

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 Θ , по большей части два (иногда три — для более широкого температурного интервала) и дважды (или трижды) повторяется функция Эйнштейна с различным значением аргумента Θ . Числовые значения Θ 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 ϵ_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

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

Сумму электронных состояний $Q_{эл}$ взятую без множителя, зависящую от нулевой электронной энергии, принято обозначать через g :

$$g = g_0 + \sum_{i=1} g_i e^{-\frac{\epsilon_i}{T}}. \quad (5.65)$$

Если подставить сумму состояний в формулу (5.22), то множитель, который стоит перед суммой состояний, после логарифмирования даст величину $-N\epsilon_0/T$, т. е. нулевую электронную энергию, деленную на температуру. Этот член мы объединим со вторым членом выражения энтропии, обозначив энергию возбуждения электронного состояния молекул через $\Delta U_{эл}$:

$$\Delta U_{эл} = U_{эл} - E_0. \quad (5.66)$$

Тогда получается следующая, применяемая в расчетах, формула энтропии:

$$S_{эл} = R \ln \left(g_0 + \sum_{i=1} g_i e^{-\frac{\epsilon_i}{T}} \right) + \frac{\Delta U_{эл}}{T}. \quad (5.67)$$

Сделаем аналогичное, столь же простое преобразование формулы (5.27). Энергию возбуждения электронного состояния молекул (5.66) можно записать в виде

$$\Delta U_{эл} = U_{эл} - E_0 = \sum_{i=0} \epsilon_i N_i - \epsilon_0 N.$$

Поскольку N можно представить как $\sum N_i$, то, очевидно,

$$\Delta U_{эл} = \sum_{i=0} (\epsilon_i - \epsilon_0) N_i,$$

где

$$N_i = \frac{N}{Q_{эл}} g_i e^{-\frac{\epsilon_i}{kT}}.$$

Стало быть,

$$\Delta U_{эл} = \frac{N}{Q_{эл}} \sum_{i=0} g_i (\epsilon_i - \epsilon_0) e^{-\frac{\epsilon_i}{kT}}. \quad (5.66')$$

Подставляя (5.65) и вводя множитель $e^{-\frac{\epsilon_0}{kT}}$ под знак суммы с тем, чтобы перейти в обозначениях к характеристическим температурам, получаем окончательно

$$\Delta U_{эл} = \frac{RT \sum_{i=1} g_i \frac{\epsilon_i}{T} e^{-\frac{\epsilon_i}{T}}}{g_0 + \sum_{i=1} g_i e^{-\frac{\epsilon_i}{T}}}. \quad (5.66'')$$

Сопоставление (5.65) и (5.66'') приводит к заключению, что знаменатель в (5.66'') есть g , а сумма, стоящая в числителе, равна dg/dT . Стало быть,

$$\frac{\Delta U_{эл}}{T} = RT \frac{d \ln g}{dT}. \quad (5.68)$$

Вследствие этого электронные составляющие всех основных термодинамических величин можно представить так:

$$\begin{aligned}\Delta U_{\text{эл}} &= RT^2 \frac{d \ln g}{dT}, \\ C_{v \text{эл}} &= RT \left(2 \frac{d \ln g}{dT} + T \frac{d^2 \ln g}{dT^2} \right), \\ S_{\text{эл}} &= R \ln g + RT \frac{d \ln g}{dT}, \\ F_{\text{эл}} &= RT \ln g.\end{aligned}\tag{5.69}$$

Уравнения (5.65) — (5.69) на первый взгляд кажутся довольно громоздкими, но в действительности для расчета более просты, чем аналогичные уравнения для составляющих, зависящих от вращательного движения молекул и от колебания ядер. Как уже упоминалось, уровни энергии электронного состояния молекул отстоят друг от друга, в смысле численных значений, значительно дальше, чем энергетические уровни колебательного, а тем более вращательного движения. В случае вращательного движения уровни энергии столь близки, что вычисление суммы состояний можно проводить интегрированием с введением некоторых поправок; в случае колебательного движения нужно проводить операцию суммирования и учитывать значительное число членов; в случае электронного состояния, вследствие того, что энергетические уровни дальше расположены друг от друга, можно по большей части ограничиться одним, двумя, тремя членами в выражении суммы состояний. Поэтому расчет электронных составляющих термодинамических величин наложен.

