

$T \rightarrow 0$ упругость насыщенного пара всех веществ становится сколь угодно малой, так что заданное конечное количество вещества в заданном конечном объеме не может оставаться при $T \rightarrow 0$ газообразным.

Если же рассмотреть принципиально возможную модель газа, состоящего из взаимно отталкивающихся частиц, то хотя такой газ не будет никогда конденсироваться, все равно при достаточно низких температурах перестанет быть справедливой статистика Больцмана; применение же статистики Ферми или Бозе приводит, как мы увидим ниже, к выражениям, удовлетворяющим теореме Нерста.

§ 46. Одноатомный газ. Влияние электронного момента

Если в нормальном состоянии атома отличен от нуля один из моментов L или S , то нормальный уровень по-прежнему не обладает тонкой структурой. Фактически отсутствие тонкой структуры нормального уровня всегда связано с равенством нулю орбитального момента L ; спин же S бывает и отличным от нуля (например, атомы в парах щелочных металлов).

Уровень со спином S вырожден с кратностью $2S + 1$. Все отличие по сравнению с рассмотренным в предыдущем параграфе случаем заключается лишь в том, что статистическая сумма Z станет равной $2S + 1$ (вместо 1), в результате чего к химической постоянной (45,4) добавится величина ¹⁾

$$\zeta_s = \ln(2S + 1). \quad (46,1)$$

Если нормальный терм атома обладает тонкой структурой, то надо иметь в виду, что интервалы этой структуры, вообще говоря, могут быть сравнимыми с T ; поэтому в статистической сумме должны быть учтены все компоненты тонкой структуры нормального терма.

Как известно, компоненты тонкой структуры отличаются значениями полного момента атома (при одних и тех же орбитальном моменте L и спине S). Обозначим эти уровни, отсчитываемые от наиболее низкого из них, посредством ϵ_j . Каждый уровень с

¹⁾ Выпишем для справок формулу для химического потенциала одноатомного идеального газа со статистическим весом (кратностью вырождения) основного состояния g :

$$\mu = T \ln \left[\frac{P}{gT^{5/2}} \left(\frac{2\pi\hbar^2}{m} \right)^{3/2} \right] = T \ln \left[\frac{N}{gV} \left(\frac{2\pi\hbar^2}{mT} \right)^{3/2} \right]. \quad (46,1a)$$

Эта формула относится и к больцмановскому газу из элементарных частиц; так, для электронного газа $g = 2$.

данным J вырожден по направлениям полного момента с кратностью $2J + 1$ ¹⁾. Поэтому статистическая сумма приобретает вид

$$Z = \sum_J (2J + 1) e^{-\epsilon_J/T}; \quad (46,2)$$

суммирование производится по всем возможным (при данных L и S) значениям J . Для свободной энергии получаем

$$F = -NT \ln \left[\frac{eV}{N} \left(\frac{mT}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \sum_J (2J + 1) e^{-\epsilon_J/T} \right]. \quad (46,3)$$

Это выражение существенно упрощается в двух предельных случаях. Предположим, что температура настолько высока, что T велико по сравнению со всеми интервалами тонкой структуры:

$$T \gg \epsilon_J.$$

Тогда можно положить $e^{-\epsilon_J/T} \approx 1$ и Z становится равным просто полному числу компонент тонкой структуры $(2S + 1)(2L + 1)$. В выражение для свободной энергии войдет прежняя постоянная теплоемкость $c_v = 3/2$, а к химической постоянной (45,4) добавится величина

$$\zeta_{SL} = \ln (2S + 1)(2L + 1). \quad (46,4)$$

Такие же выражения для термодинамических величин (с другим ζ) получаются и в обратном предельном случае, когда T мало по сравнению с интервалами тонкой структуры²⁾. В этом случае в сумме (46,2) можно опустить все члены из исключением того, в котором $\epsilon_J = 0$ (наиболее низкая компонента тонкой структуры, т. е. нормальный уровень атома). В результате дополнительный по отношению к (45,4) член в химической постоянной окажется равным

$$\zeta_J = \ln (2J + 1), \quad (46,5)$$

где J есть полный момент атома в нормальном состоянии.

Таким образом, при наличии тонкой структуры основного терма атома теплоемкость газа при достаточно низких и достаточно высоких температурах имеет одинаковое постоянное значение, а в промежутке между ними зависит от температуры, проходя через максимум. Надо, впрочем, иметь в виду, что для тех газов, о которых фактически может здесь идти речь (пары тяжелых металлов, атомарный кислород и т. п.), существенна лишь область высоких температур, когда теплоемкость газа уже постоянна.

¹⁾ Мы предполагаем, что имеет место так называемый рассель-саундеровский случай связи в атоме, — см. III, § 72.

²⁾ Для примера укажем, что величины ϵ_J/k для компонент триплетного нормального терма атома кислорода равны 230 и 320°, для компонент квинтетного нормального терма атома железа они имеют значения от 600 до 1400°, для дублетного нормального терма атома хлора — 1300°.

До сих пор мы полностью отвлекались от возможного существования у атома отличного от нуля ядерного спина i . Как известно, наличие ядерного спина приводит к так называемому сверхтонкому расщеплению атомных уровней. Интервалы этой структуры, однако, настолько ничтожны, что их можно считать малыми по сравнению с T при всех вообще температурах, при которых газ существует как газ¹⁾. Поэтому при вычислении статистической суммы разностями энергий компонент сверхтонкого мультиплета можно полностью пренебречь и учесть это расщепление только как увеличение кратности вырождения всех уровней (а потому и суммы Z) в $2i + 1$ раз. Соответственно, в свободной энергии появится дополнительный «ядерный» член

$$F_{\text{яд}} = -NT \ln(2i + 1). \quad (46,6)$$

Этот член не меняет теплоемкости газа (соответствующая энергия $E_{\text{яд}} = 0$) и сводится лишь к изменению энтропии на $S_{\text{яд}} = N \ln(2i + 1)$, т. е. химической постоянной на $\zeta_{\text{яд}} = \ln(2i + 1)$.

Ввиду крайней слабости взаимодействия ядерного спина с электронной оболочкой «ядерная» часть термодинамических величин обычно не играет никакой роли в различных тепловых процессах, выпадая вовсе из уравнений. Поэтому мы будем, как это обычно принято, опускать эти члены; другими словами, условимся отсчитывать энтропию не от нуля, а от значения $S_{\text{яд}}$, обусловленного ядерными спинами.

§ 47. Двухатомный газ с молекулами из различных атомов. Вращение молекул

Переходя к вычислению термодинамических величин двухатомного газа, прежде всего укажем, что подобно тому, как одноатомные газы имеет смысл рассматривать лишь при температурах T , малых по сравнению с энергией ионизации, двухатомный газ можно рассматривать как таковой лишь при условии малости T по сравнению с энергией диссоциации молекулы²⁾. Это обстоятельство в свою очередь приводит к тому, что в статистической сумме надо учитывать лишь нормальный электронный терм молекулы.

Начнем с изучения наиболее важного случая, когда в своем нормальном электронном состоянии молекула газа не имеет ни спина, ни орбитального момента вращения относительно оси ($S = 0, \Lambda = 0$); такой электронный терм не обладает, конечно, тон-

¹⁾ Температуры, соответствующие интервалам сверхтонкой структуры различных атомов, лежат в пределах от 0,1 до 1,5°.

²⁾ Укажем для примера температуры $T_{\text{дисс}}/k$ для некоторых двухатомных молекул: H_2 : 52 000°; N_2 : 113 000°; O_2 : 59 000°; Cl_2 : 29 000°; NO : 61 000°; CO : 98 000°.