

Вириальное разложение. Исключая ζ из (3.32) и (3.33), получаем так называемое вириальное разложение

$$P = \frac{kT}{v} \left[1 - \sum_{s=1}^{\infty} \frac{s}{s+1} \beta_s v^{-s} \right]. \quad (3.34)$$

Постоянные β_s называются неприводимыми групповыми интегралами. Вывод соотношения (3.34) в общем случае весьма сложен, так что мы не приводим его здесь (см. книгу Мейера и Геппнера-Мейера [1]).

ПРИМЕРЫ

1. Используя формулу суммирования Эйлера — Маклорена, получить высокотемпературное разложение вращательной части статистической суммы $r(T)$ (3.8) для гетероядерных двухатомных молекул. Вычислить величину $r(T)$ при $T = 300,4^\circ\text{K}$ для HCl ($\Theta_r = \hbar^2/2Ik = 15,02^\circ\text{K}$) и найти отклонение от классического значения T/Θ_r .

РЕШЕНИЕ

Вращательная часть статистической суммы дается формулой (3.8), т. е.

$$\begin{aligned} r(T) &= \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \exp \left\{ -\frac{\hbar^2 l(l+1)}{2IkT} \right\} = \\ &= \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \exp \left\{ -\frac{\Theta_r}{T} l(l+1) \right\}. \end{aligned} \quad (1)$$

При высоких температурах $T \gg \Theta_r$, можно использовать формулу суммирования Эйлера — Маклорена (см. [2])

$$\begin{aligned} \sum_{n=0}^{\infty} f(n) &= \int_0^{\infty} f(x) dx + \frac{1}{2} f(0) - \frac{1}{12} f'(0) + \\ &+ \frac{1}{720} f''(0) - \frac{1}{30240} f'''(0) + \dots \end{aligned} \quad (2)$$

[$f(x)$ — функция, аналитическая при $0 < x < \infty$. Полагая $f(x) = (2x+1) \exp \{-x(x+1)\sigma\}$, где $\sigma = \Theta_r/T$, имеем

$$\int_0^{\infty} f(x) dx = \int_0^{\infty} (2x+1) e^{-x(x+1)\sigma} dx = \frac{1}{\sigma} \int_0^{\infty} e^{-\xi} d\xi = \frac{T}{\Theta_r} \quad (3)$$

и

$$f(0) = 1, \quad f'(0) = 2 - \sigma, \quad f''(0) = -12\sigma + 12\sigma^2 - \sigma^3,$$

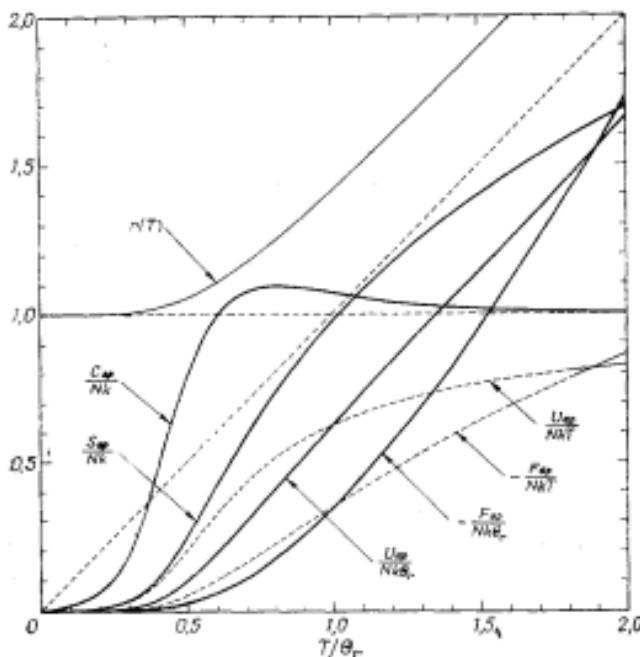
$$f'''(0) = 120\sigma^2 - 180\sigma^3 + 30\sigma^4 - \sigma^5, \dots,$$

