

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°.

кой структурой. Кроме того, следует различать случаи молекул, составленных из различных атомов (в том числе различных изотопов одного и того же элемента), и молекул, состоящих из одинаковых атомов; последний случай обладает некоторыми специфическими особенностями. В этом параграфе мы будем считать, что молекула состоит из различных атомов.

Уровень энергии двухатомной молекулы складывается в известном приближении из трех независимых частей—электронной энергии (в которую включают также и энергию кулонового взаимодействия ядер в их равновесном положении и которую мы будем отсчитывать от суммы энергий разведенных атомов), вращательной энергии и энергии колебаний ядер внутри молекулы. Для синглетного электронного терма эти уровни могут быть написаны в виде (см. III, § 82)

$$\varepsilon_{vK} = \varepsilon_0 + \hbar\omega \left(v + \frac{1}{2} \right) + \frac{\hbar^2}{2I} K(K+1). \quad (47,1)$$

Здесь ε_0 —электронная энергия, $\hbar\omega$ —колебательный квант, v —колебательное квантовое число, K —вращательное квантовое число (момент вращения молекулы), $I = m' r_0^2$ —момент инерции молекулы ($m' = m_1 m_2 / (m_1 + m_2)$)—приведенная масса обоих атомов, r_0 —равновесное значение расстояния между ядрами.

При подстановке выражения (47,1) в статистическую сумму последняя распадается, очевидно, на три независимых множителя:

$$Z = e^{-\varepsilon_0/T} Z_{\text{вр}} Z_{\text{кол}}, \quad (47,2)$$

где «вращательная» и «колебательная» суммы определяются как

$$Z_{\text{вр}} = \sum_{K=0}^{\infty} (2K+1) \exp \left[-\frac{\hbar^2}{2TI} K(K+1) \right], \quad (47,3)$$

$$Z_{\text{кол}} = \sum_{v=0}^{\infty} \exp \left[-\frac{\hbar\omega}{T} \left(v + \frac{1}{2} \right) \right], \quad (47,4)$$

причем множитель $2K+1$ в $Z_{\text{вр}}$ учитывает вырождение вращательных уровней по направлениям момента K . Соответственно, свободная энергия представится в виде суммы трех частей:

$$F = -NT \ln \left[\frac{eV}{N} \left(\frac{mT}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \right] + F_{\text{вр}} + F_{\text{кол}} + N\varepsilon_0 \quad (47,5)$$

($m = m_1 + m_2$ —масса молекулы). Первый член можно назвать *поступательной частью* $F_{\text{пос}}$ (поскольку он связан со степенями свободы поступательного движения молекул), а

$$F_{\text{вр}} = -NT \ln Z_{\text{вр}}, \quad F_{\text{кол}} = -NT \ln Z_{\text{кол}} \quad (47,6)$$

— вращательной и колебательной частями. Поступательная часть всегда выражается формулой типа (43,1) с постоянной теплоемкостью $c_{\text{пос}} = 3/2$ и химической постоянной

$$\zeta_{\text{пос}} = \frac{3}{2} \ln \frac{m}{2\pi\hbar^2}. \quad (47,7)$$

Полная теплоемкость газа запишется в виде суммы нескольких членов:

$$c_v = c_{\text{пос}} + c_{\text{вр}} + c_{\text{кол}}, \quad c_p = c_{\text{пос}} + c_{\text{вр}} + c_{\text{кол}} + 1, \quad (47,8)$$

каждый из которых связан с тепловым возбуждением соответственного поступательного движения молекулы, ее вращения и колебаний атомов внутри молекулы.

Займемся вычислением вращательной свободной энергии. Если температура настолько высока, что

$$T \gg \frac{\hbar^2}{2I}$$

(«вращательный квант» $\hbar^2/2I$ мал по сравнению с T)¹⁾, то в сумме (47,3) основную роль играют члены с большими K . Но при больших значениях K вращение молекулы квазиклассично. Поэтому в этом случае статистическая сумма $Z_{\text{вр}}$ может быть заменена соответствующим классическим интегралом

$$Z_{\text{вр}} = \int e^{-\varepsilon(\mathbf{M})/T} d\tau_{\text{вр}}, \quad (47,9)$$

где $\varepsilon(\mathbf{M})$ — классическое выражение кинетической энергии вращения как функции момента вращения \mathbf{M} . Вводя связанную с молекулой вращающуюся систему координат $\xi\eta\zeta$ с осью ζ вдоль оси молекулы и имея в виду, что двухатомная молекула обладает двумя вращательными степенями свободы, а момент вращения линейной механической системы перпендикулярен к ее оси, пишем:

$$\varepsilon(\mathbf{M}) = \frac{1}{2I} (M_\xi^2 + M_\eta^2).$$

Элемент $d\tau_{\text{вр}}$ есть деленное на $(2\pi\hbar)^2$ произведение дифференциалов $dM_\xi dM_\eta$ и дифференциалов соответствующих «обобщенных координат», т. е. бесконечно малых углов поворота вокруг осей ξ и η : $d\varphi_\xi d\varphi_\eta$ ²⁾. Но произведение двух бесконечно малых углов поворота вокруг осей ξ и η есть не что иное, как элемент телес-

1) Фактически это условие всегда выполняется для всех газов, за исключением обоих изотопов водорода. Для примера укажем значения $\hbar^2/2kI$ для некоторых молекул: H_2 : 85,4°; D_2 : 43°; HD : 64°; N_2 : 2,9°; O_2 : 2,1°; Cl_2 : 0,36°; NO : 2,4°; HCl : 15,2°.

