

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 .

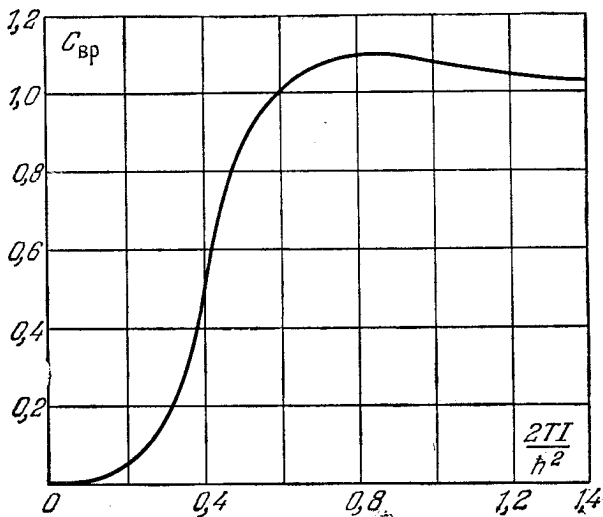


Рис. 4.

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 $c_{вр}(T)$.

Прежде всего остановимся на предельном случае высоких температур, допускающем классическое рассмотрение. Благодаря тому, что оба ядра одинаковы, два взаимно противоположных положения оси молекулы (отличающиеся просто перестановкой ядер) соответствуют теперь одному и тому же физическому состоянию молекулы. Поэтому классический статистический интеграл (47,9) должен быть разделен на 2. Это обстоятельство приведет к изменению химической постоянной, которая становится равной

$$\zeta_{\text{вп}} = \ln \frac{I}{h^2}; \quad (48,1)$$

соответственно исчезнет множитель 2 и в аргументе логарифма в сумме $\zeta_{\text{пос}} + \zeta_{\text{вп}}$ (47,12).

Более существенные изменения должны быть внесены при температурах, требующих квантового рассмотрения. Поскольку фактически весь вопрос имеет интерес лишь в применении к обоим изотопам водорода (H_2 и D_2), то ниже мы будем иметь в виду именно эти газы. Как известно (см. III, § 86) требование квантовомеханической симметрии по ядрам приводит к тому, что у электронного термина ${}^1\Sigma_g^+$ (нормальный терм молекулы водорода) вращательные уровни с четными и нечетными значениями K обладают различными ядерными кратностями вырождения: уровни с четными (нечетными) K осуществляются лишь при четном (нечетном) суммарном спине обоих ядер и имеют относительные кратности вырождения

$$g_g = \frac{i}{2i+1}, \quad g_u = \frac{i+1}{2i+1}$$

при полужелом спине i ядер, или

$$g_g = \frac{i+1}{2i+1}, \quad g_u = \frac{i}{2i+1}$$

при целом i . Для водорода принята терминология, согласно которой молекулы, находящиеся в состояниях с большим ядерным статистическим весом, называют молекулами *ортоводорода*, а в состояниях с меньшим весом — молекулами *параводорода*. Таким образом, для молекул H_2 и D_2 имеем следующие значения статистических весов:

$$\text{H}_2 (i=1/2) \begin{cases} \text{орто } g_u = 3/4, \\ \text{пара } g_g = 1/4, \end{cases} \quad \text{D}_2 (i=1) \begin{cases} \text{орто } g_g = 2/3, \\ \text{пара } g_u = 1/3. \end{cases}$$

Индекс g указывает, что молекула обладает четным полным ядерным спином (0 для H_2 ; 0, 2 для D_2) и четными вращательными моментами K ; индекс u указывает на нечетные полные ядерные спины (1 для H_2 и D_2) и нечетные значения K .

В то время как у молекул с различными ядрами ядерные кратности вырождения у всех вращательных уровней одинаковы и потому учет этого вырождения привел бы лишь к не интересующему нас изменению химической постоянной, здесь оно приводит к изменению самого вида статистической суммы, которую надо теперь писать следующим образом¹⁾:

$$Z_{\text{вр}} = g_g Z_g + g_u Z_u, \quad (48,2)$$

где

$$\begin{aligned} Z_g &= \sum_{K=0, 2, \dots} (2K+1) \exp \left[-\frac{\hbar^2}{2IT} K(K+1) \right], \\ Z_u &= \sum_{K=1, 3, \dots} (2K+1) \exp \left[-\frac{\hbar^2}{2IT} K(K+1) \right]. \end{aligned} \quad (48,3)$$

Соответствующим образом изменится свободная энергия

$$F_{\text{вр}} = -NT \ln (g_g Z_g + g_u Z_u) \quad (48,4)$$

и остальные термодинамические величины. При высоких температурах

$$Z_g \approx Z_u \approx \frac{1}{2} Z_{\text{вр}} = \frac{TI}{\hbar^2},$$

так что для свободной энергии получается, как и следовало, прежнее классическое выражение.

