_{розшир} = R \ln V_2/V_1. \quad (16)$$

Порівнюючи вирази (15) та (16) отримуємо:

$$k = \frac{R}{N_A} = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ Дж/К}. \quad (17)$$

Отже, коефіцієнт пропорційності в формулі (13) – **стала Больцмана**.

Повертаємось до змісту константи β в математичному виразі для розподілу Больцмана.

$$\begin{aligned} \left[\frac{S}{k} \right] &= \ln W = N \ln N - \sum_i N_i \ln N_i = \\ &= N \ln N - \sum_i N_i \ln \frac{N \exp(-\beta \varepsilon_i)}{\sum_i \exp(-\beta \varepsilon_i)} = \\ &= N \ln N - \sum_i N_i \ln N - \sum_i N_i \ln \exp(-\beta \varepsilon_i) + N \ln \sum_i \exp(-\beta \varepsilon_i) = \\ &= \beta \sum_i N_i \varepsilon_i + N \ln \sum_i \exp(-\beta \varepsilon_i) = \\ &= \left[\beta U + N \ln \sum_i \exp(-\beta \varepsilon_i) \right]. \end{aligned} \quad (18)$$

Продиференціюємо ліву і праву частини рівності (18) по S при сталому V . Враховуючи, що другий доданок правої частини – це константа, що не залежить від S , отримуємо:

$$\frac{1}{k} = \beta \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V. \quad (19)$$

З класичної термодинаміки $\left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V = T$. Остаточнo отримуємо:

$$\beta = \frac{1}{kT}. \quad (20)$$

З урахуванням (20) рівняння (12) приймає вигляд:

$$N_i = N \frac{\exp(-\varepsilon_i/kT)}{\sum_i \exp(-\varepsilon_i/kT)}. \quad (21)$$

Ця формула і є виразом закону розподілу Больцмана, який можна сформулювати таким чином: **для молекулярної системи, що знаходиться в стані рівноваги, кількість молекул, що мають енергію ε_i , пропорційна фактору Больцмана $\exp(-\varepsilon_i/kT)$.**

Іноді цей розподіл записують в іншому вигляді: якщо існує кілька рівнів з однаковою енергією ε_i , то їх об'єднують в одну групу шляхом сумування Больцманівських факторів (множників). Тоді запис розподілу має вигляд:

$$N_i = N \frac{g_i \exp(-\varepsilon_i/kT)}{\sum_i g_i \exp(-\varepsilon_i/kT)}, \quad (22)$$

де g_i – **виродженість, або статистична вага** рівня (кількість станів з однаковою енергією ε_i).

Величина $\sum_i g_i \exp(-\varepsilon_i/kT)$ позначається літерою Q і називається **молекулярною сумою станів** системи, або **молекулярною статистичною сумою**.

$$Q = \sum_i g_i \exp(-\varepsilon_i/kT) \quad (23)$$

За допомогою розподілу Больцмана можна розрахувати числені макроскопічні параметри системи, яка знаходиться в тепловій рівновазі із своїм оточенням. Зокрема, середня внутрішня енергія ідеального газу може бути розрахована як сума енергій молекул системи, з урахуванням середньої заселеності кожного енергетичного рівня:

$$U = \sum_i \varepsilon_i N_i = N \frac{\sum_i \varepsilon_i g_i \exp(-\varepsilon_i/kT)}{\sum_i g_i \exp(-\varepsilon_i/kT)}. \quad (24)$$

3. ВЛАСТИВОСТІ МОЛЕКУЛЯРНОЇ СУМИ СТАНІВ І РОЗПОДІЛУ БОЛЬЦМАНА

Молекулярна сума станів – величина *безрозмірна*.

Вона *залежить від будови молекул* (будовою визначається певний набір енергетичних рівнів молекул), від *температури* (в явному вигляді) та від *об'єму* ідеального газу (від об'єму залежать енергетичні рівні поступального руху молекул (див. розділ 4.1)).

Головна властивість суми станів полягає в тому, що *вона містить в собі всю термодинамічну інформацію про систему (ідеальний газ)*; через неї та її похідні можна виразити будь-яку термодинамічну властивість ідеального газу, а також рівняння стану ідеального газу (див. розділ 5).

Величина факторів Больцмана і суми станів *залежить від вибору рівня відліку енергії*. Як правило, за рівень відліку приймають найнижчий енергетичний рівень молекули ідеального газу при температурі 0 К, тобто приймають $\varepsilon_0 = 0$.

Розглянемо вплив температури на величину фактору Больцмана, статистичної суми і на заселеність енергетичних рівнів системи.

1) Низькі температури

• Коли температури дуже низькі, всі Больцманівські фактори, за виключенням того, що відповідає рівню ε_0 , прямує до 0

Справді, коли $T \rightarrow 0$, тоді $\varepsilon_i/kT \rightarrow \infty$, а $\exp(-\varepsilon_i/kT) = e^{-\infty} \rightarrow 0$.

• Фактор Больцмана для основного енергетичного рівня при 0 К дорівнює 1.

Дійсно, для $\varepsilon_0 = 0$, $\lim_{T \rightarrow 0} \varepsilon_0/kT = (0/0) = \lim_{T \rightarrow 0} (\varepsilon_0)' / (kT)' = 0/k = 0$ (невизначеність типу $0/0$ розкриваємо за правилом Лопітала). Відповідний фактор Больцмана $\exp(-\varepsilon_i/kT) = \exp 0 = 1$

• Молекулярна статистична сума при 0 К дорівнює g_0 , тому що всі внески в неї, крім основного дорівнюють 0. При низьких температурах внесок в суму станів дають лише рівні з невеликою енергією ($\varepsilon \leq kT$).

Отже, при 0 К заселений лише нижній (основний) енергетичний рівень (заселеність основного рівня становитиме $N_0/N = g_0/g = 1$). Заселеність всіх інших енергетичних рівнів молекул прямує до нуля.

2) Високі температури

• Больцманівські фактори для всіх рівнів однакові і дорівнюють одиниці.

Дійсно, для $T \rightarrow \infty$, $\varepsilon_i/kT \rightarrow 0$, а $\exp(-\varepsilon_i/kT) \rightarrow 1$.

• Сума станів прямує до суми статистичної ваги всіх рівнів.

$$\lim_{T \rightarrow \infty} Q = \sum_i g_i$$

Отже, при дуже високих температурах заселеність всіх рівнів однакова.

3) При проміжних температурах рівень заселений тим більше, чим нижче значення енергії він має.

Підсумовуючи, можна сказати, що *статистична сума дає вказання на кількість станів*, доступних молекулі за певної температури.

Молекулярна сума станів є *монотонно зростаючою функцією температури*, тому що її похідна по температурі є додатньою величиною при будь-яких температурах.

Якщо рівні енергії молекул можна представити як суму деяких незалежних внесків (наприклад, енергію молекули ідеального газу представити як суму енергії поступального руху та енергії внутрішньомолекулярних рухів):

$$\varepsilon = \varepsilon_1 + \varepsilon_2,$$

то *молекулярну суму можна розкласти на незалежні множники (факторизувати)*, сумування в яких проводиться окремо по різним внескам:

$$\begin{aligned}
 Q &= \sum_i \exp\left(-\frac{\varepsilon_i}{kT}\right) = \sum_{i1} \sum_{i2} \exp\left(-\frac{\varepsilon_{i1} + \varepsilon_{i2}}{kT}\right) = \\
 &= \sum_{i1} \exp\left(-\frac{\varepsilon_{i1}}{kT}\right) \sum_{i2} \exp\left(-\frac{\varepsilon_{i2}}{kT}\right) = Q_1 \cdot Q_2.
 \end{aligned}
 \tag{25}$$

ПРИКЛАДИ

Приклад 1. Молекула може знаходитись на двох енергетичних рівнях 0 та 300 см^{-1} . Знайдіть імовірність того, що молекула буде знаходитись на верхньому енергетичному рівні при температурі $300 \text{ }^\circ\text{C}$.

Розв'язок. Для знаходження імовірності застосовуємо розподіл Больцмана. Енергію молекули слід перевести із спектроскопічних одиниць енергії (см^{-1}) в Джоулі, використовуючи співвідношення $\varepsilon = hc\omega$, де h – стала Планка ($6,626 \cdot 10^{-34} \text{ Дж}\cdot\text{с}$), c – швидкість світла ($3,0 \cdot 10^{10} \text{ см}\cdot\text{с}^{-1}$), ω – спектроскопічна частота рівня. Таким чином, величині 300 см^{-1} відповідають

$$300 \cdot 6,626 \cdot 10^{-34} \cdot 3 \cdot 10^{10} = 5,97 \cdot 10^{-21} \text{ Дж.}$$

Записуємо формулу розподілу Больцмана і отримуємо, що ймовірність знаходження молекули на верхньому рівні при 573 К ($300 \text{ }^\circ\text{C}$) становить

$$\frac{N_1}{N} = \frac{\exp\left(-\frac{5,97 \cdot 10^{-21}}{1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 573}\right)}{1 + \exp\left(-\frac{5,97 \cdot 10^{-21}}{1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 573}\right)} = 0,354.$$

Приклад 2. В деякій молекулі є чотири електронних енергетичних рівні: 0, 1000, 1500 та 2000 см^{-1} . Нижній рівень не вироджений, рівні 1000 см^{-1} та 1500 см^{-1} трикратно вироджені, а верхній рівень п'ятикратно вироджений. Знайдіть середню електронну енергію молекули (у см^{-1}), а також заселеність усіх рівнів при температурі 2000 К .

Розв'язок. Спочатку розраховуємо заселеність рівнів, використовуючи розподіл Больцмана. Відносна кількість молекул на

основному рівні:

$$\frac{N_0}{N} = \frac{1}{1 + 3 \cdot \exp\left(-\frac{hc\omega_1}{kT}\right) + 3 \cdot \exp\left(-\frac{hc\omega_2}{kT}\right) + 5 \cdot \exp\left(-\frac{hc\omega_3}{kT}\right)}$$

Враховуючи, що $\frac{hc}{k} = \frac{6,626 \cdot 10^{-34} \cdot 3 \cdot 10^{10}}{1,38 \cdot 10^{-23}} = 1,44$ (см·К),

отримуємо:

$$\frac{N_0}{N} = \frac{1}{1 + 3 \cdot \exp\left(\frac{-1,44 \cdot 1000}{2000}\right) + 3 \cdot \exp\left(\frac{-1,44 \cdot 1500}{2000}\right) + 5 \cdot \exp\left(\frac{-1,44 \cdot 2000}{2000}\right)} = 0,214$$

Для вищих енергетичних рівнів:

$$\frac{N_1}{N} = \frac{3 \cdot \exp\left(\frac{-1,44 \cdot 1000}{2000}\right)}{1 + 3 \cdot \exp\left(\frac{-1,44 \cdot 1000}{2000}\right) + 3 \cdot \exp\left(\frac{-1,44 \cdot 1500}{2000}\right) + 5 \cdot \exp\left(\frac{-1,44 \cdot 2000}{2000}\right)} = 0,313;$$

$$\frac{N_2}{N} = 0,219; \quad \frac{N_3}{N} = 0,254.$$

Середню енергію молекули знаходять за формулою:

$$\bar{\varepsilon} = \sum_{i=0}^3 \varepsilon_i \frac{N_i}{N} = 0 + 1000 \cdot 0,214 + 1500 \cdot 0,313 + 2000 \cdot 0,254 = 1191,5 \text{ (см}^{-1}\text{)}$$

ЗАДАЧІ

1. Знайдіть найбільш імовірний розподіл 6 молекул по 3 коміркам та термодинамічну імовірність цього розподілу.

$$(W = 90)$$

2. 10 молекул можуть знаходитись на енергетичних рівнях з відносними значеннями енергії ε , 2ε , 3ε та 4ε . Повна енергія системи становить 20ε . Знайдіть можливі розподіли молекул по енергетичних рівнях в такій системі та підрахуйте їх термодинамічні імовірності. (Всього можливо 14 таких розподілів)

3. Молекула може знаходитись на одному з двох рівнів з енергіями 0 і 100 см^{-1} . Яка імовірність того, що молекула буде знаходитись на нижньому рівні при 25°C ?

$$(0,619)$$

4. Молекула може знаходитись на одному з двох рівнів з енергіями 0 і 600 см^{-1} . При якій температурі на верхньому рівні буде вдвічі менше молекул, ніж на нижньому?

