

§ 39. Вычисление теплоемкости двухатомных молекул с помощью классической статистики и закон равномерного распределения по степеням свободы

Большая часть веществ в газообразном состоянии существует в виде молекул. Весьма часто приходится иметь дело с двухатомными газами. Таковы H_2 , O_2 , N_2 , HCl , CO и целый ряд других. Нашей ближайшей задачей является обобщение полученных результатов на случай неоднoатомных газов и, в особенности, на самый простой случай двухатомных газов.

Основным отличием неоднoатомных газов от одноатомных является наличие у них вращательных и колебательных степеней свободы. Мы начнем рассмотрение с более простого случая — двухатомных газов. При этом мы будем вначале считать, что молекула представляет систему, подчиняющуюся законам классической механики. Поскольку внутреннее движение электронов в атоме нас интересоваться не будет, каждый атом мы будем заменять материальной точкой, не имеющей протяженности. Две материальные точки, связанные между собой в молекулу, можно уподобить миниатюрной гантели, на концах которой находятся бесконечно малые шарики с массами m_1 и m_2 (различными массами атомов). Поскольку связь между атомами в молекуле является не абсолютно жесткой, возможны следующие виды движения: поступательное движение (три степени свободы); вращение вокруг двух осей, перпендикулярных к оси, соединяющей оба атома (две степени свободы); колебания атомов вдоль линии, их соединяющей. Мы считаем молекулы материальными точками, имеющими бесконечно малые размеры, так что говорить о вращении вокруг оси молекулы не имеет смысла.

Энергия молекулы может быть написана в виде

$$\epsilon = \epsilon_{\text{поступ}} + \epsilon_{\text{вращ}} + \epsilon_{\text{колеб}}, \quad (39,1)$$

где $\epsilon_{\text{поступ}}$, $\epsilon_{\text{вращ}}$ и $\epsilon_{\text{колеб}}$ — соответственно энергии поступательного, вращательного и колебательного движений.

Состояние молекулы, образованной из двух связанных между собой атомов, определяется заданием шести координат и шести импульсов. Координатами являются: координаты x , y , z , определяющие положение центра инерции в пространстве; углы θ и ϕ , определяющие положение оси молекулы в пространстве; координата q , определяющая отклонение атомов от равновесного расстояния. Импульсы, соответствующие этим координатам, равны

$$p_x, p_y, p_z, M_1 = I\omega_1, M_2 = I\omega_2, p_q.$$

Здесь I означает момент инерции, а ω — угловую скорость вращения молекулы. Соответствующее фазовое пространство имеет $2 \cdot (3 \cdot 2) = 12$ измерений.

Применим к молекуле распределение Гиббса, считая ее квазизамкнутой подсистемой. Очевидно, имеем

$$dw = \frac{1}{h^{6z}} \cdot \exp \left[- \frac{\epsilon_{\text{поступ}} + \epsilon_{\text{вращ}} + \epsilon_{\text{колеб}}}{kT} \right] d\Gamma. \quad (39,2)$$

Элемент фазового пространства двухатомной молекулы может быть записан в виде

$$d\Gamma = d\Gamma_{\text{поступ}} d\Gamma_{\text{вращ}} d\Gamma_{\text{колеб}}, \quad (39,3)$$

где введены обозначения:

$$\begin{aligned} d\Gamma_{\text{поступ}} &= dp_x dp_y dp_z dx dy dz; \\ d\Gamma_{\text{вращ}} &= dM_1 dM_2 \sin \theta d\theta d\varphi; \quad d\Gamma_{\text{колеб}} = dp_q dq. \end{aligned} \quad (39,4)$$

Первый множитель в выражении фазового объема соответствует трем степеням свободы поступательного движения, второй — двум степеням свободы вращательного движения и третий — колебательному движению молекулы. Таким образом,

$$dw = \frac{1}{h^{6z}} \exp \left[- \frac{\epsilon_{\text{поступ}} + \epsilon_{\text{вращ}} + \epsilon_{\text{колеб}}}{kT} \right] \cdot d\Gamma_{\text{поступ}} d\Gamma_{\text{вращ}} d\Gamma_{\text{колеб}}. \quad (39,5)$$

Мы видим, что распределение Гиббса распадается на три независимых множителя, соответствующих поступательному, вращательному и колебательному движениям. Каждый из этих видов движения является независимым от двух других. Поэтому поступательное движение, вращение и колебания можно рассматривать независимо друг от друга.

