

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

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

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

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 общефилософское 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

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

Коэффициент  $q$  в дополнительном члене означает число учитываемых степеней вращения; он разделен на два потому, что в принятом нами обозначении функция Эйнштейна написана для двух степеней свободы (она была написана для одного колебания, где наряду с одной степенью свободы движения учитывается энергетически равноправно потенциальная энергия). Понятно, что в «области одноатомности»  $q = 0$ . Если же влиянием вращения молекул пренебречь нельзя, то для гантельных молекул  $q = 2$ , для несимметричных молекул  $q = 3$  и, наконец, для молекул с группой, свободно вращающейся около оси симметрии,  $q = 4$ .

Характеристическая температура вращения, как будет показано позже, должна была бы иметь величину для гантельных молекул

$$\Theta_{\text{вращ}} = \frac{h^2 \sigma}{8\pi^2 I k} \quad (5.73)$$

и для несимметричных молекул

$$\Theta_{\text{вращ}} = \frac{h^2 \sigma^{2/3}}{8\pi^{2/3} I k} \quad (5.73')$$

Здесь  $I$  — момент инерции в основном состоянии;  $\bar{I} = \sqrt[3]{I_1 I_2 I_3}$ , т. е. «усредненный» момент инерции несимметричной молекулы;  $\sigma$  — число симметрии. Энтروпийная константа  $S^0_{\text{поступ}}$  определяется уравнением Терродэ (5.53). Последний член формулы (5.72) представляет собой электронную составляющую энтропии, которая для основного состояния определяется (5.70). Стало быть, сумма

$$S^{\text{min}}_{\text{поступ}} = S^0_{\text{поступ}} + R \ln g_0 \quad (5.74)$$

представляет собой *минимальное значение энтропийной константы любого газа*.

Как было показано выше на примере паров бора, уже при крайне низких температурах может оказаться необходимым учитывать возбуждение электронного состояния молекулы (если  $\Theta_{\text{эл}}$  мало); тогда  $S_{\text{эл}}$  нужно вычислять по (5.71) или даже по общему уравнению (5.69). Вследствие температурного изменения  $g$  мне представляется нерациональным включать, как это часто делают, электронную составляющую энтропии в величину энтропийной константы. Такое совершенно искусственное объединение ( $S^0_{\text{поступ}} + S_{\text{эл}}$ ) лишило бы нас возможности рассматривать так составленную «константу» как величину неизменную, хотя бы в пределах одной области температур. Часто называют энтропийной константой сумму

$$S^0_{\text{поступ}} + R \ln g_0$$

Но это еще менее рационально; во-первых, указанная сумма опять-таки зависит от температуры, во-вторых, в этом случае необходимо отдельно учитывать второй член электронной составляющей энтропии в (5.69).

Наряду с энтропийными константами часто пользуются так называемыми *химическими постоянными*  $i$ , которые представляют собой те же энтропийные константы (для моля), разделенные на универсальную газовую постоянную после того, как из них вычтена теплоемкость при постоянном давлении:

$$i = \frac{S_0 - C_p^*}{R} \quad (5.75)$$

Здесь звездочка при символе теплоемкости указывает, что нужно взять значение теплоемкости, определяемое классической теорией. Из этого определения ясно, что, в отличие от энтропийной константы, химическая постоянная не зависит от массы газа. Прилагая это определение к рассматриваемой

нами области температур, т. е. считая, что  $C_p^1 = 5/2 R$ , и пользуясь формулой Тетроде (5.53), находим, что химическая постоянная одноатомного газа, а также любого многоатомного газа в части, определяемой поступательным движением молекул, равна

$$i_{\text{поступ}} = \ln \left( \frac{1}{h} \sqrt{\frac{2\pi k}{N}} \right)^3 k + \frac{3}{2} \ln M. \quad (5.76)$$

Что касается минимального значения химической постоянной любого газа, то, очевидно, что оно определяется суммой

$$i_{\text{поступ}}^{\min} = i_{\text{поступ}} + \ln g_0. \quad (5.77)$$

Легко видеть, что численное значение химической постоянной, так же как и энтропийной константы, зависит от выбора единиц для температуры и давления. Зависимость от температурной единицы практически, конечно, не важна, так как в качестве универсальной температурной единицы всегда фигурирует градус Цельсия.

