



О.В. Лефедова

Статистическая термодинамика

Министерство образования и науки Российской Федерации
Ивановский государственный химико-технологический университет

О.В. Лефедова

**С т а т и с т и ч е с к а я
т е р м о д и н а м и к а**

Учебно-методическое
пособие

Иваново 2016

О.В. Лефедова

Статистическая термодинамика : Учебно-методическое пособие для аспирантов / О.В. Лефедова; ФГБОУ ВО Иван. гос. хим.-технол. ун-т. - Иваново, 2016. - 72 с.

Необходимость написания данного пособия связана с вступлением в силу ФГОС РФ для учащихся третьей ступени высшего профессионального образования (аспирантов) и ограниченностью числа учебных пособий по дисциплинам, оговоренным учебным планом их подготовки.

Учебно-методическое пособие включает раздел, посвященный положениям статистической термодинамики", содержит теоретическую часть, необходимую для проведения расчетов, уравнения и формулы, включает задачи для самостоятельного решения и разбора с группой при проведении практических занятий, а также тест-задания для проверки знаний по разделу "Статистическая термодинамика". Отдельные задачи заимствованы из различных задачников и учебников. В пособии приведен перечень заданий для выполнения самостоятельных творческих работ, способствующих расширению кругозора, формированию собственного отношения к науке и окружающему миру.

При написании пособия использованы материалы учебников, изданных в последнее время: проф. А.В. Вишнякова, проф. Н.Ф. Кизима "Физическая химия", проф. М.Х. Карапетьянца "Химическая термодинамика", проф. В.В. Буданова, проф. А.И.Максимова "Химическая термодинамика", "Физическая химия" под редакцией К.С. Краснова, частично включены материалы учебных пособий преподавателей кафедры физической и коллоидной химии ИГХТУ.

Предназначено для самостоятельной работы аспирантов, желающих систематизировать свои знания в области статистической термодинамики и может быть рекомендовано для проведения практических занятий со студентами, обучающимися по направлению 04.03.01 – Химия.

Рецензенты:

доктор химических наук, профессор В.В. Рыбкин (Иван. гос. хим.-технол. ун-т)

доктор химических наук, профессор М.В. Ключев (Иван. гос. ун-т)

СТАТИСТИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА

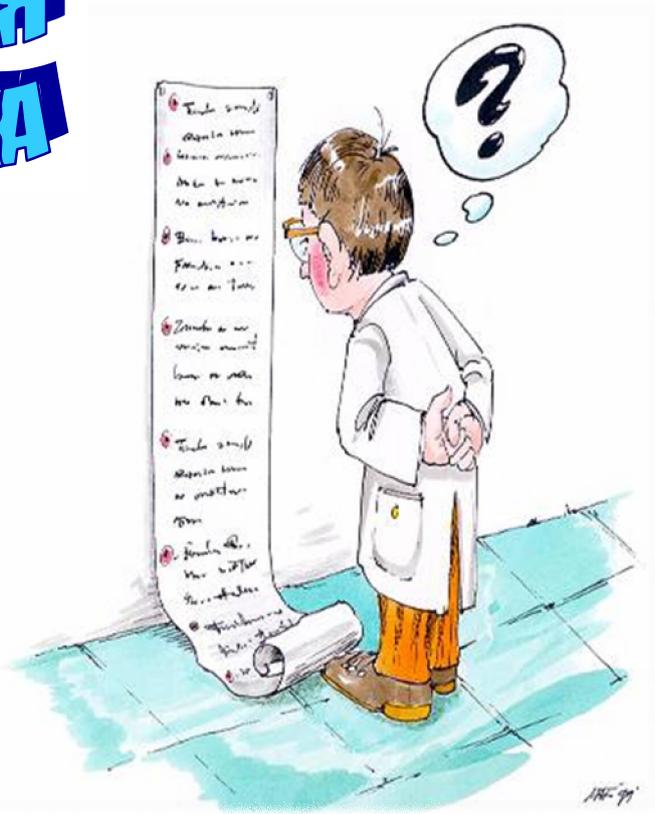
1. ВВЕДЕНИЕ В СТАТИСТИЧЕСКУЮ ТЕРМОДИНАМИКУ

Макро– и микроскопическое состояния системы.

Особенностью систем, построенных из большого числа частиц, имеющих большое число степеней свободы, в отличие от классической механики, является отсутствие возможности задачи начальных условий – значений координат и скоростей частиц в начальный момент времени. Это связано с тем, что для таких систем число начальных условий будет чрезвычайно велико, и их нельзя определить экспериментально. Если начальные условия не заданы, то интегрирование уравнений движения невозможно. С другой стороны, законы статистической механики применимы для систем с большим числом частиц, находящихся в состоянии термодинамического равновесия. Возникшая таким образом наука получила название *статистической термодинамики*.

Статистическая термодинамика, возникшая на основе кинетической теории вещества, позволяет непосредственно из свойств молекул, полученных с помощью спектроскопических исследований, найти абсолютные значения термодинамических свойств и рассчитать равновесие, не прибегая к трудоемким и дорогостоящим калориметрическим определениям при низких температурах. При этом в большинстве случаев результаты получаются более точными, чем при использовании третьего закона термодинамики. Статистическая термодинамика дает возможность найти статистическое толкование таких термодинамических величин, как температура, энтропия и др.

Статистическая термодинамика является частью *статистической физики*, другой ее, но менее разработанной составной частью, является *статистическая кинетика*, изучающей скорости процессов во времени для систем с большим числом частиц, не находящихся в состоянии термодинамического равновесия. В классической или феноменологической



термодинамике состояние системы описывается с помощью небольшого числа параметров, которые могут быть непосредственно измерены.

По определению система находится в состоянии устойчивого термодинамического равновесия, если после устранения произвольных небольших изменений внешних условий система **самопроизвольно** возвращается в первоначальное состояние равновесия.

Макроскопическое состояние системы, находящейся в условиях термодинамического равновесия, может быть описано значениями внешних параметров $a_1, a_2, a_3 \dots$ и температурой окружающей среды или значениями параметров $a_1, a_2, a_3 \dots$ и внутренней энергией системы E . Так, например, состояние газа, состоящего из одинаковых молекул, с макроскопической точки зрения может быть задано температурой и объемом или энергией и объемом, где объем и температура являются внешними параметрами. Для систем, построенных из молекул разного рода, макроскопическое состояние системы может быть дополнительно описано концентрациями компонентов.

Макроскопическое описание не рассматривает молекулярное строение системы. Реальное существование молекул, из которых построены макросистемы, делает возможным применять наряду с макроскопическим, микроскопическое описание. Результаты, хорошо оправдывающиеся на опыте, получаются при применении квантовой механики.

1.1. Микроскопическое описание состояния с использованием положений классической механики

Микросостояние 1 моля идеального двухатомного газа, молекула которого имеет $r = 5$ степеней свободы (если не учитывать колебательное движение ядер), описывается совокупностью $5N_A$ обобщенных координат и $5N_A$ обобщенных импульсов, где N_A – постоянная Авогадро. Если система состоит из нескольких видов частиц, например N_1 частиц с r_1 степенями свободы, N_2 частиц с r_2 степенями свободы, то для описания микросостояния системы нужно задать $l = N_1 r_1 + N_2 r_2$ обобщенных координат и столько же обобщенных импульсов.

Микросостояние системы удобно изображать точкой в $2l$ -мерном Евклидовом пространстве, построив $2l$ осей и откладывая на них значения координат и импульсов. Это пространство называется **фазовым пространством**, а точка, изображающая микросостояние – **фазовой точкой**. С течением времени состояние системы будет изменяться, и фазовая точка будет описывать в фазовом пространстве линию, которая называется **фазовой траекторией**.

1.2. Микроскопическое описание состояния методом квантовой механики. Квантовые статистики

Для квантово-механических систем нельзя измерить одновременно координаты и импульсы, поэтому для описания микросостояния нельзя использовать l координат и l импульсов, т.е. задать положение точки в фазовом пространстве. Если пренебречь взаимодействием изучаемой системы с окружающими телами, вместо l координат и l импульсов для описания микросостояния можно применить волновую функцию $\Psi(q_1, q_2, \dots, q_l, t)$ или функцию импульсов $\Phi(p_1, p_2, \dots, p_l, t)$. Если система изолирована, она будет находиться в одном из своих стационарных состояний с энергией E_n , и каждое из микросостояний можно описать собственной волновой функцией $\Psi(q_1, q_2, \dots, q_l, t)$. Уровень E_n оказывается вырожденным и их количество также представляет очень большое число, а Ω_n – статистический вес уровня.

Степень вырождения – число состояний с одинаковой энергией, но разными волновыми функциями.

При применении микросостояний для характеристики изучаемой системы необходимо учитывать неразличимость частиц. Это выражается в виде требований перестановочной симметрии, накладываемых на волновые функции. По отношению к обмену существуют только частицы двоякого рода – **бозоны** и **фермионы**.

Состояния систем, построенных из бозонов, описываются симметричными, а состояния систем, построенных из фермионов – полными антисимметричными функциями. Число реализующихся микросостояний будет различным для систем, построенных из бозонов, и систем, построенных из фермионов, что скажется при вычислении термодинамических свойств. Так, термодинамические свойства Бозе-газа будут отличаться от термодинамических свойств Ферми-газа.

Наряду с нелокализованными системами – газами, жидкостями и др., существуют системы, для которых учет требований перестановочной симметрии не снижает числа возможных микросостояний, так называемые **локализованные системы**, например, атомы твердого тела, образующие кристаллическую решетку. Фермионы или бозоны, локализованные в пространстве, теряют свою неразличимость. Существует три квантовые статистики:

1) **статистика Ферми – Дирака** – антисимметричная статистика;

2) **статистика Бозе – Эйнштейна** – симметричная статистика;

3) **полная квантовая статистика – квантовая статистика Больцмана**.

Полная квантовая статистика применима к локализованным системам, к разреженным газам при не очень низких температурах, оперирующая при расчетах понятием μ -пространства. Последнее – пространство идеального одноатомного газа, имеющего 6 координат, многоатомного идеального газа $3n - 6$ – координат. Статистика Гиббса оперирует понятием Γ -пространства, которое для одноатомного газа имеет $6N$ координат, где N -число молекул. Статистика

Гиббса представляет собой более общий, чем статистика Больцмана, способ описания состояния системы.

В предельном случае статистика Ферми–Дирака и статистика Бозе–Эйнштейна приводят к такому же распределению частиц по квантовым состояниям, какое дает полная квантовая статистика.

1.3. Микроканонические и канонические средние величины

Если заданы условия, в которых находится 1 моль идеального газа, например объем и температура, определяющие его *макросостояние*, то с микроскопической точки зрения этим условиям может удовлетворять огромное число *микросостояний*, поэтому для решения задачи необходимо применять теорию вероятностей, т.е. метод должен быть статистическим.

В статистической термодинамике применяется вычисление двух видов средних:

а) *микроканонических средних*, вычисляемых при условии, что энергия системы постоянна – изолированная (замкнутая) система. При этом все микросостояния являются равноправными и равновероятными;

б) *канонических средних*, т.е. средних, вычисляемых при условии, что температура системы постоянна и система находится в состоянии термодинамического равновесия. Для такой системы микросостояния не равновероятны и зависят от энергии. Оба метода вычисления средних, введенные Гиббсом, нашли широкое применение.

1.4. Связь энтропии и статистического веса

Статистический характер второго закона термодинамики

Как следует из второго закона термодинамики, энтропия замкнутой системы не может убывать: она или возрастает – при необратимых процессах, или остается неизменной – при обратимых процессах. Если замкнутая система не находится в состоянии равновесия, то она стремится к равновесию, и в процессе такого перехода будет возрастать, пока не достигнет максимального значения.

Допуская, что можно вычислять промежуточные значения энтропии в процессе достижения равновесия и пренебрегая флуктуациями, будем иметь:

$$S_1 \leq S_2 \leq S_3 \leq S_4 \leq S_5 \leq \dots \quad (1)$$

Для объяснения такого монотонного поведения энтропии Больцман, а затем Планк выдвинули гипотезу, что каждому макроскопическому состоянию с заданной энергией будет соответствовать определенный статистический вес – термодинамическая вероятность, под которым следует понимать число микросостояний, совместимых с указанным макросостоянием.

Для системы, находящейся в определенном энергетическом состоянии с уровнем энергии E_n , каждая линейно независимая функция определяет одно микросостояние, а поэтому статистический вес Ω_n , следует определить как число линейно независимых функций, соответствующих данному уровню E_n . Если энергия системы определена макроскопически, т.е. задана средней

энергией \bar{E} , под статистическим весом следует понимать совокупность микросостояний, которые соответствуют этой средней энергии. Разные макросостояния будут иметь разные вероятности их реализации, и процесс достижения термодинамического равновесия, следуя Больцману и Планку, в замкнутой системе можно интерпретировать в среднем как переход от менее вероятных состояний к более вероятным, т. е.:

$$\Omega_1 \leq \Omega_2 \leq \Omega_3 \leq \Omega_4 \leq \Omega_5 \leq \dots \quad (2)$$

Так, если начальное состояние газа задано распределением N молекул, которые находятся только в одной половине сосуда (рис.1, а), то такое состояние будет неравновесным. Газ будет стремиться перейти в состояние, когда в среднем в каждой половине сосуда будет находиться по $N/2$ молекул (рис.1, б).

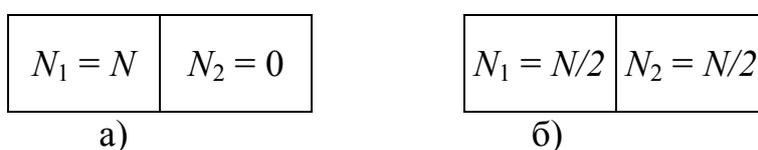


Рис.1. Неравновесное (а) и равновесное (б) распределение молекул газа

Если $N = 8$, то наряду с начальным распределением $N_1 = 8, N_2 = 0$ возможны еще восемь других распределений, которые указаны ниже.

Номера распределений	1	2	3	4	5	6	7	8	9
N_1	8	7	6	5	4	3	2	1	0
N_2	0	1	2	3	4	5	6	7	8
Число способов осуществления	1	8	28	56	70	56	28	8	1

Считая молекулы различимыми, каждое распределение может быть осуществлено $N!/N_1!N_2!$ числом способов. Равномерное распределение $N_1 = N/2 = 4$ и $N_2 = N/2 = 4$ осуществляется самым наибольшим числом способов и поэтому оно будет наиболее вероятным. Такое утверждение представляется еще более убедительным, если рассмотреть примеры с большим числом частиц N , а также при N , равном числу Авогадро $N_A = 6,02 \cdot 10^{23}$.

Сопоставляя выражения (1) и (2), можно допустить:

$$S = f(\Omega). \quad (3)$$

Вид функциональной зависимости (3) можно определить из не очень строгих соображений, выдвинутых Планком. Так, если общая система, состоящая из двух независимых друг от друга систем 1 и 2, обозначив энтропии систем 1 и 2 через S_1 и S_2 соответственно, а статистические веса через Ω_1 и Ω_2 , получим:

$$S = S_1 + S_2 \quad (4)$$

и

$$\Omega = \Omega_1 \Omega_2, \quad (5)$$

так как каждое микросостояние первой системы может комбинировать с каждым микросостоянием второй. Используя (3), получаем:

$$f(\Omega) = f(\Omega_1) + f(\Omega_2), \quad (6)$$

или

$$f(\Omega_1 \Omega_2) = f(\Omega_1) + f(\Omega_2). \quad (7)$$

Дифференцирование уравнения (7) по Ω_1 дает:

$$\dot{f}(\Omega_1 \Omega_2) \Omega_2 = \dot{f}(\Omega_1). \quad (8)$$

Дифференцируя (8) по Ω_2 , имеем:

$$\dot{f}(\Omega_1 \Omega_2) + \Omega_2 \ddot{f}(\Omega_1 \Omega_2) \Omega_1 = 0, \quad (9)$$

или

$$\dot{f}(\Omega) + \Omega \ddot{f}(\Omega) = 0. \quad (10)$$

Общий интеграл дифференциального уравнения второго порядка (10) будет иметь вид:

$$f(\Omega) = k \ln(\Omega) + k'$$

Но из уравнения (7) вытекает, что $k' = 0$, поэтому

$$S = f(\Omega) = k \ln(\Omega). \quad (11)$$

Соотношение (11) называется формулой Больцмана или формулой Больцмана – Планка. Формула Больцмана позволяет интерпретировать второй закон термодинамики, исходя из представлений о молекулярном строении материи и положений статистической механики: любой самопроизвольный процесс в изолированной системе сопровождается возрастанием термодинамической вероятности и, следовательно, энтропии. Анализ формулы Больцмана позволяет также понять статистическую природу постулата Планка. Действительно, при абсолютном нуле Кельвина атомы, находящиеся в узлах кристаллической решетки, занимают одно единственное положение, чему соответствует термодинамическая вероятность, равная единице, и следовательно, $\lim S = k \ln 1 = 0$.

Универсальная постоянная k – постоянная Больцмана, входящая в (11), может быть найдена применением этого соотношения к идеальному газу:

$$k = R/N_A, \quad (12)$$

где R – молярная газовая постоянная; N_A – постоянная Авогадро.

Согласно воззрениям Больцмана и Планка второй закон термодинамики – закон возрастания энтропии в замкнутой системе – является статистическим. Таким образом, формула Больцмана не опровергает априорный характер второго закона термодинамики и постулата Планка, она дает им лишь более

глубокое статистическое толкование, заменяя постулаты феноменологической термодинамики постулатами статистической термодинамики.

Наиболее вероятным будет состояние термодинамического равновесия в замкнутой системе, хотя не исключены небольшие флуктуации – отклонения энтропии и других термодинамических величин от их значений в состоянии термодинамического равновесия. Эти флуктуации, вычисляемые по формуле (13), в большинстве случаев чрезвычайно малы **, и ими можно пренебречь:

$$\Delta S = S - S_{\max} \quad (13)$$

Более строгое обоснование статистического характера второго закона, а также его математических формулировок можно получить, вводя величину:

$$\sigma = k \ln \Omega \quad (14)$$

и доказывая, что эта величина совпадает с энтропией, определяемой в классической термодинамике***, но такой путь значительно сложнее.

1.5. Система в термостате. Каноническое распределение Гиббса

Как отмечалось выше, при применении методов статистической термодинамики используются как **микрoканоническое распределение – система с заданной энергией**, так и **каноническое распределение – система при постоянной температуре** (система в термостате). Средние для канонического распределения рассчитываются проще и каноническое распределение удобно при решении физических и физико-химических задач.

Рассмотрим систему, построенную из N числа взаимодействующих частиц – число N постоянно, система находится в термостате при $T = \text{const}$ (рис.2).

В отличие от изолированной системы, система в термостате может находиться в разных энергетических состояниях, т. е. иметь разные значения энергии и статистического веса: E_n со статистическим весом Ω_n , E_m со статистическим весом Ω_m и т.д.***

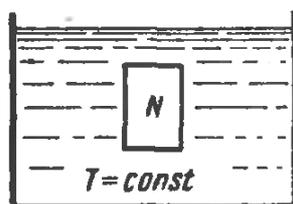


Рис.2. Система в термостате

*Особый случай представляют флуктуации для вещества в критическом состоянии, а также для разреженных газов.

**См : Л.Ландау и Е.Лифшиц. Статистическая физика. М., 1964.

***Следует помнить, что E_n , E_m и т.д. означают уровни энергии всей системы, а не уровни энергии отдельных частиц.

Уровню энергии E_n будет соответствовать Ω_n равновероятных друг с другом квантовых состояний, уровню E_m – равновероятных между собой – Ω_m квантовых состояний*.