Поступательное движение двухатомных молекул ничем не отличается от поступательного движения одноатомных молекул, поскольку поступательное движение сводится к движению центра тяжести системы.

Рассмотрим теперь вращательное движение двухатомной молекулы.

Энергия вращения двухатомной молекулы при заданном расстоянии между атомами имеет вид

$$\epsilon_{\text{вращ}} = \frac{I\omega_1^2}{2} + \frac{I\omega_2^2}{2} = \frac{M_1^2}{2I} + \frac{M_2^2}{2I}, \quad (39,6)$$

где ω_1 и ω_2 — угловые скорости молекулы, а M_1 и M_2 — моменты количества движения. Момент инерции молекулы I равен

$$I = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} a^2, \quad (39,7)$$

где a — расстояние между атомами и m_1 и m_2 — их массы.

Вероятность того, что молекула имеет значения момента количества движения, лежащие между M_1 и $M_1 + dM_1$, M_2 и $M_2 + dM_2$, и ориентирована в пространстве так, что ее ось образует с осями координат углы между θ , $\theta + d\theta$ и φ , $\varphi + d\varphi$, имеет вид

$$d\omega_{\text{вращ}} = \text{const} \cdot e^{-\frac{M_1^2 + M_2^2}{2IkT}} dM_1 dM_2 \sin \theta d\theta d\varphi. \quad (39,8)$$

Поскольку мы не интересуемся ориентацией молекулы в пространстве, удобнее перейти от выражения (39,8) к выражению вероятности того, что моменты количества движения имеют данное значение при любой ориентации оси молекулы в пространстве. Интегрируя выражение (39,8) по углам θ и φ , получим

$$d\omega_{\text{вращ}} = \text{const} \cdot e^{-\frac{M_1^2 + M_2^2}{2IkT}} dM_1 dM_2. \quad (39,9)$$

Постоянная в выражении (39,9) может быть найдена из условия нормирования.

Вместо моментов количества движения относительно осей можно ввести более привычные величины — угловые скорости. Тогда вероятность того, что молекула имеет компоненты угловой скорости, лежащие между ω_1 , $\omega_1 + d\omega_1$ и ω_2 , $\omega_2 + d\omega_2$, дается выражением

$$d\omega_{\text{вращ}} = \text{const} \cdot e^{-\frac{I(\omega_1^2 + \omega_2^2)}{2kT}} d\omega_1 d\omega_2, \quad (39,10)$$

где постоянная снова определяется из условия нормирования.

Интегрируя формулу (39,10) по всем значениям компонент угловой скорости (пределы интегрирования можно распространить до $\pm\infty$ на том же основании, что и для компонент поступательной скорости), имеем

$$1 = \text{const} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{I(\omega_1^2 + \omega_2^2)}{2kT}} d\omega_1 d\omega_2, \quad (39,11)$$

откуда

$$\text{const} = \frac{1}{2\pi kT}. \quad (39,12)$$

Поэтому окончательно имеем

$$d\omega_{\text{вращ}} = \frac{1}{2\pi kT} e^{-\frac{I(\omega_1^2 + \omega_2^2)}{2kT}} d\omega_1 d\omega_2. \quad (39,13)$$

Исходя из условия (39,10), найдем среднюю энергию вращения

$$\bar{\epsilon}_{\text{вращ}} = \frac{I}{2} (\overline{\omega_1^2} + \overline{\omega_2^2}). \quad (39,14)$$