так что

$$r(T) = \frac{1}{\sigma} + \frac{1}{3} + \frac{\sigma}{15} + \frac{4\sigma^2}{315} + O(\sigma^3) =$$

$$= \frac{T}{\theta_r} \left\{ 1 + \frac{1}{3} \frac{\theta_r}{T} + \frac{1}{15} \left(\frac{\theta_r}{T} \right)^2 + \frac{4}{315} \left(\frac{\theta_r}{T} \right)^3 + O \left(\frac{\theta_r}{T} \right)^4 \right\} \quad (4)$$

(формула Мульхолланда). Выражение (3) дает классическое выражение для статистической суммы.



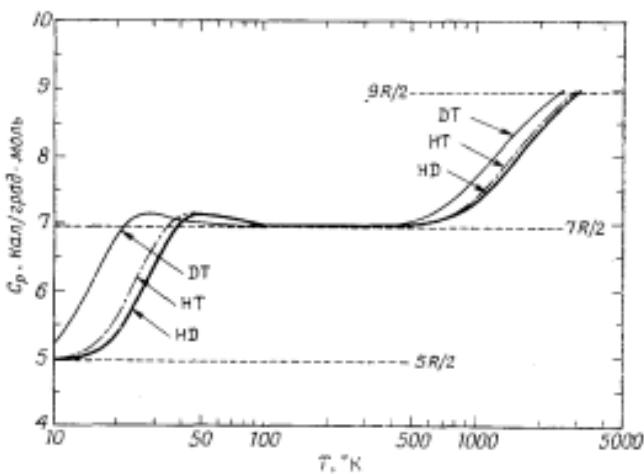
Фиг. 58

В случае HCl имеем $\sigma = 1/20$ при $300,4^\circ$ К. Следовательно,
 $r(T)_{\text{класс}} = 20$,

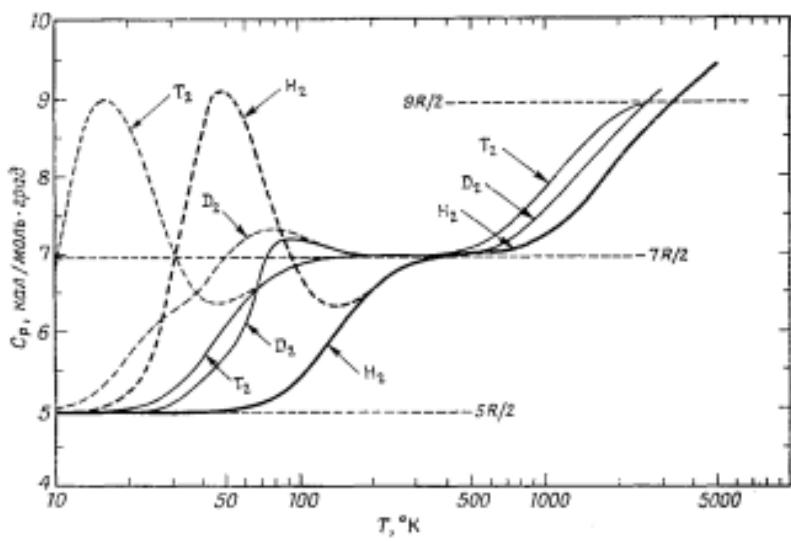
$r(T) = 20,333\dots$ [при учете двух членов в (4)],

$r(T) = 20,33666\dots$ [при учете трех членов в (4)],

$r(T) = 20,336698\dots$ [при учете четырех членов в (4)].



Ф и г. 59



Ф и г. 60

З а м е ч а н и е 1. При низких температурах $T \ll \Theta_r$ можно провести непосредственное вычисление ряда (1). На фиг. 58 показано поведение функции $r(T)$ и связанных с ней термодинамических величин.