(1248 K)

5. Розрахувати температуру, при якій 10 % молекул в системі будуть знаходитись в першому збудженому електронному стані, якщо він характеризується енергією на 40 кДж/моль вищою за енергію основного стану.

(2190 K)

6. Розрахуйте температуру, при якій 30 % частинок будуть знаходитись в першому збудженому невиродженому електронному стані, якщо різниця між цим збудженим станом і основним станом становить 0,025 eV ($1 \text{ eV} = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}$).

(342,5 K)

7. В рівноважній суміші α - та β -глюкози вміст ізомеру β -глюкози складає 64 % при температурі 25 °C. Оцініть енергію, необхідну для переходу одного ізомеру в інший.

(1425 Дж/моль)

8. Розрахуйте співвідношення між заселеностями невироджених основного та першого збудженого рівня при 500 K, якщо при температурі 298 K воно складає 0,1.

(0,254)

9. Розрахуйте співвідношення між заселеностями невироджених основного та збудженого електронних рівнів молекули а) при 25°C; б) при 1000°C, якщо різниця між ними становить 1 eV.

($1,1849 \cdot 10^{-17}$; $1,0906 \cdot 10^{-4}$)

10. Молекула може знаходитись на основному рівні з нульовою енергією або на виродженому трикратно рівні з енергією ε . При якій температурі

а) всі молекули будуть знаходитись на нижньому рівні;

б) кількість молекул на нижньому рівні буде дорівнювати кількості молекул на верхніх рівнях?

(0 K; $\varepsilon / (k \ln 3)$ K)

11. Молекула може знаходитись на основному рівні з нульовою енергією або на виродженому трикратно рівні з енергією ε . Знайти середню енергію молекули при

а) дуже низьких температурах;

б) дуже високих температурах.

(0; $3\varepsilon/4$)

12. Молекула може знаходитись на трьох енергетичних рівнях: не виродженому, трикратно та п'ятикратно виродженому. При деякій

температурі (T) на всіх цих рівнях буде знаходитись однакове число молекул. Обчисліть енергії цих рівнів, якщо енергію нижнього рівня прийняти за 0.

$$(\varepsilon_0 = 0, \varepsilon_1 = kT \ln 3, \varepsilon_2 = kT \ln 5)$$

13. Розрахуйте імовірність знаходження атомарної сірки в основному і першому збудженому електронних станах при температурі 1000 К, використовуючи наведені дані:

Електронний терм	Енергія (см^{-1})	Виродженість
3P_2	0	5
3P_1	396,1	3
3P_0	573,7	1
1D_2	9238,6	5

(0,701; 0,238)

14. Обчисліть середнє значення електронної енергії атомарної сірки при температурах 1000 та 1500 К, використовуючи дані, наведені в задачі 13.

(129,4 см^{-1} ; 161,16 см^{-1})

4. МОЛЕКУЛЯРНІ СУМИ СТАНІВ ІДЕАЛЬНОГО ГАЗУ ДЛЯ РІЗНИХ ВИДІВ РУХУ

Енергія молекул ідеального газу складається із поступальної та внутрішньомолекулярної енергії. Остання, в свою чергу, складається із енергій обертального, коливального рухів, а також ядерної та електронної енергій молекули.

В першому наближенні можна записати вираз:

$$\varepsilon = \varepsilon_{\text{пост}} + \varepsilon_{\text{вн. мол}} = \varepsilon_{\text{пост}} + \varepsilon_{\text{оберт}} + \varepsilon_{\text{кол}} + \varepsilon_{\text{ел}} + \varepsilon_{\text{яд}}$$

Ми говоримо про наближення, тому що насправді різні моди руху не зовсім незалежні одна від одної. Наприклад, і обертальні, і особливо коливальні рухи молекули досить сильно залежать від того, в якому електронному стані вона знаходиться. Але для багатьох практичних цілей (для розрахунків в системах, що знаходяться при низьких та середніх температурах і складаються із стабільних молекул) таке наближення дає добрі результати.

Тоді можемо записати, що:

$$Q = Q_{\text{пост}} \cdot Q_{\text{оберт}} \cdot Q_{\text{кол}} \cdot Q_{\text{ел}} \cdot Q_{\text{яд}} \quad (26)$$

Енергії, що відповідають різним видам руху, помітно відрізняються між собою за порядком величини, різними також є енергії переходу між сусідніми рівнями. Наприклад, для поступального руху різниця між сусідніми енергетичними рівнями становить $\sim 10^{-28}$ Дж і енергетичний спектр *поступального руху є квазібезперервним*. В таблиці 1 наведено основні *енергетичні характеристики переходів між сусідніми рівнями* для різних видів внутрішньомолекулярного руху і вказано діапазон електромагнітного випромінювання, яке відповідає таким переходам.

Таблиця 1

Властивості різних видів енергії

Вид енергії	Ядерна	Електрон-на	Коливаль-на	Обертальна
Енергія переходу, см^{-1}	10^{10}	$10^4 \div 10^5$	$10^3 \div 10^4$	$10^0 \div 10^1$
Енергія переходу, Дж/моль	10^{11}	$10^5 \div 10^6$	$10^4 \div 10^5$	$10^1 \div 10^2$
Довжина хвилі	10^{-3} нм	$10^2 \div 10^3$ нм	$10^3 \div 10^4$ нм	$10^0 \div 10^1$ мм
Діапазон випромінювання	γ -промені	УФ, видиме	ІЧ	мікрохвилі

Відповідно відрізняються і внески окремих видів енергії в статистичну суму системи. Розглянемо способи розрахунку окремих сум станів для різних видів руху.

4.1. ПОСТУПАЛЬНА СУМА СТАНІВ

Знайдемо поступальну суму станів для молекули ідеального одноатомного газу, що знаходиться в контейнері об'ємом V , лінійні розміри контейнера L_x, L_y, L_z .

Будемо розглядати поступальний рух молекули в квантово-механічному наближенні. Тоді, енергетичні рівні частинки, яка рухається поступально вздовж осі X , задаються виразом:

$$\varepsilon_{i(X)} = i^2 (h^2 / 8mL_X^2), \quad (27)$$

де h – стала Планка ($6,626 \cdot 10^{-34}$ Дж·с), m – маса частинки, i – квантове число поступального рівня енергії, яке набуває значення 1, 2, 3 і т.д.

Вираз (27) є розв'язком рівняння Шредінгера для випадку “нескінченної прямокутної ями” (тобто, потенціальна енергія частинки дорівнює 0, коли вона рухається в межах від 0 до L_X , і потенціальна енергія зростає до нескінченності, коли частинка стикається із стінкою). В нашому випадку стінкою потенціальної ями є стінки контейнеру.

Підставимо вираз (27) в формулу (23) для розрахунку статистичної суми. Враховуючи, що для рівнів поступальної енергії $g_i = 1$, для молекулярної статистичної суми поступального руху вздовж осі X отримаємо :

$$Q_X = \sum_{i=1}^{\infty} \exp(-i^2 h^2 / 8kTmL_X^2). \quad (28)$$

В контейнері розміру звичайної лабораторної посудини енергетичні рівні розташовані дуже щільно, тому навіть за найнижчих експериментально доступних температур величина $\Delta\varepsilon \ll kT$ і суму (28) можна замінити інтегралом:

$$Q_X = \int_0^{\infty} \exp(-i^2 h^2 / 8kTmL_X^2) di. \quad (29)$$

Розширення межі інтегрування до $j = 0$ вносить похибку, якою можна знехтувати, але при цьому переводить інтеграл в стандартну

форму. Табличний інтеграл $\int_0^{\infty} \exp(-ax^2) dx = (\sqrt{\pi}/2) a^{-1/2}$. Отже, з (29)

отримуємо:

$$Q_X = \left(\sqrt{\pi}/2\right) \left(h^2 / 8mL_X^2 kT\right)^{-1/2} = \frac{(2\pi mkT)^{1/2}}{h} L_X. \quad (30)$$

Оскільки поступальна енергія молекули є сумою незалежних складових кінетичної енергії в трьох вимірах ($\varepsilon_i = \varepsilon_{i(X)} + \varepsilon_{i(Y)} + \varepsilon_{i(Z)}$), то для загальної статистичної суми поступального руху Q_{nocm} можемо записати:

$$Q_{nocm} = Q_X Q_Y Q_Z, \quad (31)$$

де вирази для Q_Y та Q_Z будуть аналогічними (30), але замість L_X вони міститимуть L_Y та L_Z , відповідно. Остаточоно для Q_{nocm} матимемо:

$$Q_{nocm} = \frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} L_X L_Y L_Z = \frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} V. \quad (32)$$

Звернімо увагу, що молекулярна статистична сума поступального руху *залежить від об'єму контейнера V* . Величина поступальної статистичної суми із підвищенням температури зростає майже до нескінченості, оскільки для молекули стає доступною надзвичайно велика кількість квантових станів. Так, для молекули кисню в посудині об'ємом 100 см^3 вже при кімнатній температурі $Q_{nocm} \approx 2 \cdot 10^{28}$.

Зазначимо, що в ряді практично важливих застосувань статистичного підходу, наприклад, для описання елементарних актів хімічної реакції в теорії перехідного стану, для розрахунку поступальної суми частинки використовується дещо інша модель. В ній простір, в якому рухаються частинки, вважається поділеним на окремі комірки (так званий *комірчастий* простір). В моделі комірчастого простору приймається, що кожна частинка рухається у своїй обмеженій області простору (комірці) об'ємом v , що є коректним відображенням реалій існування активного комплексу. Статистична сума поступального руху q_{nocm} для такої моделі розраховується, відповідно, за формулою:

$$q_{nocm} = \frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} v. \quad (33)$$

Якщо прийняти, що об'єм, який припадає на одну частинку, становить $v = V/N$, то статистична сума $q_{nocm} = Q_{nocm}/N$. Так, для молекули кисню, яка рухається в межах лише "своїї" області простору і знаходиться за нормального тиску і кімнатної температури в тій самій посудині об'ємом 100 см^3 , статистична сума q_{nocm} становитиме приблизно $2 \cdot 10^{28} / 2,5 \cdot 10^{21} = 8 \cdot 10^6$.