Для среднего значения компоненты скорости имеем

$$\overline{\omega_1^2} = \frac{I}{2\pi kT} \int_{-\infty}^{\infty} \omega_1^2 e^{-\frac{I\omega_1^2}{2kT}} d\omega_1 \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{I\omega_2^2}{2kT}} d\omega_2 = \frac{kT}{I}. \quad (39,15)$$

Из соображений симметрии ясно, что

$$\overline{\omega_1^2} = \overline{\omega_2^2}, \quad (39,16)$$

поэтому среднее значение энергии вращения равно

$$\bar{\epsilon}_{\text{вращ}} = kT. \quad (39,17)$$

На каждую степень свободы для вращательного движения приходится энергия, равна $\frac{kT}{2}$.

Переходя к колебательному движению двухатомной молекулы, заметим прежде всего, что можно в первом приближении ограничиться учетом малых колебаний около положения равновесия, т. е. равновесного расстояния между обоими атомами. При этом энергию колебаний двухатомной молекулы можно написать в виде

$$\epsilon_{\text{колеб}} = \frac{\mu \dot{q}^2}{2} + \frac{\mu \omega^2 q^2}{2} = \frac{p_q^2}{2\mu} + \frac{\mu \omega^2 q^2}{2}, \quad (39,18)$$

где q — отклонение атомов от положения равновесия, μ — приведенная масса, ω — частота колебаний, связанная с постоянной квазиупругой силы κ соотношением $\omega = \sqrt{\frac{\kappa}{\mu}}$. Импульсом колеблющейся системы будет $p_q = \mu \dot{q}$.

Вероятность того, что атомы в колеблющейся молекуле находятся в положении q и имеют импульс p_q , имеет вид

$$d\omega_{\text{колеб}} = \frac{1}{z} \cdot e^{-\frac{p_q^2}{2\mu kT}} e^{-\frac{\mu \omega^2 q^2}{2kT}} \frac{dp_q dq}{h}. \quad (39,19)$$

Функция состояний z в выражении (39,19) находится из условия нормирования:

$$z = \frac{1}{h} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{p_q^2}{2\mu kT}} dp_q \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{\mu \omega^2 q^2}{2kT}} dq; \quad (39,20)$$

поскольку подинтегральные функции весьма быстро убывают с ростом аргументов и интегралы быстро сходятся, мы распространили пределы до бесконечности. Простое вычисление дает

$$z = \frac{2\pi kT}{h\omega}. \quad (39,21)$$

Таким образом, окончательно имеем

$$d\omega_{\text{колеб}} = \left(\frac{\omega}{2\pi kT} \right) e^{-\frac{p_q^2}{2\mu kT}} e^{-\frac{\mu\omega^2 q^2}{2kT}} dp_q dq. \quad (39,22)$$

Найдем среднюю энергию колебательного движения

$$\bar{\epsilon}_{\text{колеб}} = \frac{\overline{p_q^2}}{2\mu} + \frac{\mu\omega^2 \overline{q^2}}{2}. \quad (39,23)$$

Вычисляя средние, имеем

$$\overline{p_q^2} = \mu kT, \quad \overline{q^2} = \frac{kT}{\mu\omega^2}. \quad (39,24)$$

Подставляя средние значения из (39,24) в (39,23), находим

$$\bar{\epsilon}_{\text{колеб}} = kT. \quad (39,25)$$

На одну колебательную степень свободы приходится в среднем энергия, вдвое большая, чем на одну степень свободы поступательного или вращательного движений. Смысл этого станет понятным, если вспомнить, что при колебательном движении средняя (за период) кинетическая энергия системы равна средней потенциальной энергии. Энергия колебательного движения состоит из двух слагаемых, имеющих одинаковую структуру, — квадратичных выражений относительно независимой переменной p_q или q . Для остальных степеней свободы энергия выражается одним квадратичным в отношении независимой переменной членом на каждую степень свободы. Усреднение каждого квадратичного слагаемого в энергии приводит к средней энергии $\frac{kT}{2} + \frac{kT}{2} = kT$.