З а м е ч а н и е 2. Для HD, HT и DT возможны экспериментальные наблюдения при низких температурах. На фиг. 59 приведены кривые температурной зависимости молярных теплоемкостей при постоянном давлении для этих газов, на фиг. 60—аналогичные кривые для H_2 , D_2 и T_2 .

2. Вычислить свободную энергию Гельмгольца, энтропию и молярную теплоемкость при постоянном давлении для углекислого газа CO_2 при $0^\circ C$ и давлении 1 атм. Использовать формулу для идеального газа и следующие данные: молекулярный вес

$M = 44,010$, момент инерции (молекула считается линейной $O - C - O$) $I = 71,67 \cdot 10^{-40} \text{ г} \cdot \text{см}^2$, частоты нормальных колебаний $\tilde{\nu}_1 = 667,3 = \tilde{\nu}_2$, $\tilde{\nu}_3 = 1383,3$, $\tilde{\nu}_4 = 2439,3 \text{ см}^{-1}$. Электронная конфигурация основного состояния молекулы CO_2 есть $^1\Sigma_g^+$, и, следовательно, состояние невырождено.

З а м е ч а н и е. Частоты $\tilde{\nu}_1$ и $\tilde{\nu}_2$ соответствуют колебаниям изгиба; $\tilde{\nu}_3$ — колебанию, в котором две связи $C - O$ колеблются в противофазе, а $\tilde{\nu}_4$ — в фазе (фиг. 61).

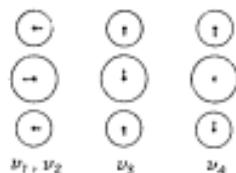
РЕШЕНИЕ

Статистическую сумму для CO_2 получим с помощью формул (3.1) и (3.12). Будем использовать следующие числовые данные: масса молекулы $m = 44,010 \cdot 1,65963 \cdot 10^{-24} = 0,7304 \cdot 10^{-22} \text{ г}$; $kT (T = 0^\circ C) = 3,771 \cdot 10^{-14} \text{ эрг}$; $kT / hc = 189,90 \text{ см}^{-1}$; $RT = 2,271 \cdot 10^{-10} \text{ эрг/моль}$; $p = 1 \text{ атм} (= 1,01325 \cdot 10^6 \text{ эрг/см}^3)$; таким образом, поступательное движение вносит следующий вклад в интересующие нас термодинамические величины:

$$\bar{F}_{\text{пост}} = -RT \left\{ \ln \left[\left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} \frac{kT}{p} \right] + 1 \right\} = -RT(4,673 + 1) = -1,0612 \cdot 10^{11} \text{ эрг/моль} = -2536 \text{ кал/моль}, \quad (1)$$

$$\begin{aligned} \bar{S}_{\text{пост}} &= R \left\{ \ln \left[\left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} \frac{kT}{p} \right] + \frac{5}{2} \right\} = \\ &= R(4,673 + 2,500) = 59,64 \cdot 10^7 \text{ эрг/моль·град} = \\ &= 14,254 \text{ кал/моль·град}, \end{aligned} \quad (2)$$

$$\bar{C}_{\text{пост}} = \frac{3}{2} R = 1,2471 \cdot 10^8 \text{ эрг/моль·град} = 2,981 \text{ кал/моль·град}. \quad (3)$$



Фиг. 61

Для вращательного движения можно использовать классическую статистическую сумму (3.9), так как температура $\Theta_r = \hbar^2/2k = 40,26 \cdot 10^{-40} : 71,67 \cdot 10^{-40} = 0,5617^\circ\text{К}$ достаточно мала. Число симметрий γ в (3.2) равно двум. В результате получим

$$\begin{aligned}\bar{F}_{\text{вр}} &= -RT \ln \frac{\gamma(T)}{\gamma} = -RT \ln \frac{T}{\gamma \Theta_r} = -RT \cdot 5,494 = \\ &= -1,2477 \cdot 10^{11} \text{ эрг/моль} = -2982 \text{ кал/моль},\end{aligned}\quad (4)$$