Если давление измеряют в атмосферах и пользуются десятичными логарифмами, то величины химических постоянных обозначают через  $j$ . Поскольку 1 атмосфера =  $1,01 \cdot 10^6$  бар, а модуль натуральных логарифмов равен 2,30, то

$$\lg p(\text{в атм}) = \frac{1}{2,3} \ln \left( \frac{p(\text{в бар})}{1,01 \cdot 10^6} \right) = \frac{\ln p(\text{в бар})}{2,3} - \lg 1,01 \cdot 10^6.$$

С точностью до долей процента

$$j = \frac{i}{2,3} - 6. \quad (5.78)$$

Подставляя (5.78) в (5.76), получаем следующее, обычно применяемое в расчетах, выражение химической постоянной, связанной с поступательным движением молекул:

$$j_{\text{поступ}} = -1,587 + \frac{3}{2} \lg M. \quad (5.79)$$

Перейдем к таким температурам, когда *вращательное движение полностью возбуждено*, а колебательное ядер или не проявляется, или учитывается дополнительными квантовыми членами. В этом случае для вращательного движения можно считать применимым закон равномерного распределения энергии по степеням свободы, и поэтому в качестве основных членов уравнения энтропии можно взять классическое выражение энтропии многоатомного газа

$$C_p^* \ln T - R \ln p,$$

где, как известно, для гантельных молекул  $C_p^* = 7/2 R$ , для молекул несимметричного строения  $C_p^* = 8/2 R$ , для молекул со свободно вращающейся группой  $C_p^* = 9/2 R$ .

Но спрашивается, будет ли в этом втором случае энтропийная константа та же, что определяется формулой (5.76), или теперь следует приписать ей другую величину? Чтобы разобраться в этом вопросе, рассмотрим, как первая квазиклассическая формула энтропии (5.72) преобразуется в интересующую нас вторую формулу.

Для большей ясности и краткости ограничимся случаем гантельных молекул. Поскольку для них полное квантостатистическое выражение вращательной составляющей энтропии не особенно громоздко, то для строгости оставим его в формуле (5.72), не заменяя функцией Эйнштейна. Сумма состояний, по которой должна быть рассчитана эта составляющая, как легко

видеть из формул (5.55) и (5.60), определяется выражением

$$Q_{\text{вращ}} = \frac{1}{\sigma} \sum (2m + 1) \exp \left[ -\frac{h^2}{8\pi^2 I} \frac{m(m+1)}{kT} \right]. \quad (5.80)$$

Когда вращательное движение полностью возбуждено, доминируют высшие квантовые уровни, которые можно считать лежащими достаточно близко друг к другу, чтобы явилось допустимым заменить суммирование интегрированием. Заранее можно предвидеть, что это интегрирование в итоге необходимых операций даст классическое значение для вращательной составляющей энтропии, потому что, поскольку вращательное движение полностью возбуждено, оно оказывается подчиненным закону равномерного распределения энергии и, следовательно, квантовая статистика должна дать тот же результат, что и классическая. Мы, однако, должны будем провести весь этот расчет, чтобы выяснить, как он отражается на величине энтропийной константы. Итак, в (5.80) заменяем знак суммы знаком интеграла, введя под знак интеграла множитель  $dm$ . Легко видеть, что в целом коэффициент при  $e$  окажется как раз равным дифференциалу от показателя степени, если дополнительно ввести под знак интеграла множителем величину  $-h^2/8\pi^2 I kT$ . Чтобы это не повлияло на результат интегрирования, мы должны, очевидно, одновременно на ту же величину разделить интеграл. Таким образом,

$$Q_{\text{вращ}} = -\frac{8\pi^2 I kT}{h^2 \sigma} \int_0^{\infty} e^{-x} dx. \quad (5.81)$$

