

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  $5^\circ \text{K}$  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  $650^\circ \text{K}$  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  $\Theta_5$  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  $150^\circ \text{K}$  можно пользоваться (5.70)

$$S_{эл} = R \ln 9,$$

а для температур выше  $150^\circ \text{K}$  приходится применять уравнения (5.69), причем вплоть до температур порядка  $3000^\circ \text{K}$  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

энергия меньшая, определяемая на основе общего статистического выражения (5.27), которое в частном случае осцилляторов приводит, как было показано, к формуле Планка.

Можно посмотреть на дело со следующей точки зрения. По мере роста температуры возбуждаются (сначала частично, а потом полностью) вначале преимущественно одни, затем другие степени свободы. Прежде всего при самых низких температурах полностью возбуждаются три степени свободы поступательного движения. Я уже отмечал, что неполное возбуждение этих степеней свободы имеет место только в той области крайне низких температур, которая носит название области вырождения газов; это — доли градуса близ абсолютного нуля. Поэтому практически всегда можно пользоваться классическими выражениями энергии и энтропии поступательного движения, считая, что для поступательного движения закон равномерного распределения энергии по степеням свободы всегда справедлив. При довольно низких температурах (значительно более низких, чем комнатная) начинают возбуждаться степени свободы вращательного движения. До тех пор, пока эти степени свободы не будут возбуждены полностью, мы обязаны характеризовать вращательное движение квантовыми соотношениями. Но когда мы имеем дело с температурами, близкими к комнатным или несколько превышающими комнатные, вращательное движение обычно является полностью возбужденным, и поэтому можно перейти к классическим формулам и считать, что на каждую степень свободы вращательного движения приходится  $\frac{1}{2} kT$ . При более высоких температурах начинают возбуждаться колебания ядер друг относительно друга. Эти колебания ядер по мере роста температуры возбуждаются, вообще говоря, не одинаково быстро. Прилагая при достаточно высоких температурах закон равномерного распределения энергии, на каждое колебательное движение (на каждую собственную частоту  $\nu$ ), мы должны считать две степени свободы, причем в случае гармонического колебания  $\frac{1}{2} kT$  представляет среднюю кинетическую энергию и такова же величина средней потенциальной энергии.

Таким образом, с каким бы интервалом температур мы не имели дело, всегда можно более или менее точно указать, какое число степеней свободы молекул газа является полностью возбужденным. Для всех этих степеней свободы можно пользоваться классической теорией и соответственно писать выражение энтропии и других величин в том простом виде, который хорошо известен. Что же касается степеней свободы, возбужденных неполностью, то мы их можем учесть, введя в классические формулы дополнительные поправочные квантовые члены. Такого рода формулы применяют практически наиболее часто; их обычно называют *квазиклассическими формулами*.

Указанный путь рассуждения, казалось, мог бы привести к какой угодно степени точности, потому что пользование классической статистикой для степеней свободы, полностью возбужденных, не сопряжено с какими-либо ошибками. Что же касается степеней свободы, возбужденных неполностью, то, казалось бы, всегда можно ввести дополнительные квантовые члены, учитывающие эти степени свободы с любой желаемой степенью точности. Однако дело обстоит не вполне так, потому что многие степени свободы связаны друг с другом. Я уже отмечал, что уровни энергии вращательного движения зависят от параметров, которые характеризуют колебательное движение ядер. Состояние электронной оболочки влияет на статистические веса энергетических уровней вращения. Такого рода взаимосвязь между различными степенями свободы указывает на то, что резкое разграничение температурных областей состояния газа искусственно.

Мириась с неизбежной искусственностью разграничения, можно установить следующие «зоны», расположенные в порядке возрастания температуры, начиная от абсолютного нуля: 1) область вырождения; 2) область одноатомности любого газа (поступательное движение полностью возбуждено при отсутствии заметного вращения молекул); 3) область возбуждения вращения

молекул при отсутствии заметного колебания атомных ядер (здесь к классическим по форме уравнениям одноатомного газа присоединяют квантовые члены, учитывающие вращение молекул); 4) «нормальная» область состояния газа (вращение полностью возбуждено при отсутствии заметного влияния колебаний ядер, поэтому здесь применимы классические по форме уравнения многоатомного газа); 5) область возбуждения главных колебаний атомных ядер (здесь к классическим по форме уравнениям многоатомного газа присоединяют квантовые члены, учитывающие те колебания ядер, которые по мере возрастания температуры возбуждаются в первую очередь); 6) область термической диссоциации; 7) область ионизации. Что касается возбуждения электронного состояния молекул, то оно для газов различной химической природы может проявиться в разных температурных «зонах».

Электронное состояние молекул учитывают, когда это требуется, поправочными членами, составленными по формулам, которые я, имея в виду это применение, довольно подробно пояснил в предыдущем разделе.

Нестрогость и проистекающая отсюда неточность квазиклассического рассмотрения кроются в том, что на деле вращение молекул начинает существенно влиять на энергию и энтропию газа раньше, чем поступательное движение окажется полностью возбужденным, и точно так же и колебание ядер начинает у многих газов сказываться раньше, чем будет достигнуто полное возбуждение вращения. В приведенной классификации «зон» это отражено в довольно неопределенном и уклончивом указании, что граница между зонами определяется возникновением «заметного» влияния новых степеней свободы. Но та сравнительно небольшая степень точности, которая чаще всего требуется в приложениях (несколько процентов), обычно позволяет смотреть на затронутый вопрос упрощенно.

