

даются выражениями

$$\bar{F} = -RT \ln \left\{ \frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{\hbar^3} \frac{V}{N_L} \right\} - RT - RT \ln j(T), \quad (3.2a)$$

$$\bar{G} = RT \left\{ \ln \left[\frac{\hbar^3}{(2\pi mkT)^{3/2}} \frac{p}{kT} \right] - \ln j \right\}, \quad (3.2b)$$

$$\bar{U} = \frac{3}{2}RT + \bar{U}_i, \quad \bar{U}_i = -RT^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln j, \quad (3.2c)$$

$$\bar{C}_V = \frac{3}{2}R + \bar{C}_i, \quad \bar{C}_i = R \frac{\partial}{\partial T} \left(-T^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln j \right); \quad (3.2d)$$

здесь \bar{F} — молярная свободная энергия Гельмгольца, \bar{U} — молярная внутренняя энергия, \bar{G} — молярная свободная энергия Гиббса (т. е. химический потенциал), \bar{C}_V — молярная теплоемкость при постоянном объеме, \bar{U}_i — молярная энергия, связанная с внутренними степенями свободы, а \bar{C}_i — соответствующая внутренняя молярная теплоемкость.

§ 2. Внутренние степени свободы и внутренние статистические суммы

Внутренняя статистическая сумма имеет вид

$$j(T) = \sum_l g_l e^{-\varepsilon_l/kT}. \quad (3.3)$$

Здесь ε_l — энергия отдельной молекулы, находящейся в квантовом состоянии l (без учета энергии, соответствующей поступательному движению молекулы), g_l — кратность вырождения состояния.

Состояние изолированной молекулы определяется 1) состоянием ее электронных оболочек, 2) состоянием ядер, 3) состоянием вращательного движения молекулы как целого и 4) внутренними колебательными уровнями. Строго говоря, четыре вида движения, соответствующих этим состояниям, взаимодействуют друг с другом, но в большинстве случаев их можно приближенно считать независимыми. Ниже приведены такие приближенные формулы для j в случае одноатомного, двухатомного и многоатомного газов.

1. *Одноатомные молекулы* (He, Ne, Ar, ...). В этих одноатомных молекулах электроны обычно образуют замкнутые оболочки. Каждый атом находится, как правило, в низшем состоянии, так как разность энергий основного и ближайшего возбужденного состояний весьма значительна. Низший электронный уровень невырожден, так что $g_e = 1$. (Это может не иметь места при очень высоких температурах или в случае ионизованного атома.) Ядерное состояние обладает g_n -кратным вырождением ($g_n = 2s_n + 1$).

связанным с возможными ориентациями ядерного спина s_n . Таким образом, внутренняя статистическая сумма равна

$$j = g_e g_n = 2s_n + 1. \quad (3.4)$$

2. Двухатомные молекулы. Во многих случаях низший электронный уровень невырожден и отделен весьма значительной энергией от ближайшего возбужденного уровня, так что электронная часть статистической суммы есть просто $g_e = 1$. Однако в некоторых случаях даже у молекулы в низшем электронном состоянии момент количества движения отличен от нуля, и соответственно имеет место некоторое вырождение (например, $g_e = 3$ для молекулы O_2). Кроме того, энергия возбужденных состояний в некоторых случаях может быть достаточно низкой, так что их необходимо учитывать даже при обычных температурах.

На внутреннее колебательное движение молекулы, вообще говоря, влияет центробежная сила, возникающая при вращении молекулы как целого. Однако в случае не слишком высоких температур этим эффектом можно пренебречь и в первом приближении рассматривать колебательное и вращательное движения независимо друг от друга. Молекулярное вращение не зависит от состояния ядра в случае молекул с различными ядрами, т. е. гетероядерных молекул, однако связано с ним в случае молекул с одинаковыми ядрами, т. е. гомоядерных молекул, что обусловлено ограничениями, накладываемыми статистикой Ферми или Бозе. Таким образом, внутренняя статистическая сумма для двухатомной молекулы имеет вид

$$j = g_e g_{\text{яд}} r(T) v(T) \quad (\text{гетероядерная молекула } AB). \quad (3.5a)$$

$$j = g_e g_{\text{яд.-ир}}(T) v(T) \quad (\text{гомоядерная молекула } AA), \quad (3.5b)$$

$$j \approx \frac{1}{2} g_e g_{\text{яд}} r_c(T) v(T) \quad (\text{гомоядерная молекула, высокие температуры}), \quad (3.5c)$$

