

СОВРЕМЕННАЯ ТЕРМОДИНАМИКА

А. Р. Уббеллоде, Оксфорд ¹⁾

МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА И ДОСТИЖЕНИЕ ВЕСЬМА НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУР

Парамагнетизм и ферромагнетизм

Статистическое рассмотрение парамагнетизма дано в следующем параграфе. Парамагнитные твердые тела обычно подчиняются закону Кюри—Вайса, согласно которому их восприимчивость

$$X = \frac{C}{T + \Delta},$$

где C и Δ — постоянные. При температурах T того же порядка, что и постоянная Δ , X не является больше независимым от напряжения поля H , и закон Кюри более не применим.

Вблизи точки Кюри, ниже которой твердое тело становится ферромагнитным, теплоемкость C_V и изменение теплосодержания имеют аномально большие значения. Типичными точками Кюри являются 755°C у железа, 588°C у магнетита, 376°C у никеля, хотя у слабо ферромагнитных веществ точки Кюри не наблюдаются вплоть до гораздо более низких температур. Если вычертить кривые охлаждения для парамагнитных веществ, то вблизи точки Кюри благодаря изменению теплоемкости C_V будет наблюдаться изменение наклона этих кривых; однако на них отсутствуют участки, соответствующие выделению или поглощению скрытой теплоты при фиксированной температуре.

При отсутствии строгой количественной теории ферромагнетизма формальное термодинамическое объяснение наличию добавочной теплоемкости у парамагнитных и ферромагнитных веществ можно дать следующим образом. Если H — магнитное поле и I — интенсивность намагничивания, то работа, произведенная над веществом при намагничивании, равна $\int H dI$ и теплосодержание может быть определено как

$$H = E - PV + HI.$$

¹⁾ См. Успехи физич. наук, 20, 45, 1938.

Если $E + PV$ не зависит от состояния намагничивания вещества, то, выбирая H и T в качестве независимых переменных, имеем

$$\left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_{P, T} = \left(\frac{\partial I}{\partial T}\right)_{P, H}.$$

Откуда изменение энтропии при намагничивании

$$\Delta S = \int_{H_1}^{H_2} \left(\frac{\partial I}{\partial T}\right)_{P, H} dH.$$

Для парамагнитных веществ $I = \chi H$, и если вещество подчиняется закону Кюри ($\chi = \frac{C}{T}$), так что

$$\left(\frac{\partial I}{\partial T}\right)_{P, H} = -\frac{CH}{T^2},$$

причем полученная величина имеет заметное значение только при низких температурах, имеем

$$\Delta S = -\frac{H^2 C}{2T^2},$$

и дополнительная удельная теплоемкость парамагнитного вещества равна

$$\Delta C_V = T \left(\frac{\partial \Delta S}{\partial T}\right)_V = \frac{H^2 C}{T^2}.$$

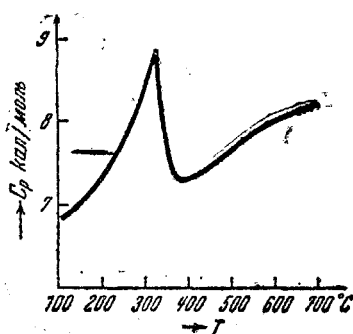


Рис. 9.

Ферромагнетики. Ферромагнитные вещества ниже точки Кюри обнаруживают спонтанное намагничивание, даже если $H = 0$.

Если I_S — намагничение насыщения, то, следуя Вайсу, можно написать для внутреннего поля

$$H_m = A I_S,$$

где A — постоянная.

Тогда энергия намагничивания в единице объема

$$E_m = \frac{1}{2} A I_S^2,$$

или, на грамм вещества

$$E_m = \frac{A}{2\rho} I_S^2.$$

Наличие добавочной энергии спонтанного намагничивания приводит к добавочной удельной теплоемкости

$$\Delta C_{Vm} = \frac{\partial E_m}{\partial T} = -\frac{A}{\rho} I_S \frac{dI_S}{dT}.$$

Теория и эксперимент показывают, что $\frac{dI_S}{dT}$ имеет наибольшее значение вблизи точки Кюри. Поэтому и доля добавочной теплоемкости C_{Vm} в полной теплоемкости вещества имеет максимум вблизи

точки Кюри и, вообще говоря, значительна там, где I_S еще велико. Поэтому максимальное значение ΔC_{V_m} наблюдается в точке Кюри, но ΔC_{V_m} спадает гораздо медленнее со стороны низких температур. Рис. 9 показывает ход добавки к нормальной удельной теплоемкости никеля вблизи точки Кюри.

Достижение весьма низких температур

Изменения энергии атомов в твердом теле характеризуются, вообще говоря, взаимодействием атомов с соседями. В таких явлениях, как ферромагнетизм, упорядочение сплавов или переходы типа хлористого аммония, это взаимодействие затрудняет количественное вычисление соответствующих изменений энергии.

Во многих парамагнитных веществах признаки такого взаимодействия обнаруживаются только при низких температурах. Это обстоятельство придает особую важность магнитному методу охлаждения.

Недостижимость абсолютного нуля. Прежде чем приступить к рассмотрению методов, применяющихся для достижения весьма низких температур, полезно подчеркнуть важность теоремы Нернста, которая устанавливает недостижимость абсолютного нуля с помощью любого обратимого процесса для конечных количеств вещества.

Это можно проиллюстрировать на некотором цикле Карно. При температуре ΔT выше 0°K совершается обратимый изотермический переход из состояния A в состояние B и

$$\Delta S_{A \rightarrow B} = \frac{F - H}{\Delta T}.$$

Затем система адиабатически охлаждается до 0°K , так что $\Delta S = 0$. При абсолютном нуле совершается обратный переход из состояния B в состояние A , причем на основании тепловой теоремы Нернста изменение энтропии $\Delta S_{B \rightarrow A} = 0$. Наконец, система адиабатически нагревается до температуры ΔT .

