

где через $F_{\text{поступ}}$, $F_{\text{колеб}}$ и $F_{\text{вращ}}$ обозначены отдельные слагаемые в свободной энергии, обязанные своим происхождением поступательному, колебательному и вращательному движениям молекул газа. Выражение для $F_{\text{поступ}}$ совпадает со свободной энергией одноатомного газа (формула (37,7)), если заменить в последней массу одного атома на суммарную массу двухатомной молекулы. Аналогично

$$E = kT^2 \frac{\partial \ln Z}{\partial T} = E_{\text{поступ}} + E_{\text{колеб}} + E_{\text{вращ}}, \quad (42,7)$$

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = S_{\text{поступ}} + S_{\text{колеб}} + S_{\text{вращ}}, \quad (42,8)$$

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V = C_{V_{\text{поступ}}} + C_{V_{\text{колеб}}} + C_{V_{\text{вращ}}}. \quad (42,9)$$

Таким образом, все термодинамические функции распадаются на отдельные слагаемые. Каждое слагаемое соответствует одному из не зависящих друг от друга видов движения двухатомной молекулы: поступательному, колебательному или вращательному. Для вычисления термодинамических функций атомного газа необходимо найти соответствующие функции состояний внутреннего движения. В следующих параграфах мы рассмотрим функции состояний колебательного и вращательного движений.

§ 43. Колебательная функция состояний и вклад колебаний в энергию и теплоемкость

В первом приближении колеблющуюся двухатомную молекулу можно рассматривать как квантовый гармонический осциллятор, энергия которого выражается формулой (1,18). Все уровни энергии осциллятора являются невырожденными, т. е. с весом $\Omega=1$. Подставляя выражение для энергии (1,18) в функцию состояний, имеем

$$z_{\text{колеб}} = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\frac{h\nu \left(n + \frac{1}{2} \right)}{kT}} = e^{-\frac{h\nu}{2kT}} \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\frac{h\nu n}{kT}}. \quad (43,1)$$

Воспользовавшись известной формулой суммирования бесконечно убывающей геометрической прогрессии, получим

$$z_{\text{колеб}} = e^{-\frac{h\nu}{2kT}} \sum_{n=0}^{\infty} \left(e^{-\frac{h\nu}{kT}} \right)^n = \frac{e^{-\frac{h\nu}{2kT}}}{1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}}}. \quad (43,2)$$

Из формулы (43,2) видим, что функция состояний, а следовательно, и термодинамические величины определяются зна-

чением переменной $h\nu/kT$. В обозначениях § 40 мы можем, выразив $h\nu$ в энергетических единицах, написать: $h\nu = kT_c$, где T_c — так называемая характеристическая температура. Формулу (43,2) можно переписать в виде

$$z_{\text{колеб}} = \frac{e^{-\frac{T_c}{2T}}}{1 - e^{-\frac{T_c}{T}}}.$$

Вычислим теперь термодинамические функции двухатомной молекулы, отвечающие ее колебательному движению. Найдем прежде всего среднюю колебательную энергию:

$$\begin{aligned} E_{\text{колеб}} = N\bar{\epsilon}_{\text{колеб}} &= NkT^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln z_{\text{колеб}} = NkT^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln \frac{e^{-\frac{T_c}{2T}}}{1 - e^{-\frac{T_c}{T}}} = \\ &= \frac{NkT_c}{2} \operatorname{ctg} \frac{T_c}{2T} = \frac{Nh\nu}{2} \operatorname{ctg} \left(\frac{h\nu}{2kT} \right). \end{aligned} \quad (43,3)$$

Для колебательной теплоемкости находим

$$C_{V_{\text{колеб}}} = \frac{\partial E_{\text{колеб}}}{\partial T} = \frac{Nk}{4} \left(\frac{h\nu}{kT} \right)^2 \frac{1}{\operatorname{sh}^2 \left(\frac{h\nu}{2kT} \right)} = \frac{Nk}{4} \left(\frac{T_c}{T} \right)^2 \frac{1}{\operatorname{sh}^2 \left(\frac{T_c}{2T} \right)}. \quad (43,4)$$

Мы видим, что средние колебательные энергия и теплоемкость оказываются сложными функциями температуры T и характеристической температуры T_c (или собственной частоты ν). Рассмотрим предельный вид этих функций при высоких ($T \gg T_c$) и низких ($T \ll T_c$) температурах. В первом случае экспоненциальную функцию можно разложить в ряд и ограничиться первыми членами разложения. Это дает

$$E_{\text{колеб}} \approx NkT, \quad (43,5)$$

$$C_{V_{\text{колеб}}} \approx Nk. \quad (43,6)$$

При низких температурах $e^{\frac{T_c}{T}} \gg 1$, так что

$$E_{\text{колеб}} \approx \frac{NkT_c}{2} + NkT_c e^{-\frac{T_c}{T}}, \quad (43,7)$$

$$C_{V_{\text{колеб}}} \approx Nk \left(\frac{T_c}{T} \right)^2 e^{-\frac{T_c}{T}}. \quad (43,8)$$

