

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

ограничиваемся двумя уровнями энергии, индекс i пробегает значения 0,1. Обозначим $g(\varepsilon_0)$ через g_0 , а $g(\varepsilon_1)$ — через g_1 . Тогда

$$z = g_0 e^{-\frac{\varepsilon_0}{kT}} + g_1 e^{-\frac{\varepsilon_1}{kT}} = g_0 e^{-\frac{\varepsilon_0}{kT}} \left(1 + \frac{g_1}{g_0} e^{-\frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_0}{kT}} \right). \quad (40,2)$$

Если выражать энергию в тепловых единицах kT , то можно написать

$$\varepsilon_1 - \varepsilon_0 = kT_c, \quad (40,3)$$

где T_c — некоторая температура, отвечающая разности $(\varepsilon_1 - \varepsilon_0)$; с помощью (40,3) выражение (40,2) можно написать в виде

$$z = g_0 e^{-\frac{\varepsilon_0}{kT}} \left(1 + \frac{g_1}{g_0} e^{-\frac{T_c}{T}} \right). \quad (40,4)$$

Из выражений (40,2) или (40,4) видим, что если разность энергий между возбужденным и основным уровнями настолько велика, что при температуре T имеет место неравенство $\varepsilon_1 - \varepsilon_0 \gg kT$ или $T_c \gg T$, то вторым членом в (40,4) можно пренебречь, так что

$$z = g_0 e^{-\frac{\varepsilon_0}{kT}}. \quad (40,5)$$

Физически это означает, что при данной температуре вероятность того, что система попадает в возбужденное состояние с энергией ε_1 , весьма мала. Температура является слишком низкой для того, чтобы тепловое возбуждение могло с заметной вероятностью переводить систему в верхнее энергетическое состояние. Если, однако, в функцию состояний входит лишь один член, так что система с вероятностью, равной единице, находится в состоянии с энергией ε_0 , то ее энергия в точности равна ε_0 . Это же подтверждает прямое вычисление.

Функция состояний системы, образованной из N независимых одинаковых частиц, равна

$$Z = \frac{1}{N!} \left(g_0 e^{-\frac{\varepsilon_0}{kT}} \right)^N.$$

Энергия системы согласно (21,3) равна

$$E = kT^2 \frac{\partial \ln Z}{\partial T} = N\varepsilon_0.$$

Теплоемкость системы при постоянном объеме равна

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V = 0. \quad (40,6)$$

Мы видим, таким образом, что при $T \ll T_c$ наличие второго уровня совершенно не сказывается на термодинамических свойствах системы, которая ведет себя, как система с постоянной энергией. Теплоемкость системы при достаточно низкой температуре равна нулю.

Представляет интерес поведение теплоемкости системы с двумя уровнями энергии при повышении температуры. Если неравенство $T_c \gg T$ не выполняется, то в функции состояний нужно оставить оба члена, написав

$$z = g_0 e^{-\frac{\varepsilon_0}{kT}} \left(1 + \frac{g_1}{g_0} e^{-\frac{\Delta\varepsilon}{kT}} \right).$$

При этом

$$Z = \frac{1}{N!} \left(g_0 e^{-\frac{\varepsilon_0}{kT}} \right)^N \left(1 + \frac{g_1}{g_0} e^{-\frac{\Delta\varepsilon}{kT}} \right)^N.$$

Энергия системы

$$E = kT^2 \frac{\partial \ln Z}{\partial T} = N\varepsilon_0 + \frac{N g_1 \Delta\varepsilon e^{-\frac{\Delta\varepsilon}{kT}}}{g_0 \left(1 + \frac{g_1}{g_0} e^{-\frac{\Delta\varepsilon}{kT}} \right)}. \quad (40,7)$$

