

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°.

Тогда имеем

$$Z_{\text{кол}} = \sum_{v=0}^{\infty} e^{-\hbar\omega v/T} = \frac{1}{1 - e^{-\hbar\omega/T}},$$

откуда свободная энергия

$$F_{\text{кол}} = NT \ln(1 - e^{-\hbar\omega/T}), \quad (49,1)$$

энтропия

$$S_{\text{кол}} = -N \ln(1 - e^{-\hbar\omega/T}) + \frac{N\hbar\omega}{T(e^{\hbar\omega/T} - 1)}, \quad (49,2)$$

энергия

$$E_{\text{кол}} = \frac{N\hbar\omega}{e^{\hbar\omega/T} - 1} \quad (49,3)$$

и теплоемкость

$$c_{\text{кол}} = \left(\frac{\hbar\omega}{T}\right)^2 \frac{e^{\hbar\omega/T}}{(e^{\hbar\omega/T} - 1)^2}. \quad (49,4)$$

На рис. 5 изображен график зависимости $c_{\text{кол}}$ от $T/\hbar\omega$.

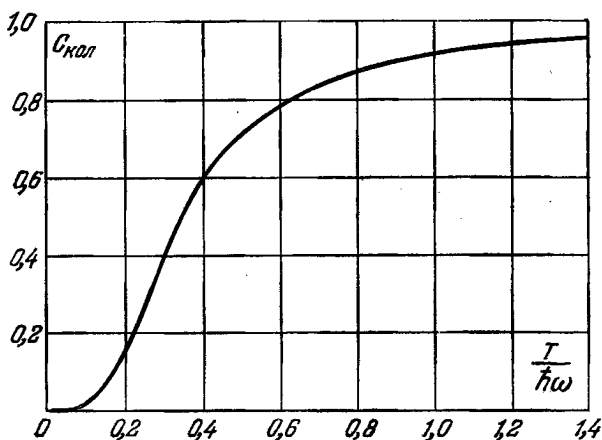


Рис. 5.

При низких температурах ($\hbar\omega \gg T$) все эти величины стремятся экспоненциально к нулю:

$$F_{\text{кол}} = -N T e^{-\hbar\omega/T}, \quad c_{\text{кол}} = \left(\frac{\hbar\omega}{T}\right)^2 e^{-\hbar\omega/T}. \quad (49,5)$$

При высоких же температурах ($\hbar\omega \ll T$) имеем

$$F_{\text{кол}} = -N T \ln T + N T \ln \hbar\omega - N \frac{\hbar\omega}{2}, \quad (49,6)$$

чему соответствует постоянная теплоемкость $c_{\text{кол}} = 1^1)$ и химическая постоянная $\zeta_{\text{кол}} = -\ln \hbar\omega$. Складывая со значениями (47,11), (47,12), найдем, что при температурах $T \gg \hbar\omega$ полная теплоемкость двухатомного газа равна $^2)$

$$c_v = \frac{7}{2}, \quad c_p = \frac{9}{2}, \quad (49,7)$$

а химическая постоянная

$$\zeta = \ln \left[\frac{(2)I}{\omega \hbar^6} \left(\frac{m}{2\pi} \right)^{3/2} \right]. \quad (49,8)$$

В этой формуле для молекул из одинаковых атомов множитель (2) должен быть опущен. Первые два члена разложения $E_{\text{кол}}$ равны

$$E_{\text{кол}} = NT - \frac{1}{2} N \hbar\omega. \quad (49,9)$$

Появление здесь постоянного члена $-N\hbar\omega/2$ связано с тем, что мы отсчитываем энергию от низшего квантового уровня (т. е. от энергии «нулевых колебаний»), между тем как классическая энергия должна была бы отсчитываться от минимума потенциальной энергии.

Выражение (49,6) для свободной энергии можно, конечно, получить и классическим путем, поскольку при $T \gg \hbar\omega$ существенны большие квантовые числа ν , для которых движение квазиклассично. Классическая энергия малых колебаний с частотой ω имеет вид

$$\epsilon_{\text{кол}}(p, q) = \frac{p^2}{2m'} + \frac{m'\omega^2 q^2}{2}$$

(m' — приведенная масса). Интегрирование с этим выражением для ϵ даст для статистического интеграла значение

$$Z_{\text{кол}} = \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\epsilon_{\text{кол}}/T} dp dq = \frac{T}{\hbar\omega}, \quad (49,10)$$

соответствующее (49,6) $^3)$ (ввиду быстрой сходимости интеграла интегрирование по dq можно вести в пределах от $-\infty$ до $+\infty$).

При достаточно высоких температурах, когда возбуждены колебания с большими ν , могут стать существенными эффекты ангармоничности колебаний и взаимодействия колебаний с вращением

¹⁾ Снова в соответствии с классическими результатами § 44.

²⁾ Как видно из рис. 5, $c_{\text{кол}}$ в действительности приближается к своему предельному значению 1 уже при $T \approx \hbar\omega$ (так, при $T/\hbar\omega = 1$: $c_{\text{кол}} = 0,93$). Практическое условие применимости классических выражений можно написать как $T \gg \hbar\omega/3$.