Другой недостаток квазиклассического рассмотрения заключается в произвольности выбора функций, учитывающих неполностью возбужденные степени свободы. Рассмотренные выше полные квантостатистические выражения в данном случае применяются только для учета электронного состояния молекул; в отношении же вращения молекул и колебания ядер они служат только для расчета величин при некоторых наиболее интересующих нас температурах, но для функциональной характеристики влияния температуры на эти величины они практически совершенно непригодны вследствие своей крайней громоздкости. Обычно в квазиклассических уравнениях применяют функции Эйнштейна. Для колебания атомных ядер это является более законным, чем для вращения молекул. Но и в том и в другом случае функции Эйнштейна обычно применяют чисто эмпирически, так как характеристические температуры подыскивают при этом не на основании констант, характеризующих строение молекул, а путем подбора, руководствуясь желанием все свойства газа, изученные на опыте или установленные для отдельных температур строгим расчетом, описать суммой двух-трех функций Эйнштейна, каково бы ни было число независимых колебаний в молекуле. На подысканные таким образом характеристические температуры приходится смотреть обычно как на некоторые «эффективные величины», ценные только в том отношении, что две-три такие величины могут заменить более обширную группу истинных характеристических температур.

Функции Эйнштейна были выведены в предыдущем разделе и даны в нем уравнениями (5.35'), (5.37), (5.38) и (5.39). Но там эти функции были написаны для грамм-атома твердого тела, т. е. для системы  $3N$  линейных осцилляторов, где  $N$  — число Авогадро. Очевидно, что для одного колебания (две степени свободы — кинетическая и потенциальная) следует взять те же функции без коэффициента 3:

$$U_{\left(\frac{\Theta}{T}\right)}^{\text{Эйншт}} = \frac{R\Theta}{e^{\frac{\Theta}{T}} - 1},$$

$$C_v^{\text{Эйншт.}}\left(\frac{\theta}{T}\right) = \frac{\frac{R\theta^2}{T} e^{-\frac{\theta}{T}}}{\left(e^{-\frac{\theta}{T}} - 1\right)^2},$$

$$S^{\text{Эйншт.}}\left(\frac{\theta}{T}\right) = \frac{R\theta}{T} \frac{1}{e^{-\frac{\theta}{T}} - 1} - R \ln \left(1 - e^{-\frac{\theta}{T}}\right),$$

$$F^{\text{Эйншт.}}\left(\frac{\theta}{T}\right) = RT \ln \left(1 - e^{-\frac{\theta}{T}}\right).$$

Таблица этих функций дана в конце главы (см. табл. 5, стр. 177).

Поскольку в настоящее время не имеется другого практически пригодного метода описания и анализа свойств газов, то естественно, что, несмотря на отмеченные выше недостатки, квазиклассический способ рассмотрения сделался общепринятым.

Именно благодаря этой компромиссной квазиклассической теории газов проблема энтропийных (химических) констант приобрела для термодинамики особую важность. Квазиклассические формулы энтропии в основных членах по форме совпадают с классическими, но по содержанию, а именно по трактовке энтропийных констант, они имеют более глубокий смысл.

Аддитивная постоянная, входящая в уравнение энтропии, в классической теории является величиной неопределенной. В квазиклассических уравнениях, например (5.52) и (5.63), энтропийная константа приобретает вполне определенные значения, изменяющиеся скачком каждый раз, когда мы переходим от температурной области, помеченной в вышеприведенной классификации нечетным номером, к последующей четной.

Не приходится говорить об энтропийной константе газа как о величине абсолютно неизменной; когда мы берем трехатомный газ и пишем для него энтропийную константу, которая не равна энтропийной константе одноатомного газа, то это справедливо до тех пор, пока газ ведет себя как трехатомный; при достаточно же низких температурах в уравнениях того же трехатомного газа фигурирует уже энтропийная константа одноатомного газа.

Квазиклассическая трактовка свойств газов представляет собой, пожалуй, один из наиболее глубоких (в физике) примеров, иллюстрирующих общепhilosophическое положение диалектики о переходе количества, в данном случае — изменения температуры, в качество, в данном случае — коренное изменение свойств газа, с радикальной заменой уравнений, описывающих эти свойства газа.

## 5.22. Квазиклассические формулы энтропии газов и химические постоянные

Оставляя в стороне область вырождения, где никакие классические представления неприменимы, обратимся ко второй и третьей областям, когда *полностью возбуждены только три степени свободы поступательного движения*, а вращательное движение молекул или не проявляется заметно, или учитывается дополнительными членами. В этом случае, как уже упоминалось, квазиклассическая формула энтропии любого многоатомного газа в основных членах совпадает с формулой энтропии одноатомного газа

$$S = \frac{5}{2} R \ln T - R \ln p + S_{\text{поступ}}^0 + \frac{q}{2} S^{\text{Эйншт.}}\left(\frac{\theta_{\text{вращ}}}{T}\right) + S_{\text{эл.}} \quad (5.72)$$