

эта задача, разрешаемая методами теории квантов, бесспорно требует определенной классификации колебаний; практика показала, что классификация Мекке является простейшей и вполне пригодной для указанной цели.

### 5.19. Вычисление составляющих энергии и энтропии, зависящих от вращения молекул и колебания атомных ядер

Итак, что же нужно знать для вычисления тех частей энергии и энтропии, которые зависят от вращательной и колебательной энергии? Мы видим, что, во-первых, необходимо определить из оптических данных величину *моментов инерции* молекулы  $I_1$ ,  $I_2$  и  $I_3$ . Эти константы входят в формулу энергетических уровней вращения. Во-вторых, необходимо знать *собственные частоты* всех возможных ( $3n - 6$  или  $3n - 5$ ) колебаний, колебаний  $\nu_1$ ,  $\nu_2$ ,  $\nu_3$  и т. д. и столько же *констант аангармоничности*  $x_1$ ,  $x_2$ ,  $x_3$  и т. д. Все эти сведения для вычисления суммы состояний мы должны почерпнуть из оптики.

Дальше, в соответствии с правилами квантовой теории, мы должны установить для каждого данного вида энергетических уровней — вращательных и колебательных — *статистические веса*, которые входят в выражение суммы состояний, или, как часто говорят, применяя оптический термин, мы должны определить *мультиплетность энергетического уровня*. Это задача далеко не простая и подчас спорная в смысле итогов решения. После этого остается выполнить технически довольно утомительное вычисление суммы состояний

$$Q_{\text{вращ. кол}} = \sum g_{m,n} e^{-\frac{\epsilon_r(m,n)}{kT}} + \sum_{(\text{для } \nu_1)} g_\nu e^{-\frac{\epsilon_s(\nu)}{kT}} + \sum_{(\text{для } \nu_2)} g_\nu e^{-\frac{\epsilon_s(\nu)}{kT}} + \dots \quad (5.60)$$

Очевидно, что этот процесс суммирования может быть выполнен только тогда, когда мы зададимся определенной температурой. Так как квантовое число входит в отрицательный показатель степени, то с увеличением квантового числа члены каждой суммы в (5.60) довольно быстро убывают; количество членов по пробегу квантовых чисел, которое нужно учесть в каждой из этих сумм, производя операцию суммирования, определяется той степенью точности, с которой желают произвести расчет. Если нас интересует изменение суммы состояний через каждые сто градусов в интервале от 100 до 1000° С, то, поскольку каждый раз в показатели степени всех членов суммы будет входить новое значение температуры, придется 10 раз повторить длительную операцию суммирования.

Когда для какой-либо температуры найдено числовое значение указанной суммы состояний, то по формуле (5.24) уже легко установить значение той составляющей свободной энергии газа при этой температуре, которая определяется вращением молекул и колебанием ядер:

$$F_{\text{вращ. кол}} = RT \ln Q_{\text{вращ. кол}} \quad (5.61)$$

Что же касается внутренней энергии, а также и энтропии, в выражение которой (5.23) входит отношение внутренней энергии к температуре, то для их вычисления, к сожалению, придется заново производить операцию суммирования, так как в формуле внутренней энергии (5.27) все члены, такие же как и в сумме состояний, умножены на величину энергии уровня (5.27).

Для расчета составляющей теплоемкости, зависящей от вращения молекул и колебания ядер, приходится для каждой температуры вычислять

третью сумму. Действительно, поскольку для газов  $U = f(T)$  и  $C_v = dU/dT$ , то из (5.27) следует, что

$$C_v = R \left[ \frac{1}{Q} \sum \left( \frac{\varepsilon_i}{kT} \right)^2 g_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}} - \frac{1}{Q^2} \left( \sum \frac{\varepsilon_i}{kT} g_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}} \right)^2 \right] \quad (5.62)$$

(второй член здесь появился в результате дифференцирования суммы состояний, входящей в вышеуказанное выражение внутренней энергии). Очевидно, что полученное уравнение для теплоемкости можно переписать следующим образом:

$$C_v = \frac{R}{(kT)^2} \left[ \frac{1}{Q} \sum \varepsilon_i^2 g_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}} - \left( \frac{U}{N} \right)^2 \right]. \quad (5.62')$$

Итак, мы видим, что расчет термодинамических величин ( $U$ ,  $C_v$ ,  $S$ ,  $F$ ) для каждой температуры сводится к вычислению трех сумм:

$$\sum g_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}}, \quad \sum \varepsilon_i g_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}}, \quad \sum \varepsilon_i^2 g_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}}.$$

Чтобы учесть, как через каждые сто градусов в интервале от 0 до 1500° С изменяются термодинамические свойства одного какого-либо газа вследствие вращения молекул и колебания атомных ядер, требуется произвести  $3 \cdot 16 = 48$  операций суммирования, причем для подготовки каждой из этих 48 операций суммирования нужно проделать двадцать — тридцать арифметических действий (умножений, возведений в степень), т. е. всего круглым счетом нужно выполнить около полутора тысяч действий. Естественно, что эта процедура технически утомительна, но, тем не менее, для термодинамики в ее современном состоянии она в той или иной модификации неизбежна, потому что другого точного способа теоретического вычисления энергии, теплоемкости и энтропии газов нет. Разумеется, замена суммирования интегрированием, допустимая при близости по величине соседних членов указанных сумм, — что иногда имеет место, — приводит к значительному упрощению выкладок (однако обычно при такой замене приходится вводить ряд поправок, которые вновь вносят усложнение).