Выполняя это элементарно простое интегрирование, находим

$$Q_{\text{вращ}} = \frac{8\pi^2 I k}{h^2 \sigma} T.$$

Поскольку

$$S_{\text{вращ}} = R \ln Q_{\text{вращ}} + \frac{U_{\text{вращ}}}{T}$$

и поскольку при полном возбуждении вращения  $U_{\text{вращ}} = q/2 RT$ , где для рассматриваемых нами гантельных молекул  $q = 2$ , то очевидно, что при полном возбуждении вращения

$$S_{\text{вращ}} = R \ln T + R \ln \frac{8\pi^2 I k}{h^2 \sigma} + R. \quad (5.82)$$

Первый член этого выражения в сумме с первым членом формулы (5.72) дает  $C_p^* \ln T$  (так как для гантельных молекул по классической теории  $C_p^* = 7/2 R$ ). Что же касается двух других членов (которые легко объединить в один, если последнему члену приписать равный единице множитель  $\ln e$ ), то очевидно, что в сумме они представляют собой вращательную составляющую энтропийной константы. Аналогичный результат мы получили бы, если бы провели такое же вычисление для несимметричных молекул.

Итак, мы видим, что квазиклассическая формула энтропии для той области температур, где вращательное движение является полностью возбужденным, должна быть написана следующим образом:

$$S = C_p^* \ln T - R \ln p + (S_{\text{вращ}}^0 + S_{\text{поступ}}^0) + \sum S_{\left(\frac{\epsilon_{\text{Яншт}}}{\epsilon_{\text{Колл}}}\right)} + S_{\text{эл}}. \quad (5.83)$$

Здесь для двухатомных молекул  $C_p^* = 7/2 R$ , для несимметричных молекул  $C_p^* = 8/2 R$ , для молекул со свободно вращающейся группой  $C_p^* = 9/2 R$ .

Вращательная составляющая энтропии равна для гантельных молекул

$$S_{\text{вращ}}^0 = R \ln \frac{8\pi^2 I k}{h^2 \sigma} e, \quad (5.84)$$

для молекул несимметричной формы

$$S_{\text{вращ}}^0 = \frac{3}{2} R \ln \frac{8\pi^{7/2} \bar{I} k}{h^2 \sigma^{3/2}} e. \quad (5.84')$$

Отсюда соответственно (5.75) и (5.78) получаем следующее выражение вращательной составляющей химической постоянной  $i$  и  $j$ : для гантельных молекул

$$i_{\text{вращ}} = \ln \frac{8\pi^2 I k}{h^2 \sigma}, \quad (5.85)$$

$$j_{\text{вращ}} = 38,40 + \lg I - \lg \sigma \quad (5.85')$$

и для молекул несимметричного строения

$$i_{\text{вращ}} = \frac{3}{2} \ln \frac{8\pi^{7/2} \bar{I} k}{h^2 \sigma^{3/2}}, \quad (5.86)$$

$$j_{\text{вращ}} = 57,85 + \frac{3}{5} \lg \bar{I} - \lg \sigma, \quad (5.86')$$

где

$$\bar{I} = \sqrt[3]{I_1 I_2 I_3},$$

и для молекул со свободно вращающейся группой

$$j_{\text{вращ}} = 77,30 + 2 \lg I - \lg \sigma, \quad (5.87)$$

где

$$\bar{I} = \sqrt{I_1 I_2}.$$

Исходя из найденных выражений для вращательной составляющей энтропийных констант, можно установить, какую теоретически величину должна иметь характеристическая температура вращения  $\Theta_{\text{вращ}}$ , если мы желаем приближенно аппроксимировать полные квантостатистические формулы функциями Эйнштейна (как это, например, представлено в уравнении (5.72)). Обращаясь к функции Эйнштейна для энтропии (см. стр. 171), мы видим, что при  $T \gg \Theta_{\text{вращ}}$ , когда вращательное движение полностью возбуждено и когда эйнштейновская функция энтропии приводит к классическому выражению энтропии,

$$S_{\left(\frac{\Theta}{T}\right)}^{\text{Эйншт}} = R - R \ln \frac{\Theta}{T} = R \ln T + R \ln \frac{e}{\Theta}$$