На рис.3 представлена часть возможных квантовых состояний изучаемой системы, отдельные квантовые состояния изображены клетками. Таких энергетических уровней в реальных системах существует очень много, и все они близки друг к другу.

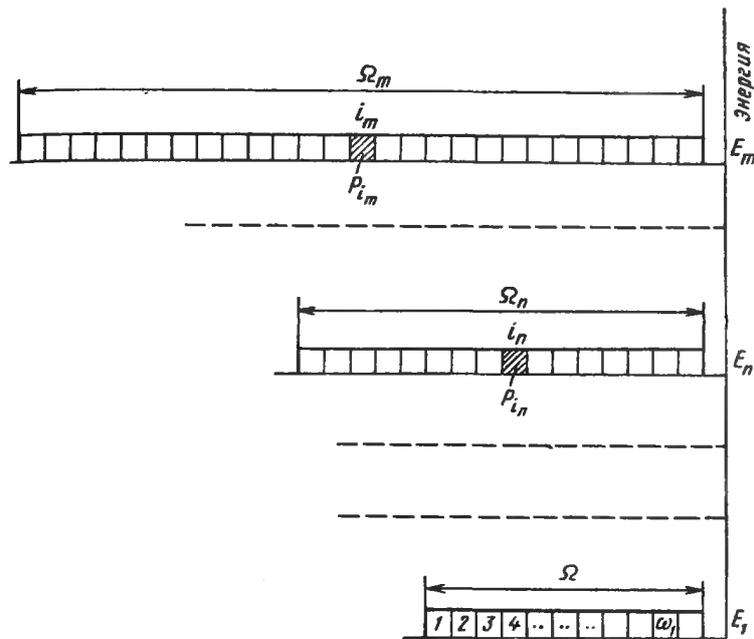


Рис.3. Уровни энергии и квантовые состояния системы в термостате

Какова же вероятность реализации одного из возможных (i -го) квантовых состояний p_i ***

Для ответа представим очень большое число M идентичных изучаемой системе "копий", погруженных в термостат (рис.4). Эти системы будут находиться в разных квантовых состояниях с разными значениями энергии.

Пусть среднее число систем в "большом" термостате (рис.4), находящихся в микросостоянии (квантовом состоянии) i , будет M_i , тогда вероятность реализации этого микросостояния i будет соответствовать уравнению вида:

$$p_i = M_i/M, \quad (15)$$

причем:

* Следует помнить, что E_n, E_m и т.д. означают уровни энергии всей системы, а не уровни энергии отдельных частиц

*** Не путать с импульсом p_i .

$$\sum_i p_i = 1, \quad (16)$$

суммирование производится по всем возможным квантовым состояниям i : индекс i означает набор квантовых чисел, определяющих данное микросостояние.

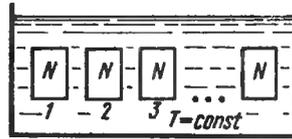


Рис.4. Большой термостат, содержащий копии изучаемой системы

В отличие от изолированной (замкнутой) системы с постоянной энергией и равновероятными микросостояниями, теперь такого утверждения сделать нельзя. Следует ожидать, что вероятности микросостояний, принадлежащих разным энергетическим уровням, будут различными и что вероятность p_i будет зависеть от соответствующего уровня энергии E .

В большом термостате наряду с реализацией различных микросостояний, могут реализоваться и разные макроскопические состояния, и некоторые копии из-за взаимодействия с термостатом могут иметь несколько отличные значения внутренней энергии и энтропии. Пусть одна из копий будет иметь энергию E_n и энтропию S_n . Согласно формуле (11) имеем:

$$S_n = k \ln \Omega_n \quad (17)$$

или

$$\Omega_n = e^{S_n/k} \quad (18)$$

В состоянии термодинамического равновесия при $T = \text{const}$ и $V = \text{const}$ энергия Гельмгольца (A) имеет минимум, т.е. для систем, погруженных в большой термостат, будет справедливо условие:

$$A = \text{const}. \quad (19)$$

Полагая что внутренняя энергия систем с энтропией S_n будет близка к значению энергии E_n , можно написать:

$$A = U - TS = E_n - TS_n. \quad (20)$$

Из (20) следует:

$$S_n = (E_n - A)/T. \quad (21)$$

Поэтому соотношение (18) примет вид:

$$\Omega_n = e^{(E_n - A)/kT} . \quad (22)$$

Рассматривая другое макроскопическое состояние с энергией E_m можно записать:

$$\Omega_m = e^{(E_m - A)/kT} . \quad (23)$$

Допуская, что все Ω_n макросостояний системы с энергией E_n будут равновероятны, для вероятности одного из них p_{i_n} получим:

$$p_{i_n} = 1/\Omega_n . \quad (24)$$

Аналогичным образом для вероятности p_{i_m} имеем:

$$p_{i_m} = 1/\Omega_m . \quad (25)$$

Подставляя в (24) и (25) значения Ω_n , и Ω_m соответственно из (22) и (23), получим:

$$p_{i_n} = e^{(A - E_n)/kT} , \quad (26)$$

$$p_{i_m} = e^{(A - E_m)/kT} . \quad (27)$$

Таким образом, вероятность реализации каждого из микросостояний действительно зависит от значения энергии, к которому оно принадлежит, и для каждого из состояний определяется одним и тем же способом. Поэтому можно написать, опуская второй индекс у вероятности:

$$p_i = e^{(A - E_i)/kT} . \quad (28)$$

Обозначив

$$e^{A/kT} = C , \quad (29)$$

получим

$$p_i = C e^{-E_i/kT} \quad (30)$$

Формулы (28) или (30) и являются ответом на поставленный вопрос и называются формулами **канонического распределения Гиббса** для дискретных квантовых состояний. Из них следует и квантовый закон распределения Больцмана и закон распределения скоростей Максвелла. Каноническое распределение в форме (28) или (30) определяет вероятность одного квантового состояния i . Возникает вопрос, какова вероятность $p_n(E_n)$ реализации одного энергетического состояния с энергией E_n ? Эта вероятность будет больше в Ω_n раз вероятности реализации одного из квантовых состояний, принадлежащих этому уровню, так как всего таких состояний будет Ω_n , и все они будут равновероятны.

Формула (31), выражающая распределение не по квантовым состояниям, а по уровням энергии, является второй, весьма часто используемой формой

канонического распределения. Вид функций (28) или (30) и (31) резко отличен. Если откладывать p_i в зависимости от значения энергии E_i , получим убывающую функцию (рис.5, а).

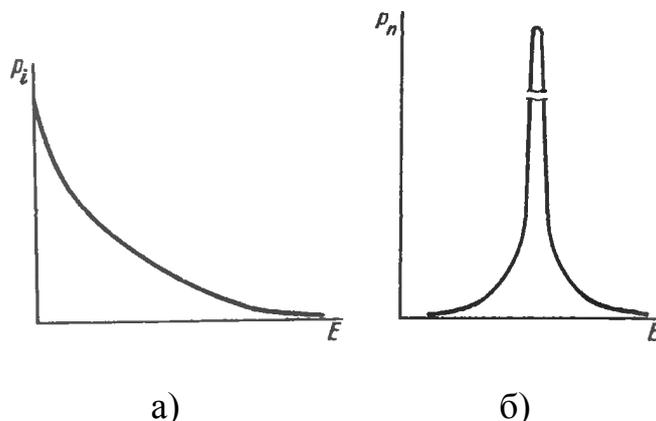


Рис.5. Распределение Гиббса по квантовым состояниям (а) и уровням энергии (б)

Принимая это во внимание, можно написать:

$$p_n(E_n) = C\Omega_n e^{-E_n/kT} \quad (31)$$

Иначе ведет себя функция (31). Множитель $e^{-E_n/kT}$ падает с ростом энергии, но множитель Ω_n быстро растет*. Такая "борьба противоположностей" приводит к максимуму функции (31), причем этот максимум оказывается очень узким и высоким (рис.5, б). Это объясняется тем, что подавляющее число систем в термостате обладает практически одинаковой энергией.

1.6. Сумма по состояниям системы и её связь с энергией Гельмгольца

Каноническое распределение Гиббса в форме (28), (30) или (31) позволяет получить достаточно общие формулы, выражающие термодинамические функции системы через так называемую сумму по состояниям. Суммируя вероятности p_i (30) по всем возможным состояниям i и принимая во внимание (16), получаем:

$$1 = C \sum_i e^{-E_i/kT}, \quad (32)$$

откуда

$$C = 1 / \sum_i e^{-E_i/kT}. \quad (33)$$

Величина

$$Z = \sum_i e^{-E_i/kT}, \quad (34)$$

* Возрастание Ω_n с увеличением энергии в системах, построенных из большого числа частиц, объясняется тем, что чем больше энергия, тем больше различных возможностей для распределения частиц по различным квантовым состояниям и тем больше будет различных микросостояний всей системы, совместимых с энергией.

играющая очень важную роль в статистической термодинамике, называется **суммой по состояниям системы**. Зная сумму по состояниям, легко найти энергию Гельмгольца (свободную энергию), а следовательно, и остальные термодинамические функции. Действительно, подставляя C из формулы (33) в (29), имеем:

$$\frac{1}{Z} = e^{A/kT}. \quad (35)$$

После логарифмирования (35) получим фундаментальную формулу статистической термодинамики:

$$A = -kT \ln Z. \quad (36)$$

Достоинством формулы (36) является ее общность, т.е. она применима к достаточно широкому классу систем – идеальным и реальным газам, твердому телу, жидкости, т.е к системам, подчиняющимся уравнению состояния вида $F(P, V, T) = 0$.

Рассмотрим некоторые свойства суммы по состояниям. Формула (36) выведена для состояния термодинамического равновесия. Поэтому сумма по состояниям Z , как и энергия Гельмгольца и другие термодинамические функции в состоянии термодинамического равновесия, является функцией состояния. Например, для системы, состояние которой определяется двумя переменными, Z будет функцией этих переменных:

$$Z = Z(V, T) = Z(P, T). \quad (37)$$

При суммировании в (34) каждое допустимое i -е микросостояние считается отдельно. Однако эти допустимые i -е состояния, по которым производится суммирование в (34) зависят от статистики, которой подчиняются частицы системы. Множества допустимых состояний в статистике Бозе–Эйнштейна или статистике Ферми–Дирака будут более узкими, чем в полной статистике, естественно, что при вычислении Z во всех трех статистиках получатся существенно разные результаты. Если уровни энергии вырождены, при суммировании в (34) появятся одинаковые слагаемые, причем если уровень энергии E_n вырожден Ω_n -кратно, появятся Ω_n одинаковых слагаемых вида $e^{-E_n/kT}$. Поэтому выражение (31) можно записать в виде:

$$Z = \sum_n \Omega_n e^{-E_n/kT}, \quad (38)$$

в котором суммирование производится не по микросостояниям i , а по уровням энергии E_n

Важным свойством суммы по состояниям Z является её мультипликативность, т.е. возможность представления её в виде произведения, если система состоит из независимых частей. Пусть система состоит из двух независимых частей А и В. Энергия системы АВ будет равна:

$$E_{AB} = E_A + E_B. \quad (39)$$

Для суммы по состояниям системы Z_{AB} имеем:

$$Z_{AB} = \sum_{(AB)_{\text{сост}}} e^{-(E_A+E_B)/kT} = \sum_{(A)_{\text{сост}}} \sum_{(B)_{\text{сост}}} e^{-E_A/kT} \cdot e^{-E_B/kT}$$

Множители $e^{-E_A/kT}$ не зависят от состояния части В, т.е. для каждого значения энергии E_B существует весь набор значений энергий E_A . Поэтому сумма этих множителей может быть вынесена за знак второй суммы, т.е. верно и обратное утверждение – множители $e^{-E_B/kT}$ не зависят от состояния части А, т.е. для каждого значения энергии E_A существует весь набор значений энергий E_B . Поэтому:

$$Z_{AB} = \left[\sum_{(A)_{\text{сост}}} e^{-E_A/kT} \right] \cdot \left[\sum_{(B)_{\text{сост}}} e^{-E_B/kT} \right] = \left[\sum_{(B)_{\text{сост}}} e^{-E_B/kT} \right] \cdot \left[\sum_{(A)_{\text{сост}}} e^{-E_A/kT} \right]$$

или

$$Z_{AB} = Z_B Z_A = Z_A Z_B. \quad (40)$$

1.7. Сумма по состояниям частицы

Вычисление Z в общем случае оказывается делом весьма сложным. Простое выражение для Z получается для сравнительно несложных систем, например, осцилляторов или идеального газа при не очень низких температурах и не очень высоких плотностях. Тогда сумму по состояниям системы Z можно выразить через так называемую *сумму по состояниям частицы**. Энергия таких простых систем будет складываться из энергии отдельных частиц:

$$E = \varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \dots + \varepsilon_N, \quad (41)$$

где N – число частиц, из которых построена система. Особенно просто сумма по состояниям Z выражается для системы локализованных слабо взаимодействующих частиц. Такие частицы различимы, для них можно учитывать требования симметрии (3).

Рассмотрим, как вычисляется $Z_{\text{лок}}$ – сумма по состояниям системы локализованных частиц. Принимая во внимание, что энергия E_i , всех частиц в i -м состоянии будет зависеть от состояний, в которых находятся отдельные частицы, можно написать:

$$E_i = E_{i_1, i_2, i_3, \dots, i_N} = \varepsilon_{i_1} + \varepsilon_{i_2} + \dots + \varepsilon_{i_N}, \quad (42)$$

и

$$Z_{\text{лок}} = \sum_{i=i_1, i_2, \dots, i_N} e^{-(\varepsilon_{i_1} + \varepsilon_{i_2} + \dots + \varepsilon_{i_N})/kT}. \quad (43)$$

Суммирование в (43) надо выполнять по всем допустимым i -м состояниям, т.е. по всем возможным наборам квантовых состояний i_1, i_2, \dots, i_N (каждое из таких состояний может определяться несколькими квантовыми числами). Состояния $i_1, i_2, i_3, \dots, i_N$ можно считать независимыми, а поэтому результат суммирования по i , в силу мультипликативности суммы по состояниям Z , можно вынести за знак суммы (40):

* Такая возможность обуславливается применимостью к указанным системам статистики Больцмана. Эта статистика неприменима к газу при очень низких температурах.

$$Z_{\text{лок}} = \sum_{i_1, i_2, \dots, i_N} e^{-(\varepsilon_{i_1} + \varepsilon_{i_2} + \dots + \varepsilon_{i_N})/kT} = \left(\sum_{i_1} e^{-\varepsilon_{i_1}/kT} \right) \cdot \sum_{i_2, i_3, \dots, i_N} e^{-(\varepsilon_{i_2} + \varepsilon_{i_3} + \dots + \varepsilon_{i_N})/kT} \quad (44)$$

Так же будет обстоять дело с суммированием по i_2, i_3, \dots, i_N . При этом результаты суммирования по состояниям i_1, i_2, \dots, i_N будут одинаковыми, так как частицы равноправны. Обозначив индекс квантового состояния отдельной частицы через j , получим

$$Z_{\text{лок}} = \left(\sum_j e^{-\frac{\varepsilon_j}{kT}} \right)^N. \quad (45)$$

Аналогичным образом вычисляется Z для идеального газа, если исключить область малых объемов и очень низких температур. Идеальный газ не является локализованной системой, и следовало бы учитывать требования симметрии, снижающие число допустимых состояний i , по которым проводится суммирование при вычислении Z . Однако для разреженного газа и не очень низких температур эти требования симметрии можно учесть приближенно, допустив, что состояния, получаемые перестановкой частиц, не будут различимыми. Из-за этого результат суммирования по сравнению с (45) будет в $N!$ раз меньше. Вместо (45) получим:*

$$Z_{\text{газ}} = \frac{\left(\sum_j e^{-\frac{\varepsilon_j}{kT}} \right)^N}{N!}. \quad (46)$$

Таким образом, для вычисления сумм по состояниям Z системы осцилляторов и идеального газа нужно найти выражение :

$$Q = \sum_j e^{-\frac{\varepsilon_j}{kT}}, \quad (47)$$

где суммирование проводится по всем состояниям частицы. Эта сумма называется *суммой по состояниям частицы (молекулы)*. Для её вычисления нужно знать допустимые состояния и уровни энергии частицы (молекулы). Сумма по состояниям частицы может быть записана также в виде:

$$Q = \sum_m g_m e^{-\frac{\varepsilon_m}{kT}}. \quad (48)$$

В отличие от формулы (47), где суммирование проводится по всем возможным состояниям j , в формуле (48), где g_m уровней энергии объединены в одно слагаемое, суммируем по различным уровням ε_m . Сумма по состояниям молекулы, если энергия последней состоит из нескольких независимых

* Для достаточно разреженного газа каждая из молекул занимает один из уровней ε_k . Из $N!$ микросостояний, которые могли реализоваться при различимости частиц, в действительности реализуется только одно симметричное (молекулы-бозоны) или одно антисимметричное (фермионы). Это и приводит независимо от вида статистики частиц к появлению множителя $N!$ в знаменателе. Применяемый способ учёта требований симметрии является приближенным, и при изучении поведения идеального Ферми-газа или Бозе-газа (для малых объемов и низких температур) следует применять более точную методику учета требований симметрии.

слагаемых, обладает свойством мультипликативности. Аналогично формуле (40) получаем

$$Q = \sum_{AB} e^{-(\varepsilon_A + \varepsilon_B)/kT} = Q_A Q_B. \quad (49)$$

Подставив (47) в (45) и (46), получим

$$Z_{\text{лок}} = Q^N \quad (50)$$

и

$$Z_{\text{газ}} = Q^N/N!. \quad (51)$$

При более точном учете условий симметрии для $Z_{\text{газ}}$ получатся более точные выражения. Последние требуются при изучении термодинамических свойств идеального газа при очень низких температурах и малых объемах – **Ферми-газ** и **Бозе-газ**.