$$\begin{aligned}\bar{S}_{\text{вр}} &= R \left(\ln \frac{T}{\gamma \Theta_r} + 1 \right) = R \cdot (5,494 + 1) = \\ &= 53,99 \cdot 10^7 \text{ эрг/моль} \cdot \text{град} = 12,905 \text{ кал/моль} \cdot \text{град},\end{aligned}\quad (5)$$

$$\bar{C}_{\text{вр}} = R = 8,314 \cdot 10^7 \text{ эрг/моль} \cdot \text{град} = 1,9872 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}. \quad (6)$$

Найдем теперь характеристические температуры для внутримолекулярных колебаний

$$\Theta_1 = \frac{\hbar c \tilde{v}_1}{k} = \Theta_2 = 1,4387 \cdot 667,3 = 960,0^\circ\text{К} \quad \left(\frac{\Theta_1}{T} = 3,514 \right),$$

$$\Theta_3 = \frac{\hbar c \tilde{v}_3}{k} = 1990,1^\circ\text{К} \quad \left(\frac{\Theta_3}{T} = 7,284 \right),$$

$$\Theta_4 = \frac{\hbar c \tilde{v}_4}{k} = 3509^\circ\text{К} \quad \left(\frac{\Theta_4}{T} = 12,844 \right).$$

Таким образом, с помощью (3.15) получаем

$$\begin{aligned}\bar{F}_{\text{вс}} &= -RT \ln v(T) = -RT \sum_{i=1}^4 \left\{ -\frac{\Theta_i}{2T} - \ln(1 - e^{-\Theta_i/T}) \right\} = \\ &= -RT(-13,578 + 0,061) = 3,070 \cdot 10^{11} \text{ эрг/моль} = \\ &= 7337 \text{ кал/моль},\end{aligned}\quad (7)$$

$$\begin{aligned}\bar{S}_{\text{вс}} &= R \sum_{i=1}^4 \left\{ -\ln(1 - e^{-\Theta_i/T}) + \frac{\Theta_i/T}{e^{\Theta_i/T} - 1} \right\} = \\ &= R(0,0612 + 0,2211) = 2,3470 \cdot 10^7 \text{ эрг/моль} \cdot \text{град} = \\ &= 0,5610 \text{ кал/моль} \cdot \text{град},\end{aligned}\quad (8)$$

$$\begin{aligned}\bar{C}_{\text{вс}} &= R \sum_{i=1}^4 \frac{(\Theta_i/T)^2 e^{\Theta_i/T}}{(e^{\Theta_i/T} - 1)^2} = R \cdot 0,8177 = \\ &= 6,798 \cdot 10^7 \text{ эрг/моль} \cdot \text{град} = 1,6249 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}.\end{aligned}\quad (9)$$

Из-за невырожденности основного электронного состояния электронная часть не дает вклада в статистическую сумму.

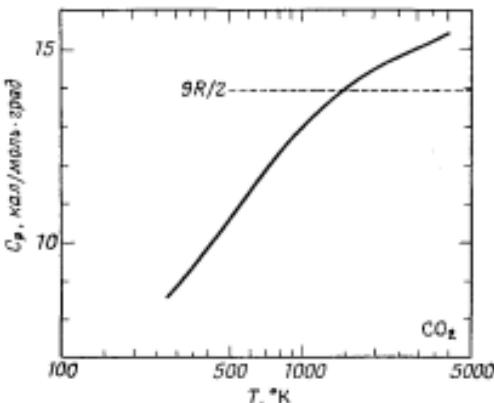
Суммируя вклады, получаем

$$\bar{F} = 1819 \text{ кал/моль},$$

$$\bar{S} = 27,720 \text{ кал/моль·град},$$

$$\bar{C}_V = 6,593 \text{ кал/моль·град}.$$

З а м е ч а н и е. На фиг. 62 приведена температурная зависимость теплоемкости \bar{C}_p для CO_2 .



