

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 расчлениется 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

движения может быть принята равной

$$U = E_0 + \frac{3}{2} RT.$$

Здесь E_0 — нулевая энергия. (По статистике Ферми — Дирака энергия одноатомного идеального газа при абсолютном нуле в области вырождения не равна нулю и обратно пропорциональна квадрату среднего расстояния между молекулами газа.)

Я не буду останавливаться на вычислении суммы состояний для поступательного движения. Эти выкладки можно найти в любом курсе теоретической физики или статистики. Для одного моля газа сумма состояний равна

$$Q_{\text{поступ}}^* = \left[e \left(\frac{\sqrt{2\pi mk}}{h} \right)^3 \frac{vT^{3/2}}{N_A} \right]^{N_A} e^{-\frac{E_0}{kT}}. \quad (5.50)$$

Здесь m — масса молекулы. Постоянная Планка входит в этот расчет вследствие квантования поступательного движения, а как величина, определяющая единицу фазового объема. Учитывая, что сумма состояний по энергетическим уровням отдельных частиц может быть получена из (5.50) извлечением корня N_A -й степени (см. (5.29)), и заменяя v через $N_A kT/p$, находим, что

$$Q = \left[e \left(\frac{\sqrt{2\pi mk}}{h} \right)^3 k \frac{T^{3/2}}{p} \right] e^{-\frac{E_0}{RT}}. \quad (5.51)$$

По формуле (5.23) это дает следующее выражение для энтропии:

$$S_{\text{поступ}} = \frac{5}{2} R \ln T - R \ln p + S_{\text{поступ}}^*, \quad (5.52)$$

причем сразу обнаруживается значение *энтропийной константы* $S_{\text{поступ}}^*$

$$S_{\text{поступ}}^* = R \ln e^{5/2} \left(\frac{\sqrt{2\pi mk}}{h} \right)^3 k \quad (5.53)$$

(в формулу энтропийной константы основание натуральных логарифмов входит не в первой степени, как в выражении для Q , а в степени $5/2$, так как отношение U/T , входящее в статистическое выражение энтропии, содержит член $3/2R$, который можно представить как $R \ln e^{3/2}$).

Уравнение (5.53) известно как *уравнение Тетродэ* (1912 г.). Оно определяет только ту часть энтропийной константы, которая зависит от поступательного движения. В целом энтропийная константа физически означает энтропию газа при температуре, равной единице, и при давлении, равном единице (тогда первые два члена в формуле энтропии исчезают). Таким образом, энтропийная константа оказывается зависящей от единиц давления и температуры (и от массы газа). Нам придется дальше подробно говорить об энтропийных константах, и тогда мы вернемся к формуле Тетродэ. Сейчас, ограничиваясь сказанным, перейдем к пояснению расчета других составляющих энергии и энтропии, зависящих от вращения молекул, колебания ядер и электронного состояния молекул.

Прежде всего надо отдать себе отчет, какие экспериментальные данные приносят нам точные сведения об указанных составляющих энергии.