

ратура тем более мала, чем больше размер тела. Например, для 1 мг серебра предельной температурой является 10^{-40} К; ниже этой температуры недопустимо пользоваться законом кубов Дебая. Дело в том, что переход от суммы, которую должна рассматривать статистика, к интегралу возможен только в том случае, когда два члена суммы достаточно близки друг к другу; близость их нарушается, когда не соблюдено указанное Планком неравенство. Планк подчеркивает, что и в области сверхнизких температур (тысячные доли градуса шкалы Кельвина) статистические формулы (в виде сумм без замены интегралом) остаются справедливыми, но из них с очевидностью следует, что в области этих сверхнизких температур энергия, энтропия и свободная энергия тела уже не пропорциональны числу частиц, а существенно зависят от размеров тела.

КВАНТОВАЯ И КВАЗИКЛАССИЧЕСКАЯ ТЕОРИИ ГАЗОВ

5.15. Расчленение энергии и энтропии газов на составляющие

Вычисление энтропии и других термодинамических функций является для газов значительно более сложным, чем для твердых тел. Это объясняется прежде всего тем, что в теории твердых тел часто бывает можно ограничиться учетом одной только энергии колебаний, тогда как в теории газов (даже идеальных газов, когда мы пренебрегаем взаимодействием частиц) приходится учитывать по меньшей мере четыре вида энергии: 1) энергию поступательного движения молекул (поступательное движение имеет три степени свободы); 2) энергию вращения молекулы (ротационную энергию); здесь число степеней свободы зависит от формы молекулы: для шарообразных атомом можно игнорировать эту часть энергии; гантельные молекулы имеют две степени свободы вращения; молекулы несимметричной формы обладают тремя степенями свободы соответственно трем осям вращения; 3) энергию колебания ядер атомов друг относительно друга (вибрационную энергию); 4) энергию электронную, т. е. энергию состояния электронной оболочки молекулы. Конечно, учет электронной энергии молекул важен только при тех достаточно высоких температурах, когда имеет место оптическое возбуждение молекул.

В основу расчета энтропии газов кладется следующее положение. Предполагается, что термодинамическая вероятность состояния газа складывается из трех множителей: первый множитель характеризует состояние поступательного движения, второй — состояние колебательного и вращательного движений и третий множитель — состояние электронной оболочки:

$$W_{\text{т}} = W_{\text{поступ}} \cdot W_{\text{вращ. кол}} \cdot W_{\text{эл.}}$$

Известно, что вероятность какой-либо совокупности событий представляется произведением вероятностей отдельных событий, когда эти события независимы. Это — *теорема умножения вероятностей*.

Таким образом, в основе вычисления энтропии газов лежит идея, что состояние газа в смысле поступательного движения молекул можно считать независимым от его состояния в смысле вращения молекул и колебаний ядер внутри молекул, а также от его состояния в смысле уровней электронных оболочек молекул. Вероятно, это не в полной мере справедливо, однако иного пути справиться с теми сложными задачами, которые возникают перед нами, мы пока не имеем. Приходится это положение принимать как гипотезу, результаты которой, нужно сказать, неплохо оправдываются. Важно отметить, что состояния вращения молекул и колебаний ядер невозможно вполне расчленить друг от друга; поэтому, строго говоря, нельзя представить термодинамическую вероятность как произведение четырех в достаточной мере

независимых сомножителей. Мы увидим в дальнейшем, что энергетические уровни вращения молекул связаны с энергетическими уровнями колебания ядер.

В связи со сказанным энтропию газа можно рассматривать как сумму составляющих, характеризующих: во-первых, поступательное движение молекул, во-вторых, вращательное и колебательное движения и, в-третьих, электронное состояние молекул:

$$S = S_{\text{поступ}} + S_{\text{вращ. кол}} + S_{\text{эл.}}$$

Это очевидно, так как энтропия пропорциональна логарифму термодинамической вероятности, а логарифм произведения равен сумме логарифмов сомножителей.

Таким образом, задача вычисления энтропии газа расчлняется на три самостоятельные задачи: на расчет той части энтропии, которая характеризует поступательное движение, на расчет той части энтропии, которая характеризует вращение молекул и колебание атомных ядер, и той части энтропии, которая характеризует состояние электронной оболочки. Нужно сказать, что вторую из этих составляющих, — оставляя без внимания сделанное выше замечание, — ради упрощения нередко вычисляют как сумму двух слагаемых: $S_{\text{вращ}} + S_{\text{кол}}$.

5.16. Составляющие энергии и энтропии, зависящие от поступательного движения молекул

В теории газов наибольшую сложность представляет, пожалуй, квантование поступательного движения молекул. Но отраднo, что вопрос о квантовании поступательного движения возникает только для столь низких температур или же для настолько больших концентраций, которые до сих пор ни в каких экспериментальных исследованиях не были реализованы. Например, для одноатомного газа с молекулярным весом M вопрос о квантовании поступательного движения можно, как показывает теория, игнорировать, если температура и объем газа еще настолько велики, что удовлетворено следующее неравенство:

$$\frac{v (MRT)^{3/2}}{Nh^3} \gg 1,$$

где v — объем в см^3 . Это неравенство удовлетворяется даже при весьма малых температурах и при сравнительно больших концентрациях. Область температур и концентраций, выходящая за пределы указанного неравенства, носит название области *вырождения газов*. В области вырождения газов (и только в ней) имеется некоторая разноречивость в выводах разных авторов в связи с вопросом о квантовании поступательного движения: теория, разработанная Планком, не совпадает с теорией Бозе и Эйнштейна, а также с теорией, созданной Ферми и Дираком. Однако в аспекте волновой механики и теория Бозе — Эйнштейна, и теория Ферми — Дирака одновременно находят себе приложение. Волновая механика устанавливает критерии, по которым в зависимости от строения ядер атомов для одного рода молекул приложима статистика Бозе — Эйнштейна, а для другого рода молекул — статистика Ферми — Дирака. Вырождение газов пока имеет чисто теоретический интерес и прикладного значения не представляет, поскольку вся эта область лежит пока за пределами, доступными для проверки опытом. Поэтому мы не будем рассматривать эту проблему в нашем курсе.

Если не вводить квантование для поступательного движения, т. е. исключить область вырождения, то внутренняя энергия поступательного