4.2. ОБЕРТАЛЬНА СУМА СТАНІВ

Обертальну суму станів для двохатомної молекули в найпростішому наближенні можна розрахувати, якщо молекули описувати моделлю *жорсткого ротатора*. В цій моделі, яка описує лінійні молекули з постійними між'ядерними відстанями, рівні енергії задаються виразом:

$$\varepsilon_J = \frac{\hbar^2}{2I} J(J+1) = \frac{h^2}{8\pi^2 I} J(J+1), \quad (34)$$

де I – момент інерції молекули, J – обертальне квантове число. Величину $h/8\pi^2 Ic$ (де c – швидкість світла, $3 \cdot 10^{10}$ см/с) часто позначають літерою B і називають *обертальною сталою* молекули (її розмірність – см^{-1}). Тоді формула (34) набуває вигляду:

$$\varepsilon_J = hcBJ(J+1). \quad (35)$$

Енергія того чи іншого обертального рівня залежить від квантового числа J . Для кожної величини J є $(2J+1)$ станів з однаковою енергією, інакше кажучи, ступінь виродженості кожного рівня $g_J = 2J+1$. Тоді для молекулярної статистичної суми обертального руху отримуємо:

$$Q_{об} = \sum_{J=0}^{\infty} (2J+1) \exp\left(-\frac{hcB}{kT} J(J+1)\right). \quad (36)$$

При дуже низьких температурах статистичну суму можна знаходити безпосереднім сумуванням для тих рівнів, які виявляються заселеними. Але, враховуючи, що обертальні рівні молекул розташовані достатньо близько один від одного, при кімнатній і більш високих температурах сумування можна замінити інтегруванням, оскільки виявляються заселеними досить багато рівнів, розташованих на невеликій відстані один від одного. Так, для молекул HCl , N_2 , J_2 обертальні сталі становлять, відповідно, 10,6; 2,00 та 0,04 см^{-1} , а величина $kT \approx 200 \text{ см}^{-1}$ при кімнатній температурі. В цьому випадку заміна сумування інтегруванням не вносить помітної похибки в кінцевий результат для обертальної статистичної суми.

За умовну межу, до якої статистичну суму знаходять безпосереднім сумуванням, можна прийняти *характеристичну*

температуру обертального руху $\theta_{об}$, яка розраховується за формулою:

$$\theta_{об} = \frac{hcB}{k} = \frac{h^2}{8\pi^2 Ik} . \quad (37)$$

Найвищу характеристичну температуру має молекула водню, яка є найлегшою і має найменший момент інерції порівняно з іншими двоатомними молекулами. Для неї $\theta_{об}$ становить приблизно 85 К. Для порівняння: молекули HCl та HI мають характеристичні температури 15 К і 9 К, відповідно.

Отже, для достатньо високих температур ($T \gg \theta_{об}$) можемо записати :

$$Q_{об} = \int_0^{\infty} (2J+1) \exp\left(-\frac{hcB}{kT} J(J+1)\right) dJ . \quad (38)$$

Вводячи заміну $y = J(J+1)$, дістаємо $dy = (2J+1)dJ$. Тоді

$$Q_{об} = \int_0^{\infty} \exp\left(-\frac{hcB}{kT} y\right) dy = -\frac{kT}{hcB} \exp\left(-\frac{hcB}{kT} y\right) \Big|_0^{\infty} = \frac{kT}{hcB} . \quad (39)$$

На цьому етапі слід прийняти до уваги той факт, що не всі значення квантового числа J можуть бути реалізовані для будь-якої молекули. Так, гомоядерні двоатомні молекули можуть перебувати в станах або тільки з парними значеннями J , або тільки з непарними. Це зменшує загальну кількість станів, в яких може перебувати молекула. Щоб врахувати це, в формулу для статистичної суми в високотемпературному наближенні вводять **число симетрії** σ , яке дорівнює 1 у випадку гетероядерних молекул, або 2 – для гомоядерних. Остаточо маємо:

$$Q_{об} = \frac{kT}{\sigma hcB} = \frac{8\pi^2 IkT}{\sigma h^2} . \quad (40)$$

Для багатоатомних молекул формули для розрахунку коливальної статистичної суми складніші і відрізняються для молекул з різною геометрією. Загальна формула для жорсткої молекули, що має три різні момента інерції I_x , I_y , I_z відносно трьох взаємно перпендикулярних осей може бути записана таким чином:

$$Q_{об} = \left(\sqrt{\pi}/\sigma\right) \left(\frac{8\pi^2 I_X kT}{h^2}\right)^{1/2} \left(\frac{8\pi^2 I_Y kT}{h^2}\right)^{1/2} \left(\frac{8\pi^2 I_Z kT}{h^2}\right)^{1/2} \quad (41)$$

або,

$$Q_{об} = \left(\sqrt{\pi}/\sigma\right) \left(\frac{8\pi^2 kT}{h^2}\right)^{3/2} (I_X I_Y I_Z)^{1/2}. \quad (42)$$

В даному випадку число симетрії σ підраховується як кількість нерозрізняваних орієнтацій молекули, які можуть бути отримані при обертальних операціях симетрії. Воно становить 12 у випадку бензолу і метану, 4 для етену, 3 для аміаку і хлороформу.

Наведемо числові значення $Q_{об}$ для деяких молекул при кімнатній температурі: 19,6 (HCl); 43,1 (H₂O); 36,3 (CH₄); 424 (Cl₂); 660,8 (C₂H₄). Отже, чим більша молекула і чим більший момент інерції вона має, тим більше обертальних рівнів енергії заселено, а отже тим більша і обертальна статистична сума. Зауважимо, що типові значення для обертальної суми на багато порядків менші, ніж для поступальної.

4.3. КОЛИВАЛЬНА СУМА СТАНІВ

Коливальна сума станів у випадку двохатомної молекули може бути досить просто розрахована в першому наближенні, якщо вважати, що коливальне збудження не надто велике і коливання можна описати моделлю *простого гармонійного осцилятора*. Тоді коливальні рівні енергії задаються виразом:

$$\varepsilon_{кол} = nh\nu = nhc\omega, \quad (43)$$

де ν – частота коливань (в с^{-1}) гармонійного осцилятора, ω – спектроскопічна частота коливань (в см^{-1}), n – коливальне квантове число, енергія коливання з $n=0$ прийнята за рівень відліку. Коливальні рівні енергії невидроджені, їх статистична вага дорівнює 1.

$$Q_{кол} = \sum_{n=0}^{\infty} \exp(-nh\nu/kT) =$$

$$= 1 + \exp(-h\nu/kT) + \exp(-2h\nu/kT) + \dots = 1 + x + x^2 + \dots \quad (44)$$

Цей ряд являє собою геометричну прогресію, знаменник якої менше одиниці. Отже, цей ряд сходиться до величини $1/(1-x)$. Значить, для коливальної суми можемо записати:

$$Q_{\text{кол}} = \frac{1}{1 - \exp(-h\nu/kT)} \quad (45)$$

Багатоатомні молекули мають кілька мод нормальних коливань ($3n - 6$ для нелінійної або $3n - 5$ для лінійної n -атомної молекули). Для них наближений розрахунок молекулярної статистичної суми можна проводити в припущенні, що ці моди незалежні одна від одної. Тоді загальна енергія коливань молекули може бути представлена у вигляді суми енергій окремих коливальних рухів, і, відповідно, статистична сума буде являти собою добуток внесків кожного окремого коливання:

$$Q_{\text{кол}} = \prod_{j=1}^{3n-6} Q_j = \prod_{j=1}^{3n-6} \frac{1}{1 - \exp(-h\nu_j/kT)}. \quad (46)$$

Коливання в молекулі прийнято описувати або частотою ν (ω) цих коливань, або **характеристичною температурою** коливань $\theta_{\text{кол}}$, яка визначається формулою $\theta_{\text{кол}} = h\nu/k$. В багатьох молекулах коливальні частоти (а значить і характеристичні температури) досить високі, і при температурах порядку кімнатної $Q_{\text{кол}}$ майже дорівнює 1. Це означає, що *коливальний рух практично не збуджений, і всі молекули перебувають в основному коливальному стані*.

Проаналізуємо, які значення може приймати $Q_{\text{кол}}$ при різних температурах.

1) $\theta_{\text{кол}} \gg T$. Тоді $\exp(-\theta_{\text{кол}}/T) \ll 1$, а $Q_{\text{кол}} \approx 1$.

Тобто, коливання, яке характеризується високою частотою при низьких температурах не збуджене.

2) $\theta_{\text{кол}} \ll T$. Тоді $\exp(-\theta_{\text{кол}}/T) \approx 1 - \theta_{\text{кол}}/T$, а

$$Q_{\text{кол}} = \frac{1}{1 - 1 + \theta_{\text{кол}}/T} = \frac{T}{\theta_{\text{кол}}} = \frac{kT}{h\nu}. \quad (46)$$

Практично, враховуючи типові значення частот коливань в газоподібних молекулах, цей випадок при температурах нижче 1000 К зустрічається досить рідко.

3) $\theta_{\text{кол}} \approx T$. У випадку середніх температур розрахунки проводять за формулою (45).

Розрахуємо, наприклад, $Q_{\text{кол}}$ для молекули J_2 , для якої $\omega = 214 \text{ см}^{-1}$. Для неї $\theta_{\text{кол}} = hc\omega/k$ становитиме 308 К. Розрахунок за формулою (45) дає: при температурі 298 К $Q_{\text{кол}} = 1,6$; при 1000 К $Q_{\text{кол}} = 3,77$. Розрахунок у високотемпературному наближенні за рівнянням (46) в останньому випадку дає $Q_{\text{кол}} = 3,25$. Різниця між точним і наближеним розрахунком становить більше, ніж 14%. Тобто, при цій температурі для розрахунків ще не бажано використовувати високотемпературне наближення. Для молекул J_2 при 1000 К заселені перші 3 – 4 коливальних рівні.

4.4. ЕЛЕКТРОННА СУМА СТАНІВ

Відстань між електронними енергетичними рівнями зазвичай досить велика, тому всі експоненти $\exp(-\varepsilon_i/kT)$ у виразі для статсуми майже не відрізняються від 0, крім основного стану, енергія якого приймається звичайно за нуль відліку. Отже, маємо:

$$Q_{\text{ел}} = g_0 \exp(-\varepsilon_0/kT) = g_0 \quad (47)$$

Як правило виродженість основного електронного стану для більшості атомів і молекул дорівнює 1. Але основний стан може бути і виродженим, як це має місце, наприклад, для атомів лужних металів. Для них основний стан дублетний, і за відсутності магнітного поля $g_0 = 2$.

Деякі молекули, що мають неспарені електрони, також можуть мати вироджені основні стани. Наприклад для NO $g_0 = 2$, для O_2 $g_0 = 3$.

Деякі молекули мають також збуджені електронні рівні, які розташовані досить низько. Наприклад, в молекулі NO, перший збуджений електронний рівень лежить лише на 121 см^{-1} вище основного, і також є двічі виродженим. В таких випадках електронна статистична сума розраховується безпосереднім сумуванням за формулою (23).

