

## Внутренняя сумма по состояниям

- Жесткий ротатор - линейная молекула

$$\Rightarrow \varepsilon_j = hcBj(j+1)$$

$$\Rightarrow g_j = 2j+1$$

$$\Rightarrow B = h/(8\pi^2 cI)$$

$$\Rightarrow Q_{\text{вр}} = (8\pi^2 IkT)/(\sigma h^2) = (kT)/(\sigma hcB)$$

- Жесткий ротатор - нелинейная молекула

$$\Rightarrow Q_{\text{вр}} = (\pi^{0.5}/\sigma)(8\pi^2 kT/h^2)^{3/2}(I_A I_B I_C)^{1/2}$$

- Гармонический осциллятор

$$\varepsilon_v = hc\omega(v + 1/2)$$

$$Q_{\text{кол}} = \{1 - \exp(-hc\omega/kT)\}^{-1}$$

1. Рассчитайте момент инерции молекулы CO. Межатомное расстояние 1.128 А. ( $1.45 \cdot 10^{-46}$  кг·м<sup>2</sup>)

2. Рассчитайте характеристическую вращательную температуру ( $\varepsilon \approx kT$ ) для молекулы CO. (3 К)

3. Рассчитайте вращательную статистическую сумму молекулы CO при 300 К. (96)

4. Рассчитайте вклад в термодинамические функции, соответствующий вращательному движению молекулы CO при 300 К. ( $U - U_0 = 2.5$ ,  $H - H_0 = 2.5$ ,  $F - U_0 = -11.4$ ,  $G - H_0 = -11.4$  кДж/моль,  $S = 46.4$  Дж/моль/К)

5. Рассчитайте вращательную статистическую сумму для молекулы воды при 1000 К. Молекулярные постоянные:  $r(\text{OH}) = 0.96$  А,  $\alpha = 105^\circ$ ,  $\sigma = 2$ . ( $I_A = 1.927 \cdot 10^{-40}$ ,  $I_B = 1.009 \cdot 10^{-40}$ ,  $I_C = 2.936 \cdot 10^{-40}$  Г·см<sup>2</sup>,  $Q = 263$ )

6. Рассчитайте характеристические температуры для гармонического осциллятора с волновым числом 100 и 1000 см<sup>-1</sup>. Рассчитайте соответствующие колебательные суммы по состояниям при 300 К. (144 К, 1440 К, 2.6, 1.008)

7. Рассчитайте колебательный вклад во внутреннюю энергию и энтропию для гармонических осцилляторов с волновыми числами 100 и 1000 см<sup>-1</sup> при 300 К. (1.9 и 0.1 кДж/моль, 24.6 и 0.4 Дж/моль/К)

8. Рассчитайте электронный вклад во внутреннюю энергию и энтропию паров магния при 5000 К. Электронные состояния магния:

состояние	<sup>1</sup> S	<sup>3</sup> P <sub>0</sub>	<sup>3</sup> P <sub>1</sub>	<sup>3</sup> P <sub>2</sub>
вырожденность	1	1	3	5
энергия см <sup>-1</sup>	0	21850	21870	21911

9. Рассчитайте константу диссоциации для реакции  $I_2 = 2I$  при 1000 К. Спектральные данные для I:  $B = 0.0373 \text{ см}^{-1}$ ,  $\omega = 214.36 \text{ см}^{-1}$ ,  $D_e = 1.54 \text{ эВ}$ . Атомы йода имеют четырехкратное электронное вырождение (состояние  $^2P_{3/2}$ ).