где

g_e — вырождение низшего электронного состояния (обычно $g_e = 1$),

$g_{\text{яд}}$ — вырождение, обусловленное ядерным спином,

$v(T)$ — статистическая сумма для колебания с частотой v :

$$v(T) = \frac{e^{-\Theta_v/2T}}{1 - e^{-\Theta_v/T}} = \left[2 \sinh \frac{\Theta_v}{2T} \right]^{-1} \quad \left(\Theta_v = \frac{hv}{k} \right), \quad (3.7)^1$$

¹⁾ Колебательные квантовые уровни описываются формулой

$$\epsilon_n = \left(n + \frac{1}{2} \right) hv \quad (n = 0, 1, 2, \dots).$$

$r(T)$ — вращательная статистическая сумма для молекул с моментом инерции I :

$$\begin{aligned} r(T) &= \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \exp \left\{ -l(l+1) \frac{\hbar^2}{8\pi^2 I k T} \right\} = \\ &= \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) e^{-l(l+1)\Theta_r/T} \quad \left(\Theta_r = \frac{\hbar^2}{8\pi^2 I k} \right), \quad (3.8)^1 \end{aligned}$$

$r_c(T)$ — квазиклассическая вращательная статистическая сумма (высокотемпературное приближение, $\hbar^2/8\pi^2 I k T \ll 1$),

$$r_c(T) = \frac{8\pi^2 I k T}{\hbar^2} = \frac{T}{\Theta_r} \quad (3.9)$$

(см. пример 1 и задачу 3).

Для гомоядерной молекулы AA статистическая сумма, связанная с состоянием ядра и вращательным движением молекулы и их взаимодействием (ядерно-вращательная статистическая сумма), определяется следующим образом.

1. Если ядро A является ферми-частицей с полуцелым спином ($s_n = 1/2, 3/2, \dots$), то

$$j_{\text{яд.-ср}} = s_n (2s_n + 1) r_{\text{четн}} + (s_n + 1) (2s_n + 1) r_{\text{нечетн}}. \quad (3.10a)$$

Пример: H_2 , $s_n = 1/2$.

2. Если ядро A является бозе-частицей с целым спином ($s_n = 0, 1, 2, \dots$), то

$$j_{\text{яд.-ср}} = (s_n + 1) (2s_n + 1) r_{\text{четн}} + s_n (2s_n + 1) r_{\text{нечетн}}. \quad (3.10b)$$

Пример: D_2 , $s_n = 1$.

В приведенных выше формулах использованы обозначения

$$r_{\text{четн}} = \sum_{l=0, 2, 4, \dots}^{\infty} (2l+1) \exp \left\{ -\frac{l(l+1)\hbar^2}{8\pi^2 I k T} \right\}, \quad (3.11a)$$

$$r_{\text{нечетн}} = \sum_{l=1, 3, \dots}^{\infty} (2l+1) \exp \left\{ -\frac{l(l+1)\hbar^2}{8\pi^2 I k T} \right\}. \quad (3.11b)$$

З а м е ч а н и е. Сложность связи между ядерными и вращательными степенями свободы в гомоядерных молекулах обусловлена

¹⁾ Вращательные квантовые уровни линейного ротора с главными моментами инерции ($J, J_z \neq 0$) описываются выражением

$$\epsilon_J = \frac{j(j+1)\hbar^2}{8\pi^2 J}.$$

Вырождение j -го уровня равно $2j + 1$.

лена требованиями к симметрии волновой функции, описывающей вращательное движение молекулы и движение ядер. В соответствии с основными принципами квантовой механики волновая функция должна быть симметричной или антисимметричной по отношению к перестановке тождественных частиц. Это означает, что волновая функция должна оставаться неизменной при перестановке двух бозе-частиц и должна менять знак при перестановке двух ферми-частиц. Вращательная волновая функция двухатомной молекулы является четной или нечетной относительно перестановки координат составляющих ее атомов в зависимости от того, четно или нечетно квантовое число j . Подобным образом, для заданного j ядерная спиновая волновая функция должна быть симметричной или антисимметричной в зависимости от четности j и статистики ядер. Для двух ядер, каждое из которых имеет спин s_n , число возможных состояний равно $(2s_n + 1)^2$; из них $(s_n + 1)(2s_n + 1)$ являются симметричными, а $s_n(2s_n + 1)$ — антисимметричными по отношению к перестановке ядерных спиновых переменных¹⁾. Учитывая сказанное, легко получить выражения (3.10а) и (3.10б). В большинстве случаев, однако, оказывается вполне достаточным высокотемпературное приближение (3.5в), так как момент инерции настолько велик, что вращательные уровни можно описывать квазиклассически. Следовательно, детальное рассмотрение связи вращательного движения с состоянием ядер необходимо лишь для введения понятия числа симметрии. Рассмотрение молекулы водорода, однако, требует особой осторожности, так как для него характеристическая температура Θ , сравнительно высока. В этом случае мы имеем молекулы ортовородора (j нечетное), молекулы паравородора (j четное), молекулы ортодейтерия (j четное) и молекулы парадейтерия (j нечетное).