Чтобы показать, что это действительно так, рассмотрим пример. Пусть для некоторого рода молекул по спектроскопическим данным установлены такие термы электронного состояния оболочки, которым соответствуют характеристические температуры $\Theta_1, \Theta_2, \Theta_3, \dots$. По правилам квантовой механики установим статистический вес g_i каждого энергетического уровня. Далее допустим, что нас интересует область температур, которая не превышает четверти первой характеристической температуры возбуждения:

$$T < \frac{1}{4} \Theta_1.$$

Тогда член, который соответствует первому уровню электронного возбуждения молекулы, численно выразится так:

$$e^{-\frac{\Theta_1}{T}} = e^{-4} \approx 0,018.$$

Следовательно, в области температур, не превышающих четверти первой характеристической температуры, можно с точностью до 2% вообще не учитывать электронного возбуждения и ограничиться в сумме состояний только одним членом, относящимся к нормальному (основному) состоянию молекулы. В этом случае электронная составляющая энтропии равна

$$S_{\text{эл}} \approx R \ln g_0.\tag{5.70}$$

Правда, нужно отметить, что у большинства газов первая характеристическая температура обычно невелика, поэтому такое простое выражение энтропии электронного состояния применимо только при низких температурах.

Допустим теперь, что интересующая нас температура в 30 раз больше, чем характеристическая температура первого уровня возбуждения, и меньше, чем четверть характеристической температуры второго уровня возбуждения:

$$\frac{1}{4} \Theta_2 > T > 30 \Theta_1.$$

Тогда член, который содержит в себе показателем первую характеристическую температуру, равняется 0,966, т. е. близок к единице. Что касается члена, содержащего вторую характеристическую температуру, то, по только что показанному, с точностью до 2% его можно уже не учитывать. Следовательно, в этом случае с точностью до 3—4% энтропия электронного состояния представится таким простым выражением:

$$S_{эл} \approx R \ln(g_0 + g_1) + \frac{R\Theta_1}{T} \frac{g_1}{g_0 + g_1}. \quad (5.71)$$

Если обратиться к оптическим данным для различных газов, то оказывается, что в большом числе случаев можно пользоваться или (5.70), или (5.71), и, значит, свести общие уравнения (5.69) к простым формулам.

Например, для паров бора характеристическая температура $\Theta_1 = 21,5^\circ$, а следующая характеристическая температура $\Theta_2 \approx 57\,000^\circ \text{K}$ — интервал громадный. Поэтому для паров бора можно в интервале температур от 0 до 5°K считать, что энтропия электронного состояния определяется по (5.70), где $g_0 = 2$. В интервале температур от 650 до $13\,000^\circ \text{K}$ можно пользоваться (5.71), причем $g_1 = 4$. Так что

$$S_{эл} = R \ln 6 + \frac{10,7R}{T}.$$

В промежутке же от 5 до 650°K приходится пользоваться формулой

$$g = 2 + 4e^{-\frac{21,5}{T}}.$$

Для паров железа обычно учитывают четыре характеристические температуры, которые лежат довольно близко друг к другу: $\Theta_1 = 600^\circ \text{K}$, $\Theta_2 = 1010^\circ \text{K}$, $\Theta_3 = 1270^\circ \text{K}$ и $\Theta_4 = 1410^\circ \text{K}$. Но Θ_5 уже лежит в области десятков тысяч градусов. Поэтому в сумме состояний нужно учитывать только четыре члена, что не является затруднительным. Статистические веса равны: $g_0 = 9$, $g_1 = 7$, $g_2 = 5$, $g_3 = 3$ и $g_4 = 1$. До 150°K можно пользоваться (5.70)

$$S_{эл} = R \ln 9,$$

а для температур выше 150°K приходится применять уравнения (5.69), причем вплоть до температур порядка 3000°K можно считать, что

$$g = 9 + 7e^{-\frac{600}{T}} + 5e^{-\frac{1010}{T}} + 3e^{-\frac{1270}{T}} + e^{-\frac{1410}{T}}.$$

Ограничиваясь сказанным в отношении характеристики современного состояния проблемы вычисления энтропии и других величин статистическими методами, перейдем к проблеме энтропийных и химических констант и в связи с этим к квазиклассическим формулам для энтропии.

5.21. Квазиклассическая теория газов

Главное различие классической и квантовой статистик заключается в том, что квантовая статистика отрицает классический закон равномерного распределения энергии по степеням свободы. Известно, что по классической теории на каждую степень свободы на моль должна приходиться энергия, равная половине RT или половине kT , если иметь в виду в среднем отдельную частицу. С точки зрения квантовой статистики этот закон верен только для достаточно больших температур, когда данная степень свободы является, как говорят, *полностью возбужденной*. При температурах же недостаточно высоких по квантовой статистике на каждую степень свободы приходится