Формулы (43,5) и (43,6) совпадают с классическими формулами § 39. Наоборот, при низких температурах выражения для энергии и теплоемкости очень существенно отличаются от классических. При понижении температуры энергия колебаний стремится к постоянному пределу $E_0 = \frac{NkT_c}{2} = \frac{N\hbar\nu}{2}$. Последняя

величина, представляющая энергию колебаний молекул при абсолютном нуле, носит название нулевой энергии. Существование нулевой энергии является характерной особенностью квантового движения. Оно является выражением того факта, что в квантовой теории понятие полного покоя частицы оказывается лишенным физического смысла.

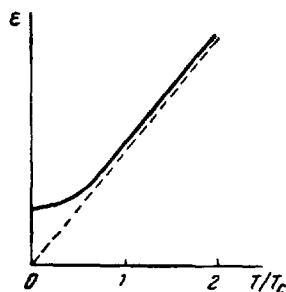


Рис. 55.

Численное значение E_0 может быть найдено из спектроскопических данных; для этого нужно лишь найти значение собственной частоты колебаний молекулы ν . Теплоемкость при низких температурах оказывается малой величиной, убывающей по экспоненциальному закону, т. е. стремящейся к нулю при $T \rightarrow 0$. Таким образом, общая схема изменения энергии и теплоемкости с темпе-

ратурой сводится к тому, что при высоких температурах, когда тепловая энергия kT велика по сравнению с расстоянием между уровнями энергии $\Delta\varepsilon = \hbar\nu = kT_c$, теплоемкость и энергия даются классическими выражениями; при низких температурах энергия стремится к предельному значению — к нулевой энергии квантового осциллятора, а теплоемкость — к нулю. Такой ход величин находится в согласии с общими соображениями. При высоких температурах размер квантовых ступенек $\Delta\varepsilon$ оказывается малым по сравнению с тепловой энергией, так что осциллятор может находиться в большом числе возбужденных квантовых состояний, а его энергию можно считать изменяющейся непрерывно, как у классического осциллятора. Наоборот, при низких температурах осциллятор все время находится в нормальном состоянии и тепловое возбуждение является недостаточным для перевода его в верхние возбужденные состояния.

Кривая зависимости средней энергии осциллятора от отношения T/T_c , даваемая формулой (43,3), изображена на рис. 55. Из рис. 55 видно, что при приближении T к T_c происходит плавный переход между предельными значениями (43,5) и (43,7). Основное отличие классического выражения для средней энергии осциллятора (43,5) от квантового выражения (43,3) состоит в том, что в последнем случае энергия зависит от частоты. Благодаря этому задание температуры не характеризует еще пол-

ностью энергию осциллятора. При одной и той же температуре два осциллятора с разными собственными частотами колебаний будут иметь различные энергии. На рис. 56 изображена зависимость энергии осциллятора от частоты при фиксированной температуре T .

Теплоемкость плавно убывает с падением температуры от ее классического значения (43,6) до нуля. Таким образом, исчезновение колебательной теплоемкости, «замораживание» колебаний, о котором шла речь в § 39, появляется при рассмотрении свойств молекулы как квантового осциллятора самым непосредственным и естественным образом.

При низких температурах частота колебаний ν оказывается относительно (по сравнению с kT/h) очень большой. Большой частоте соответствует большая жесткость связи обоих атомов.

С понижением температуры рост относительной жесткости приводит к тому, что колебания постепенно прекращаются.

Чтобы можно было представить себе порядки величин и, в частности, порядок характеристических температур различных молекул, мы приводим в табл. 5 соответствующие значения для ряда молекул. Значения частот собственных колебаний молекул находятся из спектроскопических данных.

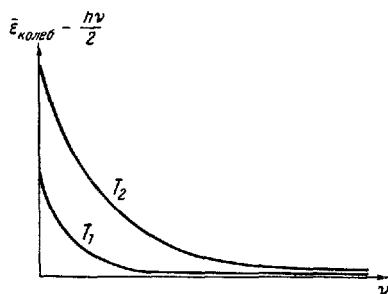


Рис. 56.