Що стосується рівнів ядерної енергії, то для статистичної суми можемо записати $Q_{яд} = g_{яд}$, як правило ця величина дорівнює 1. За звичайних умов переходи між рівнями ядерної енергії молекул не відбуваються.

Приклади

Приклад 1. Визначити молекулярну поступальну суму станів CO, якщо 1 моль газу міститься в контейнері при тиску $1,0133 \cdot 10^5$ Па і температурі 500 К.

Розв'язок. Поступальна сума станів обчислюється згідно формули (32).

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

Зручніше переписати цей вираз, домноживши чисельник і знаменник на $N_A^{3/2}$, з тим, щоб в формулу підставляти молярну масу в $\text{кг} \cdot \text{моль}^{-1}$. Константи зручно об'єднати і розрахувати всі разом. Крім того, для проведення подальших статистичних розрахунків (див. Розділ 5) буває зручно порахувати $\ln Q_{пост}$, а вже з нього, якщо потрібно, розрахувати $Q_{пост}$.

$$\begin{aligned} \ln Q_{пост} &= \ln \left(\frac{(2\pi k)^{3/2} R}{h^3 N_A^{3/2}} \cdot (M)^{3/2} \cdot \frac{T^{5/2}}{P} \right) = \\ &= \ln \left(\frac{(2\pi k)^{3/2} R}{h^3 N_A^{3/2}} \right) + \frac{3}{2} \ln M + \frac{5}{2} \ln T - \ln P. \end{aligned}$$

Якщо підставити у перший доданок цієї формули відповідні константи, отримуємо такий вираз для розрахунку поступальної суми станів:

$$\ln Q_{пост} = \frac{3}{2} \ln M + \frac{5}{2} \ln T - \ln P + 72,9775$$

Таким чином:

$\ln Q_{пост} = 3/2 \ln(0,028) + 5/2 \ln(500) - \ln(1,0133 \cdot 10^5) + 72,9775 = 71,6239$,
звідки:

$$Q_{\text{ном}} = 1,276 \cdot 10^{31}.$$

Також можна порахувати молекулярну статистичну суму $q_{\text{ном}}$, для молекули, яка рухається в межах “своїї” комірки простору:

$$q_{\text{ном}} = \frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} v = \frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} \cdot \frac{V}{N_A} = \frac{Q_{\text{ном}}}{N_A} = 2,120 \cdot 10^7.$$

Подальший розрахунок термодинамічних властивостей можна проводити, користуючись будь-якою з цих статистичних сум (див. Розділ 5).

Приклад 2. В обертальному спектрі комбінаційного розсіювання молекули CO присутні лінії з такими хвильовими числами:

J	6	7	8	9	10	11	12
$\omega \text{ см}^{-1}$	27,00	30,98	34,80	38,65	42,50	46,40	50,25

(J – обертальне квантове число). Визначте момент інерції для молекули CO.

Розв’язок. Знайдемо різницю енергій між $(J+1)$ та J обертальними рівнями, використавши вираз (35):

$$\Delta\varepsilon = \varepsilon_{J+1} - \varepsilon_J = hcB(J+1)(J+2) - hcBJ(J+1) = 2hcB(J+1).$$

З іншого боку,

$$\Delta\varepsilon = hc\omega_{KP},$$

де ω_{KP} – зсув частоти комбінаційного розсіювання. Звідси маємо:

$$\Delta\omega_{KP} = \omega_{J+1} - \omega_J = 2B(J+1 - J) = 2B$$

Різниця між сусідніми хвильовими числами становить: 3,98; 3,82; 3,85; 3,85; 3,9; 3,85 см^{-1} .

Середнє значення $\overline{\Delta\omega_{KP}} = 3,875 \text{ см}^{-1}$.

Отже, $B = 1,9375 \text{ см}^{-1}$.

$$I = h/8\pi^2 Bc = 1,4438 \cdot 10^{-46} \text{ (кг}\cdot\text{м}^2\text{)}.$$

Приклад 3. Визначити обертальну суму станів для CO при 500 К, якщо табличне значення моменту інерції для CO рівне $I = 14,49 \cdot 10^{-47}$ кг·м².

Розв'язок: Сума станів для двохатомної молекули при достатньо високій температурі обчислюється згідно формули (40).

$$Q_{об} = \frac{8\pi^2 kIT}{\sigma \cdot h^2}.$$

В логарифмічній формі:

$$\ln Q_{об} = \ln \left(\frac{8\pi^2 k}{h^2} \right) + \ln I + \ln T - \ln \sigma = 104,408 + \ln I + \ln T - \ln \sigma$$

Молекула гетероядерна, тому для неї $\sigma = 1$.

$$\ln Q_{об} = 104,525 + \ln(14,49 \cdot 10^{-47}) + \ln 500 - \ln 1 = 5,192.$$

Звідки

$$Q_{об} = 179,83$$

ЗАДАЧІ

1. Визначити молекулярну поступальну суму станів для CH₃OH при тиску $1,013 \cdot 10^5$ Па та температурі 500 К.

$$(1,56 \cdot 10^{31})$$

2. Визначити поступальну суму станів I₂ при тиску 5 атм та температурі 350 К. Як вона зміниться а) при збільшенні температури у 2 рази; б) при збільшенні тиску у 2 рази?

$$(2,857 \cdot 10^{31}; \text{ а) збільшиться в } \sim 5,66 \text{ раз;}$$

б) зменшиться в 2 рази)

3. Розрахуйте молекулярну поступальну суму для O₂ при температурі 100°C і нормальному тиску, якщо відомо, що поступальна сума станів He при 0°C і такому ж тиску становить $1,52 \cdot 10^{29}$.

$$(7,51 \cdot 10^{30})$$

4. Оцініть “характеристичну температуру” поступального руху для азоту, який знаходиться в контейнері об'ємом $3 \cdot 3 \cdot 3$ м³ (це поняття вводиться аналогічно характеристичним температурам обертального і коливального рухів).

$$(9,5 \cdot 10^{-21} \text{ К})$$

5. Розрахуйте обертальну суму станів HCl при кімнатній температурі методом безпосереднього сумування за формулою (36) і у

високотемпературному наближенні. Який висновок можна зробити? Обертальна стала HCl становить $10,59 \text{ см}^{-1}$.

(19,9; 19,6)

6. Розрахуйте молекулярну обертальну суму для F_2 при температурі 0°C , якщо відомо, що обертальна сума для Cl_2 при температурі 298 K дорівнює 424 . Між'ядерна відстань в молекулі F_2 в $1,4$ рази менша, ніж для хлору.

(108)

7. Визначити обертальну суму станів I_2 при температурі 350 K , якщо момент інерції для молекули йоду дорівнює $7,49 \cdot 10^{-45} \text{ кг} \cdot \text{м}^2$. Як вона зміниться при збільшенні температури у 2 рази?

($3,252 \cdot 10^3$; збільшиться у 2 рази)

8. Визначте заселеність обертального енергетичного рівня із квантовим числом $J=2$ молекули водню при температурі 600 K , якщо міжатомна відстань у ній дорівнює $7,41 \cdot 10^{-11} \text{ м}$. (Момент інерції жорсткої двохатомної молекули визначається як $I = m_1 m_2 r^2 / (m_1 + m_2)$, де m_1 та m_2 – маси атомів, що складають молекулу, r – міжатомна відстань).

(0,609)

9. Розгляньте заселеність J обертального рівня молекули з відомою обертальною сталою B як функцію температури. При якій температурі ця заселеність максимальна?

($T = hcBJ(J+1)/k$)

10. При якому значенні обертального квантового числа J заселеність обертального рівня є максимальною серед усіх обертальних рівнів молекули CO при температурі 300 K ? Момент інерції молекули CO становить $14,49 \cdot 10^{-47} \text{ кг} \cdot \text{м}^2$. Молекула перебуває в основному електронному та коливальному стані.

(7)

11. Розрахувати коливальну суму станів для CO при температурі 500 K , якщо частота коливань в молекулі CO становить 2168 см^{-1} .

(1,0095)

12. Хвильові числа трьох нормальних коливань молекули води становлять $3656,7$; $1594,8$ та $3755,8 \text{ см}^{-1}$. Знайдіть коливальну статистичну суму молекули води при 298 K та при 1500 K .

(1,005; 1,353)

13. Розрахуйте імовірність знаходження молекули водню ($\omega = 4400 \text{ см}^{-1}$) на основному коливальному рівні при 1700 K .

(0,976)

14. Починаючи з якого коливального рівня в молекулі Cl_2 його заселеність при температурі 1000 К буде менше а) 1%; б) 10% ? Молекула хлору характеризується частотою коливань 560 см^{-1} .

(5;3)

15. Молекула NO має двічі вироджений основний стан і двічі вироджений збуджений стан, що розташований вище основного на 121 см^{-1} . Розрахуйте електронну суму станів при 50 К і 500 К.

(2,06; 3,41)

16. Розрахуйте заселеність першого збудженого рівня молекули NO при 298 К та при 1000 К.

(0,358; 0,457)

5. ЗВ'ЯЗОК ТЕРМОДИНАМІЧНИХ ФУНКЦІЙ ІДЕАЛЬНОГО ГАЗУ ІЗ МОЛЕКУЛЯРНОЮ СТАТИСТИЧНОЮ СУМОЮ

Як вже відмічалось в другому розділі, через молекулярну статистичну суму можна виразити всі термодинамічні властивості ідеального газу. Зараз ми продемонструємо, як конкретно це можна зробити.

Почнемо із внутрішньої енергії ідеального газу. Skorистаємось виразом (24), провівши попередньо одну математичну операцію, а саме: візьмемо похідну по температурі від молекулярної статистичної суми:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_V &= \sum_i \exp(-\varepsilon_i/kT) (-\varepsilon_i/k) (-1/T^2) = \\ &= \frac{\sum_i \varepsilon_i \exp(-\varepsilon_i/kT)}{kT^2}. \end{aligned} \quad (48)$$

Тепер можна записати вираз (24) у вигляді:

$$U = \frac{N}{Q} \sum_i \varepsilon_i \exp(-\varepsilon_i/kT) = \frac{N}{Q} \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_V kT^2 = NkT^2 \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_V. \quad (49)$$

Це і є формула, яка пов'язує внутрішню енергію ідеального газу з кількістю станів, які доступні для молекули цього газу за даних умов.

Для ентропії ідеального газу з формули (18), враховуючи, що $\beta = 1/kT$ отримуємо такий вираз:

$$S = \frac{U}{T} + kN \ln Q = NkT \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_V + kN \ln Q. \quad (50)$$

Тоді для вільної енергії Гельмгольца маємо:

$$A = U - TS = -kNT \ln Q. \quad (51)$$

Для тиску можемо записати:

$$P = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T = kNT \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V} \right)_T. \quad (52)$$

Також можна вивести вирази для інших термодинамічних функцій, таких як теплоємності при сталому тиску і об'ємі, ентальпія, вільна енергія Гіббса тощо. Про деякі з цих функцій ми ще будемо згадувати в наступному розділі, присвяченому внескам окремих видів руху в термодинамічні функції системи.