Американские физико-химики Джонстон и Дэвис разработали технику этих расчетов. В 1933 г. они напечатали ряд статей, посвященных расчету энергии, теплоемкости и энтропии газов указанным способом. Некоторое упрощение этого метода, которое они нашли возможным применить, и обсуждение деталей (которых, естественно, в своем общем обзоре я не могу коснуться) они дают в 1934 г. Попутно с ними Гордон и Барнес усовершенствовали технику расчетов подобного рода, в частности составили некоторые вспомогательные таблицы.

Указанными и другими авторами рассчитаны энтропия, энергия, теплоемкости и свободная энергия ряда газов. Обычно эти расчеты выполнялись через сто градусов, примерно до 1000° С. Результаты таких расчетов табулируются, но пользование таблицами не для всех целей удобно, поэтому часто результаты расчетов аппроксимируют в виде формул, причем обычно применяют функции Эйнштейна, которые были нами рассмотрены в предыдущем разделе данной главы. Например, энтропию (аналогично и другие величины) выражают формулой

$$S = S^* + \sum S^{\text{Эйншт}} \left( \frac{\Theta}{T} \right). \quad (5.63)$$

В этом выражении  $S^*$  определяется уравнением (5.52), если сумма функций Эйнштейна аппроксимирует и вращательную и колебательную составляющие энтропии. Если же (как обычно поступают при более высоких темпера-

турах) сумма функций Эйнштейна аппроксимирует только колебательную составляющую энтропии, а вращательное движение считается полностью возбужденным, то  $S^*$  учитывает по классической теории энтропию поступательного и вращательного движений:

$$S^* = C_p \ln T - R \ln p + S_0.$$

Энтропийная константа  $S_0$  в этом случае превышает величину, устанавливаемую формулой Тетроде на слагаемую константы, определяемую вращательным движением. Подробнее об энтропийных и химических константах будет сказано дальше (см. стр. 171).

Знак суммы перед функцией Эйнштейна указывает, что подыскивается несколько значений характеристической температуры  $\Theta$ , по большей части два (иногда три — для более широкого температурного интервала) и дважды (или трижды) повторяется функция Эйнштейна с различным значением аргумента  $\Theta$ . Числовые значения  $\Theta$  выбирают таким образом, чтобы сумма двух (трех) функций Эйнштейна с возможно большей точностью передавала табличные данные. Эта общепринятая аппроксимация формул будет рассмотрена подробнее в разделе о квазиклассической теории газов.

## 5.20. Составляющие энергии и энтропии, зависящие от электронного состояния молекул

Нам остается рассмотреть метод вычисления тех слагаемых энергии и энтропии, которые определяются состоянием электронной оболочки атомов и молекул.

Электронные уровни довольно далеки друг от друга; в связи с этим число членов, которые надо учитывать в сумме состояний, мало. Поэтому в формулах, устанавливающих температурное изменение энергии и энтропии, оставляют несколько главных членов суммы состояний, не производя вперед операции численного сложения и не подыскивая каких-либо более простых функций, аппроксимирующих сумму состояний. Однако рационально сделать преобразование суммы состояний, чтобы для вычисления энтропии достаточно было знать разности энергии смежных электронных состояний молекулы.

В сумме состояний (5.25)

$$Q = \sum_{i=0} g_i e^{-\frac{\epsilon_i}{kT}}$$

индекс  $i$  пробегает все значения квантового числа, начиная от нуля. Первый член этой суммы

$$g_0 e^{-\frac{\epsilon_0}{kT}},$$

где  $\epsilon_0$  — энергия низшего квантового уровня (основного состояния), а  $g_0$  — его статистический вес. Очевидно, сумму состояний можно переписать и таким образом:

$$Q = e^{-\frac{\epsilon_0}{kT}} \left[ g_0 + \sum_{i=1} g_i \exp\left(-\frac{\epsilon_i - \epsilon_0}{kT}\right) \right].$$

Введем теперь характеристическую температуру возбуждения электронных уровней молекулы

$$\Theta = \frac{\epsilon_i - \epsilon_0}{k}. \quad (5.64)$$