1.8. Выражение термодинамических функций через сумму по состояниям системы

Подставив в основное выражение для энергии Гельмгольца (36) статистическую сумму Z из (34), получим

$$A = -kT \ln Z = -kT \ln \sum_i e^{-\frac{E_i}{kT}}. \quad (52)$$

Соотношение (52) позволяет с помощью известных термодинамических соотношений получить общие формулы для вычисления по сумме состояний Z всех остальных термодинамических функций. Так, для давления имеем:

$$P = -\left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T. \quad (53)$$

Подставляя в соотношение (53) значение A из (52), получаем

$$P = kT \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial V}\right)_T. \quad (54)$$

Умножая правую и левую части равенства (54) на V , получаем уравнение состояния системы в виде:

$$PV = kTV \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial V}\right)_T, \quad (55)$$

которое можно записать и так:

$$PV = kT \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \ln V}\right)_T. \quad (56)$$

Для энергии Гиббса $G = A + PV = H - TS$ на основании (52) и (56) имеем:

$$G = -kT \ln Z + kT \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \ln V} \right)_T. \quad (57)$$

Дифференцируя (52) по температуре:

$$S = - \left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_V = - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P, \quad (58)$$

рассчитаем энтропию:

$$S = k \left(\ln Z + T \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_V \right). \quad (59)$$

Перейдем к внутренней энергии:

$$U = A + TS. \quad (60)$$

Подстановка A из (52) и S из (59) в формулу (60) дает:

$$U = kT^2 \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_V. \quad (61)$$

Если выразить $\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_V$ из (61) и подставить в (59), можно получить выражение для энтропии через $\ln Z$ и внутреннюю энергию U :

$$S = k \ln Z + \frac{U}{T}. \quad (62)$$

Аналогичным образом рассчитывается энтальпия и остальные функции. Например, для теплоемкости C_V , дифференцируя (61) по температуре, получаем:

$$C_V = kT \left(2 \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_V + T \left(\frac{\partial^2 \ln Z}{\partial T^2} \right)_V \right). \quad (63)$$

Формулы (54), (57), (59), (61) – (63) являются достаточно общими. При применении данных соотношений нужно задать состояние, от которого отсчитывается энергия. От такого способа отсчета будут зависеть числовые значения внутренней энергии U , энтальпии H , энергии Гельмгольца A и энергии Гиббса G . Полагая в (52):

$$E_i = E_0 + E'_i, \quad (64)$$

где E_0 – энергия системы при наименьших значениях квантовых чисел, так называемая нулевая энергия, получаем:

$$A = E_0 - kT \ln \sum_i e^{-\frac{E_i}{kT}}. \quad (65)$$

При $T \rightarrow 0$ второе слагаемое в (65) обращается в нуль, а поэтому:

$$A(0) = E_0. \quad (66)$$

С другой стороны, используя определение энергии Гельмгольца $A = U - TS$ и замечая, что энтропия при $T = 0$ будет конечной величиной, имеем

$$U(0) = A(0) = E_0 \quad (67)$$

Таким образом, нулевая энергия имеет двоякое истолкование: с одной стороны, она является энергией системы при наименьших значениях квантовых чисел, с другой стороны, она является энергией системы при $T=0$. К этому состоянию с нулевой энергией E_0 и следует относить значения внутренней энергии, энтальпии, энергии Гельмгольца и энергии Гиббса данного индивидуального вещества, указывая вместе с тем и способ отсчета энергии E_0 .

Рассмотрим теперь вопрос о выборе состояния при $T = 0$, от которого следует отсчитывать энтропию индивидуальных веществ. Значения энтропии, а также теплоемкостей C_V и C_P не зависят от способа отсчета энергии, т.е. они не зависят от E_0 . В этом легко убедиться, используя, например, формулу (59). Принимая во внимание, что при $T \rightarrow 0$ устойчивым равновесным состоянием вещества является упорядоченное кристаллическое состояние, применим формулу Планка (11) к кристаллу и получим:

$$S_0 = k \ln \Omega_0, \quad (68)$$

Ω_0 – статистический вес низшего энергетического уровня всего кристалла. Этот вес можно представить как произведение g_1, g_2, \dots, g_N весов состояний, в которых находятся частицы 1, 2, ..., N , образующие кристалл. Если все частицы будут одинаковыми, то:

$$\Omega_0 = g_0^N. \quad (69)$$

С учетом значения $S(0)$ кристалла, определяемого формулой (68) при $T = 0$, и следует вычислять энтропию*. Существование определенного значения $S(0)$ и является основанием так называемой теоремы Нернста. Для большого числа кристаллов $g_0 = 1$, следовательно, для таких кристаллов $S(0) = 0$. Однако для некоторых кристаллов, например СО вблизи $T = 0$ К $g_0 = 2$, и для одного моля этого кристалла:

$$S(0) = k \ln \Omega_0 = k \ln g_0^{N_0} = k N_A \ln g_0 = R \ln 2.$$

* Термин "абсолютная энтропия", часто применяющийся в литературе, имеет условный смысл: так, при вычислении Ω_0 можно принять во внимание ядерный спин, существование изотопов и другие эффекты. Эффект ядерного спина и изотопный состав элементов обычно не принимаются во внимание при вычислении энтропии, так как эти эффекты компенсируются при расчете химических реакций. Энтропия, вычисленная без учета этих эффектов, обычно называется практической энтропией.

1.9. Сумма по состояниям системы одномерных гармонических осцилляторов

Простейшей моделью одноатомного твердого тела является модель Эйнштейна, в которой предполагается, что атомы кристаллической решетки совершают гармонические колебания около положения равновесия с одинаковой частотой ν . Атомы (ядра) кристаллической решетки твердого тела образуют локализованную систему, и можно вычислить сумму по состояниям Z с помощью суммы по состояниям Q частицы без учета требований симметрии. Каждый атом данной решетки имеет три степени свободы, причем колебания в каждом из трех направлений можно считать равноправными^{1*}. Поэтому систему из N атомов можно рассматривать как систему из $3N$ одномерных гармонических осцилляторов. Такая система представляет интерес не только для вычисления термодинамических свойств одноатомного твердого тела, но также и для вычисления вклада, обусловленного колебаниями ядер в молекулах, в термодинамические свойства газа. Уровни энергии гармонического осциллятора определяются формулой (70):

$$\varepsilon_\nu = h\nu \left(\nu + \frac{1}{2} \right) = \frac{h\nu}{2} + h\nu\nu, \quad (70)$$

где $\nu = 0, 1, 2, 3, \dots$ – колебательное квантовое число. Эти уровни не вырождены. При $\nu = 0$ осциллятор имеет нулевую энергию $\varepsilon_0 = \frac{1}{2}h\nu$. Сумма по состояниям частицы (одномерного осциллятора) будет:

$$Q = \sum_j e^{-\frac{\varepsilon_j}{kT}} = \sum_\nu e^{-\frac{h\nu(\nu+\frac{1}{2})}{kT}} = e^{-\frac{1}{2}\frac{h\nu}{kT}} + e^{-\frac{3}{2}\frac{h\nu}{kT}} + e^{-\frac{5}{2}\frac{h\nu}{kT}} + \dots \quad (71)$$

Вынося $e^{-\frac{1}{2}\frac{h\nu}{kT}} = e^{-\frac{\varepsilon_0}{kT}}$ за знак суммы, получаем бесконечно убывающую геометрическую прогрессию со знаменателем $e^{-\frac{h\nu}{kT}}$ и первым членом, равным единице, т.е.

$$Q = e^{-\frac{\varepsilon_0}{kT}} \left(1 + e^{-\frac{h\nu}{kT}} + e^{-\frac{2h\nu}{kT}} + e^{-\frac{3h\nu}{kT}} + \dots \right).$$

Используя формулу для суммы бесконечно убывающей прогрессии, имеем

$$Q = \frac{e^{-\frac{\varepsilon_0}{kT}}}{1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}}}. \quad (72)$$

^{*} Последнее справедливо для кристаллов кубической сингонии в области температур ниже температуры Дебая, когда не надо учитывать спектр частот колебаний атомов решетки.

Сумма по состояниям всей системы из N осцилляторов согласно формулам (72) и (50) будет

$$Z = Q^{3N} = \left(\frac{e^{-\frac{\varepsilon_0}{kT}}}{1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}}} \right)^{3N}. \quad (73)$$

Подставляя значение Z из (73) в (52), получаем для энергии Гельмгольца:

$$A = 3N\varepsilon_0 + 3NkT \ln(1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}}). \quad (74)$$

Аналогичным образом из формулы (61) и (73) следует

$$U = 3N\varepsilon_0 + \frac{3Nh\nu e^{-\frac{h\nu}{kT}}}{1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}}}. \quad (75)$$

При $T = 0$ из формул (74) и (75) имеем

$$A(0) = U(0) = 3N\varepsilon_0 = 3N \frac{h\nu}{2} = E_0. \quad (76)$$

Для энтропии из (59) и (73) получаем

$$S = 3Nk \left[\frac{h\nu}{kT} \frac{e^{-\frac{h\nu}{kT}}}{1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}}} - \ln(1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}}) \right]. \quad (77)$$

Теплоемкость системы линейных гармонических осцилляторов может быть рассчитана дифференцированием внутренней энергии U (75) по температуре:

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = 3Nk \left(\frac{h\nu}{kT} \right)^2 \frac{e^{-\frac{h\nu}{kT}}}{(1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}})^2}. \quad (78)$$

Для одного моля линейных гармонических осцилляторов $N = N_A$:

$$C_V = 3R \left(\frac{h\nu}{kT} \right)^2 \frac{e^{-\frac{h\nu}{kT}}}{(1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}})^2}. \quad (79)$$

В частности, при $T \rightarrow \infty$, а реально при $kT \gg h\nu$ из (79) получается известный закон Дюлонга-Пти:

$$C_V = 3R. \quad (80)$$

Энтропия и теплоемкость являются функциями ν/T , так же как и выражения $\frac{U-E_0}{T}$ и $\frac{A-E_0}{T}$ [см. формулы (75) и (74)]. Поэтому для вычисления этих функций имеются универсальные таблицы.

Термодинамические функции для моля линейных гармонических осцилляторов называют функциями Эйнштейна. Они приводятся в справочниках обычно в виде функций характеристической температуры Θ :

$$\theta = \frac{h\nu}{k} = \frac{hc\omega}{k}, \quad (81)$$

где c – скорость света, а ω - круговая частота.

На рис.6 представлена зависимость теплоемкости одноатомного твердого тела от температуры.

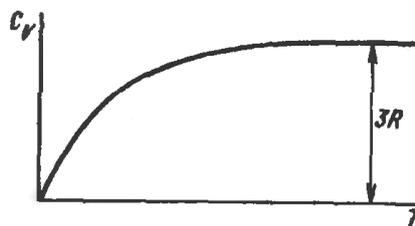


Рис.6. Зависимость теплоемкости одноатомного твердого тела от температуры по теории Эйнштейна

При $T \rightarrow 0$ теплоемкость обращается в нуль, а при высоких температурах принимает предельное значение $3R$. Теория Эйнштейна является только первым шагом в изучении термодинамических свойств твердого тела. В частности, при $kT \ll \theta$ из (79) следует экспоненциальный спад теплоемкости с уменьшением температуры, тогда как экспериментально наблюдается зависимость $C_V \sim T^3$. Более точные результаты дает теория Дебая и более общая теория Борна – Кармана.

1.10. Квантовая статистика Больцмана.

Закон Максвелла распределения молекул по квантовым состояниям

Важным свойством канонического распределения Гиббса является его достаточная общность. Покажем сначала, что из него вытекает распределение частиц по квантовым состояниям, которое справедливо для полной квантовой статистики. Пусть дана схема N локализованных слабо взаимодействующих частиц, которая находится в состоянии термодинамического равновесия. Каждую из частиц можно рассматривать как систему, а остальные частицы – как термостат. Обозначая квантовые состояния локализованной частицы с помощью индекса j (j означает набор нескольких квантовых чисел) и применив распределение Гиббса (30), получим, что вероятность обнаружить частицу в j -м квантовом состоянии будет определяться как

$$p_j = a e^{-\varepsilon_j/kT}, \quad (82)$$

где ε_j — энергия частицы в j -м квантовом состоянии.

Обозначая среднее число частиц, находящихся в состоянии j при условии термодинамического равновесия, через N_j , имеем

$$p_j = N_j / N, \quad (83)$$

и следовательно

$$N_j = N a e^{-\varepsilon_j/kT} = B e^{-\varepsilon_j/kT}, \quad (84)$$

где

$$B = N a. \quad (85)$$

Формулы (82) или (84) и дают распределение частиц по квантовым состояниям в полной статистике. Это распределение выполняется совершенно точно для указанных локализованных систем.

Теперь допустим, что идеальный газ, состоящий из N молекул, находится в состоянии термодинамического равновесия. Будем считать газ достаточно разреженным, т.е. исключим области очень низких температур и малых объемов. Это ограничение позволит почти не учитывать требования симметрии*. Если не учитывать требования симметрии, как и для локализованных частиц, можно каждую молекулу рассматривать как "систему", а остальные молекулы как термостат. Применение распределения Гиббса к молекуле газа опять даст распределение (82) или (84), которое и называется квантовым распределением Больцмана. Имеется существенное различие в применении распределения Больцмана к локализованным слабо-взаимодействующим частицам и молекулам идеального газа: для слабо-взаимодействующих частиц распределение Больцмана выполняется строго, а для молекул идеального газа это распределение выполняется с известной точностью. Поэтому для идеального газа достаточно высокой плотности распределение (82) или (84) уже не будет выполняться и нужно использовать квантовые статистики Бозе – Эйнштейна или Ферми – Дирака.

Перейдем теперь к определению величин a или B в формулах (82) и (84). Для этого можно использовать условия

$$\sum_j N_j = N, \quad (86)$$

или

$$\sum_j p_j = 1. \quad (87)$$

Комбинируя (83) и (84) с (86) и (87), получаем

*Совсем пренебречь этими условиями нельзя, так как газ не является локализованной системой, но можно учесть эти условия при вычислении суммы по состояниям Z .

$$a = \frac{1}{\sum_j e^{-\frac{\varepsilon_j}{kT}}} = \frac{1}{Q}, \quad (88)$$

где

$$Q = \sum_j e^{-\frac{\varepsilon_j}{kT}}. \quad (89)$$

Выражение (89) есть сумма по состояниям молекулы. Из (85) следует:

$$B = N/Q. \quad (90)$$

Распределение Больцмана, подобно второй форме записи распределения Гиббса (31), также может быть записано в виде распределения частиц по уровням энергии. Обозначим вероятность существования частицы в энергетическом состоянии с энергией ε_m через $p_m(\varepsilon_m)$. Пусть вес энергетического уровня ε_m (степень вырождения) будет g_m . Тогда аналогично (31) имеем

$$p_m(\varepsilon_m) = g_m a e^{-\varepsilon_m/kT}. \quad (91)$$

Для среднего числа молекул с энергией ε_m , получим

$$N_m(\varepsilon_m) = N g_m a e^{-\varepsilon_m/kT} = g_m B e^{-\varepsilon_m/kT}. \quad (92)$$

Графическое изображение функции (92) подобно рис.5, а. Функция же (91) будет иметь максимум, но не столь узкий и резкий, как для канонического распределения Гиббса (см. рис.5, б).

Из распределения Больцмана вытекает и закон распределения молекул по скоростям (закон Максвелла). Энергия поступательного движения молекул строго отделяется от энергии остальных ее движений, и поэтому можно из общей формулы распределения Больцмана выделить множитель, соответствующий энергии поступательного движения:

$$\varepsilon_{\text{пост}} = \frac{m}{2}(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) \dots$$

Принимая во внимание, что спектр скоростей можно считать непрерывным, и обозначив среднее число молекул, компоненты скоростей которых лежат в интервале от v_x до $v_x + dv_x$, от v_y до $v_y + dv_y$, от v_z до $v_z + dv_z$, через $dN(v_x, v_y, v_z)$, можно написать на основании закона Больцмана (84):

$$dN(v_x, v_y, v_z) = B e^{-\frac{m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)}{2kT}} dv_x dv_y dv_z. \quad (93)$$

или

$$dN(v_x, v_y, v_z) = B e^{-\frac{mv_x^2}{2kT}} e^{-\frac{mv_y^2}{2kT}} e^{-\frac{mv_z^2}{2kT}} dv_x dv_y dv_z. \quad (94)$$

Множитель B , зависящий от температуры, определяется из условия, называемого условием нормировки, которое означает, что интегрирование по всем скоростям должно дать полное число молекул N :

$$N = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} B e^{-\frac{mv_x^2}{2kT}} e^{-\frac{mv_y^2}{2kT}} e^{-\frac{mv_z^2}{2kT}} dv_x dv_y dv_z.$$

Величина B определяется аналитически, поскольку интегралы сводятся к так называемому интегралу Пуассона:

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-ax^2} dx = \sqrt{\frac{\pi}{a}}.$$

Отсюда следует, что

$$B = N \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2}. \quad (95)$$

Таким образом,

$$dN(v_x, v_y, v_z) = N \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-\frac{mv_x^2}{2kT}} e^{-\frac{mv_y^2}{2kT}} e^{-\frac{mv_z^2}{2kT}} dv_x dv_y dv_z. \quad (96)$$

На основании (96) можно рассчитать среднее число молекул dN_c , модули скорости которых лежат в интервале от c до $(c + dc)$. Для этого в пространстве скоростей опишем сферу радиусом c . Объем этой сферы V равен

$$V = \frac{4}{3} \pi c^3.$$

Объем сферического слоя dV , заключенный между скоростями c и $(c+dc)$, составит:

$$dV = 4\pi c^2 dc = dv_x dv_y dv_z.$$

Подставляя это соотношение в (96), получим

$$dN_c = 4\pi N \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} c^2 e^{-\frac{mc^2}{2kT}} dc. \quad (97)$$

Уравнение (97) предполагает обычное движение молекул в трехмерном пространстве. Для теории скоростей химических реакций важны также двухмерное и одномерное движение.

Из распределения (97) получают формулы для среднеарифметической, среднеквадратичной и наиболее вероятной скоростей. Вычисление среднеарифметической скорости проще всего разобрать для одномерного движения. Найдем, например, среднюю скорость движения в положительном направлении какой-либо из координатных осей. Для одномерного движения, аналогично (93), на основании закона Больцмана можно написать:

$$dN_v = D e^{-\frac{mv^2}{2kT}} dv \quad (98)$$

и

$$N = D \int_0^{\infty} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} dv .$$

Средняя скорость

$$\bar{v} = \frac{\int_0^{\infty} v dN_v}{N} = \frac{\int_0^{\infty} v D e^{-\frac{mv^2}{2kT}} dv}{D \int_0^{\infty} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} dv} , \quad (99)$$

или

$$\bar{v} = \frac{\int_0^{\infty} v e^{-\frac{mv^2}{2kT}} dv}{\int_0^{\infty} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} dv} = \frac{\int_0^{\infty} v e^{-av^2} dv}{\int_0^{\infty} e^{-av^2} dv} , \quad (100)$$

где $a = m/2kT$. Интегралы в числителе и знаменателе соответственно равны $1/2a$ и $1/2\sqrt{\pi/a}$, откуда

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{2kT}{\pi m}} . \quad (101)$$

В то же время, если найти среднюю скорость движения и в положительном и отрицательном направлении любой из осей (пределы интегрирования по скорости от $+\infty$ до $-\infty$), то мы получим нулевое значение. Это является характерной особенностью состояния равновесия – отсутствие направленного переноса молекул. В среднем сколько молекул движется в одном направлении, ровно столько же движется в противоположном.

