

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

Таблица 6

Молекула	Характеристическая температура, °К	Молекула	Характеристическая температура, °К
H ₂	85,4	O ₂	2,07
D ₂	43	HCl	15,1
N ₂	2,85	HJ	9,0

моментов инерции ($I_{H_2} = \frac{m_H a^2}{2}$ и $I_{D_2} = \frac{m_D a^2}{2}$, где m_H и m_D — массы протона и дейтрона и a — расстояние между ними в молекулах). Поэтому для всех молекул, кроме H₂ и D₂, можно считать, что расстояния между двумя последовательными уровнями энергии вращения малы по сравнению с тепловой энергией. Иначе говоря, по отношению к вращению тяжелых молекул температура всегда является высокой.

При высоких температурах суммирование по отдельным уровням энергии в (44,3) можно заменить интегрированием по почти слившимся уровням:

$$z_{\text{вращ}} = \sum (2j+1) e^{-\frac{T_c j(j+1)}{T}} \approx \int_0^{\infty} (2j+1) e^{-\frac{T_c j(j+1)}{T}} dj. \quad (44,4)$$

Вводя новую переменную интегрирования $y = j(j+1)$, находим

$$z_{\text{вращ}} = \int_0^{\infty} e^{-\frac{T_c y}{T}} dy = \frac{T}{T_c} = \frac{8\pi^2 I k T}{h^2}. \quad (44,5)$$

Мы приходим, таким образом, к классическому выражению для $z_{\text{вращ}}$.

В следующем приближении функцию состояний можно вычислить при помощи известной формулы суммирования Эйлера¹⁾:

$$\sum_{j=0}^{\infty} f(j) \approx \int_0^{\infty} f(x) dx + \frac{1}{2} f(0) - \frac{1}{12} f'(0) + \frac{1}{720} f'''(0).$$

В данном случае $f(j) = (2j+1) e^{-\frac{T_c j(j+1)}{T}}$, так что

$$f(0) = 1; f'(0) = 2 - \frac{T_c}{T}; f'''(0) \approx -12 \frac{T_c}{T}$$

¹⁾ См., например, А. Гельфонд, Исчисление конечных разностей, Гостехиздат, 1952, стр. 343.

и для $z_{\text{вращ}}$ получаем

$$z_{\text{вращ}} \approx \frac{8\pi^2 I k T}{h^2} + \left(\frac{1}{3} + \frac{h^2}{15 \cdot 8\pi^2 I k T} \right). \quad (44,6)$$

Второй и третий члены представляют квантовую поправку к классическому значению $z_{\text{вращ}}$. Из формулы (44,6) видно, что эта поправка мала при температуре T , большей T_c , и быстро убывает с ростом T .

Учитывая приведенные значения характеристических температур, можно сказать, что вся область реальных температур лежит гораздо выше T_c . Поэтому квантовые поправки к $z_{\text{вращ}}$ у всех молекул, кроме самых легких, играют весьма незначительную роль.

При низких температурах ($T \ll T_c$) в общем выражении для $z_{\text{вращ}}$ нужно оставить лишь первые, самые большие члены. Это дает

$$z_{\text{вращ}} \approx 1 + 3e^{-\frac{T_c}{T}}. \quad (44,7)$$

Найдем теперь слагаемые в термодинамических функциях, связанные с вращательным движением. Очевидно, имеем

$$E_{\text{вращ}} = NkT^2 \frac{\partial \ln z_{\text{вращ}}}{\partial T} = NkT^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln \sum_{j=0}^{\infty} (2j+1) e^{-\frac{T_c j(j+1)}{T}}. \quad (44,8)$$

При высоких температурах имеем

$$E_{\text{вращ}} \approx NkT \left(1 - \frac{h^2}{24\pi^2 I k T} \right). \quad (44,9)$$

Соответственно вращательная теплоемкость при высокой температуре имеет классическое значение:

$$C_{V_{\text{вращ}}} \approx Nk. \quad (44,10)$$

При низкой температуре

$$E_{\text{вращ}} = NkT^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln \left(1 + 3e^{-\frac{h^2}{4\pi^2 I k T}} \right) \approx \frac{3h^2 N}{4\pi^2 I} e^{-\frac{h^2}{4\pi^2 I k T}} \quad (44,11)$$

и теплоемкость

$$C_{V_{\text{вращ}}} \approx 3 \left(\frac{h^2}{4\pi^2 I} \right)^2 \frac{N}{kT^2} e^{-\frac{h^2}{4\pi^2 I k T}}. \quad (44,12)$$

Таким образом, при очень низких температурах вращательная энергия и теплоемкость оказываются экспоненциально убывающими с температурой. Как мы подчеркивали ранее, фактически наблюдать уменьшение по экспоненциальному закону величины

теплоемкости с температурой можно только у самых легких молекул.