В общем случае мы можем сказать, что каждое квадратичное слагаемое, входящее в энергию системы, имеет среднее значение, равное $\frac{kT}{2}$. Мы убедились в том на примере одно- и двухатомных молекул. Все наши рассуждения могут быть перенесены без особого труда на случай многоатомных молекул.

Рассмотрим, например, трехатомные молекулы. Трехатомная молекула может иметь структуру, подобную молекуле CO_2 или подобную H_2O и SO_2 (рис. 49). В первом случае все атомы ее расположены вдоль линии и молекула называется линейной.

Молекулы второго типа называются нелинейными. В случае трехатомной линейной молекулы, имеющей девять степеней свободы, возможны следующие виды движения: поступательное движение молекулы как целого (три степени свободы); вращение вокруг двух осей, перпендикулярных к оси молекулы (две степени свободы); колебательное движение (четыре степени свободы). Возможные типы колебательного движения линейной молекулы изображены на рис. 49. Стрелками показаны направления движения в одной фазе нормальных колебаний; ν_1 , ν_2 и ν_3 означают частоты колебаний. Возможны два колебания с частотой ν_2 , происходящих независимо друг от друга в двух перпендикулярных плоскостях.

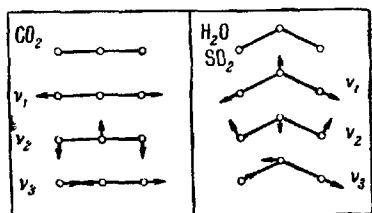


Рис. 49.

Средняя энергия линейной молекулы складывается из средней энергии поступательного, вращательного и колебательного движений. Каждый из этих видов движения, а также различные нормальные колебания независимы друг от друга. Поэтому к каждому из этих видов движения в отдельности мы можем применить рассуждения предыдущих параграфов. На каждую степень свободы поступательного и вращательного движений приходится средняя энергия $\frac{kT}{2}$, а на каждую колебательную степень свободы — энергия kT . Таким образом, средняя энергия линейной трехатомной молекулы равна

$$\bar{\epsilon} = 3 \frac{kT}{2} + 2 \frac{kT}{2} + 4kT = 6,5kT.$$

Для нелинейной молекулы средняя энергия оказывается иной. У такой молекулы возможны следующие виды движения: поступательное движение молекулы как целого (три степени свободы); вращение вокруг трех взаимно перпендикулярных осей (три степени свободы); колебания (три степени свободы). Возможные нормальные колебания изображены на рис. 48. Все остальное, сказанное относительно линейных молекул, относится и к нелинейным трехатомным молекулам. Таким образом, средняя энергия нелинейной трехатомной молекулы равна

$$\bar{\epsilon} = 3 \frac{kT}{2} + 3 \frac{kT}{2} + 3kT = 6kT.$$

Аналогичным образом может быть рассмотрен вопрос о средней энергии многоатомной молекулы. Если молекула содержит n атомов, то из $3n$ степеней свободы всегда имеется три

поступательные степени свободы, три или две (в случае линейной молекулы) вращательные и соответственно $(3n - 6)$ или $(3n - 5)$ колебательные степени свободы. Каждая из степеней свободы вносит соответственный вклад в среднюю энергию, такой же, как и у двухатомных или трехатомных молекул. Таким образом, средняя энергия n -атомной молекулы равна в случае нелинейной молекулы

$$\bar{\epsilon} = \frac{3kT}{2} + 3 \frac{kT}{2} + (3n - 6) kT,$$

а в случае линейной молекулы

$$\bar{\epsilon} = \frac{3kT}{2} + 2 \frac{kT}{2} + (3n - 5) kT.$$

В общем случае можно написать

$$\bar{\epsilon} = r \frac{kT}{2},$$

где r — число квадратичных слагаемых, входящих в выражение для энергии. Таким образом, оказывается, что все степени свободы молекулы являются равноправными: каждое квадратичное слагаемое в энергии дает вклад в среднюю энергию молекулы, равный $\frac{kT}{2}$ (закон равномерного распределения по степеням свободы). Закон равномерного распределения является весьма общим законом. При выводе его мы не делали каких-либо специальных предположений, а считали лишь, что справедливы законы статистической физики и что движение молекулы происходит по законам классической механики.