На основании распределения Больцмана можно получить и другую важную для химической кинетики формулу, определяющую, какая часть молекул α двухмерного газа имеет энергию, больше некоторой заданной

величины ε . Для двухмерного газа распределение молекул по компонентам скоростей, аналогичное распределению (93), примет вид

$$dN(v_x, v_y) = B' e^{-\frac{m(v_x^2 + v_y^2)}{2kT}} dv_x dv_y. \quad (102)$$

На основании (102) можно вывести закон распределения молекул двухмерного газа по энергиям. Для молекулы двухмерного газа кинетическая энергия

$$\varepsilon = \frac{m}{2}(v_x^2 + v_y^2) = \frac{mc^2}{2} \quad (103)$$

зависит от скорости c , и ее интервал $d\varepsilon$ определяется интервалом dc . Дифференцируя (103), получаем

$$d\varepsilon = mc dc. \quad (104)$$

Отложим на Декартовых осях координат значения компонент скоростей v_x и v_y и опишем из начала координат две окружности радиусами c и $c + dc$. Площадь между двумя окружностями равна $2\pi c dc$. Теперь можно составить пропорцию

$$\frac{dN_\varepsilon}{dN(v_x, v_y)} = \frac{2\pi c dc}{dv_x dv_y}. \quad (105)$$

Отсюда с учетом (102) следует

$$dN_\varepsilon = 2\pi c B' e^{-\frac{mc^2}{2kT}} dc. \quad (106)$$

Выражая в (106) dc через $d\varepsilon$ с помощью (104), получаем

$$dN_\varepsilon = \frac{2\pi}{m} B' e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} d\varepsilon. \quad (107)$$

или, обозначив $(2\pi/m)B'$ через B'' , имеем

$$dN_\varepsilon = B'' e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} d\varepsilon. \quad (108)$$

В отличие от трехмерного газа распределение молекул по энергиям для двухмерного газа выглядит просто*, и с его помощью легко найти α :

* Для трехмерного газа оно будет иметь вид:

$$dN_\varepsilon = c' e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} \sqrt{\varepsilon} d\varepsilon.$$

$$\alpha = \frac{N'}{N} = \frac{\int_0^{\infty} B'' e^{\frac{\varepsilon}{kT}} d\varepsilon}{\int_0^{\infty} B'' e^{\frac{\varepsilon}{kT}} d\varepsilon} = \frac{\int_0^{\infty} e^{\frac{\varepsilon}{kT}} d\varepsilon}{\int_0^{\infty} e^{\frac{\varepsilon}{kT}} d\varepsilon}. \quad (109)$$

Интегрирование в формуле (109) дает

$$\alpha = \frac{N'}{N} = e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} \quad (110)$$

и

$$N' = N e^{-\frac{\varepsilon}{kT}}. \quad (111)$$

1.11. Статистики Ферми–Дирака и Бозе–Эйнштейна

При изучении более сложных систем, например газов при очень низких температурах, электронного газа, жидкого гелия и ряда других систем, оказалось, что игнорировать требования симметрии уже нельзя. Здесь следует учитывать полную волновую функцию, характеризующую всю систему в целом, которая должна быть по отношению к обмену частиц или антисимметричной – фермионы, или симметричной – бозоны. Условия симметрии существенным образом снижают число допустимых микросостояний, по которым вычисляется сумма по состояниям Z . При точном учете этих требований даже для идеального Бозе- или Ферми-газов нельзя уже ограничиться простым делением на $N!$ [см. формулы (46) или (51)] и нельзя использовать распределение вида (84). Законы распределения частиц по квантовым состояниям имеют вид:

1) для идеального Ферми-газа:

$$N_j = \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon_j - \mu}{kT}} + 1}, \quad (112)$$

2) для идеального Бозе-газа:

$$N_j = \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon_j - \mu}{kT}} - 1}, \quad (113)$$

где μ — химический потенциал, отнесенный к одной частице*.

Химический потенциал μ определяется из равенства:

$$\sum N_j = N, \quad (114)$$

но использование этого выражения не является простым делом. При условии $e^{\frac{\varepsilon_j - \mu}{kT}} \gg 1$, например, при достаточно высоких температурах распределения (112) и (113) переходят в распределение Больцмана (84). Распределения Ферми и Бозе нашли широкое применение. Здесь, в первую очередь следует, назвать

* Для электронного газа величину μ еще называют энергией Ферми, а электронный газ, подчиняющийся распределению Ферми, называют вырожденным.

изучение свойств электронного газа и изучение химических равновесий с его участием, а также явления сверхтекучести гелия II и сверхпроводимости. Точный учет требований симметрии существенно сказывается при вычислении термодинамических свойств систем, подчиняющихся статистике Ферми–Дирака или Бозе–Эйнштейна, и это влияние обнаруживается экспериментально, как, например, при изучении электронного газа в металлах или фотонного газа.

1.12. Общие формулы для вычисления термодинамических функций по молекулярным постоянным

Рассмотрим вопрос о вычислении термодинамических функций идеальных газов. Если исключить случай очень низких температур и малых объемов, сумма по состояниям всего идеального газа Z может быть вычислена по сумме состояния молекулы Q

$$Z = Q^N / N!. \quad (115)$$

Учитывая, что энергия поступательного движения молекулы, как это следует из механики, отделяется от энергии остальных видов движения, полную энергию молекулы ε_j можно записать в виде

$$\varepsilon_j = \varepsilon_0 + \varepsilon_{\text{пост}} + \varepsilon_i, \quad (116)$$

где ε_0 — нулевая энергия; $\varepsilon_{\text{пост}}$ — энергия поступательного движения; ε_i — энергия остальных видов движения. Используя (116) и (47), получаем для суммы по состояниям

$$Q = \sum_j e^{-\frac{\varepsilon_j}{kT}} = e^{-\frac{\varepsilon_0}{kT}} \sum_{n,i} e^{-\frac{\varepsilon_{\text{пост}} + \varepsilon_i}{kT}}, \quad (117)$$

Из мультипликативности суммы по состояниям (40) и (49) следует:

$$Q = e^{-\frac{\varepsilon_0}{kT}} Q_{\text{пост}} Q_{\text{вн}}, \quad (118)$$

где: $Q_{\text{пост}}$ — сумма по состояниям поступательного движения:

$$Q_{\text{пост}} = \sum_n e^{-\frac{\varepsilon_{\text{пост}}}{kT}}, \quad (119)$$

где: $Q_{\text{вн}}$ — сумма по состояниям внутренних движений:

$$Q_{\text{вн}} = \sum_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}}. \quad (120)$$

Подстановка (118) в формулу (115) дает:

$$Z = \frac{\left(e^{-\frac{\varepsilon_0}{kT}} Q_{\text{пост}} Q_{\text{вн}} \right)^N}{N!}. \quad (121)$$

Для энергии Гельмгольца газа на основании общей формулы $A = -kT \ln Z$ получим

$$A = \varepsilon_0 N - NkT \ln Q_{\text{пост}} + NkT \ln N! - NkT \ln Q_{\text{вн}}. \quad (122)$$

Величина $N!$ представляет очень большое число, и к ней можно применить асимптотическую формулу Стирлинга, справедливую для логарифмов факториалов больших чисел:

$$\ln x! = x \ln x - x. \quad (123)$$

Тогда получим

$$A = E_0 - NkT \ln \frac{Q_{\text{пост}}}{N} - NkT - NkT \ln Q_{\text{вн}}. \quad (124)$$

где $E_0 = N\varepsilon_0$ – нулевая энергия.

Таким образом, для вычисления энергии Гельмгольца идеального газа надо определить две суммы по состояниям $Q_{\text{пост}}$ и $Q_{\text{вн}}$. На основании формулы (124) и общих термодинамических соотношений можно получить общие формулы, выражающие термодинамические свойства идеального газа через суммы по состояниям $Q_{\text{пост}}$ и $Q_{\text{вн}}$ и их производные.

Рассмотрим теперь, как вычисляется сумма по состояниям поступательного движения $Q_{\text{пост}}$. Для вычисления $Q_{\text{пост}}$ (119) надо знать уровни энергии $\varepsilon_{\text{пост}}$. Решение уравнения Шрёдингера для частицы массой m , движение которой ограничено кубическим сосудом с длиной ребра a , дает для уровней энергии формулу:

$$\varepsilon_{\text{пост}} = \frac{h^2}{8ma^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2), \quad (125)$$

где n_x, n_y, n_z – квантовые числа $(0, 1, 2, \dots)$, по допустимым значениям которых производят суммирование. Подставив $\varepsilon_{\text{пост}}$ из (125) в (119), получим

$$Q_{\text{пост}} = \sum_{n_x=0}^{\infty} \sum_{n_y=0}^{\infty} \sum_{n_z=0}^{\infty} e^{-\frac{h^2}{8ma^2 kT} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)}, \quad (126)$$

или

$$Q_{\text{пост}} = \left\{ \sum_0^{\infty} e^{-\frac{h^2 n^2}{8ma^2 kT}} \right\}^3. \quad (127)$$

При вычислении суммы, стоящей в скобках, которую обозначим через L , суммирование можно заменить интегрированием ввиду малой разницы двух

соседних значений энергии $\Delta\varepsilon = \frac{h^2}{8ma^2}$. Обозначив $\frac{h^2}{8ma^2 kT} = c$, получим

$$L = \int_0^{\infty} e^{-cn^2} dn = \frac{1}{2} \sqrt{\left(\frac{\pi}{c}\right)}.$$

Таким образом,

$$L = a \sqrt{(2\pi mkT / h^2)} \quad (128)$$

И, следовательно,

$$Q_{\text{пост}} = V \sqrt{(2\pi mkT / h^2)^3}, \quad (129)$$

где $V = a^3$ – объем газа. Подставив значение $Q_{\text{пост}}$ из (129) в формулу (124), получим общее выражение для энергии Гельмгольца:

$$A = E_0 - NkT \ln \frac{\sqrt{(2\pi mkT)^3}}{Nh^3} V - NkT - NkT \ln Q_{\text{вн}}. \quad (130)$$

Из уравнения (130) выводятся формулы для вычисления остальных термодинамических функций идеального газа. Так, дифференцируя (130) по объему при $T = \text{const}$, имеем согласно (53):

$$P = NkT = nN_A kT / V = nRT / V. \quad (131)$$

Дифференцирование по температуре энергия Гельмгольца (131) при $V = \text{const}$ дает на основании (58) следующее выражение:

$$S = Nk \ln \frac{\sqrt{(2\pi mkT)^3}}{Nh^3} V + \frac{5}{2} Nk + Nk \ln Q_{\text{вн}} + NkT \frac{d \ln Q_{\text{вн}}}{dT}. \quad (132)$$

Сумма двух первых слагаемых в (132) – энтропия поступательного движения $S_{\text{пост}}$:

$$S_{\text{пост}} = Nk \ln \frac{\sqrt{(2\pi mkT)^3}}{Nh^3} V + \frac{5}{2} Nk. \quad (133)$$

Тогда

$$S = S_{\text{пост}} + S_{\text{вн}}, \quad (134)$$

где $S_{\text{вн}}$ – энтропия, обусловленная внутренними степенями свободы молекулы:

$$S_{\text{вн}} = Nk \ln Q_{\text{вн}} + NkT \frac{d \ln Q_{\text{вн}}}{dT}. \quad (135)$$

Зная энергию Гельмгольца и энтропию, легко получить формулы для остальных термодинамических функций. На основании формул (130) и (131) для энергии Гиббса – $G = A + PV = A + NkT$ – мы будем иметь:*

* Для энергии Гиббса G энергию E_0 следует заменить почти равным ей значением $H(0)$.

$$G = H(0) + NkT \ln \frac{\sqrt{(2\pi mkT)^3}}{Nh^3} V - NkT \ln Q_{\text{вн}}. \quad (136)$$

Используя и далее соотношения $U = A - TS$ и $H = G + TS$ и подставляя в них значения A , S и G , получаем:

$$U = E_0 + \frac{3}{2} NkT + NkT^2 \frac{d \ln Q_{\text{вн}}}{dT} \quad (137)$$

и

$$H = H(0) + \frac{5}{2} NkT + NkT^2 \frac{d \ln Q_{\text{вн}}}{dT}. \quad (138)$$

Дифференцируя (137) и (138) по температуре, найдем теплоемкости C_V и C_P :

$$C_V = \frac{3}{2} Nk + C_{\text{вн}} \quad (139)$$

и

$$C_P = \frac{5}{2} Nk + C_{\text{вн}} \quad (140)$$

где $C_{\text{вн}}$ – вклад в теплоемкость, обусловленный внутренними степенями свободы молекулы.

В формулах (130)–(140) при вычислении термодинамических функций происходит отделение вклада поступательного движения, и каждую термодинамическую функцию:

$$U - E(0), H - H(0), S, A - A(0), G - H(0), C_V, C_P$$

можно представить в виде суммы двух слагаемых – слагаемого, обусловленного тремя степенями свободы поступательного движения молекулы, и слагаемого, обусловленного её внутренними степенями свободы.

Как следует из (130) и (136), для вычисления энергии Гельмгольца и энергии Гиббса нужно рассчитать сумму по состояниям $Q_{\text{вн}}$, для вычисления энтропии, кроме того, требуется знание первой производной $\ln Q_{\text{вн}}$ по температуре, а для расчета теплоемкости — и второй производной $\ln Q_{\text{вн}}$. Сумма по состояниям $Q_{\text{вн}}$ определяется уровнями энергии внутренних движений и соответствующими квантовыми состояниями i (120), и для ее вычисления надо знать молекулярные постоянные, определяющие эти состояния и эти уровни. На основании таких молекулярных данных и рассчитывают термодинамические функции.

В настоящее время в изучении молекулярных состояний и молекулярных постоянных достигнуты большие успехи. Особенно точно известны молекулярные состояния двухатомных газов, а также ряда простых молекул, например H_2O , CO_2 , SO_2 , SO_3 и др. Формулы (130)–(140) применимы как для расчета термодинамических функций так называемых квазитвердых молекул

(молекул с малыми смещениями ядер из равновесного положения), так и нежестких молекул (молекул с большими амплитудами внутренних движений). К таким нежестким молекулам принадлежат молекулы с внутренним вращением – этан, диметилацетилен, пропан, толуол и другие органические молекулы, молекулы с инверсией, например, NH_3 , молекулы с псевдовращением – циклопентан и др. Нежесткие молекулы имеют две или большее число равновесных конфигураций, разделенных барьерами конечной величины.

1.13. Вычисление термодинамических функций идеального газа в предположении жесткого вращения и гармонических колебаний молекул

Термодинамические функции идеального газа, построенные из квазитвердых молекул, особенно просто вычисляются при условии, если энергию внутренних движений молекул ε_i можно разделить на слагаемые, соответствующие электронному, колебательному и вращательному движениям. Хотя такое разделение является приближенным, часто оно хорошо оправдывается. Такое разделение используется при вычислении термодинамических функций многоатомных газов, для которых неизвестны постоянные, характеризующие взаимодействие отдельных видов движений. В предположении разделения энергии внутренних движений молекулы ε_i можно написать:

$$\varepsilon_i = \varepsilon_{\text{эл}} + \varepsilon_{\text{пост}} + \varepsilon_{\text{вр}} . \quad (141)$$

Из мультипликативности суммы по состояниям (40) или (49) следует:

$$Q_{\text{вн}} = \sum_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}} = Q_{\text{эл}} Q_{\text{кол}} Q_{\text{вр}} , \quad (142)$$

где $Q_{\text{эл}}$, $Q_{\text{кол}}$, $Q_{\text{вр}}$ – суммы по электронным, колебательным и вращательным состояниям соответственно. Принимая во внимание (118), получаем

$$Q = e^{-\frac{\varepsilon_0}{kT}} = Q_{\text{эл}} Q_{\text{кол}} Q_{\text{вр}} Q_{\text{пост}} . \quad (143)$$

Из (142) и (130) следует, что в приближении (141) энергия Гельмгольца $A - E_0$ разделится не только на два слагаемых $A_{\text{пост}} + A_{\text{вн}}$, но разделится далее, и тогда

$$A - E_0 = A_{\text{пост}} + A_{\text{вр}} + A_{\text{кол}} + A_{\text{эл}} , \quad (144)$$

где

$$A_{\text{эл}} = -NkT \ln Q_{\text{эл}} , \quad (145)$$

$$A_{\text{кол}} = -NkT \ln Q_{\text{кол}} , \quad (146)$$

$$A_{\text{вр}} = -NkT \ln Q_{\text{вр}}. \quad (147)$$

Выражение вида (144) справедливо для любой из термодинамических функций. Например, для энтропии

$$S = S_{\text{пост}} + S_{\text{вр}} + S_{\text{кол}} + S_{\text{эл}}. \quad (148)$$

Для вычисления слагаемых энергии Гельмгольца, как это следует из формул (145)–(147), нужно знать только соответствующую сумму по состояниям молекулы. Такие суммы по состояниям легко вычисляются, если использовать модель "жесткой" (не деформирующейся при вращении) молекулы и допустить, что колебания являются гармоническими. Например, для расчета $Q_{\text{кол}}$ двухатомной молекулы в предположении гармонических колебаний можно использовать формулу (72). Принимая во внимание, что нулевая энергия ε_0 отделена, имеем

$$Q_{\text{кол}} = \frac{1}{1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}}}. \quad (149)$$

Аналогичным образом для нелинейной молекулы из n -атомов, имеющей $3n - 6$ степеней свободы колебательного движения,^{*} получим

$$Q_{\text{кол}} = \prod_{i=1}^{3n-6} \frac{1}{1 - e^{-\frac{h\nu_i}{kT}}}. \quad (150)$$

В (150) каждую частоту надо принимать во внимание отдельно. При вырождении частот в (150) появятся одинаковые множители.

Простые формулы получаются и для $Q_{\text{вр}}$ в предположении жесткого вращения. Так, для двухатомной молекулы, а также линейной многоатомной молекулы с моментом инерции I относительно оси, перпендикулярной линии, соединяющей ядра, для $Q_{\text{вр}}$ получается следующее выражение для энергии:

$$E = B \cdot J(J + 1),$$

где $B = \frac{h^2}{8\pi^2 I}$ – вращательная постоянная, $J = 0, 1, 2, \dots, \infty$ – вращательное квантовое число, а I – момент инерции молекулы.

Каждый вращательный уровень имеет статистический вес $\rho_{\text{вр}} = 2J + 1$. Как и в случае поступательных степеней свободы, вращательные кванты малы, а уровни энергии с малыми значениями квантового числа J вносят малый вклад в статистическую сумму. Поэтому

$$Q_{\text{вр}} = \sum_0^{\infty} (2J + 1) e^{-\frac{BJ(J+1)}{kT}} \approx \int_0^{\infty} 2J e^{-\frac{BJ^2}{kT}} dJ = \int_0^{\infty} e^{-\frac{BJ^2}{kT}} d(J^2) = \frac{8\pi^2 kT}{h^2} I, \quad (151)$$

^{*}Для линейной молекулы число таких степеней свободы равно $3n-5$, для нелинейной молекулы $3n-6$.

Более точное выражение включает в себя число симметрии, то есть

$$Q_{\text{вр}} = \frac{8\pi kT}{\sigma h^2} I.$$

где σ – число симметрий*. Для несимметричной двухатомной молекулы оно равно единице, для гомоядерной молекулы, например N_2 , $\sigma=2$. Для многоатомной жесткой молекулы с главными центральными моментами I_A , I_B и I_C $Q_{\text{вр}}$ вычисляются по формуле:

$$Q_{\text{вр}} = \frac{8\pi^2}{\sigma} \sqrt{\frac{2\pi I_A kT}{h^2}} \sqrt{\frac{2\pi I_B kT}{h^2}} \sqrt{\frac{2\pi I_C kT}{h^2}}. \quad (152)$$

Формулы (151) и (152) справедливы для не очень низких температур. При низких температурах (например, для метана при 40 К) нужно принимать во внимание ядерный спин с учетом требований симметрии.

Появление чисел симметрии σ обусловлено требованиями симметрии, т.е. известной неразличимостью вращательных состояний, которая уменьшает величину $Q_{\text{вр}}$. Так, гомоядерная двухатомная молекула имеет ось симметрии второго порядка, перпендикулярную оси молекулы. Это значит, что при повороте на 360° молекула два раза примет эквивалентные положения. Следовательно, из суммы по состояниям половину энергетических уровней надо исключить.

Что касается $Q_{\text{эл}}$, то при её вычислении обычно применяется метод непосредственного суммирования, так как электронные уровни разделены значительными интервалами. Суммирование удобнее производить по уровням энергии, записывая $Q_{\text{эл}}$ в виде:

$$Q_{\text{эл}} = \rho_0 + \rho_1 e^{-\frac{\varepsilon_1}{kT}} + \rho_2 e^{-\frac{\varepsilon_2}{kT}} + \dots, \quad (153)$$

где $\rho_0, \rho_1, \rho_2, \dots$ – веса (степени вырождения) электронных уровней. В этих весах учитывается и результирующий электронный спин молекулы. Электронные уровни энергии молекулы, как правило, отстоят друг от друга на значительном расстоянии и часто, вычисляя $Q_{\text{эл}}$ по (153) при не очень высоких температурах ($kT \ll \varepsilon_1$), можно пренебречь всеми слагаемыми, за исключением первого. Зная $Q_{\text{эл}}$, $Q_{\text{кол}}$, $Q_{\text{вр}}$, легко получить формулы для вычисления термодинамической функции газа.