Напишем еще выражения для свободной энергии и энтропии. При высоких температурах будет

$$F_{\text{вращ}} = -NkT \ln z_{\text{вращ}} = -NkT \ln \left[\sum_{j=0}^{\infty} (2j+1) e^{-\frac{T_c j(j+1)}{T}} \right] \approx \\ \approx NkT \left(\ln \frac{T_c}{T} - \frac{T_c}{3T} \right) \quad (44,13)$$

и

$$S_{\text{вращ}} \approx -Nk \ln \frac{T_c}{T} + Nk. \quad (44,14)$$

При низких температурах, с учетом (44,7), получаем

$$F_{\text{вращ}} \approx -3NkT e^{-\frac{2T_c}{T}} \quad (44,15)$$

и

$$S_{\text{вращ}} \approx 3Nk e^{-\frac{2T_c}{T}} + \frac{6NkT_c}{T} e^{-\frac{2T_c}{T}}. \quad (44,16)$$

Таким образом, вращательная энергия и энтропия при очень низких температурах экспоненциально убывают. Общий ход теплоемкости, связанной с вращением, имеет тот же характер, что и ход теплоемкости, связанной с колебаниями молекул: при высоких температурах теплоемкость стремится к классическому значению, при низких в согласии с требованиями третьего начала термодинамики теплоемкость стремится к нулю. Однако понятия высокой и низкой температур для вращения и колебаний оказываются существенно различными — для колебаний комнатная температура, как правило, должна считаться низкой, для вращения — высокой.

Как видно из формул (44,8), (44,12) и последующих, для фактического вычисления функции состояний и термодинамических величин нужно знать только одну молекулярную постоянную — момент инерции молекулы I . Значение этой функции для большинства двухатомных молекул известно из спектроскопических данных, в частности из вращательных инфракрасных спектров. Если же известен вращательно-колебательный спектр молекулы, т. е. ее уровни энергии вращательного и колебательного движений, то вычисление функций состояний можно производить с помощью непосредственного суммирования¹⁾.

В заключение отметим, что в случае водорода и дейтерия необходимо учитывать влияние спина ядра на вращательное

¹⁾ Подробнее см. И. П. Годнев, Вычисление термодинамических функций по молекулярным данным, Гостехиздат, 1956.

движение. Оказывается, что ядерный спин существенно влияет на характер вращательных состояний молекул, состоящих из одинаковых атомов. В частности, в зависимости от значения ядерного спина молекулы водорода могут находиться в двух типах вращательных состояний.

В состояниях первого типа, отвечающих суммарному значению спина обоих ядер, равному нулю, вращательное квантовое число j пробегает ряд четных значений $j=0, 2, 4, 6, \dots$. В состояниях второго типа, отвечающих суммарному спину обоих ядер, равному единице, квантовое число пробегает ряд нечетных значений $j=1, 3, 5, \dots$.

Молекулы первого типа носят название *параводорода*, а второго — *ортоводорода*. Между орто- и параводородом в обычных условиях не существует переходов, так что газ как целое нужно считать смесью двух различных модификаций.

Это обстоятельство существенно отражается на виде вычисленных термодинамических функций¹⁾.

§ 45. Многоатомные молекулы

Рассмотрение многоатомных молекул в принципе мало отличается от рассмотрения двухатомных молекул. Функция состояний многоатомной молекулы, так же как и функция состояний двухатомной молекулы, может быть написана в виде

$$Z = Z_{\text{поступ}} Z_{\text{колеб}} Z_{\text{вращ}}, \quad (45,1)$$

если только пренебречь влиянием колебаний на вращение молекулы (в связи с изменением размера последней). Функция состояний поступательного движения ничем не отличается от вычисленной ранее. Однако вычисление функции состояний внутреннего движения у многоатомных молекул несравненно сложнее, чем у двухатомных молекул.

При рассмотрении вращательного движения молекулы нужно различать три случая: линейной молекулы, симметричного и асимметричного волчка. Вращательное движение линейной многоатомной молекулы ничем не отличается от вращения двухатомной молекулы. У симметричного волчка два главных момента инерции равны между собой ($I_1 = I_2 \neq I_3$), тогда как у асимметричного волчка все моменты инерции различны ($I_1 \neq I_2 \neq I_3$). В первом случае квантовомеханическое рассмотрение позволяет вычислить уровни энергии вращения молекулы, которые выражаются формулой, сходной с формулой для уровней энергии простого волчка. Однако явного выражения для

¹⁾ См., например, Л. Д. Ландау и Е. М. Лифшиц, *Статистическая физика*, Гостехиздат, 1951, стр. 163.