Ф и г. 62

3. Рассмотрим молекулу идеального газа AB и реакцию диссоциации $AB \rightleftharpoons A + B$. Пусть n_A , n_B и n_{AB} — концентрации (числа молекул в единице объема) каждого сорта молекул. Вывести закон действующих масс:

$$\frac{n_{AB}}{n_A n_B} = K(T) = \frac{V f_{AB}}{f_A f_B} e^{w_0/kT} = \left[\frac{(m_A + m_B) h^2}{2\pi m_A m_B kT} \right]^{1/2} \frac{f_{AB}^0}{f_A^0 f_B^0} e^{w_0/kT}.$$

Здесь f_A, \dots — молекулярные статистические суммы, V — объем сосуда, f_A^0 — статистические суммы для внутренних степеней свободы каждой молекулы. Энергия для каждой молекулы отсчитывается от энергии ее основного состояния (без учета энергии нулевых колебаний), так что величина $w_0 = e_A^0 + e_B^0 - e_{AB}^0$ представляет собой разность начальных значений энергии.

РЕШЕНИЕ

Статистическая сумма для идеального газа, занимающего объем V и содержащего N_A , N_B и N_{AB} молекул, дается формулой (3.16)

$$Z(N_A, N_B, N_{AB}, V, T) = \frac{f_A^{N_A} f_B^{N_B} f_{AB}^{N_{AB}}}{N_A! N_B! N_{AB}!}. \quad (1)$$

Вместе с тем эта величина пропорциональна вероятности нахождения N_A , N_B и N_{AB} молекул в объеме V при температуре T . Равновесное распределение есть наиболее вероятное распределение и определяется путем нахождения максимума функции

$$\ln Z(N_A, N_B, N_{AB}) = \sum_{\alpha=A, B, AB} \{N_\alpha \ln f_\alpha - N_\alpha \ln N_\alpha + N_\alpha\} \quad (2)$$

при следующих ограничениях:

$$\begin{aligned} \text{полное число частиц сорта } A \text{ постоянно, } N_A + N_{AB} = \text{const}, \\ \text{полное число частиц сорта } B \text{ постоянно, } N_B + N_{AB} = \text{const}. \end{aligned} \quad (3)$$

Имеем, таким образом,

$$\delta \ln Z = \delta N_A \ln \frac{f_A}{N_A} + \delta N_B \ln \frac{f_B}{N_B} + \delta N_{AB} \ln \frac{f_{AB}}{N_{AB}} = 0, \quad (4)$$

$$\delta N_A + \delta N_{AB} = 0, \quad \delta N_B + \delta N_{AB} = 0, \quad (5)$$

так что

$$\delta \ln Z = \left\{ -\ln \frac{f_A}{N_A} - \ln \frac{f_B}{N_B} + \ln \frac{f_{AB}}{N_{AB}} \right\} \delta N_{AB} = 0$$

и, следовательно,

$$\frac{N_{AB}}{N_A N_B} = \frac{f_{AB}}{f_A f_B},$$

или

$$\frac{n_{AB}}{n_A n_B} = \frac{V f_{AB}}{f_A f_B} = K.$$

Подставляя далее

$$f_A = \left(\frac{2\pi m_A kT}{h^2} \right)^{3/2} V j_A^0 e^{-\varepsilon_A^0 / kT}$$

и другие статистические суммы и учитывая, что $m_{AB} = m_A + m_B$, получаем окончательное выражение для K .

З а м е ч а н и е. Если использовать вместо (3.7) внутреннюю статистическую сумму $\prod [1 - \exp(-\Theta_\alpha/T)]$, написанную без учета энергии нулевых колебаний, то следует положить $w_0 = \varepsilon_A^0 + \varepsilon_B^0 - \varepsilon_{AB}^0 + 1/2 \sum (hv_A + hv_B - hv_{AB})$. Величина w_0 равна изменению энергии в рассматриваемой реакции при 0°K .