Степени вырождения (вес) ρ электронных уровней энергии, в частности, степень вырождения ρ_0 основного уровня, легко находятся на основании символа (терма) уровня. Так, для электронного уровня энергии атома, обозначенного символом $^M L_J$, где $M = 2S + 1$ – мультиплетность; J – квантовое число общего момента импульса, вес ρ равен $2J + 1$. Для двухатомной или

*Число симметрии σ – общее число независимых перестановок идентичных атомов или групп в молекуле, которое можно осуществить вращением жесткой молекулы как целого.

линейной многоатомной молекулы вес ρ рассчитывается по мультиплетности $M = 2S + 1$, причем для Σ состояний ρ равен M , а для Π , Δ и других состояний он равен $2M$. Вес ρ электронных уровней многоатомных нелинейных молекул согласно теореме Яна – Теллера определяется только мультиплетностью. Ниже приведены значения ρ для молекул: двухатомные и **линейные многоатомные молекулы**:

Символ уровня	$^1\Sigma$	$^2\Sigma$	$^3\Sigma$	$^1\Pi$	$^2\Pi$	$^3\Pi$	$^1\Delta$	$^2\Delta$
ρ	1	2	3	2	4	6	2	4

многоатомные нелинейные молекулы:

Символ уровня	1A_1	2A_1	3A_1	1A_2	2A_2	3A_3	1B_1	2B_1	3B_1
ρ	1	2	3	1	2	3	1	2	3

В табл. 1 и 2 приводятся рабочие формулы для вычисления энтропии S_0 и потенциала Φ° для стандартного состояния ($f^\circ = P^\circ = 1 \text{ атм} = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Па}$) одноатомного, двухатомного и многоатомного газов с линейными и нелинейными молекулами.

В формулах табл. 1 и 2 не учитывается вырождение, обусловленное ядерным спином и изотопным составом элементов, так как эти эффекты компенсируются при расчете химических реакций. Для вычисления слагаемых, обусловленных колебательными степенями свободы, имеются таблицы функций Эйнштейна.

Т а б л и ц а 1

Рабочие формулы для вычисления $\Phi^\circ(T) = -\frac{G^\circ(T) - H^\circ(T)}{T}$ идеального газа при стандартных условиях ($f = P^\circ = 1.013 \cdot 10^5$ Па = 1 атм) в предположении жесткого вращения и гармонических колебаний

Газ, состоящий из молекул	$\Phi^\circ_{\text{пост}}(T)$, Дж/(моль·К)	$\Phi^\circ_{\text{вр}}(T)$, Дж/(моль·К)	$\Phi^\circ_{\text{кол}}(T)$, Дж/(моль·К)	$\Phi^\circ_{\text{эл}}(T)$, Дж/(моль·К)
одноатомных	$47,865 \lg T + 28,719 M - 30,476$	–	–	$19,146 \lg \rho_0^*$
двухатомных или линейных многоатомных	$47,865 \lg T + 28,719 M - 30,476$	$19,146 \lg T + 19,146 \lg(I \cdot 10^{39}) - 19,146 \lg \sigma - 11,581$	$\sum_{i=1}^{3n-5} \Phi_i(v_i/T)$	$19,146 \lg \rho_0^*$
многоатомных нелинейных	$47,865 \lg T + 28,719 M - 30,476$	$28,719 \lg T + 9,573 \lg(I_A I_B I_C \cdot 10^{117}) - 19,146 \lg \sigma - 12,615$	$\sum_{i=1}^{3n-6} \Phi_i(v_i/T)$	$19,146 \lg \rho_0^*$

Т а б л и ц а 2

Рабочие формулы для вычисления практической энтропии $S^\circ(T)$ идеального газа при стандартных условиях ($f = P^\circ = 1.013 \cdot 10^5$ Па = 1 атм) в предположении жесткого вращения и гармонических колебаний

Газ, состоящий из молекул	$S^\circ_{\text{пост}}(T)$, Дж/(моль·К)	$S^\circ_{\text{вр}}(T)$, Дж/(моль·К)	$S^\circ_{\text{кол}}(T)$, Дж/(моль·К)	$S^\circ_{\text{эл}}(T)$, Дж/(моль·К)
одноатомных	$47,865 \lg T + 28,719 M - 9,686$	–	–	$19,146 \lg \rho_0^*$
двухатомных или линейных многоатомных	$47,865 \lg T + 28,719 M - 9,686$	$19,146 \lg T + 19,146 \lg(I \cdot 10^{39}) - 19,146 \lg \sigma - 3,268$	$\sum_{i=1}^{3n-5} S_i(v_i/T)$	$19,146 \lg \rho_0^*$
многоатомных нелинейных	$47,865 \lg T + 28,719 M - 9,686$	$28,719 \lg T + 9,573 \lg(I_A I_B I_C \cdot 10^{117}) - 19,146 \lg \sigma - 0,143$	$\sum_{i=1}^{3n-6} S_i(v_i/T)$	$19,146 \lg \rho_0^*$

Обозначения: M – молекулярная масса; I_A, I_B, I_C – главные моменты инерции молекул, г·см²; ($1 \text{ г·см}^2 = 1 \cdot 10^{-7} \text{ кг·м}^2$); σ – число симметрии; ρ_0 — вес основного электронного состояния.

*Если можно не учитывать возбужденные электронные состояния.

Для вычисления энтальпии и теплоемкостей C_V и C_P в предположении гармонических колебаний и жесткого вращения могут быть получены и формулы, аналогичные формулам для $\Phi^\circ(T)$ и $S^\circ(T)$, приведенным в табл. 1 и 2. Для газа, построенного из нелинейных многоатомных молекул, если можно не учитывать влияние возбужденных электронных уровней, получаем

$$C_P = 4R + \sum_{i=1}^{3n-6} C\left(\frac{\nu_i}{T}\right), \quad (154)$$

где C_P — молекулярная теплоемкость; $C\left(\frac{\nu_i}{T}\right)$ вычисляется по формуле (79).

Для газа с линейными молекулами вместо (154) имеем

$$C_P = \frac{7}{2}R + \sum_{i=1}^{3n-5} C\left(\frac{\nu_i}{T}\right). \quad (155)$$

Формулу (154) можно вывести, приняв во внимание, что слагаемые теплоемкости, соответствующие поступательному и вращательному движениям, равны $(3/2)R$ каждая, $C_{\text{кол}}$ определяется по формуле Эйнштейна и разность теплоемкостей $C_P - C_V$ равна R .

Для приведенной энтальпии $\frac{H^\circ(T) - H^\circ(0)}{T}$ газа с нелинейными молекулами аналогично получим

$$\frac{H^\circ(T) - H^\circ(0)}{T} = 4R + \sum_{i=1}^{3n-6} \frac{H}{T}\left(\frac{\nu_i}{T}\right) = 4R + \sum_{i=1}^{3n-6} \left(\frac{H^\circ(T) - H^\circ(0)}{T}\right)_E \left(\frac{\Theta}{T}\right), \quad (156)$$

При более точных вычислениях термодинамических функций, когда учитывается ангармоничность колебаний, нежесткость вращения, взаимодействие колебаний и вращения и другие эффекты, следует использовать более точные методы расчета суммы по состояниям $Q_{\text{вн}}$ и применять более общие формулы, например, (130) – (140)*.



*См. : Термодинамические свойства индивидуальных веществ/Под ред *В.П.Глушко и др.* М. 1978.

Краткий справочник физико-химических величин. Под ред. Равделя А.А., Пономаревой Л.М.- Л.: Химия. 1983.

2. ТЕСТ-ЗАДАНИЯ ДЛЯ ПРОВЕРКИ ЗНАНИЙ ПО РАЗДЕЛУ "СТАТИСТИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА"



ВАРИАНТ 1

Задание №1. Выберите формулу, связывающую внутреннюю энергию газов ($U - U_0$) с суммой по состояниям.

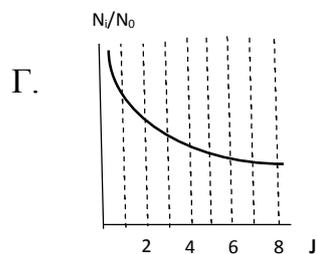
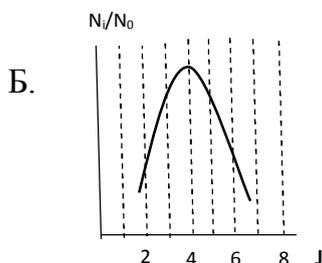
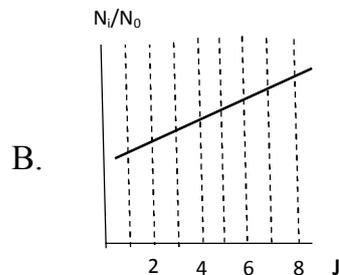
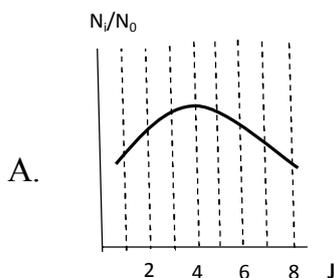
A. $U - U_0 = RT \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_V$

B. $U - U_0 = 2RT \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_V + RT^2 \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_V$

Б. $U - U_0 = RT^2 \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_V$

Г. $U - U_0 = -RT^2 \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_V$

Задание №2. Изобразите схематически график в координатах $N_i/N_0 = f(j)$, отражающий характер распределения молекул по вращательным квантовым уровням.



Задание №3. Молекулы PCl_3 и NH_3 имеют сходную пирамидальную структуру и одинаковое число внутримолекулярных колебаний. Однако, при 298 К теплоемкость C_V PCl_3 на 36,4 Дж/(моль·град) больше теплоемкости NH_3 . Объясните причину данного расхождения, используя справочные данные.

A. Массы атомов P и Cl больше, чем массы атомов N и H, поэтому момент инерции и вращательная теплоемкость у PCl_3 выше, что сказывается на общей теплоемкости PCl_3 .

B. Молекула PCl_3 тяжелее, чем молекула аммиака, поэтому поступательная составляющая теплоемкости PCl_3 больше.

Б. Межъядерное расстояние в молекуле PCl_3 больше, чем в молекуле аммиака. Это приводит к большей величине

Г. Частоты внутримолекулярных колебаний у молекулы PCl_3 ниже, а следовательно, они дают больший вклад

момента инерции и вращательной в колебательную составляющую теплоемкости, а следовательно, и общей теплоемкости. теплоемкости PCl_3 .

Задание №4. При нагревании двухатомного газа его изохорная колебательная теплоемкость растет и достигает классического предела, равного величине R . Теплоемкость какого из следующих газов: Cl_2 , O_2 , F_2 при нагревании быстрее достигает классического предела.

- А. Колебательные составляющие теплоемкости всех газов достигнут классического предела при одинаковой температуре, так как они двухатомные. Б. F_2 .
В. O_2 .
Г. Cl_2 .

Задание №5. Рассчитайте долю двухатомных молекул, находящихся на низшем колебательном уровне при 1000 К, если характеристическая колебательная температура для этой молекулы равна 500 К.

- А. 0,3935. В. 0,6065.
Б. 0,5062. Г. 0,8054.

Задание №6. Пользуясь справочными данными, рассчитайте сумму по состояниям вращательного движения для F_2 при температуре 176,4 К.

- А. 69,5. В. 6950.
Б. $1,38 \cdot 10^{-25}$. Г. 138.

Задание №7. Какая доля общего числа двухатомных, гетероядерных молекул (%) при 1000 К будет находиться на первом колебательном уровне ($V=1$), если молекулу рассматривать как гармонический осциллятор с частотой колебаний $\nu=4,7 \cdot 10^{13} \text{ c}^{-1}$?

- А. 9,4 % В. 5,9 %
Б. 4,5 % Г. 2,7 %

Задание №8. Используя справочные данные для молекулы CS_2 , рассчитайте C_p при атмосферном давлении и $T=1000 \text{ K}$.

- А. 52,0 Дж/моль·град. В. 58,5 Дж/моль·град.
Б. 50,2 Дж/моль·град. Г. 62,7 Дж/моль·град.

Задание №9. Волновые числа внутримолекулярных колебаний молекулы H_2S равны 2722, 2739 и 1234 cm^{-1} . Какие из этих колебаний будут давать больший, а какие меньший вклад в величину колебательной составляющей теплоемкости при 1000 К? Расположите волновые числа в порядке убывания вклада.

- А. 2722, 2739, 1214 cm^{-1} . В. 2739, 1214, 2722 cm^{-1} .
Б. 2739, 2722, 1214 cm^{-1} . Г. 1214, 2722, 2739 cm^{-1} .

Задание №10. На основании данных значений вращательной постоянной **B** решите, какое из следующих четырех веществ имеет минимальное значение вращательной составляющей энергии Гельмгольца (**A-A₀**):

Вещество	B ·10 ²² , Дж
CO	0,385
HBr	1,636
HCl	2,121
N₂	0,288

- | | |
|-------------------------|---------------|
| А. N₂ | В. HBr |
| Б. HCl | Г. CO |

ВАРИАНТ 2

Задание №1. Выберите формулу Больцмана, отражающую распределение молекул по квантовым энергетическим уровням.

- | | |
|---|---|
| А. $N_i = N_0 \cdot e^{-\epsilon_i/RT}$ | В. $N_i = N_0 \cdot e^{-\epsilon_i/kT}$ |
| Б. $N_i = g_i \cdot N_0 \cdot e^{-\epsilon_i/kT}$ | Г. $N_i = N_0 \cdot e^{-\epsilon_i/RT}$ |

Задание №2. Выберите формулу, отвечающую связи теплоемкости газа при постоянном объеме с суммой по состояниям.

- | | |
|---|--|
| А. $C_V = 2RT \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_V + RT^2 \left(\frac{\partial^2 \ln Z}{\partial T^2} \right)_V$ | В. $C_V = R \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_V + RT \left(\frac{\partial^2 \ln Z}{\partial T^2} \right)_V$ |
| Б. $C_V = RT^2 \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_V + 2RT^2 \left(\frac{\partial^2 \ln Z}{\partial T^2} \right)_V$ | Г. $C_V = RT \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_V + RT^2 \left(\frac{\partial^2 \ln Z}{\partial (\ln T^2)} \right)_V$ |

Задание №3. Пользуясь справочными данными, оцените, какое из веществ имеет наименьшее значение суммы по состояниям вращательного движения при 400 К: **CO**, **HBr**, **HCl**, **O₂**.

- | | |
|-----------------|---------------------------|
| А. CO . | В. HBr . |
| Б. HCl . | Г. O₂ . |

Задание №4. Теплоемкость при постоянном давлении **D₂**, **HD**, **H₂** и **HCl** при 1000 К соответственно равны: 31,66, 30,71, 30,59, 31,24 Дж/(моль·град). Расположите данные вещества в порядке возрастания характеристической температуры (**Θ**).

- | | |
|--|---|
| А. D₂ , HCl , HD , H₂ . | В. H₂ , HD , HCl , D₂ . |
| Б. Однозначной связи между Θ и теплоемкостью нет, так как в величину теплоемкости входит вращательная составляющая, зависящая от момента инерции данной молекулы. | Г. Дать ответ только на основании значений теплоемкости нельзя. Необходимы данные о частотах колебаний. |

Задание №5. Для некоторой двухатомной молекулы сумма по состояниям определяется уравнением: $\ln Z = 20.94 - \ln P + 3.5 \ln T$.

Рассчитайте энтальпию ($H - H_0$) 1 моль данного газа при атмосферном давлении и $T = 1000$ К.

А. $29,10 \cdot 10^3$ кДж/моль.

В. 17,57 кДж/моль.

Б. 29,10 кДж/моль.

Г. 67,01 кДж/моль.

Задание №6. Пользуясь справочными данными, определите долю молекул HI (%), находящихся на нулевом вращательном уровне при 300 К.

А. 5,7 %

В. 6,3 %

Б. 9,8 %

Г. 3,1 %

Задание №7. Почему и как характеристическая колебательная температура зависит от температуры газа?

А. С ростом температуры сначала увеличивается, а потом становится постоянной при достижении классического предела.

Б. Увеличивается с ростом температуры.

В. Уменьшается с ростом температуры.

Г. Не зависит.

Задание №8. Выберите формулу, связывающую энергию Гиббса ($G - G_0$) с суммой по состояниям.

А. $(G - G_0) = RT(1 - \ln Z)$

В. $(G - G_0) = RT^2 \cdot \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_V$

Б. $(G - G_0) = RT(1 + \ln Z)$

Г. $(G - G_0) = -RT \ln Z$

Задание №9. Рассчитайте общую сумму по состояниям для молекул F_2 при атмосферном давлении и $T = 500$ К, если $Z_{\text{пост}} = 3,16 \cdot 10^7$, $Z_{\text{кол}} = 1,07$, статистический вес электронного состояния $g = 2$, а вращательная постоянная равна $1,75 \cdot 10^{-23}$ Дж.

А. $3,16 \cdot 10^7$

В. $2,66 \cdot 10^{10}$

Б. $0,665 \cdot 10^{10}$

Г. $1,35 \cdot 10^{10}$

Задание №10. Рассчитайте теплоемкость (C_p) оксида углерода при атмосферном давлении и температурах 300 и 1000 К, если газ находится в идеальном газовом состоянии, а собственное волновое число молекулы CO равно 2170 см^{-1} .

А. 29,1; 57,8 Дж/(моль·град).

В. 20,8; 27,5 Дж/(моль·град).

Б. 16,6; 29,1 Дж/(моль·град).

Г. 29,1; 33,0 Дж/(моль·град).

ВАРИАНТ 3

Задание №1. Выберите формулу, связывающую энтальпию идеального газа $(H - H_0)_T$ с суммой по состояниям.

A. $(H - H_0)_T = RT \left[1 + T \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_V \right]$

B. $(H - H_0)_T = 2RT \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_V + RT^2 \cdot \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_V$

Б. $(H - H_0)_T = RT^2 \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_V$

Г. $(H - H_0)_T = RT(1 + \ln Z)$

Задание №2. Выберите формулу, отвечающую связи суммы по состояниям вращательного движения с параметрами состояния и константами двухатомных молекул.

A. $Z_{\text{вращ}} = \frac{h^2 \cdot \sigma}{8\pi I k T}$

B. $Z_{\text{вращ}} = \frac{8\pi^2 I k T}{h^2 \cdot \sigma}$

Б. $Z_{\text{вращ}} = \frac{8\pi^2 I k T}{h^2}$

Г. $Z_{\text{вращ}} = \frac{8\pi I k T}{h^2 \cdot \sigma}$

Задание №3. При сравнении вращательных составляющих теплоемкости I_2 и HF обнаружено, что для I_2 она постоянна, начиная уже с нескольких градусов абсолютной шкалы температур, а для HF – растет и достигает предельного значения лишь около 100 К. Объясните причину этого факта.

A. Причина в том, что газы, состоящие из гомоядерных молекул, подчиняются классической теории теплоемкости, а газы, состоящие из гетероядерных молекул – нет. Это учитывается числом симметрии – σ .