Всі ці формули пов'язують відповідні термодинамічні функції із *молекулярною сумою станів*, яка *вказує на кількість станів, доступну для молекули* системи за певних умов. Але їх можна переписати і дещо в іншому вигляді, вносячи множник N під знак логарифму і враховуючи, що $N \ln Q = \ln Q^N$, а $N(\partial \ln Q / \partial x)_y = (\partial \ln Q^N / \partial x)_y$. Тоді формули, скажімо, для внутрішньої енергії або ентропії ідеального газу матимуть, відповідно, такий вигляд:

$$U = kT^2 \left(\frac{\partial \ln Q^N}{\partial T} \right)_V \quad (53)$$

та
$$S = kT \left(\frac{\partial \ln Q^N}{\partial T} \right)_V + k \ln Q^N. \quad (54)$$

Вирази, записані в такій формі, підкреслюють **зв'язок термодинамічних функцій** ідеального газу із **загальною кількістю станів, доступною для системи в цілому**. Справді, якщо для однієї молекули доступно Q станів, а кожний стан однієї молекули може сполучатись із будь-яким станом іншої молекули, то загальна кількість станів всіх молекул системи, або системи в цілому, становитиме Q^N .

Наведені вище формули дозволяють розраховувати термодинамічні властивості ідеального газу, виходячи *лише з відомостей про будову молекул* (тобто мас атомів, порядку їх сполучення в молекулі, міжатомних відстаней, валентних кутів, частот коливань тощо). Крім того, оскільки статистичну суму можна факторизувати на окремі множники у відповідності із різними видами руху (27), то і формули (49) – (52) можна розписати для окремих видів руху із урахуванням відповідних статусів. Загальні термодинамічні функції ідеального газу після цього знаходять як суму окремих внесків.

Але при розрахунках треба враховувати ще одну важливу річ. Наведені формули були б повністю коректними, якби ми розглядали систему *локалізованих* частинок, кожна з яких рухається лише в межах своєї частки простору. Тоді ці молекули були б розрізняваними (як, наприклад, в кристалі, всі частинки якого фіксовані в вузлах кристалічної решітки). Але молекули ідеального газу рухаються насправді в одній і тій самій області простору V , і в той же час вони є нерозрізняваними. А перестановки між нерозрізняваними частинками (їх кількість дорівнює $N!$) нових станів не дають. Отже загальну кількість станів системи Q^N треба зменшити в стільки разів, скільки буде зустрічатися один і той же стан, тобто в $N!$ разів.

Якщо послідовно дотримуватись методу Больцмана, в якому молекули вважаються розрізняваними, то відповідне зменшення можна було б обґрунтувати таким чином: молекули, які рухаються в тій самій області простору потрапляють в одну “просторову комірку”. А перестановки частинок в межах однієї “комірки” за Больцманом нових станів не дають.

Слід підкреслити також, що таке зменшення загальної кількості станів системи відбувається за рахунок поступального руху молекул, *саме поступальний рух* в межах однієї області простору *забезпечує нерозрізняваність частинок*. І саме поступальна

сума станів молекули залежить від об'єму V , в якому рухаються частинки. Оскільки молекулярна статистична сума має властивість факторизації на окремі внески (27), то зменшення в $N!$ разів величини Q^N для загальної суми відбувається за рахунок внеску Q_{nocm}^N . Всі інші внески в статсуму залишаються незмінними, тому що вони не пов'язані з перестановками частинок між собою. Отже, **формули (49) – (52)** використовуються в незмінному вигляді для **розрахунку обертального, коливального та електронного внесків** в термодинамічні функції.

Для того, щоб отримати вирази для термодинамічних функцій поступального руху, знайдемо спочатку деякі допоміжні величини, а саме:

$$\ln \frac{Q_{nocm}^N}{N!} = N \ln Q_{nocm} - N \ln N + N = N \ln \frac{Q_{nocm} e}{N}, \quad (55)$$

$$\left(\frac{\partial \ln(Q_{nocm}^N / N!)}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\partial \ln(N \ln Q_{nocm} - N \ln N + N)}{\partial T} \right)_V = N \left(\frac{\partial \ln Q_{nocm}}{\partial T} \right)_V. \quad (56)$$

(Тут було використано наближену формулу $\ln N! \approx N \ln N - N$). Ми бачимо, що ділення на $N!$ не впливає на ті внески, які містять похідні від логарифму статистичної суми по температурі (або об'єму). Змінюються лише ті, які містять просто $\ln Q_{nocm}$ – в них з'являється

множник $\frac{e}{N}$ під логарифмом.

Отже, **формули для термодинамічних функцій поступального руху** матимуть вигляд:

$$U_{nocm} = NkT^2 \left(\frac{\partial \ln Q_{nocm}}{\partial T} \right)_V, \quad (57)$$

$$S_{nocm} = NkT \left(\frac{\partial \ln Q_{nocm}}{\partial T} \right)_V + kN \ln \frac{Q_{nocm} e}{N}, \quad (58)$$

$$A_{\text{носм}} = -kNT \ln \frac{Q_{\text{носм}} e}{N}, \quad (59)$$

$$P = - \left(\frac{\partial A_{\text{носм}}}{\partial V} \right)_T = kNT \left(\frac{\partial \ln Q_{\text{носм}}}{\partial V} \right)_T. \quad (60)$$

Зауважимо, що формули (57) та (60) збігаються із формулами (49) та (52), відповідно. **Рівняння (57) – (60)** також застосовуються для визначення сумарних термодинамічних функцій через повну статистичну суму молекули Q . В останньому випадку $Q_{\text{носм}}$ в цих формулах слід замінити на Q .

Крім того, формули (57) – (59) можна також представити в іншому вигляді через молекулярну суму станів $q_{\text{носм}}$ (формула 33) для частинки, яка рухається в комірчастому просторі (при цьому враховуємо, що $q_{\text{носм}} = Q_{\text{носм}} / N$):

$$U_{\text{носм}} = NkT^2 \left(\frac{\partial \ln q_{\text{носм}}}{\partial T} \right)_V, \quad (61)$$

$$S_{\text{носм}} = NkT \left(\frac{\partial \ln q_{\text{носм}}}{\partial T} \right)_V + kN \ln q_{\text{носм}} e, \quad (62)$$

$$A_{\text{носм}} = -kNT \ln q_{\text{носм}} e. \quad (63)$$

За якими формулами вести розрахунки термодинамічних властивостей речовин, (57) – (59) чи (61) – (63), – це питання власних вподобань та зручності прийняття моделі неперервного або комірчастого простору в тому чи іншому випадку. Зауважимо лише, що в окремих випадках, як, наприклад, при розрахунках за теорією перехідного стану, слід користуватись виключно величиною $q_{\text{носм}}$. При цьому в формулах (62) і (63) множення $q_{\text{носм}}$ на e скасовується, оскільки частинки розглядаються як такі, що рухаються кожна в межах своєї просторової комірки, і перестановки між ними не враховуються.

Нагадаємо ще раз, що від об'єму залежить лише поступальна частина загальної молекулярної статистичної суми. Отже, часткова

похідна від загальної статистичної суми по об'єму $\left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V}\right)_T$ дорівнює $\left(\frac{\partial \ln Q_{nocm}}{\partial V}\right)_T$. Якщо в виразі (60) для тиску взяти похідну в явному вигляді $\left(\frac{\partial \ln Q_{nocm}}{\partial V}\right)_T = \frac{1}{V}$, ми отримаємо **рівняння стану ідеального газу**:

$$PV = NkT. \quad (64)$$

Приклади

Приклад 1. Вивести формулу для ентальпії ідеального газу. Чи будуть відрізнятися формули, виражені через відповідні статистичні суми, для розрахунку поступального та внутрішньомолекулярних внесків в ентальпію ідеального газу?

Розв'язок. З класичної термодинаміки маємо $H = U + PV$. Підставляємо вирази для U і PV через статистичну суму (формули (49) та (61)), отримуємо:

$$H = NkT^2 \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T}\right)_V + kNT.$$

Формули для розрахунку внесків в ентальпію не відрізняються для поступального та внутрішньомолекулярних рухів, тому що вираз містить лише похідні від $\ln Q$.

Приклад 2. Вивести формулу для визначення вільної енергії Гіббса ідеального газу через повну молекулярну статистичну суму. Чи відрізняються в цьому випадку вирази для розрахунку відповідних внесків поступального та внутрішньомолекулярних рухів?

Розв'язок. Для вільної енергії Гіббса маємо $G = A + PV$. Вираз для A через статистичну суму містить просто $\ln Q$. Отже, в цьому випадку вираз для G через повну статистичну суму молекули матиме вигляд (використовуємо формули виду (59) та (61)):

$$G = -kNT \ln \frac{Q_e}{N} + kNT = -kNT \ln \frac{Q}{N}.$$

Вираз для поступального внеску у вільну енергію:

$$G = -kNT \ln \frac{Q_{\text{пост}}}{N}.$$

Вираз для внутрішньомолекулярних внесків у вільну енергію:

$$G = -kNT \ln Q_{\text{вн.мол}} + kNT.$$

Задача. Виведіть формулу для розрахунку C_V через повну молекулярну статистичну суму.

6. ВНЕСКИ РІЗНИХ ВИДІВ РУХУ В ТЕРМОДИНАМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ІДЕАЛЬНОГО ГАЗУ

Будь-яку мольну термодинамічну властивість ідеального газу можна представити у вигляді суми внесків, кожен з яких відповідає окремому виду руху: поступальному, обертальному і т.д.

Наприклад для мольної внутрішньої енергії ідеального газу можемо записати:

$$U_M - U_{M0} = U_{M \text{ пост}} + U_{M \text{ кол}} + U_{M \text{ об}} + U_{M \text{ ел}}, \quad (65)$$

де U_{M0} – внутрішня енергія 1 моль ідеального газу при температурі 0 К; це той рівень, який приймається за нульовий, і від якого ведеться відлік енергії. Можна показати, що величина U_{M0} входить в рівняння для визначення таких термодинамічних функцій як внутрішня енергія, ентальпія, вільні енергії Гіббса і Гельмгольца. Так, для вільної енергії Гельмгольца вираз матиме вигляд:

$$A_M - U_{M0} = A_{M \text{ пост}} + A_{M \text{ кол}} + A_{M \text{ об}} + A_{M \text{ ел}}. \quad (66)$$

А такі величини як ентропія і теплоємність від вибору значення U_{M0} не залежать, тобто при розрахунку за відповідними формулами ми отримуємо абсолютне значення цих функцій. Для ентропії, наприклад, вираз матиме вигляд:

$$S_M = S_{M \text{ пост}} + S_{M \text{ кол}} + S_{M \text{ об}} + S_{M \text{ ел}}. \quad (67)$$

Загальна процедура розрахунку внеску певного руху в мольну термодинамічну функцію ідеального газу полягає в тому, щоб взяти формулу для відповідної властивості з попереднього розділу, і замінити в ній kN на R , а N під логарифмом на N_A .

