

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 Å. ($1.45 \cdot 10^{-46}$ кг·м²)

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

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

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

5. Рассчитайте вращательную статистическую сумму для молекулы воды при 1000 K. Молекулярные постоянные: $r(\text{OH}) = 0.96$ Å, $\alpha = 105^\circ$, $\sigma = 2$. ($I_A = 1.927 \cdot 10^{-40}$, $I_B = 1.009 \cdot 10^{-40}$, $I_C = 2.936 \cdot 10^{-40}$ г·см², $Q = 263$)

6. Рассчитайте характеристические температуры для гармонического осциллятора с волновым числом 100 и 1000 см⁻¹. Рассчитайте соответствующие колебательные суммы по состояниям при 300 K. (144 K, 1440 K, 2.6, 1.008)

7. Рассчитайте колебательный вклад во внутреннюю энергию и энтропию для гармонических осцилляторов с волновыми числами 100 и 1000 см⁻¹ при 300 K. (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 K. Электронные состояния магния:

состояние	¹ S	³ P ₀	³ P ₁	³ P ₂
вырожденность	1	1	3	5
энергия см ⁻¹	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 $^2P_{3/2}$).