При $T \rightarrow 0$ сумма Z_g стремится к единице, а Z_u стремится экспоненциально к нулю; при низких температурах, следовательно, газ будет вести себя как одноатомный (теплоемкость $c_{\text{вр}} = 0$), к химической постоянной которого надо только добавить ядерную часть, равную $\zeta_{\text{яд}} = \ln g_g$.

Написанные формулы относятся, разумеется, к газу, находящемуся в полном тепловом равновесии. В таком газе отношение чисел молекул пара- и ортоводорода есть определенная функция температуры, равная, согласно распределению Больцмана,

$$x_{\text{H}_2} = \frac{N_{\text{орто-H}_2}}{N_{\text{пара-H}_2}} = \frac{g_u Z_u}{g_g Z_g} = \frac{3Z_u}{Z_g}, \quad \frac{1}{x_{\text{D}_2}} = \frac{N_{\text{орто-D}_2}}{N_{\text{пара-D}_2}} = \frac{g_g Z_g}{g_u Z_u} = \frac{2Z_g}{Z_u}. \quad (48,5)$$

При изменении температуры от 0 до ∞ отношение x_{H_2} меняется от 0 до 3, а x_{D_2} — от 0 до $1/2$ (при $T = 0$ все молекулы, конечно, находятся в состоянии с наименьшим K , $K = 0$, что соответствует чистому пара- H_2 или орто- D_2).

Необходимо, однако, иметь в виду, что вероятность изменения суммарного ядерного спина при столкновениях молекул

¹⁾ [Принятая здесь нормировка ядерных статистических весов (такая, что $g_g + g_u = 1$) означает, что мы отсчитываем энтропию от значения $\ln(2i+1)^2$ в соответствии с принятым в конце § 46 условием.

очень мала. Поэтому молекулы орто- и параводорода ведут себя практически как различные модификации водорода, не переходящие¹⁾ друг в друга. В результате на практике приходится иметь дело не с равновесным газом, а с неравновесной смесью орто- и парамодификаций, относительные количества которых имеют заданное постоянное значение²⁾. Свободная энергия такой смеси равна сумме свободных энергий обеих компонент.

В частности, при $x = \infty$ (чистый орто- H_2 или пара- D_2) имеем

$$F_{\text{вп}} = -NT \ln g_u Z_u.$$

При низких температурах ($\hbar^2/2IT \gg 1$) в Z_u можно сохранить лишь первый член суммы, так что будет $Z_u = 3 \exp(-\hbar^2/IT)$, и свободная энергия

$$F_{\text{вп}} = N \frac{\hbar^2}{I} - NT \ln 3g_u.$$

Это значит, что газ будет вести себя как одноатомный ($c_{\text{вп}} = 0$), причем в химической постоянной появится дополнительный член $\ln 3g_u$, а в энергии — постоянный член $N\hbar^2/I$, соответствующий вращательной энергии всех молекул с $K = 1$.

§ 49. Двухатомный газ. Колебания атомов

Колебательная часть термодинамических величин газа становится существенной при значительно более высоких температурах, чем вращательная, потому что интервалы колебательной структуры термов велики по сравнению с интервалами вращательной структуры³⁾.

Мы будем считать, однако, температуру большой лишь настолько, чтобы были возбуждены в основном не слишком высокие колебательные уровни. Тогда колебания являются малыми (а потому и гармоническими), и уровни энергии определяются обычным выражением $\hbar\omega(v + 1/2)$, использованным в (47,4).

Вычисление колебательной статистической суммы $Z_{\text{кол}}$ (47,4) производится элементарно. Вследствие очень быстрой сходимости ряда суммирование можно формально распространить до $v = \infty$. Условимся отсчитывать энергию молекулы от наиболее низкого ($v = 0$) колебательного уровня (т. е. включаем $\hbar\omega/2$ в постоянную ϵ_0 в (47,1)).

¹⁾ В отсутствие специальных катализаторов.

²⁾ Для обычного газа, находившегося длительное время при комнатной температуре, это отношение равно $x_{H_2} = 3$, $x_{D_2} = 1/2$.

³⁾ Для примера укажем значения $\hbar\omega/k$ для некоторых двухатомных газов: H_2 : 6100°; N_2 : 3340°; O_2 : 2230°; NO : 2690°; HCl : 4140°.