Розглянемо, наприклад, ентропію ідеального одноатомного газу. Внески в неї дають лише поступальний та електронний рухи. Користуючись формулами (50) та (58) для обчислення ентропії, а також враховуючи вирази (32) та (47) для поступальної і електронної молекулярних статистичних сум, можемо записати:

$$\begin{aligned} S_{M \text{ nocm}} &= R \ln \frac{Q_{\text{nocm}} e}{N_A} + RT \left(\frac{\partial \ln Q_{\text{nocm}}}{\partial T} \right)_V = R \ln \frac{Q_{\text{nocm}}}{N_A} + R + RT \left(\frac{3}{2} \right) \left(\frac{1}{T} \right) = \\ &= R \ln \frac{Q_{\text{nocm}}}{N_A} + \frac{5}{2} R, \end{aligned} \quad (68)$$

$$S_{M \text{ el}} = R \ln Q_{\text{el}} = R \ln g_0, \quad (69)$$

$$\begin{aligned} S_M &= S_{M \text{ nocm}} + S_{M \text{ el}} = R \ln \left(\frac{g_0 (2\pi m k T)^{3/2}}{N_A h^3} \frac{RT}{P} \right) + \frac{5}{2} R = \\ &= R \ln g_0 + \frac{3}{2} R \ln M + \frac{5}{2} R \ln T - R \ln P + \text{const}, \end{aligned} \quad (70)$$

де M – молярна маса газу, а $\text{const} = -9,67 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$, якщо M виражено в $\text{г} \cdot \text{моль}^{-1}$, а P – в атмосферах.

Рівняння (70) – це **формула Закура-Темроде**, яка дозволяє з великою точністю розраховувати ентропії одноатомних газів за відсутності електронного збудження, тобто при температурах, що не є надто високими. За цією ж формулою розраховуються поступальні внески в ентропію багатоатомних газів.

Тепер розглянемо внески різних видів руху у внутрішню енергію та теплоємність C_V ідеального газу. При розгляді окремих видів руху ми показали, що за певних умов, а саме за умови можливості застосування до того чи іншого руху високотемпературного наближення, статистичну суму для поступального, обертального або коливального рухів можна виразити у вигляді

$$Q_i = \text{const} \cdot T^\alpha. \quad (71)$$

Тоді внесок певного виду руху у мольну внутрішню енергію ідеального газу можна записати як

$$U_{Mi} = RT^2 \left(\frac{\partial \ln Q_i}{\partial T} \right)_V = RT^2 \left(\frac{\partial \ln T^\alpha}{\partial T} \right)_V = \alpha RT^2 \cdot \frac{1}{T} = \alpha RT, \quad (72)$$

а у теплоємність, відповідно, як

$$C_{V,i} = \left(\frac{\partial U_{Mi}}{\partial T} \right)_V = \alpha R. \quad (73)$$

Формули (72) та (73) фактично виражають **принцип рівного розподілу енергії по ступенях вільності**. Дійсно, застосуємо ці формули до конкретних видів руху.

а) Поступальний рух. У випадку одновимірного поступального руху, як було показано у розділі 4.1, $Q_{\text{пост},i} \sim T^{1/2}$ ($\alpha = 1/2$), а отже середня мольна внутрішня енергія, що припадає на кожний ступінь вільності поступального руху становить $1/2 RT$ (або $1/2 kT$ для однієї молекули).

Для тривимірного поступального руху $\alpha = 3/2$, як це впливає з (32). Отже, $U_{M \text{ пост}} = 3/2 RT$, а $C_{V M \text{ пост}} = 3/2 R$.

б) Обертальний рух. Для двохатомної молекули, яка має 2 обертальні ступені вільності, $Q_{\text{об}} \sim T$, і відповідно, $U_{M \text{ об}} = RT$ (по $1/2 RT$ на кожен ступінь вільності), а $C_{V, \text{пост}} = R$.

Для багатоатомної нелінійної молекули, яка має три обертальних ступеня вільності, $Q_{\text{об}} \sim T^{3/2}$ ($\alpha = 3/2$), $U_{M \text{ об}} = 3/2 RT$ і $C_{V, \text{пост}} = 3/2 R$.

в) Коливальний рух. Раніше ми показали (46), що якщо для певного коливання виконується високотемпературне наближення, то $Q_{\text{кол}} \sim T$. Відповідно, на одне повністю збуджене коливання молекули припадає мольна енергія $U_{M \text{ кол}} = RT$ (або kT на одну молекулу) і $C_{V, \text{кол}} = R$. Справа в тому, що енергія коливання складається з кінетичної енергії осцилятора та з його потенціальної енергії, і кожен

з цих двох внесків дорівнює в середньому $1/2 kT$. В цьому відмінність коливального руху від обертального та поступального, які мають лише кінетичні складові.

Ще раз наголосимо, що принцип рівного розподілу можна використовувати для того чи іншого руху лише у випадку, коли $\varepsilon_{\text{руху}} \ll kT$ і квантові ефекти можна не враховувати (тобто вважати енергетичний спектр квазібезперервним).

Останній умові найрідше задовольняє коливальний рух. Мольна внутрішня енергія коливального руху для дискретного спектра матиме вигляд:

$$\begin{aligned}
 U_{M_{\text{кол}}} &= RT^2 \left(\frac{\partial \ln Q_{\text{кол}}}{\partial T} \right)_V = RT^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln \frac{1}{1 - \exp(-\theta_{\text{кол}}/T)} = \\
 &= RT^2 \cdot (1 - \exp(-\theta_{\text{кол}}/T)) \cdot \frac{(-1) \cdot (-1) \cdot \exp(-\theta_{\text{кол}}/T)}{(1 - \exp(-\theta_{\text{кол}}/T))^2} \cdot \frac{(-1)(-\theta_{\text{кол}})}{T^2} = \\
 &= \frac{R\theta_{\text{кол}} \exp(-\theta_{\text{кол}}/T)}{1 - \exp(-\theta_{\text{кол}}/T)} = \frac{R\theta_{\text{кол}}}{\exp(\theta_{\text{кол}}/T) - 1}. \quad (74)
 \end{aligned}$$

А для теплоємності можемо записати

$$C_{V,\text{кол}} = \left(\frac{\partial U_{M_{\text{кол}}}}{\partial T} \right)_V = R \frac{(\theta_{\text{кол}}/T)^2 \exp(\theta_{\text{кол}}/T)}{(\exp(\theta_{\text{кол}}/T) - 1)^2}. \quad (75)$$

Значимо, що коли $\theta_{\text{кол}} \ll T$, тоді $\exp(\theta_{\text{кол}}/T) \approx 1 + \theta_{\text{кол}}/T$, і з (74) та (75) ми отримуємо $U_{M_{\text{кол}}} = RT$ і $C_{V,\text{кол}} = R$, що повністю узгоджується із принципом рівномірного розподілу.

Загальну *теплоємність* газу можна розрахувати сумуванням внесків поступального руху, обертань та коливань. В деяких випадках існує також електронний внесок в теплоємність, але їм зазвичай нехтують, оскільки електронні рівні розташовані далеко один від одного. При дуже низьких температурах теплоємність газів становить $3/2 R$, що означає, що внесок в накопичення енергії дає лише

поступальний рух, а для коливань і обертань зайнятий лише найнижчий стан. По мірі підвищення температури від $T \ll \theta_{об}$ до $T \gg \theta_{об}$ збуджується все більше обертальних рівнів, і внесок обертального руху в теплоємність зростає від 0 до максимальної величини $1/2 R \cdot f_{об}$, де $f_{об}$ – кількість обертальних ступенів вільності. Молекулярні коливання починають вносити помітний внесок в теплоємність тільки при температурах, достатньо високих для їх збудження.

Оцінимо, наприклад, теплоємність водяної пари при температурі 100°C. При цій температурі є активними поступальні і обертальні моди руху молекул H₂O. Молекули води мають три поступальні і три обертальні ступені вільності. Хвильові числа коливань лежать в межах 1500–3500 см⁻¹, що значно більше kT ($kT \approx 200$ см⁻¹). Отже, внеском коливань в теплоємність можна фактично знехтувати. Остаточо для теплоємності маємо: $C_V = 1/2 R(f_{ном} + f_{об} + 0) = 1/2 R(3 + 3) = 3R = 24,9$ Дж·моль⁻¹·К⁻¹. Експериментальне значення становить 26,1 Дж·моль⁻¹·К⁻¹, що є непоганим узгодженням, враховуючи наближений характер оцінки.

ПРИКЛАДИ

Приклад 1. Розрахувати поступальний, обертальний, коливальний та електронний внески у мольну ентропію CO при нормальному тиску і температурі 500 К. Момент інерції молекули CO становить $14,49 \cdot 10^{-47}$ кг·м², число симетрії $\sigma = 1$, а характеристична температура коливань дорівнює 3122 К.

Розв'язок. Внесок поступального і електронного рухів в ентропію CO визначаємо за формулою Закура-Тетроде:

$$\begin{aligned} S_{ном} &= R \ln g_0 + 3/2 R \ln M + 5/2 R \ln T - R \ln P - 9,67 = \\ &= 0 + 3/2 \cdot 8,314 \cdot \ln 28 + 5/2 \cdot 8,314 \cdot \ln 500 - 9,67 = \\ &= 161,06 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}. \end{aligned}$$

Внесок обертального руху знаходимо за формулою (50), враховуючи, що шукаємо мольну властивість:

$$S_{об} = RT \left(\frac{\partial \ln Q_{об}}{\partial T} \right)_V + R \ln Q_{об} =$$

$$\begin{aligned}
&= R(T \cdot 1/T + \ln(8\pi^2 k/h^2) + \ln I + \ln T - \ln \sigma) = \\
&= 8,314 \cdot (1 + 104,525 + \ln 14,49^{-47} + \ln 500 - 0) = 51,48 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}.
\end{aligned}$$

Знаходячи внесок коливального руху, враховуємо, що $Q_{\text{кол}} = 1/(1 - \exp(-\theta_{\text{кол}}/T)) = 1,002$, а також знайдену в (74) похідну $(\partial \ln Q_{\text{кол}}/\partial T)_V$, і отримуємо:

$$\begin{aligned}
S_{\text{кол}} &= RT \left(\frac{\partial \ln Q_{\text{кол}}}{\partial T} \right)_V + R \ln Q_{\text{кол}} = \frac{R \theta_{\text{кол}}/T}{\exp(\theta_{\text{кол}}/T) - 1} + R \ln Q_{\text{кол}} = \\
&= R \cdot \left(\frac{3122/500}{\exp(3122/500) - 1} + \ln 1,002 \right) = 0,118 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}.
\end{aligned}$$

Основний внесок в ентропію CO дають поступальний і обертальний рухи.

Приклад 2. Розрахувати мольну теплоємність C_V парів води при температурі 1000 К, якщо відомі частоти трьох коливань молекули води – 1595, 3657 та 3756 см^{-1} . Молекули води перебувають при цій температурі в основному електронному стані.

Розв'язок. Внески поступального і обертального рухів в теплоємність парів води при цій температурі можна оцінити за принципом рівномірного розподілу енергії по ступенях вільності, і вони становитимуть:

$C_{V \text{ пост}} = 3/2 R$ і $C_{V \text{ об}} = 3/2 R$ (молекули води мають 3 обертальні ступені вільності).