Таблица 5

Молекула	Характеристическая температура $\times 1000^\circ \text{K}$	Молекула	Характеристическая температура $\times 1000^\circ \text{K}$
H_2	6,0	HCl	4,14
N_2	3,34	HBr	3,7
O_2	2,23	HI	3,2
CO	3,07		

Из табл. 5 можно сразу же сделать важный в практическом отношении вывод: поскольку характеристические температуры колебаний всех молекул имеют порядок нескольких тысяч градусов, температура порядка 300°K соответствует предельному случаю $T \ll T_c$. Поэтому колебательная теплоемкость большинства молекул при комнатных температурах очень мала. Например,

в случае III при 640° K вычисление по общей формуле (43,4) показывает, что колебательная теплоемкость составляет около 0,08 кал/град · моль. В большинстве практически важных случаев при не очень высоких температурах можно считать, что колебательное движение является замороженным и его вклад в теплоемкость равен нулю. Во всяком случае он существенно меньше, чем это следовало бы из закона равномерного распределения. Колебательная часть теплоемкости зависит от температуры и неодинакова у молекул различных веществ.

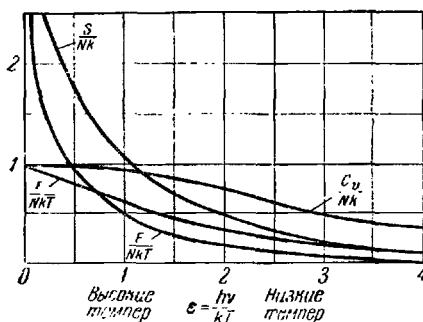


Рис. 57.

Перейдем теперь к вычислению других термодинамических величин. Свободная энергия, обусловленная колебательным движением, имеет вид

$$F_{\text{колеб}} = -NkT \ln z_{\text{колеб}} = -\frac{Nh\nu}{2} + NkT \ln \left(1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}} \right) = \frac{NkTc}{2} + NkT \ln \left(1 - e^{-\frac{T_c}{T}} \right). \quad (43,9)$$

Соответственно, энтропия

$$S_{\text{колеб}} = -\frac{\partial F_{\text{колеб}}}{\partial T} = -Nk \ln \left(1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}} \right) + \frac{Nh\nu}{T} \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} = Nk \left(\frac{T_c}{T} \right) \frac{1}{\exp \left[\frac{T_c}{T} \right] - 1} - Nk \ln \left[1 - \exp \left(-\frac{T_c}{T} \right) \right]. \quad (43,10)$$

При высоких температурах можно произвести разложение по степеням отношения T_c/T и ограничиться первыми членами разложения. Это дает

$$F_{\text{колеб}} \approx E_0 + NkT \ln \frac{T_c}{T}, \\ S \approx Nk - Nk \ln \frac{T_c}{T}.$$

Наоборот, при низких температурах $e^{-\frac{T_c}{T}} \ll 1$, так что

$$F_{\text{колеб}} \approx E_0, \\ S_{\text{колеб}} \approx 0.$$

Для практического вычисления функции состояний колебательного движения и термодинамических величин требуется знание одной характерной молекулярной постоянной — собственной частоты колебаний молекулы ν . Ее значение для большинства двухатомных молекул известно из спектроскопических данных, в частности инфракрасных колебательных спектров.

Значения функций, входящих в формулы (43,3), (43,4), (43,9) и (43,10), табулированы и находятся прямо по таблицам. Зависимость их от отношения $h\nu/kT$ показана на рис. 57.

§ 44. Вращательная функция состояний и вклад вращения в термодинамические функции

Рассмотрим теперь функцию состояний для вращательного движения двухатомной молекулы.

Энергия ротатора принимает дискретный ряд значений

$$\epsilon_{\text{вращ}} = \frac{h^2}{8\pi^2 I} j(j+1), \quad (44,1)$$

где $j=0, 1, 2, 3, \dots$

Каждое состояние с определенной энергией вращения, т. е. с определенным значением вращательного квантового числа, оказывается $(2j+1)$ -кратновырожденным. Поэтому функция состояний вращательного движения имеет вид

$$z_{\text{вращ}} = \sum_{j=0}^{\infty} (2j+1) e^{-\frac{h^2 j(j+1)}{8\pi^2 I k T}}. \quad (44,2)$$

Функция состояний $z_{\text{вращ}}$ зависит от отношения $\frac{h^2}{8\pi^2 I k T} = \frac{T_c}{T}$, где $T_c = \frac{h^2}{8\pi^2 I k}$ — характеристическая температура для вращения. Таким образом,

$$z_{\text{вращ}} = \sum_{j=0}^{\infty} (2j+1) e^{-\frac{T_c j(j+1)}{T}}. \quad (44,3)$$

В табл. 6 приведены значения характеристических температур для вращения различных двухатомных молекул.

Из табл. 6 видно что, в отличие от характеристических температур для колебательного движения, характеристические температуры для вращательного движения чрезвычайно малы и лежат значительно ниже точки конденсации газа при нормальном давлении. Исключение составляют молекулы H_2 и D_2 , у которых характеристические температуры сравнительно велики и лежат выше температуры конденсации. Высокие характеристические температуры H_2 и D_2 обусловлены малостью их