Следует еще заметить, что название этого важного закона является весьма неудачным. В самой формулировке его подчеркивается различие между колебательными и другими степенями свободы.

Поскольку, однако, приведенная формулировка является общепринятой, мы будем ею пользоваться в дальнейшем. Более того, часто число степеней свободы мы будем для краткости называть числом квадратичных слагаемых в энергии.

Зная среднюю энергию газовой молекулы и учитывая, что все молекулы в идеальном газе совершенно одинаковы и равноправны, мы можем без труда найти среднюю энергию газа в целом. Если в газе имеется N частиц, то средняя энергия газа равна

$$E = N\bar{\epsilon} = N \frac{rkT}{2}. \quad (39,26)$$

Теплоемкость газа при постоянном объеме C_V равна

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V = \frac{Nkr}{2}. \quad (39,27)$$

В частности, для одного грамм-моля газа теплоемкость при постоянном объеме равна

$$C_V = \frac{rR}{2}. \quad (39,28)$$

Соответственно теплоемкость при постоянном давлении равна

$$C_p = C_V + R = (r + 2) \frac{R}{2}. \quad (39,29)$$

Таким образом, теплоемкость идеальных газов оказывается не зависящей от температуры и определяется исключительно структурой молекулы. У одноатомных газов теплоемкость при постоянном объеме, вычисленная по формуле (39,28), равна $C_V = \frac{3R}{2} = 2,98$ кал/моль · град.

Для сравнения с опытом в табл. 3 (стр. 481) приведены измеренные значения теплоемкостей некоторых одноатомных газов при постоянном объеме и различных температур. Из табл. 3 видно, что предсказания теории хорошо оправдываются на опыте: теплоемкость одноатомных газов постоянна в широком интервале температур и имеет почти точно теоретическое значение.

Совершенно иная картина наблюдается у двухатомных газов. Согласно предсказаниям теории, теплоемкость двухатомных газов должна быть равна

$$C_V = \frac{7R}{2} = 6,95 \frac{\text{кал}}{\text{моль} \cdot \text{град}}. \quad (39,30)$$

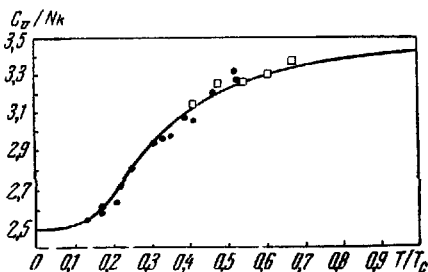


Рис. 50.

Однако опыт показывает, что такой большой теплоемкостью двухатомные газы в действительности не обладают. Кроме того, оказывается, что теплоемкость двухатомных газов зависит от температуры. Эта зависимость иллюстрируется рис. 50. Общий характер зависимости теплоемкости от температуры можно характеризовать следующим образом. При очень высоких температурах теплоемкость хотя и не достигает теоретического значения (39,30), но стремится к нему; с понижением температуры теплоемкость падает и стремится к значению

$$C_V = \frac{5R}{2} = 4,98 \frac{\text{кал}}{\text{моль} \cdot \text{град}}. \quad (39,31)$$

Это значение имела бы двухатомная молекула с абсолютно жесткой связью между атомами, при которой колебательное движение невозможно. Такое исчезновение колебательного движения с точки зрения классической механики является совершенно необъяснимым. С этой точки зрения, как мы неоднократно подчеркивали, все степени свободы являются совершенно равноправными. Исчезновение малых колебаний при понижении температуры находится в резком противоречии с