Для розрахунку коливального внеску в теплоємність спочатку знайдемо характеристичні температури коливань для молекули H_2O :

$$\theta_{1\text{кол}} = \frac{hc\omega_1}{k} = 2297 \text{ К};$$

$$\theta_{2\text{кол}} = 5268 \text{ К};$$

$$\theta_{3\text{кол}} = 5410 \text{ К}.$$

Коливальну складову теплоємності знаходимо за допомогою формули (75):

$$C_{V,кол} = \sum_i R \frac{(\theta_{i,кол}/T)^2 \exp(\theta_{i,кол}/T)}{(\exp(\theta_{i,кол}/T) - 1)^2} =$$

$$= R \cdot \left(\frac{2,297^2 \exp 2,297}{(\exp 2,297 - 1)^2} + \frac{5,268^2 \exp 5,268}{(\exp 5,268 - 1)^2} + \frac{5,410^2 \exp 5,410}{(\exp 5,410 - 1)^2} \right) =$$

$$= 8,314 \cdot (0,656 + 0,145 + 0,132) = 7,757 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}.$$

Повна теплоємність води становить:

$$C_V = 3/2 R + 3/2 R + 7,757 = 32,70 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}.$$

Приклад 3. Визначте мольні енергії Гіббса і Гельмгольца газоподібного азоту при температурі 500 К і тиску 1 атм, якщо оберտальна стала для азоту $B = 2,00 \text{ см}^{-1}$, а частота коливання становить 2360 см^{-1} .

Розв'язок. Знаходимо молекулярні поступальну, оберտальну і коливальну статистичні суми N_2 :

$$\ln Q_{пост} = \ln \left(\frac{(2\pi k)^{3/2} R}{h^3 N_a^{3/2}} \right) + 3/2 \ln M + 5/2 \ln T - \ln P =$$

$$= 72,9775 + 3/2 \ln 0,028 + 5/2 \ln 500 - \ln(1,0133 \cdot 10^5) = 71,624;$$

$$\ln Q_{об} = \ln(k/hc) + \ln T - \ln B - \ln \sigma =$$

$$= -0,365 + \ln 500 - \ln 2,00 - \ln 2 = 4,463;$$

$$\ln Q_{кол} = \ln[1/(1 - \exp(-hc\omega/kT))] \approx \ln 1.$$

Для повної молекулярної статистичної суми отримуємо:

$$\ln Q = \ln Q_{пост} + \ln Q_{об} = 76,087.$$

Тепер розраховуємо вільну енергію Гельмгольца

$$A_M - U_{M0} = -RT \ln \frac{Q \cdot e}{N_A} =$$

$$= -8,314 \cdot 500 \cdot (76,087 + 1 - \ln 6,02 \cdot 10^{23}) = -92834 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1},$$

а також вільну енергію Гіббса

$$G_M - U_{M0} = -RT \ln \frac{Q}{N_A} =$$

$$= -8,314 \cdot 500 \cdot (76,087 - \ln 6,02 \cdot 10^{23}) = -88677 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

ЗАДАЧІ

1. Обчисліть поступальний внесок в мольну ентропію аміаку при температурі 500 К і тиску 1 атм. Як зміниться цей внесок при збільшенні в два рази а) температури; б) тиску?

$$(154,82 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}; 169,24 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}; 149,07 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К})$$

2. Обчисліть обертальний внесок в мольну ентропію аміаку при температурі 500 К, якщо добуток моментів інерції відносно трьох осей координат становить $I_x I_y I_z = 3,587 \cdot 10^{-140} (\text{кг} \cdot \text{м}^2)^3$, а число симетрії $\sigma = 3$. Як зміниться цей внесок при збільшенні температури в 2 рази?

$$(54,4 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}; 63,05 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К})$$

3. Обчисліть коливальний внесок в мольну ентропію аміаку при 500 К, якщо молекула має такі характеристичні температури коливань: 1366,8; 2340,6 (двічі вироджене); 4954,3 (двічі вироджене) та 4781,2 К. Як зміниться цей внесок при збільшенні температури в два рази?

$$(3,04 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}; 13,02 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К})$$

4. У якого з газів – кисню чи водню – більша ентропія за однакових умов і чому?

(O₂)

5. Обчисліть, за якого тиску мольна ентропія атомарного йоду при температурі 2000 К становитиме 208,7 Дж·моль⁻¹·К⁻¹. Вважайте, що атоми знаходяться в основному електронному стані ($g_0 = 4$).

(4 атм)

6. Обертальний внесок в ентропію деякого газу, молекули якого лінійні, становить 33,7 Дж·моль⁻¹·К⁻¹ при 300 К. Чому дорівнює цей внесок при 450 К?

$$(37,07 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1})$$

7. Обертальний внесок в мольну ентропію СО становить 56,37, а поступальний – 164,12 Дж·моль⁻¹·К⁻¹. Знайдіть при яких температурі і тиску знаходиться цей газ. Знайдіть мольну ентропію газу в цих умовах.

$$(900 \text{ К}; 3 \text{ атм}; 221,7 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1})$$

8. Розрахуйте, при якій температурі внесок коливального руху в мольну внутрішню енергію молекули $U - U_0$ становитиме RT , якщо характеристична частота коливань становить 2360 см^{-1} .

($T > 3399 \text{ K}$)

9. Розрахуйте відсотковий внесок коливального руху в мольну ізохорну теплоємність CO при температурах 500 K та 1000 K , якщо характеристична температура коливання становить 3122 K .

(3%; 15,8%)

10. Порівняйте мольні ізохорні теплоємності води та CO_2 при температурі 298 K , припускаючи можливість знехтувати внесками коливального та електронного рухів. Поясніть різницю.

($3R$; $5/2 R$)

11. Порівняйте мольну ізобарну теплоємність Kr , F_2 та C_2H_4 при температурі 298 K , якщо електронними і коливальними внесками в теплоємність при цій температурі можна знехтувати.

($5/2 R$; $7/2 R$; $4R$)

12. Зробіть висновок про структуру CO_2 та SO_2 , ґрунтуючись на таких даних. При 300 K коливальна складова мольної теплоємності CO_2 на $1,47 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ більша, ніж у SO_2 ; $C_p(\text{CO}_2) = 37,15 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, а $C_p(\text{SO}_2) = 39,84 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.

(CO_2 – лінійна молекула, а SO_2 – нелінійна)

13. Розрахуйте внески поступального, обертового та коливального рухів у мольну ізохорну теплоємність CO_2 при температурі 298 K , якщо молекула CO_2 є лінійною (обертальна стала $B = 0,39 \text{ см}^{-1}$) та має коливання з частотами 667 ; 1334 та 2350 см^{-1} . Як зміняться ці величини, якщо підвищити температуру на 200 K ?

($3/2 R$; R ; $3,61 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)

14. Для деяких молекул різниця між основним та першим збудженим електронними рівнями є величиною меншою kT , тому слід враховувати електронні внески у термодинамічні функції таких молекул. Покажіть, що електронний внесок в теплоємність в цьому випадку можна обчислювати за формулою

$$C_{V_{el}} = Rg_0g_1 \left(\frac{\varepsilon_i}{kT} \right)^2 \frac{\exp(-\varepsilon_i/kT)}{(g_0 + g_1 \exp(-\varepsilon_i/kT))^2}.$$

15. Молекула NO має двічі вироджений основний і двічі вироджений електронно-збуджений стани, різниця між якими

становить 121 см^{-1} . Розрахуйте електронний внесок в теплоємність цієї молекули при 50 К, 298 К і 500 К.

$$(2,94; 0,654 \text{ та } 0,244 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1})$$

16. Обчисліть повну суму станів, мольну внутрішню енергію, ентропію та мольну ізохорну теплоємність O_2 при 500 К та тиску 1 атм, якщо обертальна стала $B = 1,45 \text{ см}^{-1}$, а характеристична частота коливань $\omega = 1580 \text{ см}^{-1}$. Молекули кисню знаходяться в основному електронному стані ($g_0 = 3$).

$$(Q_{\text{ном}} = 1,56 \cdot 10^{31}; Q_{\text{об}} = 119,73; Q_{\text{кол}} \approx 1; Q_{\text{ел}} = 3; 10,393 \text{ кДж}; 171,87 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}; 20,785 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1})$$

17. Розрахуйте мольні ентропію, внутрішню енергію, ентальпію та вільні енергії Гіббса і Гельмгольца для парів молекулярного йоду при температурі 500 К і тиску 5 атм. Обертальна стала $B = 0,0374 \text{ см}^{-1}$; характеристична частота коливань $\omega = 214 \text{ см}^{-1}$.

$$(271,2 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}; 13,4 \text{ кДж/моль}; 17,6 \text{ кДж/моль}; -118,0 \text{ кДж/моль}; -122,2 \text{ кДж/моль})$$

18. Поступальний внесок в мольну величину $G - U_0$ для кисню становить $-111,844 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$, а обертальний дорівнює $-23,258 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$. Вкажіть, при яких зовнішніх умовах знаходиться газ. Розрахуйте його мольні ентропію та вільну енергію Гіббса за цих умов.

$$(700 \text{ К}; 2 \text{ атм}; 225,4 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}; -136,65 \text{ кДж/моль})$$

7. РОЗРАХУНОК КОНСТАНТ РІВНОВАГИ ДЛЯ РЕАКЦІЙ ІДЕАЛЬНИХ ГАЗІВ

Розглянемо хімічну реакцію загального вигляду $\alpha A + \beta B = \gamma C + \delta D$, де продукти і реагенти є ідеальними газами. Константа рівноваги K_p для цієї реакції може бути виражена через відоме співвідношення:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_p. \quad (76)$$

В свою чергу ΔG° для даної хімічної реакції дорівнює

$$\Delta G^\circ = \gamma G^\circ_C + \delta G^\circ_D - \alpha G^\circ_A - \beta G^\circ_B. \quad (77)$$

Запишемо вираз для стандартної мольної вільної енергії компонента i (див. приклад 2, розділ 6) із урахуванням рівня нульової енергії:

$$G^\circ_i = U^\circ_{i0} - RT \ln \frac{Q^\circ_i}{N_A} . \quad (78)$$

Позначка $^\circ$ біля U_i та Q_i означає, що ці величини відносяться до стандартного тиску $P = 1 \text{ атм} = 101325 \text{ Па}$. Тобто, при розрахунках молекулярної статистичної суми при обчисленні її поступальної частини (лише вона залежить від тиску) треба підставити мольний об'єм газу при тиску 101325 Па. Таким чином, для наведеної реакції

$$\Delta G^\circ = \Delta U^\circ_0 - RT \ln \frac{Q^\circ_C{}^\gamma Q^\circ_D{}^\delta}{Q^\circ_A{}^\alpha Q^\circ_B{}^\beta} - RT \ln N_A^{-(\gamma+\delta-\alpha-\beta)} , \quad (79)$$

де $\Delta U^\circ_0 = \gamma U^\circ_{C0} + \delta U^\circ_{D0} - \alpha U^\circ_{A0} - \beta U^\circ_{B0}$. Тепер для константи рівноваги K_p можемо записати:

$$K_p = \frac{Q^\circ_C{}^\gamma Q^\circ_D{}^\delta}{Q^\circ_A{}^\alpha Q^\circ_B{}^\beta} \cdot N_A^{-\Delta\nu} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta U^\circ_0}{RT}\right) , \quad (80)$$

де $\Delta\nu = \gamma + \delta - \alpha - \beta$.

За допомогою рівняння (77) можна розрахувати константи рівноваги для реакцій ідеальних газів, якщо для реагентів і продуктів реакції відомі такі величини: маси молекул, їх моменти інерції, частоти коливальних енергій електронних рівнів та їх ступені виродження, а також зміна ΔU°_0 в реакції при абсолютному нулі.