B. Молекулярный вес $\text{HF}=20$, а $I_2=254$. Поэтому для молекулы основной вклад в теплоемкость при всех температурах дает поступательная составляющая, а вращательная равна нулю, т.е. постоянна.

Б. Момент инерции молекулы I_2 очень мал по сравнению с HF . Это приводит к большому расстоянию между вращательными квантовыми уровнями для молекулы I_2 . Для возбуждения вращения этих молекул требуется большая энергия, поэтому молекула I_2 не изменяет свою вращательную энергию и теплоемкость йода практически не зависит от T.

Г. Момент инерции молекулы I_2 примерно в 500 раз больше момента инерции молекулы HF , поэтому квантовые вращательные уровни молекулы I_2 сильно сближены и квантовая природа вращательного движения для этой молекулы в отличие от молекулы HF практически не проявляется.

Задание №4. Волновые числа внутримолекулярных колебаний для H_2S равны 2722, 2739 и 1214 cm^{-1} . Какие из этих колебаний будут давать больший, а какие меньший вклад в величину колебательной составляющей теплоемкости при 1000 К? Расположите волновые числа в порядке убывания вклада.

A. Однозначный ответ невозможен без знания степени вырождения каждого из колебаний.

B. В многоатомных молекулах все колебания дают одинаковый вклад в колебательную составляющую теплоемкости, т. к. энергия равномерно распределена по колебательным степеням свободы.

Б. 1214, 2722, 2739.

Г. 2739, 2722, 1214.

Задание №5. Пользуясь справочными данными, рассчитайте сумму по состояниям вращательного движения для фтористого водорода при 300 К.

А. $19,8 \cdot 10^{-23}$

В. $9,9 \cdot 10^{-23}$

Б. 9,95

Г. 4,97

Задание №6. Волновое число одного из деформационных колебаний PCl_3 равно 189 см^{-1} . Пользуясь справочными данными, рассчитайте вклад этого колебания в сумму по состояниям и в теплоемкость 1 моль PCl_3 при 544 К.

А. 1,46; 8,14 Дж/(моль·град).

В. 2,54; 24,64 Дж/(моль·град).

Б. 2,54; 8,14 Дж/(моль·град).

Г. 1,02; 8,14 Дж/(моль·град).

Задание №7. Вращательная постоянная молекулы HCl равна $10,6 \text{ см}^{-1}$, а такая же величина для молекулы CO составляет $1,95 \text{ см}^{-1}$. Для какой из этих молекул вращательная составляющая энергии Гельмгольца ($F - F_0$) при одинаковой температуре будет больше?

А. Для HCl .

В. Для CO .

Б. Для CO и HCl вращательная составляющая свободной энергии будет одинаковой, так как она зависит только от температуры газа.

Г. Для ответа на этот вопрос необходимо иметь значение суммы по состояниям вращательного движения как для CO , так и HCl .

Задание №8. Молекулы CCl_4 и CH_4 имеют одинаковое строение – правильный тетраэдр. Однако при 298 К теплоемкости этих веществ в газообразном состоянии сильно отличаются. Укажите вещество, обладающее большей теплоемкостью, и причину расхождения величин теплоемкости.

А. CCl_4 . Частота внутримолекулярных колебаний у CCl_4 ниже, чем у CH_4 , поэтому колебательная составляющая теплоемкости CCl_4 больше.

В. CH_4 . Частота внутримолекулярных колебаний у CH_4 выше, чем у CCl_4 , поэтому колебательная составляющая теплоемкости CH_4 больше.

Б. CCl_4 . Момент инерции CCl_4 больше момента инерции CH_4 , поэтому вращательная и поступательная составляющие теплоемкости CCl_4 больше.

Г. CCl_4 . Молекула CCl_4 обладает большей массой и большим внутримолекулярным расстоянием, поэтому колебательная и поступательная составляющие теплоемкости CCl_4 больше.

Задание №9. Какие данные о молекуле необходимо иметь, чтобы рассчитать сумму по состояниям вращательного движения при данной температуре?

А. Межъядерное расстояние и частота колебаний.

В. Частота колебаний и коэффициент ангармоничности.

Б. Момент инерции и число симметрии.

Г. Вращательное и колебательное квантовые числа.

Задание №10. Выберите формулу для расчета колебательной характеристической температуры, если известно волновое число внутримолекулярных колебаний.

А. $\theta = \frac{h\omega_e c}{k}$.

В. $\theta = \frac{h\omega_e c}{k}$.

Б. $\theta = \frac{h\omega_e c}{2}$.

Г. $\theta = h\omega_e c$.

ВАРИАНТ 4

Задание №1. В чем главный недостаток классической теории теплоемкости?

А. Она не может объяснить, почему при высоких температурах теплоемкость газов постоянна.

В. Она не дает возможность рассчитывать теплоемкость газов при высоких давлениях.

Б. Она не может объяснить экспериментально наблюдаемую зависимость теплоемкости от температуры.

Г. Она не дает никаких путей для расчета теплоемкости газов.

Задание №2. Как изменится сумма по состояниям колебательного движения при повышенных температурах.

А. Растет.

В. Не изменяется.

Б. Падает.

Г. Растет, достигает максимума при $T = \Theta$, а затем падает.

Задание №3. Характеристическая колебательная температура двухатомной молекулы **X** равна 968 К, а молекулы **Y** – 3450 К. Какая из этих молекул даст больший вклад в колебательную теплоемкость при температуре 2000 К и прочих равных условиях?

А. Вклад обеих молекул будет одинаковым, так как он определяется температурой газа.

В. Вклад обеих молекул будет одинаковым, так как начиная уже с нескольких градусов Кельвина, колебательная теплоемкость достигает классического предела.

Б. Молекула **X**.

Г. Молекула **Y**.

Задание №4. Вращательная постоянная молекулы **CO** равна 1,95 см⁻¹, а молекулы **НСI** – 10,6 см⁻¹. Для какой из этих молекул вращательная составляющая энергии Гельмгольца ($F - F_0$) при одинаковой температуре будет больше?

А. Для решения этой задачи необходимо иметь значение вращательной суммы по состояниям как для **CO**, так и для **НСI**.

В. Для молекул **CO** и **НСI** свободная энергия будет одинакова, так как она зависит только от температуры газа.

Б. Для **НСI**.

Г. Для **CO**.

Задание №5. Рассчитайте долю двухатомных гомоядерных молекул, находящихся при 1000 К на десятом вращательном уровне, если сумма по состояниям вращательного движения равна 55, а энергия вращения молекулы на этом уровне равна $1,38 \cdot 10^{-20}$ Дж.

А. 0,14.
Б. 0,0067.

В. 1,04.
Г. 0,88.

Задание №6. Пользуясь справочными данными, рассчитайте колебательную составляющую энтропии сероводорода при 1000 К.

А. 11,7 Дж/(моль·град).
Б. 34,6 Дж/(моль·град).

В. 6,74 Дж/(моль·град).
Г. 6,30 Дж/(моль·град).

Задание №7. Доля невращающихся молекул HCl при 300 К составляет 0,051. Рассчитайте долю невращающихся молекул при 510 К.

А. 0,030.
Б. 0,087.

В. 0,772.
Г. 0,051.

Задание №8. Пользуясь справочными данными, рассчитайте колебательные составляющие теплоемкости C_V и энергию Гельмгольца ($A - A_0$) 1 моль двухатомного газа при 800 К, если собственное волновое число для молекул этого газа равно $2775 \cdot 10^2 \text{ м}^{-1}$.

А. 1,418 Дж/(моль·град); 0,058 Дж/моль.
Б. 3,35 Дж/(моль·град); 204 Дж/моль.

В. 9,20 Дж/(моль·град); 916 Дж/моль.
Г. 1,418 Дж/(моль·град); 46,4 Дж/моль.

Задание №9. Объясните причину того, что при 298 К теплоемкость $C_V \text{ PCl}_3$ равна 63,74, а теплоемкость $C_V \text{ C}_2\text{H}_2$ равна 35,62 Дж/(моль·град), хотя оба газа четырехатомные.

А. Молекула PCl_3 имеет 3 степени свободы вращательного движения, а молекула C_2H_2 только 2, поэтому вращательная постоянная теплоемкость PCl_3 больше. Кроме того, более низкие частоты колебаний у PCl_3 дают больший вклад в теплоемкость, чем частоты C_2H_2 .

В. В молекуле PCl_3 межъядерное расстояние больше, чем в молекуле C_2H_2 , это приводит к большей величине момента инерции и большей теплоемкости.

Б. Массы атомов **P** и **Cl** больше, чем **C** и **H**, поэтому момент инерции и вращательная теплоемкость PCl_3 больше.

Г. Молекула C_2H_2 линейная, поэтому имеет большее число внутримолекулярных состояний, чем молекула PCl_3 , а это приводит к снижению колебательной составляющей теплоемкости.

Задание №10. Для молекулы окиси углерода при 278 К сумма по состояниям равна 100, а наибольшее число молекул (8,5 %) находится на вращательном уровне с квантовым числом 7. Как изменится сумма по состояниям и число молекул на этом уровне при повышении температуры?

- А. Сумма по состояниям различается, число молекул уменьшается. В. Сумма по состояниям уменьшится, число молекул увеличится.
- Б. Сумма по состояниям и число молекул увеличивается. Г. Ни сумма по состояниям, ни число молекул не изменится.

ВАРИАНТ 5

Задание №1. Как зависит колебательная составляющая теплоемкости от характеристической температуры газа, если сравнивать различные двухатомные газы при одной и той же температуре?

- А. С ростом характеристической температуры колебательная теплоемкость падает. В. Не зависит.
- Б. С ростом характеристической температуры колебательная теплоемкость растет. Г. Может расти, может падать, это зависит от диапазона температур.

Задание №2. Какие молекулярные константы необходимо иметь для вычисления колебательной составляющей энергии Гельмгольца $(A - A_0)_{\text{кол}}$ двухатомного газа при данной температуре и давлении статистическим методом?

- А. J, ω_e В. B
 Б. J, σ Г. ω_e

Задание №3. Почему доля молекул, расположенных на колебательных уровнях, падает с ростом колебательного квантового числа, а доля молекул, находящихся на вращательных уровнях, проходит через максимум с ростом вращательного квантового числа?

- А. Для колебательного движения имеет место Больцмановское распределение, а для вращательного Максвелл-Больцмановское. В. В пределах статистики Максвелла-Больцмана это явление не может быть объяснено.
- Б. В обоих случаях имеет место распределение по теореме Больцмана. Однако при распределении по вращательным уровням сказывается величина статистического веса ($g=2j+1$), а для колебательного статистический вес уровня всегда равен единице. Г. Такая постановка вопроса неверна, так как распределение по колебательным уровням также может проходить через максимум – это зависит от температуры газа.

Задание №4. Сопоставьте величины вращательной составляющей теплоемкости газообразных C_2H_4 и H_2O при температуре 298 К. У какой молекулы величина больше?

- А. $C_{C_2H_4} = C_{H_2O}$ В. $C_{C_2H_4} = 2C_{H_2O}$
 Б. $C_{C_2H_4} > C_{H_2O}$ Г. $C_{H_2O} > C_{C_2H_4}$

Задание №5. Пользуясь справочными данными, определите величину ω_e (в см^{-1}) молекулы Li_2 , если из эксперимента известно, что C_V этого вещества в газообразном состоянии при 1010 К равна 28,924 Дж/(моль·град).

- А. 500 см^{-1} .
Б. 505 см^{-1} .

- В. 3790 см^{-1} .
Г. 351 см^{-1} .

Задание №6. Пользуясь справочными данными, рассчитайте внутреннюю энергию ($U - U_0$) (в кДж/моль) Cl_2 при 1000 К.

- А. 38,97 кДж/моль.
Б. 26,25 кДж/моль.

- В. 26,17 кДж/моль.
Г. 5,38 кДж/моль.

Задание №7. Найдите формулу, определяющую связь энтропии с суммой по состояниям.

А. $S_T = RT \ln Z - RT \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_V$

В. $S_T = RT \ln Z$

Б. $S_T = RT \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_V$

Г. $S_T = R \ln Z + RT \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_V$

Задание №8. В каком количественном соотношении находятся величины электронной, поступательной, вращательной и колебательной составляющих сумм по состояниям для двухатомной молекулы при комнатной температуре, если основной электронный уровень не вырожден?

- А. $Z_{\text{пост}} < Z_{\text{вращ}} < Z_{\text{кол}} < Z_{\text{эл}}$
Б. $Z_{\text{эл}} < Z_{\text{вращ}} < Z_{\text{кол}} < Z_{\text{пост}}$

- В. $Z_{\text{пост}} > Z_{\text{вращ}} > Z_{\text{кол}} > Z_{\text{эл}}$
Г. $Z_{\text{эл}} > Z_{\text{вращ}} > Z_{\text{кол}} > Z_{\text{пост}}$

Задание №9. Величина $\ln Z$ для молекулы CO при атмосферном давлении и $T = 1000$ К равна 25,5307. Тангенс угла наклона кривой $\ln Z = f(T)$ при постоянном объеме и 1000 К равен $2,5 \cdot 10^{-3}$. Рассчитайте мольную энтропию CO .

- А. 212,270 Дж/(моль·град).
Б. 233,056 Дж/(моль·град).

- В. 20,786 Дж/(моль·град).
Г. 191,484 Дж/(моль·град).

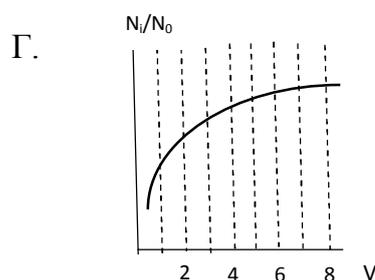
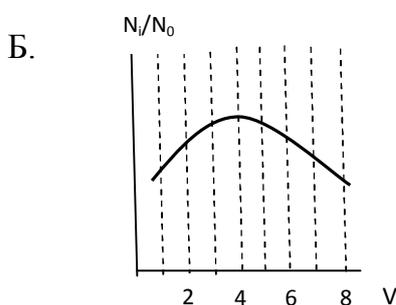
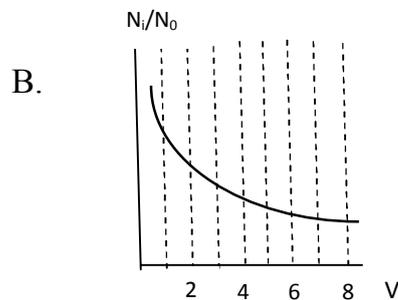
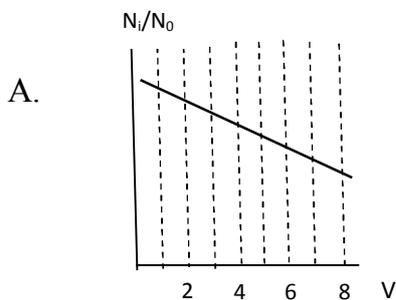
Задание №10. Пользуясь справочными данными, рассчитайте теплоемкость SO_2 при постоянном объеме и 433 К.

- А. 10,95 Дж/моль·град.
Б. 36,03 Дж/моль·град.

- В. 31,80 Дж/моль·град.
Г. 44,20 Дж/моль·град.

ВАРИАНТ 6

Задание №1. Изобразите схематически график в координатах $N_i/N_0=f(V)$, отражающий характер распределения молекул по колебательным квантовым уровням.



Задание №2. Выберите формулу для расчета доли молекул на данном вращательном уровне.

А. $\frac{N_i}{N_0} = g_i \cdot e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}}$

В. $\frac{N_i}{N_0} = \frac{g_i}{Z} \cdot e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}}$

Б. $\frac{N_i}{N_0} = e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}}$

Г. $\frac{N_i}{N_0} = \frac{Z}{g_i \cdot e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}}}$

Задание №3. Характеристическая температура газообразных K_2 и I_2 соответственно равны 134 К и 308 К. Какой из этих газов дает больший вклад колебательной энергии в общий запас внутренней энергии при температуре 298 К?

А. K_2 .

В. Вклады обоих газов одинаковы.

Б. I_2 .

Г. Чтобы рассчитать вклады, необходимо знать величину производной

$$\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_V.$$

Задание №4. Почему для двухатомных молекул CO и N_2 при почти равных значениях моментов инерции (расхождение величин 5 %) и при одной и той же температуре суммы по состояниям вращательного движения отличаются почти в 2 раза?

А. Причина в том, что формула для расчета суммы по состояниям вращательного движения неточна, что и приводит к большей погрешности

Б. $\sigma_{\text{CO}} = 1$, $\sigma_{\text{N}_2} = 2$

В. Причина в различных числах симметрии для этих молекул

Г. В рамках статистики Больцмана это различие объяснено быть не может

Задание №5. Пользуясь справочными данными, рассчитайте ω_e (в см⁻¹) молекулы **DO**, если известно, что внутренняя энергия ($U - U_0$) этого вещества в газообразном состоянии при 1000 К равна 27,62 кДж/моль.

А. 6259 см⁻¹.

Б. 2360 см⁻¹.

В. 1620 см⁻¹.

Г. 2070 см⁻¹.

Задание №6. Пользуясь справочными данными, рассчитайте теплоемкость (C_p) **HI** при 756 К.

А. 33,05 Дж/(моль·град).

Б. 40,27 Дж/(моль·град).

В. 2,05 Дж/(моль·град).

Г. 31,13 Дж/(моль·град).

Задание №7. При температуре 254 К теплоемкости **N₂O** и **NO₂** равны. В то же время колебательная теплоемкость **N₂O** больше таковой для **NO₂**. Объясните: а) почему теплоемкости одинаковые; б) чему равна разность колебательных теплоемкостей **N₂O** и **NO₂**?

А. Молекула **N₂O** линейна и имеет 2 степени свободы вращательного движения. Молекула **NO₂** нелинейная и имеет 3 степени свободы вращательного движения, поэтому вращательная составляющая теплоемкости **N₂O** больше, чем для **NO₂** на $(1/2)R$, т.е. на 4,16 Дж/моль·град. Данная величина и будет равна разности колебательных составляющих теплоемкости.

Б. Молекула **N₂O** линейна, имеет 2 степени свободы вращательного движения. Молекула **NO₂** нелинейная, имеет 3 степени свободы вращательного движения, поэтому вращательная составляющая теплоемкости **N₂O** больше, чем для **NO₂** на R , (8,31 Дж/моль·град). Эта величина и будет равна разности колебательных составляющих теплоемкости.

В. Масса **NO₂** больше массы молекулы **N₂O** при приблизительно одинаковых внутримолекулярных расстояниях. Следовательно, **NO₂** имеет больший момент инерции и меньшую вращательную составляющую теплоемкости. Без расчета моментов инерции нельзя определить разность вращательных составляющих теплоемкости.

Г. Масса **N₂O** больше массы молекулы **NO₂** следовательно поступательная составляющая теплоемкости **NO₂** больше таковой для **N₂O**. Без разности поступательных составляющих теплоемкости нельзя определить разность колебательных составляющих теплоемкости.

Задание №4. Рассчитайте C_p газообразного йода при 342 К, если его характеристическая температура равна 308 К.

А. 7,774 Дж/(моль·град).

В. 53,12 Дж/(моль·град).

Б. 28,56 Дж/(моль·град).

Г. 36,87 Дж/(моль·град).