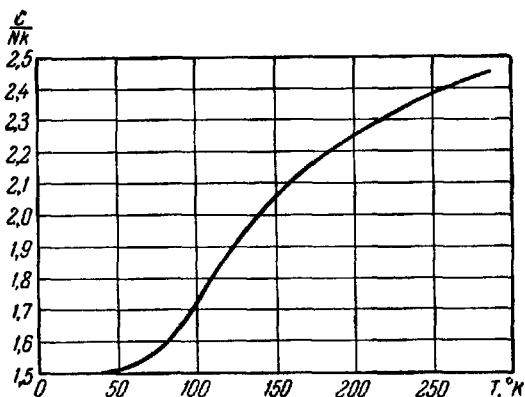


Рис. 51.

основными положениями классической механики. Еще более разительный пример такого противоречия дает поведение водорода при низких температурах. Именно, как видно из рис. 51, при понижении температуры теплоемкость водорода уменьшается и падает до значения $\frac{3}{2}R$, равного значению теплоемкости одноатомного газа. Таким образом, при низких температурах в молекулах водорода исчезает не только колебательное, но также и вращательное движение. Двухатомная молекула может совершать только поступательное движение.

С точки зрения обычных представлений кажется совершенно непонятным, почему протяженное тело, которым является двухатомная молекула, может потерять способность к вращению. Противоречие этого факта наглядным представлением, основанным на законах классической механики, еще более очевидно, чем в случае исчезновения колебаний.

Все сказанное относительно двухатомных молекул целиком относится и к многоатомным молекулам. Доля энергии, приходящаяся на колебательные степени свободы, всегда значительно меньше той, которая должна была бы быть при выполнении закона равномерного распределения. Например, в случае ли-

нейной молекулы CO_2 колебательная теплоемкость должна была бы быть равной $4R \approx 8 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$. Фактически она составляет около $0,8 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$ при комнатной температуре и возрастает до значения $6 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$ при очень высоких температурах. Аналогично молекулы CH_4 , обладающие девятью колебательными степенями свободы, которым по закону равномерного распределения должна соответствовать теплоемкость $18 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$, имеют колебательную теплоемкость, не превышающую $3,3 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$.

Таким образом, опыт указывает на неприменимость закона равномерного распределения энергии по степеням свободы. Но, как мы подчеркивали, этот закон основан только на двух предположениях — предположении о применимости общих статистических законов к простейшим молекулярным системам и предположении о применимости законов классической механики к описанию движения отдельных молекул. Поскольку в справедливости первого предположения нет никаких сомнений, противоречие с опытом, к которому приводит закон равномерного распределения, показывает, что второе предположение является ошибочным. В действительности движение отдельных молекул подчиняется законам квантовой механики. Ниже будет изложена статистика молекулярных систем, движущихся по законам квантовой механики.

§ 40. Термодинамические функции системы, могущей находиться в двух квантовых состояниях

Прежде чем перейти к рассмотрению более сложных двух- и многоатомных молекул, следует рассмотреть в общем виде свойства системы, которая может находиться в двух квантовых состояниях. Мы не будем при этом конкретизировать природу этих квантовых уровней. В следующих параграфах мы увидим, что это могут быть квантовые уровни энергии вращательного или колебательного движений; иногда они могут иметь и другую природу.

Найдем функцию состояний такой системы. По определению,

$$z = \sum e^{-\frac{\epsilon_i}{kT}} g(\epsilon_i), \quad (40,1)$$

где ϵ_i — квантовые уровни энергии и $g(\epsilon_i)$ — число состояний частицы, энергия которых равна ϵ_i . Если g отлично от единицы, так что одному значению энергии системы отвечает несколько различных состояний, то эти последние называются вырожденными состояниями, а число их — статистическим весом уровня энергии ϵ_i . В нашем случае, когда мы для простоты