Можна також показати, що якщо бажано методом статистичної термодинаміки розрахувати концентраційну константу рівноваги K_c , то слід користуватися виразом:

$$K_c = \frac{Q^\circ_C{}^\gamma Q^\circ_D{}^\delta}{Q^\circ_A{}^\alpha Q^\circ_B{}^\beta} \cdot \left(\frac{1}{N_A V}\right)^{\gamma+\delta-\alpha-\beta} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta U_0}{RT}\right) , \quad (81)$$

де $Q_i^{\nu_i}$ – статистичні суми компонентів розраховані для об'єму V ідеального газу. При розрахунках за останнім рівнянням об'єм обчислювальної роботи можна скоротити, якщо звернути увагу на те,

що величини V в знаменнику (81) і у виразі для кожної $Q_{\text{пост}}$ скорочуються.

ПРИКЛАДИ

Приклад 1. Розрахувати константу рівноваги K_p для реакції $J_2 = 2J$ при температурі 1274 К, якщо відомі такі дані: молекулярні сталі J_2 ($\omega = 214,5 \text{ см}^{-1}$; $B = 0,037 \text{ см}^{-1}$; $g_0 = 1$); енергія дисоціації J_2 при 0 К ($D_0 = 148,8 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$); виродженість основного електронного рівня атому J ($g_0 = 4$). Збудженими електронними станами знехтувати.

Розв'язок. Розраховуємо молекулярні статистичні функції молекули J_2 та атому J .

$$Q_{\text{пост}}^{\circ}(J_2) = \frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} \cdot \frac{RT}{P} =$$

$$= \frac{(2\pi \cdot (0,254/6,02 \cdot 10^{23}) \cdot 1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 1274)^{3/2}}{(6,626 \cdot 10^{-34})^3} \cdot \frac{8,314 \cdot 1274}{1,013 \cdot 10^5} = 3,615 \cdot 10^{33};$$

$$Q_{\text{об}}(J_2) = \frac{kT}{\sigma hcB} = \frac{1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 1274}{2 \cdot 6,626 \cdot 10^{-34} \cdot 3 \cdot 10^{10} \cdot 0,037} = 11952;$$

$$Q_{\text{кол}}(J_2) = \frac{1}{1 - \exp\left(\frac{hc\omega}{kT}\right)} = \frac{1}{1 - \exp\left(\frac{6,626 \cdot 10^{-34} \cdot 3 \cdot 10^{10} \cdot 214,5}{1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 1274}\right)} = 4,65;$$

$$Q_{\text{ел}}(J_2) = g_0(J_2) = 1;$$

$$Q_{\text{пост}}^{\circ}(J) = Q_{\text{пост}}^{\circ}(J_2) \cdot \left(\frac{m(J)}{m(J_2)}\right)^{3/2} = 1,278 \cdot 10^{33};$$

$$Q_{\text{ел}}(J) = g_0(J) = 4.$$

Для даної реакції $\Delta U^{\circ}_0 = D_0$. Підставляємо отримані величини в рівняння (80):

$$K_p = \frac{(Q^{\circ}_{\text{ном}}(J) \cdot Q_{\text{ел}}(J))^2}{Q^{\circ}_{\text{ном}}(J_2) \cdot Q_{\text{об}}(J_2) \cdot Q_{\text{кол}}(J_2) Q_{\text{ел}}(J_2)} \cdot N_A^{-1} \cdot \exp\left(-\frac{D_0}{RT}\right) =$$

$$= \frac{(4 \cdot 1,278 \cdot 10^{33})^2}{3,615 \cdot 10^{33} \cdot 11952 \cdot 4,65} \cdot (6,02 \cdot 10^{23})^{-1} \cdot \exp\left(-\frac{148800}{8.314 \cdot 1274}\right) = 0,171$$

Експериментальне дослідження рівноваги при цій температурі дало значення $K_p = 0,167$, отже експеримент і розрахунок узгоджуються між собою.

ЗАДАЧІ

1. Визначте константу рівноваги K_p для реакції $\text{H}_2 + \text{I}_2 = 2\text{HI}$ при температурі а) 300 К та б) 700 К, якщо тепловий ефект даної реакції при 0 К $\Delta U^{\circ}_0 = -8,2$ кДж/моль. Молекулярні сталі речовин наведені в таблиці. Молекули за цих умов знаходяться в основному неvirодженому електронному стані.

	$I \cdot 10^{48}$, кг·м ²	$\theta_{\text{кол}}$, К
H ₂	4,60	6331
J ₂	7490	308,6
HI	43,1	3324,5

(680,3; 58,7)

2. Обчисліть K_p для реакції $\text{N}_2 + \text{O}_2 = 2\text{NO}$ при температурах 600 К та 1200 К. Обертальні сталі B азоту, кисню та NO і характеристичні температури коливань наведені в таблиці. Тепловий ефект реакції при 0 К $\Delta U^{\circ}_0 = 180,3$ кДж/моль.

	B , см ⁻¹	$\theta_{\text{кол}}$, К
N ₂	2,0	3400
O ₂	1,447	2278,2
NO	1,705	2759,5

Молекула NO має двічі virоджений основний і двічі virоджений перший збуджений електронні рівні, різниця між якими становить 1,4 кДж/моль. Молекула O₂ має тричі virоджений основний і

невироджений перший збуджений електронні рівні, різниця між ними становить 94,1 кДж/моль. Молекули азоту знаходяться в основному електронному стані. Чи можна нехтувати електронним збудженням молекул?

$$(3,3 \cdot 10^{-15}; 2,6 \cdot 10^{-7})$$

3. Розрахуйте K_p та K_c для реакції $3\text{H}_2 + \text{N}_2 = 2\text{NH}_3$ при температурі 500 К та 800 К. Молекулярні сталі наведені в таблиці. Молекули знаходяться в основному неvirодженому електронному стані. Ентальпія утворення аміаку при 0 К становить $-38,95$ кДж/моль.

	$I \cdot 10^{48}$, кг·м ²	$\theta_{\text{кол}}$, К
H ₂	4,60	6331
N ₂	140,2	3392,70
NH ₃	33,0	1367,0 (1)
	$(I = \sqrt[3]{I_X I_Y I_Z})$ ($\sigma = 3$)	2340,6 (2)
		4781,2 (1)
		4954,3 (2)

$$(K_p (\text{атм}^{-2}): 0,142; 1,19 \cdot 10^{-5};$$

$$K_c ([\text{моль/м}^3]^{-2}): 2,39 \cdot 10^{-4}; 5,1 \cdot 10^{-8})$$

4. Розрахуйте константу рівноваги K_p для реакції дисоціації $\text{AlCl} = \text{Al} + \text{Cl}$ при температурах 2000 та 3000 К. Молекулярні сталі для AlCl: $B = 0,24 \text{ см}^{-1}$, $\omega = 479 \text{ см}^{-1}$, $g_0 = 1$; для атому Al $g_0 = 2$, а для атому Cl $g_0 = 4$. Енергія дисоціації AlCl при абсолютному нулі $\Delta U^\circ_0 = 497,9$ кДж/моль. Враховуйте тільки основні електронні стани молекул.

$$(1,1 \cdot 10^{-8}; 3,0 \cdot 10^{-4})$$

5. Визначте K_p для реакції $\text{H}_2 + \text{Cl} = \text{HCl} + \text{H}$ при температурі 250 та 500 К, якщо виродження основного електронного стану для атому H рівне 2, а для Cl - 4. Тепловий ефект реакції при абсолютному нулі $\Delta U^\circ_0 = 4,8$ кДж/моль. Молекулярні сталі наведені в таблиці. Збудженими електронними станами можна знехтувати.

	$\omega_{\text{кол}}, \text{см}^{-1}$	$B, \text{см}^{-1}$
H ₂	4405	60,86
HCl	2991	10,59

(0,2104; 0,6675)

6. Визначте константу рівноваги K_C для реакції $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 = 2\text{HCl}$ при температурі 300 та 500 К. Відповідні дані наведені в таблиці. Тепловий ефект реакції при абсолютному нулі $\Delta U^{\circ}_0 = -184,2$ кДж/моль. Молекули за цих умов знаходяться в основному невиродженому електронному стані.

	$I \cdot 10^{48}, \text{кг} \cdot \text{м}^2$	$\theta_{\text{кол}}, \text{К}$
H ₂	4,6	6331
Cl ₂	1250	806
HCl	26,0	4303

($1,50 \cdot 10^{33}$; $1,90 \cdot 10^{20}$)

7. Розрахуйте константи рівноваги K_p і K_C для реакції $\text{Cl} + \text{Cl} = \text{Cl}_2$ при 273 К та 573 К. Молекулярні сталі для Cl₂: $B = 0,224$ см⁻¹, $\theta_{\text{кол}} = 806$ К, $g_0 = 1$, для атома Cl $g_0 = 4$. Збудженими електронними станами знехтуйте. Енергія дисоціації Cl₂ при 0 К становить 239,2 кДж/моль.

(K_p (атм⁻¹): $6,979 \cdot 10^{40}$; $3,138 \cdot 10^{16}$;
 K_C ([моль/м³]⁻²): $1,563 \cdot 10^{39}$; $1,475 \cdot 10^{15}$)

8. Розрахуйте константу рівноваги K_p для реакції $\text{H}_2 + \text{J}_2 = 2\text{HJ}$ при температурі 700 К. Молекулярні сталі наведені в таблиці. Теплота реакції при абсолютному нулі становить $-8,2$ кДж/моль. Збудженими електронними станами знехтуйте.

	$I \cdot 10^{47}, \text{кг} \cdot \text{м}^2$	$\omega_{\text{кол}}, \text{см}^{-1}$
H ₂	0,46	4405
J ₂	749	214
HJ	4,31	2309

(58,7)

ЛІТЕРАТУРА

1. Яцимирський В.К. Фізична хімія рівноважних систем. – К.: НМК ВО, 1992. –112 с.
2. Эткінс П. Фізическая химия. Т.2. – М.: Мир, 1980. –584 с.
3. Даниэльс Ф., Олберти Р. Фізическая химия. – М.: Мир, 1978. – 645 с.
4. Еремін Е.Н. Основы химической термодинамики. – М.: Высшая школа, 1978. –391 с.
5. Мелвин-Хьюз Э.А. Фізическая химия. Т.1. – М.: ИИЛ, 1962. – 519 с.
6. Еремін В.В., Каргов С.И., Успенская И.А. и др. Задачи по физическо́й химии. – М.: Экзамен, 2003. –320 с.

ЗМІСТ

1. Вступ.....	3
2. Статистичний метод Больцмана.....	4
3. Властивості молекулярної суми станів і розподілу Больцмана.....	11
4. Молекулярні суми станів ідеального газу для різних видів руху..	16
4.1. Поступальна сума станів.....	17
4.2. Обертальна сума станів.....	20
4.3. Коливальна сума станів.....	22
4.4. Електронна сума станів.....	24
5. Зв'язок термодинамічних функцій ідеального газу із молекулярною статистичною сумою.....	29
6. Внески різних видів руху в термодинамічні властивості ідеального газу.....	35
7. Розрахунок констант рівноваги для реакцій ідеальних газів.....	44