Задание №5. Вращательная постоянная молекулы NO равна $3.37 \cdot 10^{-23}$ Дж. Рассчитайте сумму по состояниям вращательного движения для этой молекулы и вращательную составляющую внутренней энергии для 1 моль NO при 337 К

А. 138; 2.8 кДж/моль

В. $3.1 \cdot 10^5$; 16.3 кДж/моль

Б. 0.15; 8.31 кДж/моль

Г. 138; 8.31 кДж/моль

Задание №6. При сравнении теплоемкости двуокиси углерода и сернистого газа при 300 К обнаруживается, что колебательная составляющая теплоемкости CO_2 превышает таковую для сернистого газа. В то же время общая теплоемкость при этой температуре для SO_2 больше, чем для CO_2 . Объясните причину этого расхождения.

А. Молекулярные веса SO_2 (64) и CO_2 (44) различаются на 20 единиц. Сумма по состояниям поступательного движения, а следовательно, и поступательная составляющая теплоемкости пропорциональна массе молекулы. Поэтому теплоемкость сернистого газа больше.

В. При 500 К для молекулы SO_2 начинает сказываться вклад электронной составляющей теплоемкости, чего не наблюдается для CO_2

Б. Межъядерное расстояние в молекуле CO_2 равно 1,13 ангстрем, а в молекуле SO_2 – 1,45 ангстрем. Поэтому для SO_2 значение момента инерции, суммы по состояниям вращательного движения и вращательная составляющая теплоемкости будут больше, чем для CO_2 , что сказывается на общей теплоемкости.

Г. Молекула SO_2 имеет три степени свободы вращательного движения, а молекула CO_2 вследствие своей линейности только 2. Поэтому вращательная составляющая теплоемкости SO_2 на $(1/2)R$ больше, чем для CO_2 , что и сказывается на общей величине теплоемкости.

Задание №7. Пользуясь справочными данными, рассчитайте колебательные составляющие внутренней энергии и энтропию (в расчете на 1 моль) газообразной серы S_2 при 500 К.

А. 1226 Дж/моль; 3,55 Дж/(моль·град).

В. 5264 Дж/моль; 17,29 Дж/(моль·град).

Б. 2.435 Дж/моль; 3,55 Дж/(моль·град).

Г. 5,85 Дж/моль; 3,55 Дж/(моль·град).

Задание №8. Вращательная постоянная молекулы $^{19}\text{F}^{79}\text{Br}$ $8,22 \cdot 10^{-24}$ Дж. Рассчитайте сумму по состояниям вращательного движения и долю молекул (в %), находящихся на десятом вращательном уровне при 500 К.

А. 839,7; 0,1 %.

В. 839,7; 2,2 %.

Б. 420,0; 4,4 %.

Г. 839,7; 1,85 %.

Задание №9. Молекула **HI**, находящаяся на вращательном уровне $j=7$, и молекула **CO**, находящаяся на вращательном уровне $j=13$, имеют одинаковую энергию вращения. В каком соотношении находятся степени вырождения (g) для этих молекул на указанных уровнях?

A. $g_{CO} = (5/9) \cdot g_{HI}$

B. $g_{CO} = (13/7) \cdot g_{HI}$

Б. $g_{CO} = (9/5) \cdot g_{HI}$

Г. $g_{CO} = g_{HI}$

Задание №10. Характеристическая колебательная температура для молекулы **X** равна 963 К, а молекулы **Y** – 3450 К. Какая из этих молекул даст больший вклад в колебательную теплоемкость при температуре газа 1000 К и прочих равных условиях?

A. Вклад обеих молекул будет одинаковым, так как он определяется только температурой.

B. Вклад обеих молекул будет одинаковым, так как начиная уже с нескольких градусов Кельвина колебательная теплоемкость достигает классического предела.

Б. Молекула **Y**.

Г. Молекула **X**.

ВАРИАНТ 8

Задание №1. Как изменяется число молекул на нулевом колебательном уровне при повышении температуры?

A. Может расти, может и падать в зависимости от того, как меняется с ростом температуры сумма по состояниям.

B. Растет.

Б. Остается постоянной.

Г. Падает.

Задание №2. Выберите формулу, связывающую электронную составляющую суммы по состояниям с молекулярными константами при нормальных (вблизи 298 К) температурах: **I** – момент инерции, **S** – суммарный спин молекулы, ϵ_i – энергия электронного уровня, g_i – вырождение (статистический вес) электронного уровня.

A. $Z_{эл} = \sum g_{эл} \cdot e^{-\frac{\epsilon_{эл}}{kT}}$

B. $Z_{эл} = 2g_{эл} + 1$

Б. $Z_{эл} = \frac{8\pi^2 IkT}{h^2}$

Г. $Z_{эл} = 2S + 1$

Задание №3. При 298 К теплоемкость (C_p) газообразных **PCl₃** и **CH₄** соответственно равны: 72,05 и 35,79 Дж/(моль·град). Какая из составляющих теплоемкости (поступательная, вращательная, колебательная, электронная) дает столь значительное расхождение в значении теплоемкости при постоянном давлении? Приведите объяснение.

A. Колебательная. Частоты внутримолекулярных колебаний **PCl₃** меньше частот внутримолекулярных колебаний **CH₄**.

B. Вращательная. Момент инерции **PCl₃** больше момента инерции **CH₄**.

Б. Поступательное. Молекулярный вес PCl_3 больше молекулярного веса CH_4 . Г. Электронная, так как электроны молекулы PCl_3 возбуждаются легче.

Задание №4. Момент инерции молекулы I_2 в 2,17 раза больше момента инерции молекулы Br_2 . В каком количественном соотношении будут находиться доли невращающихся молекул этих газов при одинаковой температуре?

- А. Для Br_2 эта доля в 2,17 раза больше, В. Для Br_2 и I_2 эти доли равны, чем для I_2 .
Б. Для Br_2 эта доля в 2,17 раза меньше, Г. Для Br_2 эта доля в 4,34 раза больше, чем для I_2 .

Задание №5. Вращательная постоянная молекулы HBr $1,68 \cdot 10^{-22}$ Дж. Рассчитайте вращательную сумму по состояниям молекулы HBr , вращательную составляющую внутренней энергии и теплоемкости 2 моль HBr при 500 К

- А. 12,31; 2434 Дж/моль; 8,314 В. 73,86; 2434 Дж/моль; 8,314 Дж/(моль·град).
Б. 24,65; 2434 Дж/моль; 8,314 Г. 24,65; 3741 Дж/моль; 10,81 Дж/(моль·град).

Задание №6. Пользуясь справочными данными, рассчитайте сумму по состояниям колебательного движения для молекулы HI и долю молекул HI (в %) на нулевом колебательном уровне при 2080 К.

- А. 1,25; 80 %. В. 1,92; 98 %.
Б. 1,6; 62,5 %. Г. 1,25; 88 %.

Задание №7. Пользуясь справочными данными о константах молекулы F_2 , рассчитайте теплоемкость (C_V) при 500 К.

- А. 38,72 Дж/(моль·град). В. 25,54 Дж/(моль·град).
Б. 33,69 Дж/(моль·град). Г. 4,76 Дж/(моль·град).

Задание №8. Пользуясь справочными данными, рассчитайте сумму по состояниям колебательного движения для молекулы Cl_2 при 1000 К. Определите колебательную составляющую энтропии 1 моль Cl_2 при данной температуре.

- А. 1,80; 10,26 Дж/(моль·град). В. 1,80; 39,00 Дж/(моль·град).
Б. 1,18; 10,26 Дж/(моль·град). Г. 1,22; 39,00 Дж/(моль·град).

Задание №9. Почему для двухатомных молекул N_2 и NO при различии в моментах инерции в 10 % вращательная сумма по состояниям при одной и той же температуре отличается более, чем в 2 раза?

- А. В рамках статистики Максвелла-Больцмана это явление не может быть объяснено. В. Это объясняется различием в числах симметрии этих молекул: $\sigma_{\text{N}_2}=1$, $\sigma_{\text{NO}}=2$.

Б. Формула для расчета вращательной суммы по состояниям – приближенная, что и является причиной расхождения.
 Г. Это объясняется различием в числах симметрии этих молекул: $\sigma_{N_2}=2$, $\sigma_{NO}=1$.

Задание №10. Газообразные HCl и DCl нагреты до температуры 298 К. Межъядерное расстояние в той и другой молекуле одинаково. Для какого из этих газов число вращательно-возбужденных молекул будет меньше и почему?

- А. Для обоих газов одинаково, так как N_0 зависит только от температуры.
 В. Для обоих газов одинаково, так как равны межъядерные расстояния.
 Б. Для DCl, так как $I_{DCl} > I_{HCl}$.
 Г. Для HCl, так как $I_{DCl} > I_{HCl}$.

ВАРИАНТ 9

Задание №1. Выберите общее математическое выражение для суммы по состояниям.

А. $Z = \sum e^{-\frac{\epsilon_{эл}}{kT}}$

В. $Z = \frac{1}{1 - e^{-\frac{\theta}{T}}}$

Б. $Z = \frac{kT}{B\sigma}$

Г. $Z = \sum g_i e^{-\frac{\epsilon_{эл}}{kT}}$

Задание №2. Какой вклад в общую изохорную теплоемкость [в Дж/(моль·град)] дает, согласно классической теории, одна степень свободы молекулярного движения?

- А. 8,314 Дж/(моль·град).
 В. 4,15 Дж/(моль·град).
 Б. 16,62 Дж/(моль·град).
 Г. 2,08 Дж/(моль·град).

Задание №3. Суммы по состояниям вращательного движения гетероядерной (1) и гомоядерной молекулы (2) равны при одинаковой температуре. В каком соотношении находятся их вращательные постоянные?

- А. $B_1 = 2B_2$
 В. $B_1 = B_2$
 Б. $2B_2 = B_1$
 Г. $B_1 = 4B_2$

Задание №4. Пятиатомная молекула XY₄ имеет 4 типа колебаний, характеристические температура и степень вырождения которых приведены ниже:

Тип колебаний / степень вырождения	$\nu_1 / 1$	$\nu_2 / 2$	$\nu_3 / 2$	$\nu_4 / 3$
Θ , К	650	300	1160	400

Оцените какое из колебаний дает наибольший вклад в теплоемкость газа XY₄ при 1000 К? Воспользуйтесь справочными данными значений функций Эйнштейна.

- А. ν_4
 В. ν_3
 Б. ν_1
 Г. ν_2

Задание №5. Рассчитайте сумму по состояниям вращательного движения линейной молекулы CO₂ при 500 К, если межъядерное расстояние в этой молекуле составляет $1,13 \cdot 10^{-10}$ м.

А. 421
Б. 842

В. 372
Г. 744

Задание №6. Для некоторой двухатомной молекулы сумма по состояниям при 1000 К составляет 10^{10} . Рассчитайте энергию Гиббса ($G - G_0$) 1 моль данного двухатомного газа.

А. -199,759 кДж/моль.
Б. 185,131 кДж/моль.

В. -85,14 кДж/моль.
Г. -183,131 кДж/моль.

Задание №7. Как меняется величина суммы по состояниям с ростом температуры?

А. Растет.
Б. Падает.

В. Не меняется.
Г. Растет, проходит через максимум, а затем падает.

Задание №8. Как связана полная сумма по состояниям молекулы с отдельными составляющими поступательного, вращательного, колебательного, электронного движений ($Z_{\text{пост}}$, $Z_{\text{вращ}}$, $Z_{\text{кол}}$, $Z_{\text{эл}}$)?

А. $Z_{\text{общ}} = Z_{\text{пост}} + Z_{\text{вращ}} + Z_{\text{кол}} + Z_{\text{эл}}$

В. $Z_{\text{общ}} = g_{\text{пост}} \cdot Z_{\text{пост}} + g_{\text{вращ}} \cdot Z_{\text{вращ}} + g_{\text{кол}} \cdot Z_{\text{кол}} + g_{\text{эл}} \cdot Z_{\text{эл}}$

Б. $Z_{\text{общ}} = (g_{\text{пост}} + g_{\text{вращ}} + g_{\text{кол}} + g_{\text{эл}}) Z_{\text{пост}} \cdot Z_{\text{вращ}} \cdot Z_{\text{кол}} \cdot Z_{\text{эл}}$

Г. $Z_{\text{общ}} = g_{\text{пост}} \cdot Z_{\text{пост}} + g_{\text{вращ}} \cdot Z_{\text{вращ}} + Z_{\text{кол}} + g_{\text{эл}} \cdot Z_{\text{эл}}$

Задание №9. Выберите формулу для расчета энергии Гельмгольца ($A - A_0$) газа через сумму по состояниям.

А. $A - A_0 = RT \ln Z$
Б. $A - A_0 = -RT \ln Z$

В. $A - A_0 = RT(1 - \ln Z)$
Г. $A - A_0 = -RT(1 - \ln Z)$

Задание №10. Как зависит сумма по состояниям вращательного движения от момента инерции молекулы?

А. Падает с ростом момента инерции.
Б. Увеличивается с ростом момента инерции.

В. Не зависит.
Г. Может как расти, так и падать, все зависит от числа симметрии молекулы.

ВАРИАНТ 10

Задание №1. Какие значения может иметь величина суммы по состояниям поступательного движения?

А. От 1 до бесконечности
Б. от 0 до бесконечности

В. от 0 до 10^{10}
Г. от 1 до 10^{10}

Задание №2. Рассчитайте $Z_{\text{вращ}}$ для молекулы F_2 при 300 К, если для этой молекулы при 500 К $Z_{\text{вращ}} = 197,4$.

А. $1,08 \cdot 10^5$

В. $1,185 \cdot 10^2$

Задание №3. Окись углерода и азот состоят из двухатомных молекул с одинаковым молекулярным весом (28) и практически одинаковыми моментами инерции и теплоемкостями при $298 \text{ К} - (7/2)R$. Будут ли различаться их суммы по состояниям при этой температуре и почему?

- А. Не будут, так как суммы по состояниям двухатомных газов зависят только от температуры.
 В. Не будут вследствие полной тождественности всех молекулярных констант.
 Б. Будут вследствие разницы в колебательных суммах по состояниям: для CO и N_2 частоты колебаний различаются.
 Г. Будут вследствие различия во вращательных суммах по состояниям: из-за разницы в числе симметрии $\sigma_{\text{вращ}}$ для CO будет в 2 раза больше, чем для N_2 .

Задание №4. Вращательная постоянная молекулы HCl в два раза больше вращательной постоянной для молекулы HF . Какой из этих газов при одинаковой температуре будет иметь меньше вращающихся молекул?

- А. Для решения вопроса необходимо знать величину вращательной суммы по состояниям для того и другого газа.
 В. Доля невращающихся молекул будет одинаковой для обоих газов.
 Б. HF .
 Г. HCl .

Задание №5. Как зависит сумма по состояниям от статистического веса (степени вырождения) данного энергетического уровня?

- А. С ростом статистического веса сумма по состояниям растет.
 В. Не зависит.
 Б. С ростом статистического веса сумма по состояниям падает.
 Г. Общей закономерности нет. Все зависит от вида молекулярного движения.

Задание №6. Пользуясь справочными данными о константах молекулы кислорода рассчитайте S_r и $(U - U_0)$ 1 моль данного двухатомного газа при 1510 К .

- А. $27,74 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{град})$; $36,8 \text{ кДж}/\text{моль}$
 В. $27,74 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{град})$; $3,58 \text{ кДж}/\text{моль}$
 Б. $36,05 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{град})$; $3,58 \text{ кДж}/\text{моль}$
 Г. $36,04 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{град})$; $36,8 \text{ кДж}/\text{моль}$

Задание №7. Вращательная постоянная молекулы NO равна $3,37 \cdot 10^{-23} \text{ Дж}$. Рассчитайте сумму по состояниям вращательного движения для этой молекулы и вращательную составляющую внутренней энергии для 1 моль NO при 337 К .

- А. 138 ; $2,8 \text{ кДж}/\text{моль}$.
 В. $3,1 \cdot 10^5$; $16,3 \text{ кДж}/\text{моль}$.
 Б. $0,15$; $8,31 \text{ кДж}/\text{моль}$.
 Г. 138 ; $8,31 \text{ кДж}/\text{моль}$.

Задание №8. Молекулы PCl_3 и NH_3 имеют сходную пирамидальную структуру и одинаковое число внутримолекулярных колебаний. Однако, при 298 К теплоемкость C_V PCl_3 на 36,4 Дж/(моль·град) больше теплоемкости NH_3 . Объясните причину данного расхождения используя справочные данные.

А. Массы атомов **P** и **Cl** больше, чем массы атомов **N** и **H**, поэтому момент инерции и вращательная теплоемкость у PCl_3 выше, что сказывается на общей теплоемкости PCl_3 .

Б. Межъядерное расстояние в молекуле PCl_3 больше, чем в молекуле аммиака. Это приводит к большей величине момента инерции и вращательной теплоемкости, а следовательно, и общей теплоемкости PCl_3 .

В. Молекула PCl_3 тяжелее, чем молекула аммиака, поэтому поступательная составляющая теплоемкости PCl_3 больше.

Г. Частоты внутримолекулярных колебаний у молекулы PCl_3 ниже, а следовательно, они дают больший вклад в колебательную составляющую теплоемкости.

Задание №9. Пользуясь справочными данными, оцените, какое из веществ имеет наименьшее значение суммы по состояниям вращательного движения при 400 К: CO , HBr , HCl , O_2 .

А. CO
Б. HCl

В. HBr
Г. O_2

Задание №10. Как зависит колебательная составляющая теплоемкости от характеристической температуры газа, если сравнивать различные двухатомные газы при одной и той же температуре?

А. С ростом характеристической температуры колебательная теплоемкость падает.
Б. Не зависит.

В. С ростом характеристической температуры колебательная теплоемкость растет.
Г. Может расти, может падать, это зависит от диапазона температур.

Оценка ответов на вопросы тест-заданий с учетом их сложности:

№ пункта	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Число очков	1	2	2	2	3	3	3	3	3	3

Всего – 25 очков – 100 баллов – "отлично", 20 очков – 80 баллов – "хорошо", 15 очков – 60 баллов – "удовлетворительно"

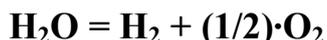


3. ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ

Задача 1. Вычислить теплоемкость и энтропию газообразного SiCl_4 при 1000 К и нормальном атмосферном давлении в предположении гармонических колебаний и жесткого вращения, при расчете используйте, данные таблиц приведенных в конце пособия.

Задача 2. Рассчитайте ряд величин для молекул C_2H_4 при 298 К: $U^0_{\text{пост}}$, $C^0_{\text{Vпост}}$, $H^0_{\text{пост}}$, $C^0_{\text{Pпост}}$, $S^0_{\text{пост}}$, $[(G^0 - H^0_0) / T]_{\text{пост}}$

Задача 3. Рассчитайте равновесие реакции:

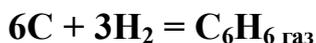


при $T = 1000; 1500; 2000; 2500; 3000$ по данным, приведенным в таблице, если тепловой эффект реакции при 298 К равен 57798.

Вещество	f	i	Θ	C_p
H_2	-3.357	1.5	6130	$6.62 + 0.80 \cdot 10^{-3} \cdot T$
O_2	0.5330	2.5	2224	$6.25 + 2.746 \cdot 10^{-3} \cdot T - 0.770 \cdot 10^{-6} \cdot T^2$
H_2O	-1.775	3.5	2290, 5730, 5510	$8.22 + 0.15 \cdot 10^{-3} \cdot T + 1.34 \cdot 10^{-6} \cdot T^2$

Задача 4. Рассчитать стандартную энтропию этилена, если: $(I_A \cdot I_B \cdot I_C)^{3/2} = 17.30 \cdot 10^{-40} \text{ г}^3 \cdot \text{см}^6$, $\sigma = 4$ и $\Theta = 1186; 1350; 1366 (2); 1581; 1929; 2076; 2333; 4295; 4340; 4412; 4461$.