³⁾ Это же значение получается путем замены суммирования по ν интегрированием по $d\nu$.

молекулы (эти эффекты, принципиально, одного порядка). Благодаря тому, что v велико, соответствующая поправка к термодинамическим величинам может быть определена классическим путем.

Рассмотрим молекулу как механическую систему двух частиц, взаимодействующих по закону $U(r)$, в системе координат, в которой покоится их центр инерции. Энергия (функция Гамильтона), описывающая классически точным образом вращение и колебания системы, есть сумма кинетической энергии (как энергии частицы с приведенной массой m') и потенциальной энергии $U(r)$. Статистический интеграл после интегрирования по импульсам сводится к интегралу по координатам

$$\int e^{-U(r)/T} dV,$$

а после интегрирования по углам (в сферических координатах) остается интеграл

$$\int_0^{\infty} e^{-U(r)/T} r^2 dr.$$

Приближение, соответствующее независимым гармоническим колебаниям и вращению молекулы, получается, если положить $U(r) = U_0 + \frac{1}{2} m' \omega^2 (r - r_0)^2$, и при интегрировании заменить медленно меняющийся множитель r^2 на r_0^2 , где r_0 — равновесное расстояние между обеими частицами; $U_0 = U(r_0)$. Чтобы учесть ангармоничность колебаний и их взаимодействие с вращением, пишем теперь

$$U(r) = U_0 + \frac{m' \omega^2 r_0^2}{2} (\xi^2 - \alpha \xi^3 + \beta \xi^4) \quad (49,11)$$

($\xi = (r/r_0) - 1$, α и β — постоянные¹⁾) и затем разлагаем все подинтегральное выражение, выделив из него множитель

$$\exp \left\{ -\frac{1}{T} \left(U_0 + \frac{1}{2} m' \omega^2 r_0^2 \xi^2 \right) \right\},$$

по степеням ξ . В разложении надо сохранить члены, дающие после интегрирования лишь первую после основной степень температуры; интегрирование по $d\xi$ производится в пределах от $-\infty$ до $+\infty$. Нулевой член разложения дает обычное значение статистического интеграла, а все остальные — искомую поправку. Опуская промежуточные вычисления, приведем окончательный результат для поправки к свободной энергии:

$$F_{\text{анг}} = -NT^2 \frac{1}{2I\omega^2} \left[1 + 3\alpha - \frac{3}{2}\beta + \frac{15}{8}\alpha^2 \right]. \quad (49,12)$$

¹⁾ Эти постоянные могут быть выражены через спектроскопические константы молекулы (см. III, § 82).

Таким образом, эффекты ангармоничности колебаний (и их взаимодействия с вращением) приводят к поправке в свободной энергии, пропорциональной квадрату температуры. Соответственно, к теплоемкости прибавляется член, пропорциональный первой степени температуры.

§ 50. Двухатомный газ. Влияние электронного момента

Некоторые (хотя и весьма немногочисленные) молекулы обладают в своем нормальном электронном состоянии отличным от нуля орбитальным моментом или спином.

Существование отличного от нуля орбитального момента Λ приводит, как известно, к двукратному вырождению электронного терма, соответственно двум возможным направлениям этого момента относительно оси молекулы¹⁾. Это обстоятельство отразится на термодинамических величинах газа в том отношении, что благодаря удвоению статистической суммы к химической постоянной добавится величина

$$\zeta_{\Lambda} = \ln 2. \quad (50,1)$$

Наличие не равного нулю спина S приводит к расщеплению на $2S + 1$ термов; интервалы этой тонкой структуры, однако, настолько ничтожны (при $\Lambda = 0$), что при вычислении термодинамических величин ими можно всегда пренебречь. Наличие спина приводит лишь к увеличению кратности вырождения всех уровней в $(2S + 1)$ раз, соответственно чему к химической постоянной добавится величина

$$\zeta_S = \ln (2S + 1). \quad (50,2)$$

Особого рассмотрения требует тонкая структура, возникающая при $S \neq 0$, $\Lambda \neq 0$. Интервалы тонкой структуры при этом могут достигать значений, делающих необходимым их учет при вычислении термодинамических величин. Выведем формулы для случая дублетного электронного терма²⁾. Каждая компонента электронного дублета имеет свою колебательную и вращательную струк-

¹⁾ Строго говоря, происходит расщепление терма на два уровня (так называемое Λ -удвоение), расстояние между которыми, однако, настолько ничтожно, что им можно здесь полностью пренебречь.

²⁾ Такой случай осуществляется у NO; нормальный электронный терм молекулы NO есть дублет $\Pi_{1/2, 3/2}$ с шириной, равной (в градусах) $\Delta = 178^\circ$. Обе компоненты дублета двукратно вырождены.

Своеобразный случай имеет место у кислорода. Нормальный электронный терм молекулы O_2 есть очень узкий триплет ${}^3\Sigma$, шириной которого можно пренебречь. Но по случайным причинам следующий (возбужденный) терм ${}^1\Delta$ (двукратно вырожденный) находится на сравнительно близком расстоянии $\Delta = 11\,300^\circ$ и при высоких температурах может возбуждаться, что оказывает влияние на термодинамические величины.