(в исходной формуле величины  $e^{\frac{\Theta}{T}}$  и  $e^{-\frac{\Theta}{T}}$  мы разложили в степенной ряд и отбросили все члены, кроме первых двух).

Очевидно, что последний член приведенного выражения представляет собой не что иное, как составляющую энтропийной константы. Сопоставляя его с уравнениями (5.84) и (5.84'), мы убеждаемся в обоснованности ранее приведенных формул для характеристической температуры вращения (см. формулы (5.73) и (5.73')).

Нам остается рассмотреть, как учитывается в квазиклассических уравнениях энтропии *полное возбуждение всех или некоторых (главных) колебаний атомных ядер*. Только что рассмотренное выражение, к которому приводит

эйнштейновская функция энтропии при  $T \gg \Theta_{\text{вращ}}$ , показывает, что интересующая нас третья квазиклассическая формула энтропии, вступающая в силу, когда полностью возбуждены  $f$  колебаний атомных ядер, имеет вид

$$S = (C_p^* + f)R \ln T - R \ln p + (S_{\text{кол}}^0 + S_{\text{вращ}}^0 + S_{\text{поступ}}^0) + \sum S\left(\frac{\Theta_{\text{кол}}^{\text{Эйншт}}}{T}\right) + S_{\text{эл}}. \quad (5.88)$$

Здесь сумма эйнштейновских функций распространяется только на те колебания атомных ядер, которые возбуждены неполностью; если же все колебания можно считать возбужденными полностью, то понятно, что этот член за ненадобностью отпадает. Что касается колебательной составляющей энтропийной константы, то, как это явствует из предыдущего уравнения, она выражается через характеристические температуры колебаний следующим образом:

$$S_{\text{кол}}^0 = R \ln \frac{e^f}{\Theta_1 \Theta_2 \dots}.$$

Обращаясь к уравнению (5.59), мы видим, что

$$\Theta_{\text{кол}} = \frac{h\nu_{\text{кол}}}{k}.$$

Стало быть,

$$S_{\text{кол}}^0 = fR \ln \frac{ke}{h\nu}, \quad (5.89)$$

где

$$\bar{\nu} = \sqrt[1]{\nu_1 \nu_2 \nu_3 \dots}. \quad (5.90)$$

Отсюда по (5.75) колебательная составляющая химической константы равна

$$i_{\text{кол}} = f \ln \frac{k}{h\bar{\nu}}, \quad (5.91)$$

$$j_{\text{кол}} = -0,155f - \sum_{i=0}^f \lg \nu_i. \quad (5.91')$$

Очевидно, что здесь знак суммы распространяется на все  $f$  частот полностью возбужденных колебаний. Величина  $\bar{\nu}$  представляет собой как бы усредненную собственную частоту полностью возбужденных колебаний, аналогично усреднению моментов инерции в (5.84'). Приведенные выражения показывают, что каждый раз, когда какое-либо из колебаний ядер мы признаем полностью возбужденным и в связи с этим вычеркнем в третьей квазиклассической формуле энтропии (5.88) функцию Эйнштейна, отражающую это колебание, то взамен вычеркнутой функции Эйнштейна мы должны увеличить значение энтропийной константы на величину

$$R \ln \frac{ke}{h\nu_i},$$

где  $\nu_i$  — собственная частота колебания, достигшего полного возбуждения.