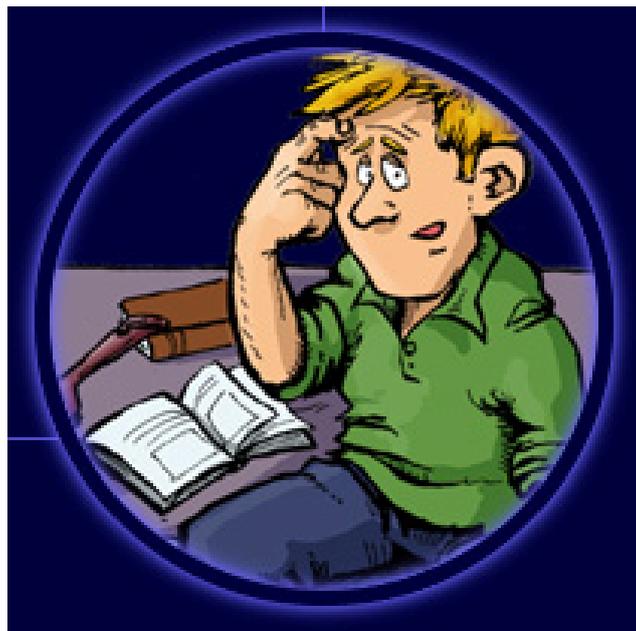
Задача 5. Для реакции:



найти $\Delta G^0 = f(T)$ и ΔG^0_{1000} , если для жидкого бензола $\Delta G^0_{298} = 29730$, давление насыщенного пара бензола при 298 К равно 94.5 мм и $\Delta H^0_{\text{C}_6\text{H}_6_{\text{пар}}} = 8040$.

Задача 6. Для CO , находящегося в состоянии идеального газа, при температуре 500 К и нормальном давлении определите:

1. Общую сумму по состояниям системы;
2. Составляющие внутренней энергии – поступательную, вращательную и колебательную;
3. $(U^0_T - U^0_0)$.



Задача 7. Для CO , находящегося в состоянии идеального газа, при температуре 500 К и нормальном давлении определите:

1. Значения теплоемкости – C_p и C_v ;
2. Составляющие энтропии – поступательную, вращательную и колебательную;
3. S^0_T ;
4. Общую сумму по состояниям системы.

Задача 8. Рассчитайте ряд термодинамических величин для молекул C_2H_4 при 298 К: $(U^0 - H^0)_{\text{вращ}}$, $C^0_{\text{Рвращ}}$, $S^0_{\text{вращ}}$, $[(G^0 - H^0) / T]_{\text{вращ}}$

Задача 9. Для CO , находящегося в состоянии идеального газа, при температуре 500 К и нормальном давлении определите:

1. Составляющие энтальпии – поступательную, вращательную и колебательную;
2. $(H^0_T - H^0_0)$;
3. Составляющие энергии Гельмгольца – поступательную, вращательную и колебательную.

Задача 10. Для CO , находящегося в состоянии идеального газа, при температуре 500 К и нормальном давлении определите:

1. Составляющие энергии Гиббса – поступательную, вращательную и колебательную;
2. $(G^0_T - G^0_0)$;
3. Составляющие функции – $[(G^0_T - H^0_0)] / T$ – поступательную, вращательную и колебательную;
4. Общую сумму по состояниям для $[(G^0_T - H^0_0)] / T$.

Задача 11. Для NH_3 , находящегося в состоянии идеального газа, при температуре 500 К и нормальном давлении определите:

1. Внутреннюю энергию – $(U^0_T - U^0_0)$;
2. Значение теплоемкости – C_p ;
2. Значение энтропии – S^0_T ;
4. Функцию $[(G^0_T - H^0_0)] / T$.

Задача 12. Рассчитайте энтропию газообразного HCl , находящегося в состоянии идеального газа, при температуре 500 К и нормальном давлении, молярная масс газа равна 36.47.



4. ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОПОДГОТОВКИ И ПРОВЕРКИ ЗНАНИЙ ПО РАЗДЕЛУ "СТАТИСТИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА"

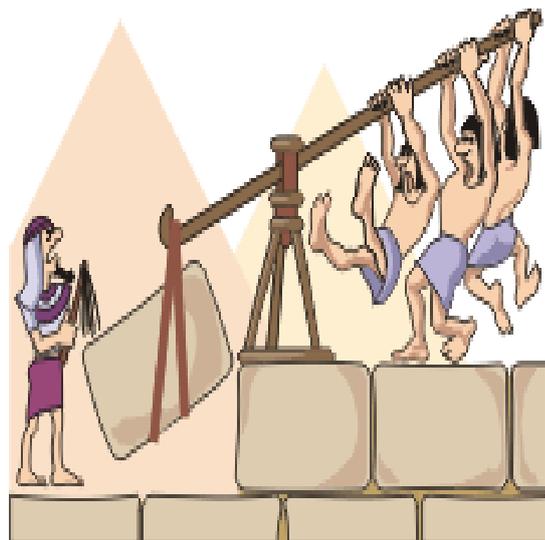
1. Статистическая термодинамика и ее назначение.
2. Макро- и микросостояние системы. Характеристики состояний, подходы к их описанию.
3. Понятия: фазовое пространство, фазовая точка, фазовая траектория.
4. Квантовые статистики. Положения, определяющие каждую из них.
5. Квантовая статистика Больцмана. Закон Максвелла распределения молекул по квантовым состояниям.
6. Статистики Ферми-Дирака и Бозе-Энштейна.
7. Статистический характер второго закона термодинамики.
8. Сумма по состояниям системы и сумма по состояниям частицы, связь между ними.
9. Выражение термодинамических функций через сумму по состояниям системы. Общие подходы.
10. Энергия Гельмгольца и ее связь с суммой по состояниям системы.
11. Расчет термодинамических функций идеального газа в предположении жесткого вращения и гармонических колебаний молекул.
12. Расчет числа молекул по энергиям с учетом статистического веса квантового уровня.
13. Расчет энтропии для различимых и неразличимых частиц.
14. Расчет энтропии через большую сумму по состояниям молекулы.
15. Энтропия поступательного движения – формула Закура-Тетроде.
16. Расчет энтропии для различных видов движения: поступательного, колебательного, вращательного.
17. Учет вклада в теплоемкость различных составляющих внутренней энергии.
18. Расчет внутренней энергии для 1 моль идеального газа: учет вкладов различных видов движения при расчете внутренней энергии.
19. Значения приведенной энергии Гиббса для различных видов движения.
20. Сумма по состояниям вращательного и поступательного движения.
22. Сумма по состояниям электронного и колебательного движения
24. Большая сумма по состояниям идеального газа.
25. Переход от большой суммы по состояниям идеального газа к сумме по состояниям молекулы.



5. ИНДИВИДУАЛЬНЫЕ ЗАДАНИЯ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ

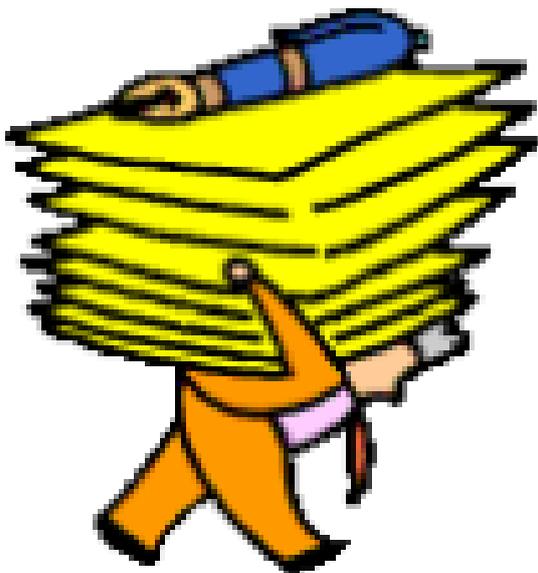
Используя различные высказывания ученых, писателей, философов о науке* составьте эссе на тему:

1. *Значение науки для развития цивилизации*
2. *Где начало и конец познания?*
3. *Что есть истина, и где она скрывается?*
4. *Теория и практика как единое целое в поиске истины*
5. *Что мы знаем и не знаем об окружающем нас мире*
6. *Научный поиск и выбор пути познания*
7. *Произвольная тема*



ЛИТЕРАТУРА

1. А.В. Вишняков, Н.Ф. Кизим. Физическая химия. М.: Химия. 2012. 840 с.
2. М.Х. Карапетьянц. Химическая термодинамика. М.: Либроком. 2012. 583 с.
3. М.Х. Карапетьянц. Примеры и задачи по химической термодинамике. М.: Либроком. 2012. 304 с.
4. В.В. Буданов, А.И. Максимов. Химическая термодинамика. М.: Академкнига. 2007. 312 с.
5. И. Чоркендорф, Х. Наймантсведрайт. Современный катализ и химическая кинетика. Долгопрудный: Интеллект. 2010. 504 с.
6. Физическая химия / Под редакцией К.С. Краснова. М.: ВШ. 1995. 512 с.
7. Основы квантостатистического расчета термодинамических функций по молекулярным постоянным / Под К.Н. Белоногова. Иваново. ИГХТУ. 1981. 64 с.
8. Контрольные задания по физической химии / Под редакцией С.Ф. Белевского. М.: МГУ. 1978. 50 с.
9. В.А. Кожеуров. Статистическая термодинамика. М.: Металлургия. 1975. 175 с.



ПРИЛОЖЕНИЕ

*Рабочие формулы для расчета
термодинамических функций по молекулярным постоянным*

Величина	Расчетная формула
1	2
Расчет числа молекул по энергиям с учетом статистического веса квантового уровня	$N_i = N_0 g_i \cdot e^{-\varepsilon_i/kT} = \frac{N_{\dot{A}\dot{a}}}{\sum_i (g_i \cdot e^{-\varepsilon_i/kT})} g_i e^{-\varepsilon_i/kT}$ <p>при T=0 К:</p> $N_{A\dot{a}} = \sum_i N_i = N_0 \left(1 + g_1 \cdot e^{-\varepsilon_1/kT} + g_2 \cdot e^{-\varepsilon_2/kT} + g_3 \cdot e^{-\varepsilon_3/kT} + \dots \right)$ <p>при температуре, стремящейся к бесконечности, молекулы распределены равномерно:</p> $N_{A\dot{a}} = \sum_i N_i = N_0 + N_0 + N_0 + \dots,$ <p>число молекул (N_0) при 0 К не равно числу молекул (N_0) при температуре, стремящейся к бесконечности</p>
Связь энтропии с термодинамической вероятностью	$S = k \ln W$
Расчет энтропии для неразличимых частиц	$S_{\text{неразл}} = k \ln \Pi \left(\frac{g_i^{N_i}}{N_i!} \right)$
Расчет энтропии для различимых частиц	$S_{\text{д\acute{a}ц\acute{e}}} = \frac{1}{k} \left[N \ln N + \sum_i (N_i \ln g_i - N_i \ln N_i) \right]$
Расчет энтропии через большую сумму по состояниям молекулы	$S = k \sum N \left(\ln \frac{Z \cdot e}{N_{A\dot{a}}} \right) + \frac{\sum \varepsilon_i N_i}{T}$
Энтропия поступательного движения – формула Закура-Тетроде	$S_{i\dot{i}\dot{n}\dot{o}} = 3/2(R \ln M) + 3/2(R \ln T) - R \ln p + 172,13$
Стандартная энтропия поступательного движения	$S_{i\dot{i}\dot{n}\dot{o}}^0 = 3/2(R \ln M) + 3/2(R \ln T) + 76,34$

1	2
Энтропия колебательного движения	$S_{\text{кол}} = -R \ln \left(1 - e^{-\frac{\theta}{T}} \right) + R \left(\frac{\theta}{T} \right) \frac{1}{\left(e^{\frac{\theta}{T}} - 1 \right)}$
Энтропия колебательного движения при умеренных температурах	$S_{\text{кол}} = R \left(\frac{\theta}{T} \right) e^{-\frac{\theta}{T}}$
Энтропия вращательного движения	$S_{\text{вращ}} = R \left(\ln \frac{8\pi^2 kT}{h^2} I + 1 \right) = R \ln Q_{\text{вращ}} + \frac{(U - U_0)_{\text{вращ}}}{T}$
Вклад поступательного движения в теплоемкость 1 моль идеального газа	$C_{V\text{пост}} = R \ln \left(\frac{\partial U_{\text{пост}}}{\partial T} \right) = 3/2R$
Вклад вращательного движения в теплоемкость 1 моль идеального газа	$C_{\text{вращ}} = \frac{\partial (U - U_0)_{\text{вращ}}}{\partial T} = R$
Внутренняя энергия поступательного движения	$(U - U_0)_{\text{пост}} = RT^2 \left[\frac{\partial \ln \left(\frac{2\pi km}{h^2} \right)^{3/2} \frac{RT}{p} T^{3/2}}{\partial T} \right]_V = RT^2 \left(\frac{\partial Z}{\partial T} \right)_V$
Внутренняя энергия 1 моль идеального газа поступательного движения	$(U - U_0)_{\text{пост}} = 3/2RT$
Внутренняя энергия колебательного движения	$(U - U_0)_{\text{кол}} = RT^2 \frac{d}{dT} \ln \left(\frac{1}{1 - e^{-\frac{\theta}{T}}} \right) = R \frac{\theta \cdot e^{-\frac{\theta}{T}}}{1 - e^{-\frac{\theta}{T}}} = R \frac{\theta}{e^{\frac{\theta}{T}} - 1}$
Внутренняя энергия вращательного движения	$(U - U_0)_{\text{вращ}} = RT$
Приведенная энергия Гиббса для 1 моль идеального газа	$\Phi = R \ln \frac{Z}{N_{\text{Ав}}} \quad \Phi^0 = R \ln \frac{Z^0}{N_{\text{Ав}}}$

1	2
Приведенная энергия Гиббса для поступательного и электронного движения	$\hat{O} = R \ln \left[\frac{\left(\frac{2\pi kmT}{h^2} \right)^{3/2} \frac{RT}{p}}{N_A} \right]$
Стандартная приведенная энергия Гиббса для поступательного и электронного движения	$\hat{O}_{i\ddot{i}\ddot{o}} = R \ln Q_{i\ddot{i}\ddot{o}} = R \ln \left[\left(\frac{2\pi kmT}{h^2} \right)^{3/2} \frac{RT}{p} \right] / N_A$
Приведенная энергия Гиббса для вращательного движения	$\hat{O}_{\dot{\alpha}\dot{\alpha}\dot{\alpha}} = R \ln Q_{\dot{\alpha}\dot{\alpha}\dot{\alpha}} = R \ln \left(\frac{8\pi^2 kT}{h^2} I \right) = R \ln TI + 867,6$ <p style="text-align: center;">[I]=[кг·м²]</p>
Приведенная энергия Гиббса для колебательного движения	$\Phi_{\text{кол}} = R \ln Q_{\text{кол}} = -R \ln \left(1 - e^{-\frac{\theta}{T}} \right)$
Сумма по состояниям вращательного движения	$Q_{\dot{\alpha}\dot{\alpha}\dot{\alpha}} = \frac{8\pi^2 kT}{h^2} I$ $Q_{\dot{\alpha}\dot{\alpha}\dot{\alpha}} = \frac{\sqrt{\pi}}{\sigma} \left(\frac{8\pi^2 kT}{h^2} \right) (I_A I_B I_C)^{1/2}$
Сумма по состояниям поступательного движения	$Q_{i\ddot{i}\ddot{o}} = \frac{8\pi mkT}{h^2} \frac{RT}{p}$ $Q_{\dot{\alpha}\dot{\alpha}\dot{\alpha}} = \frac{\sqrt{\pi}}{\sigma} \left(\frac{8\pi^2 kT}{h^2} \right) (I_A I_B I_C)^{1/2}$
Большая сумма по состояниям идеального газа	$Z = \left[\left(\frac{2\pi kmT}{h^2} \right)^{3/2} \frac{RT}{p} \right]^N \frac{Q_{\dot{\alpha}\dot{\alpha}\dot{\alpha}}^N}{N!}$ $Z = \frac{(Q_{i\ddot{i}\ddot{o}} Q_{\dot{\alpha}\dot{\alpha}\dot{\alpha}})^N}{N!} = \frac{Q_{i\ddot{i}\ddot{o}}^N}{N!}$ $Z = \sum_i g_i e^{-\varepsilon_i/kT}, \quad N_0 = \frac{N_{Av}}{Z}$
Сумма по состояниям для валентно-насыщенной молекулы	$Q_{\text{пост,элект}} = Q_{\text{пост}}$

1	2
Переход от большой суммы по состояниям идеального газа к сумме по состояниям молекулы	$Z = \frac{Q_{\text{полн}}^N}{N!}$
Сумма по состояниям электронного движения	$Q_{\text{э}} = g_0 e^{-\frac{0}{kT}} + g_1 e^{-\frac{\varepsilon_1}{kT}} + g_2 e^{-\frac{\varepsilon_2}{kT}} + g_3 e^{-\frac{\varepsilon_3}{kT}} + \dots$ $\varepsilon_1 = \varepsilon'_1 - \varepsilon_0; \varepsilon_2 = \varepsilon'_2 - \varepsilon_0; \varepsilon_3 = \varepsilon'_3 - \varepsilon_0 \dots$
Сумма по состояниям колебательного движения	$Q_{\text{кол}} = \frac{1}{1 - e^{-\frac{\theta}{T}}} = \frac{1}{1 - e^{-\frac{h\nu_e}{kT}}}$



ОГЛАВЛЕНИЕ

1. Введение в статистическую термодинамику	4
1.1. Макроскопическое и микроскопическое описание системы	4
1.2. Макроскопическое описание состояния методом классической механики	6
1.3. Микроскопическое описание состояния методом квантовой механики. Квантовые статистики	7
1.4. Связь энтропии и статистического веса. Статистический характер второго закона термодинамики	7
1.5. Система в термостате. Каноническое распределение Гиббса	10
1.6. Сумма по состояниям системы и ее связь с энергией Гельмгольца	14
1.7. Сумма по состояниям частицы	15
1.8. Выражение термодинамических функций через сумму по состояниям системы	18
1.9. Сумма по состояниям системы одномерных гармонических осцилляторов	21
1.10. Квантовая статистика Больцмана. Закон Максвелла распределения молекул по скоростям	23
1.11. Статистики Ферми-Дирака и Бозе-Энштейна	28
1.12. Общие формулы для вычисления термодинамических функций по молекулярным постоянным	29
1.13. Вычисление термодинамических функций идеального газа в предположении жесткого вращения и гармонических колебаний молекул	33
2. Тест-задания для проверки знаний по разделу "Статистическая термодинамика"	40
3. Задачи для самостоятельной работы	60
4. Вопросы для самоподготовки и проверки знаний по разделу "Статистическая термодинамика"	62
5. Задания для индивидуальной самостоятельной работы	64
Библиографический список	64
Приложение	65

Учебное издание

Лефедова Ольга Валентиновна

СТАТИСТИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА

Учебно-методическое пособие

Редактор О.А. Соловьева

Подписано в печать 03.02.2016. Формат
60 × 84 1/16. Бумага писчая. Печать плотная. Усл.

печ. л. 2.79. Тираж 50 экз. Заказ
ФГБОУ ВО «Ивановский государственный
химико-технологический университет»

Отпечатано на полиграфическом
оборудовании кафедры экономики
и финансов ФГБОУ ВО «ИГХТУ»
153000, г.Иваново, Шереметевский пр., 7