2) Необходимо иметь в виду, что такой способ написания в известном смысле условен, так как $d\varphi_\xi$ и $d\varphi_\eta$ не являются полными дифференциалами какой бы то ни было функции положения осей.

ного угла $d\alpha_\xi$ для направления третьей оси ξ ; интегрирование по телесному углу даст 4π . Таким образом, имеем ¹⁾

$$Z_{\text{вр}} = \frac{4\pi}{(2\pi\hbar)^2} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp \left[-\frac{1}{2TI} (M_\xi^2 + M_\eta^2) \right] dM_\xi dM_\eta = \frac{2I}{\hbar^2} T.$$

Отсюда свободная энергия

$$F_{\text{вр}} = -NT \ln T - NT \ln \frac{2I}{\hbar^2}. \quad (47,10)$$

Таким образом, при рассматриваемых не слишком низких температурах вращательная часть теплоемкости оказывается постоянной и равной $c_{\text{вр}} = 1$ в соответствии с общими результатами классического рассмотрения в § 44 (по $1/2$ на каждую вращательную степень свободы). Вращательная часть химической постоянной равна $\zeta_{\text{вр}} = \ln(2I/\hbar^2)$. Мы увидим ниже, что существует значительная область температур, в которой выполнено условие $T \gg \hbar^2/2I$ и в то же время колебательная часть свободной энергии, а с нею и колебательная часть теплоемкости отсутствуют. В этой области теплоемкость двухатомного газа равна $c_v = c_{\text{пос}} + c_{\text{вр}}$, т. е.

$$c_v = 5/2, \quad c_p = 7/2, \quad (47,11)$$

а химическая постоянная $\zeta = \zeta_{\text{пос}} + \zeta_{\text{вр}}$:

$$\zeta = \ln \left[\frac{2I}{\hbar^2} \left(\frac{m}{2\pi} \right)^{3/2} \right]. \quad (47,12)$$

В обратном предельном случае низких температур

$$T \ll \hbar^2/2I$$

достаточно сохранить два первых члена суммы:

$$Z_{\text{вр}} = 1 + 3e^{-\hbar^2/IT},$$

и для свободной энергии получим в том же приближении

$$F_{\text{вр}} = -3NT e^{-\hbar^2/IT}. \quad (47,13)$$

Отсюда энтропия

$$S_{\text{вр}} = \frac{3N\hbar^2}{IT} e^{-\hbar^2/IT} \left(1 + \frac{IT}{\hbar^2} \right) \quad (47,14)$$

и теплоемкость

$$c_{\text{вр}} = 3N \left(\frac{\hbar^2}{IT} \right)^2 e^{-\hbar^2/IT}. \quad (47,15)$$

¹⁾ Это значение $Z_{\text{вр}}$ можно получить также и иным способом: считая числа K в сумме (47,3) большими и заменяя суммирование интегрированием по K , найдем

$$Z_{\text{вр}} \approx \int_0^\infty 2K \exp \left(-\frac{K^2 \hbar^2}{2IT} \right) dK = \frac{2TI}{\hbar^2}.$$

Таким образом, вращательные энтропия и теплоемкость газа при $T \rightarrow 0$ обращаются в нуль в основном по экспоненциальному закону. При низких температурах, следовательно, двухатомный газ ведет себя как одноатомный; как его теплоемкость, так и химическая постоянная имеют те же значения, которые имел бы одноатомный газ с частицами массы m .

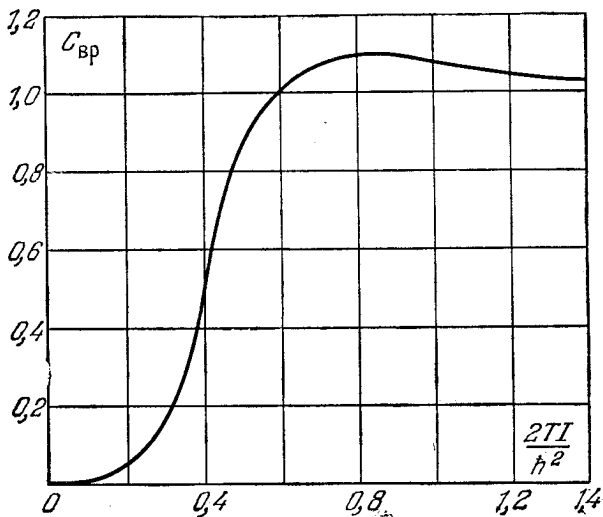


Рис. 4.

В общем случае произвольных температур сумма $Z_{вр}$ должна вычисляться численно. На рис. 4 приведен график $c_{вр}$ как функции от $2TI/\hbar^2$. Вращательная теплоемкость имеет максимум, равный 1,1 при $T = 0,81 (\hbar^2/2I)$, после чего асимптотически приближается к классическому значению 1^1 .

§ 48. Двухатомный газ с молекулами из одинаковых атомов. Вращение молекул

Двухатомные молекулы, состоящие из одинаковых атомов, обладают специфическими особенностями, что приводит к необходимости изменить некоторые из полученных в предыдущем параграфе формул.

¹⁾ Можно получить асимптотическое разложение термодинамических величин при больших значениях $2TI/\hbar^2$. Для теплоемкости первые два члена разложения равны

$$c_{вр} = 1 + \frac{1}{45} \left(\frac{\hbar^2}{2TI} \right)^2.$$

Надо, однако, иметь в виду, что это разложение дает плохое приближение к функции $c_{вр}(T)$.