**Лекция 7 Связь суммы по состояниям с термодинамическими функциями**

**Цель: Обосновать связь суммы по состояниям с термодинамическими функциями**

Внутреннюю энергию термодинамической системы можно представить как среднюю энергию по всем уровням с учетом их заселенности:

*U – Uo = *, (1)

где *Uo* – внутренняя энергия при абсолютном нуле (*Т = 0*). Правую часть этого выражения можно преобразовать с помощью определения суммы по состояниям:

*U – Uo  = kT2*. (2)

Таким образом, зная сумму по состояниям, можно определить внутреннюю энергию как функцию температуры и объема.

Дифференцируя это уравнение по температуре, находим выражение для изохорной теплоемкости:

*CV = *. (3)

Другое основное соотношение связывает сумму по состояниям и энергию Гельмгольца:

*F – Uo = -kT lnZ*. (4)

Дифференцируя функцию *F* по температуре и объему, можно найти энтропию и давление:

*S = -k lnZ +kT = k lnZ + *, (4)

*Р = -*. (5)

Последнее соотношение есть не что иное, как термическое уравнение состояния, т.е. зависимость давления от объема и температуры.

Пользуясь соотношениями (1) – (5) , можно найти и другие термодинамические функции: изобарную теплоемкость, энтальпию и энергию Гиббса. Интересно, что все термодинамические функции определяются не самой суммой по состояниям, а её логарифмом. В приведенных выражения дается статсумма одной частицы.

В случае *N* независимых невзаимодействующих и одинаковых частиц под логарифмом появляется выражение отношения статсуммы в степени *N* к *N*! Например:

*F = - kT ln*. (6)

Используя формулу Стирлинга: *N*! = *N Nexp(-N)*, получаем

*F = - NkT ln - NkT*. (7)

С учетом того, что статсумма представляет собой произведение статсумм, соответствующим отдельным типам движения молекулы, получим для энергии Гельмгольца следующее выражение:

*F = -NkT*. (8)

Внутреннюю энергию также удобнее рассчитывать по отдельным составляющим видам энергии движения:

*Uпост = 1,5 R*, (9)

*Ui вр = 0,5 R,*  (10)

где *Ui вр* – составляющая внутренней энергии вращательного движения для одной степени свободы вращения.

Для двухатомных и линейных многоатомных молекул имеется две степени свободы вращательного движения, для нелинейных многоатомных молекул – три степени свободы вращательного движения. Колебательная составляющая внутренней энергии определяется по уравнению

**. (11)

Функция для определенных значений  для линейного гармонического осциллятора рассчитаны и приводятся в таблицах термодинамических функций Эйнштейна. Для многоатомных молекул колебательная составляющая внутренней энергии рассчитывается для каждой степени свободы колебательного движения отдельно и суммируется по всем степеням свободы колебательного движения. Для линейных двухатомных и многоатомных молекул число колебательных степеней свободы *fкол = 3n – 5*, для нелинейных многоатомных молекул *fкол = 3n – 6*, где *n –* число атомов в молекуле. При наличии степеней свободы внутреннего вращения у многоатомных молекул для одной степени свободы

*Uвн. вр =0,5 RТ*. (12)

Для газов, состоящих из двухатомных молекул, изохорную теплоемкость определяют по уравнению

*СV = *. (13)

Теплоемкость, как и рассмотренные выше термодинамические параметры, удобнее рассчитывать по отдельным составляющим:

*СV = СV пост + СV вр + СV кол*, (14)

*СV пост + СV вр = 2,5 RТ*, (15)

*СV кол = *. (16)

В таблицах термодинамических функций Эйнштейна для линейного гармонического осциллятора функция

*СЕ = * (17)

дается для определенных значений . Для многоатомных молекул колебательная составляющая теплоемкости равна сумме *СЕ* по всем степеням свободы колебательного движения. При наличии у многоатомной молекулы степеней свободы внутреннего вращательного движения следует учитывать еще *СV, вн. вр* - теплоемкость, приходящуюся на внутреннее вращение. Согласно (12) и (13) имеем

*СV, вн. вр = 0,5 R*. (18)

Энтропия газа выражается через сумму состояний:

*ST = R ln Z + RT *. (19)

Энтропию газа, состоящего из двухатомных молекул, следует рассчитывать как сумму энтропий составляющих:

*SТ = Sпост + Sвр + Sкол + Sэл*. (20)

Для расчета поступательной составляющей энтропии *Sпост* предварительно вычисляется *ln Z* , а производная

 =  . (21)

Тогда

*SТ, пост = R ln Zпост + 1,5000 R*. (22)

Выражение для расчета вращательной составляющей энтропии имеет вид:

*SТ, вр = R ln Zвр + R*. (23)

Колебательная составляющая энтропии находится по таблицам термодинамических функций Эйнштейна.

Формула для расчета электронной составляющей энтропии:

*SТ, Эл = R go, Эл*, (24)

где *go* – вырождение нулевого электронного уровня (*go = 2s +1*, где *s* – суммарный спин электронов в молекуле).

При расчете энтропии статистическим методом для многоатомных молекул поступательная составляющая энтропии аналогична поступательной составляющей для двухатомных молекул. Вращательная составляющая энтропии рассчитывается в зависимости от типа молекул по статсуммам для сферически симметричного, симметричного и асимметричного волчка. Колебательная составляющая энтропии для каждой степени свободы колебательного движения  находится по таблице термодинамических функций Эйнштейна и суммируется по всем колебательным степеням свободы, При наличии свободного внутреннего вращения энтропию *Sвн. вр* определяют с учетом статсуммы внутреннего вращения для каждой степени свободы внутреннего вращения и затем составляющие суммируют.

Функцию  рассчитывают по уравнению

 = - *RТ ln Z*. (25)

Функцию  рассчитывают как сумму составляющих по всем видам движения. Функцию  для поступательной составляющей вычисляют с учетом статсуммы для поступательной составляющей энергии движения.

Функцию вычисляют из функции :

**. (26)

Литература

1. Оспанова А.К., Омарова Р.А. Основы статистической термодинамики, Алматы. 2011. 105 с.
2. Оспанова А.К. и др. Теории и проблемы физической химии. Алматы. 2021. С. 198