3. *Многоатомные молекулы.* В большинстве случаев энергия нижнего электронного состояния значительно ниже энергии возбужденных состояний. Моменты инерции столь велики, что вращательное движение можно рассматривать классическим образом (высокотемпературное приближение). Поэтому для молекул из одинаковых атомов нет необходимости столь подробно рассматривать требования к симметрии волновой функции, как было сделано при получении соотношений (3.10). Статистическая сумма, связанная с вращением молекулы и состоянием ядра,

¹⁾ Пусть f_1, f_2, \dots, f_m ($m = 2s_n + 1$) — спиновые функции, соответствующие различным ориентациям спина ядра s_n . Симметричные и антисимметричные спиновые функции для систем из двух тождественных ядер имеют соответственно вид $f_1(1)f_j(2) + f_j(1)f_1(2)$ и $f_1(1)f_j(2) - f_j(1)f_1(2)$. Имеется всего $1/2^m (m + 1)$ функций первого типа и $1/2^m (m - 1)$ функций второго типа.

теперь равна просто произведению классической вращательной статистической суммы и степени вырождения ядерного спинового состояния, деленному на число симметрии g . Обобщая (3.5в), получаем статистическую сумму многоатомной молекулы

$$j = g_e \frac{g_{\text{яд}}(T)}{\gamma} v(T). \quad (3.12)$$

Это выражение в большинстве случаев является вполне удовлетворительным приближением. Здесь

g_e — вырождение нижнего электронного состояния,

$g_{\text{яд}}$ — вырождение ядерных спиновых состояний:

$$g_{\text{яд}} = \Pi (2s_n + 1), \quad (3.13)$$

$v(T)$ — вращательная статистическая сумма (классическая, высокотемпературное приближение):

$$v(T) = \pi^{1/2} \left(\frac{8\pi^2 A k T}{\hbar^2} \right)^{1/2} \left(\frac{8\pi^2 B k T}{\hbar^2} \right)^{1/2} \left(\frac{8\pi^2 C k T}{\hbar^2} \right)^{1/2}, \quad (3.14)$$

A, B, C — главные моменты инерции (см. задачу 4),

$v(T)$ — колебательная статистическая сумма:

$$v(T) = \prod_{i=1}^{3n-6} \frac{e^{-hv_i/2kT}}{1 - e^{-hv_i/kT}} = \prod_{i=1}^{3n-6} \frac{e^{-\Theta_i/2T}}{1 - e^{-\Theta_i/T}} \quad \left(\Theta_i = \frac{hv_i}{k} \right), \quad (3.15)$$

v_i ($i = 1, 2, \dots, 3n-6$) — частоты нормальных колебаний; n — число атомов в молекуле,

γ — число симметрии, равное числу тождественных конфигураций, возникающих при вращении молекулы, состоящих из одинаковых атомов.

Заметим, однако, что для линейных многоатомных молекул (например, CO_2) следует использовать формулу (3.9), а не (3.14).

§ 3. Смеси идеальных газов

За исключением случаев низких температур и высоких давлений, смеси газов также можно рассматривать как идеальные газы. Статистическая сумма для смеси, состоящей из N_A молекул сорта A , N_B молекул сорта B, \dots , находящихся в объеме V , имеет вид

$$\begin{aligned} Z_{N_A, N_B, \dots}(V, T) &= \prod_{A, B, \dots} \left(\frac{2\pi m_A k T}{\hbar^2} \right)^{3N_A/2} \frac{V^{N_A}}{N_A!} (j_A)^{N_A} = \\ &= \prod_{A, B, \dots} \frac{j_A^{N_A}}{N_A!}. \end{aligned} \quad (3.16)$$