Наконец, теплоемкость при постоянном объеме

$$\begin{aligned} C_V &= \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V = N \left(\frac{g_1}{g_0} \right) \left(\frac{(\Delta\varepsilon)^2}{kT^2} \right) \frac{e^{-\frac{\Delta\varepsilon}{kT}}}{\left(1 + \frac{g_1}{g_0} e^{-\frac{\Delta\varepsilon}{kT}} \right)^2} = \\ &= Nk \left(\frac{g_1}{g_0} \right) \left(\frac{T_c}{T} \right)^2 \frac{e^{-\frac{T_c}{T}}}{\left[1 + \frac{g_1}{g_0} e^{-\frac{T_c}{T}} \right]^2}. \quad (40,8) \end{aligned}$$

Ход теплоемкости изображен на рис. 52. Из рис. 52 видно, что теплоемкость обнаруживает своеобразный ход: при $T = 0$ она в согласии со сказанным ранее равна нулю. При повышении температуры теплоемкость возрастает и имеет характерный максимум. При дальнейшем росте температуры теплоемкость вновь обращается в нуль. Последнее обстоятельство представляет характерную особенность системы с конечным числом уровней. Причина обращения C_V в нуль становится понятной из формулы (40,7). При очень высокой температуре энергия

системы равна

$$E \approx N\varepsilon_0 + \frac{Ng_1}{g_0} \frac{(\varepsilon_1 - \varepsilon_0)}{(1 + g_1/g_0)} = \text{const} \quad (40,9)$$

и не зависит от температуры. Физически это означает, что при $T \gg T_c$ тепловое возбуждение так велико, что система может одинаково легко находиться и в нормальном и в возбужденном состояниях. Вероятность нахождения ее в возбужденном состоянии сравнима с вероятностью ее нахождения в нормальном состоянии

Если бы система имела другие возбужденные уровни, простирившиеся до как угодно больших энергий, последнее обстоя-

тельство не имело бы места. Даже при высокой температуре нашлись бы такие уровни энергии, в которые система попала бы с малой вероятностью. Поэтому средняя энергия такой системы не выражалась бы формулой типа (40,9), а при высокой температуре зависела бы от температуры.

Соответственно при высокой температуре не будет обращаться в нуль теплоемкость системы.

Характерный ход теплоем-

кости с максимумом, обращаемой в нуль со стороны низких и высоких температур, является специфическим для системы с уровнями, лежащими в конечном интервале энергий. Наличие именно двух уровней упрощает расчет, но не является сколько-нибудь существенным. Аналогичный ход теплоемкости будет иметь место и в системах с несколькими уровнями. Важно лишь, чтобы они лежали достаточно близко друг к другу, так чтобы можно было достигнуть температуры, при которой выполнено условие $kT \gg (\varepsilon_0 - \varepsilon_n)$. Типичным примером атомов с двумя близкими уровнями являются атомы галоидов и щелочных металлов. У галоидов нижний уровень обладает четырехкратным вырождением $g_0 = 4$, ближайший к нему возбужденный уровень вырожден двукратно, $g_1 = 2$. Расстояние между уровнями — у фтора $T_c = 582,7^\circ \text{K}$, у хлора $T_c = 1299^\circ \text{K}$, у брома $T_c = 5275^\circ \text{K}$. Следующий уровень энергии лежит много выше — соответствующая температура составляет несколько десятков тысяч градусов (например, у брома — около $88 \cdot 10^{30} \text{K}$) — и не дает практически никакого вклада в теплоемкость.

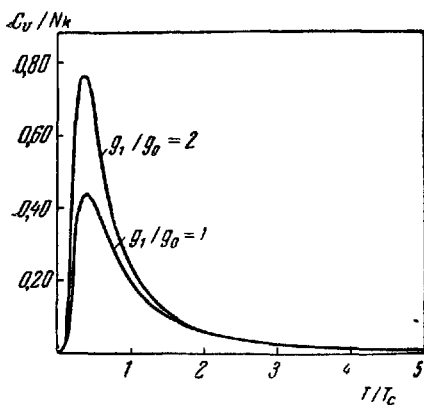


Рис 52

ко с максимумом, обра-