Если бы такой процесс был возможен, то можно было бы спонтанно увеличить энтропию системы при температуре ΔT на величину $\Delta S_{A \rightarrow B}$ без всяких других изменений, например, в работающем веществе. Последнее, однако, противоречит второму началу. Поэтому, если тепловая теорема применима к системе, то невозможно охладить ее адиабатически до абсолютного нуля, т. е. абсолютный нуль недостижим. Рассмотрение уравнения

$$\Delta S = C_V \frac{\Delta T}{T} = \frac{\Delta Q}{T}$$

показывает, что это обстоятельство является по существу тривиальным. Если имеются обратимые процессы, которые дают заметное изменение энтропии вплоть до самых низких температур, то всегда можно добиться достаточно больших изменений $\frac{\Delta T}{T}$, так как теплоемкость C_V очень мала.

С термодинамической точки зрения изменение от 0,1 до 0,001°K эквивалентно изменению от 100 до 1°K, так как отношение $\frac{\Delta T}{T}$ остается тем же. Всегда возможно достижение температур, численные значения которых кажутся весьма малыми, но теорема о недостижимости абсолютного нуля автоматически вступает в силу, когда нельзя более производить изменения энтропии, так что отношение $\frac{\Delta T}{T}$, которым измеряется степень охлаждения, не может больше возрастать.

Магнитный способ охлаждения. Все вещества обладают диамагнитной восприимчивостью, которая не зависит от температуры. Это может быть показано из элементарного рассмотрения электронов на замкнутых орбитах как эквивалентов электрических токов, которые располагаются так, чтобы ослабить действие приложенного магнитного поля. Атомы же ограниченного числа веществ обладают дополнительными магнитными моментами, обусловленными некомпенсированным спином или орбитальным магнитным моментом. Такие вещества являются парамагнитными, и их парамагнитная восприимчивость зависит от температуры. Методы охлаждения с помощью ожижения газов, т. е. основывающиеся на изменении энтропии при испарении, становятся недостаточными, когда давление насыщенных паров, становится столь малым, что технически невозможно производить достаточно большие изменения энтропии в конечный промежуток времени.

Условия, при которых парамагнитная восприимчивость твердых тел может быть использована для осуществления достаточных изменений энтропии вплоть до весьма низких температур, выяснятся из дальнейшего.

Изменение энтропии при намагничении равно

$$\Delta S = \int_{H_1}^{H_2} \left(\frac{\partial I}{\partial T} \right)_{P, N} dH,$$

и соответствующее выделение тепла составляет $T\Delta S$.

В магнитном методе охлаждения парамагнитное вещество намагничивается, и выделяющаяся при этом теплота поглощается окружающей средой; для этой цели намагничиваемый образец помещается в струю гелия, уносящую выделяющуюся теплоту и передающую ее поглотителю из жидкого водорода. Когда установится тепловое равновесие, гелий откачивается и магнитное поле снимается. При этом энтропия работающего вещества должна возрасти, что приводит к поглощению тепла и понижению температуры.

Чтобы в работающем веществе могли происходить большие изменения энтропии при самых низких достижимых температурах, $\frac{\partial I}{\partial T}$ должно быть велико. Так как $I = XH$, где X — восприимчи-

вость и так как большинство парамагнитных веществ подчиняется закону Кюри — Вайса

$$X(T + \Delta) = C,$$

то

$$\frac{\partial I}{\partial T} = -\frac{HC}{(T + \Delta)^2}; \quad \Delta S = -\frac{H^2 C}{2(T + \Delta)^2}.$$

Ясно, что изменение энтропии при намагничивании будет возрастать с понижением температуры только при $T \gg \Delta$, так что в подходящем рабочем веществе Δ должна быть как можно меньшей.

Статистический вывод закона Кюри и значение Δ . Статистический вывод закона Кюри для парамагнитной восприимчивости твердого тела основывается на предположении, что в твердом теле имеются элементарные магнитики, которые стремятся ориентироваться параллельно приложенному магнитному полю, но тепловое движение атомов мешает их полной ориентации.

Если элементарные магнитики имеют момент μ , их потенциальная энергия, когда они ориентированы под углом θ к приложенному полю H , равна $-\mu H \cos \theta$ (при этом предполагается, что между соседями нет взаимодействия). Согласно теореме Больцмана число молекул в телесном угле

$$d\Omega = d(\cos \theta) d\varphi$$

под углом θ к полю пропорционально

$$e^{\frac{\mu H \cos \theta}{kT}} d\Omega,$$

и полная восприимчивость на атом будет

$$\mu \cos \theta.$$

Средняя магнитная восприимчивость на атом будет

$$\bar{\mu} = \frac{\sum e^{\frac{\mu H \cos \theta}{kT}} \mu \cos \theta d\Omega}{\sum e^{\frac{\mu H \cos \theta}{kT}} d\Omega}.$$

Следует заметить, что эта величина может быть выражена в более компактном виде с помощью статистической суммы

$$Z = \sum e^{\frac{\mu H \cos \theta}{kT}} d\Omega.$$

Средняя потенциальная энергия на атом в магнитном поле равна $\bar{e} = -H\bar{\mu}$, с другой стороны, $\bar{e} = -\frac{\partial \lg Z}{\partial \left(\frac{1}{kT}\right)} = -H\bar{\mu}$.

Согласно квантовой теории магнитный момент может иметь только вполне определенные дискретные ориентации, так что $\cos \theta$ может принимать только ряд дискретных значений. Однако за исключением случая весьма низких температур или весьма сильных

полей средняя восприимчивость на атом, вычисленная по квантовой и по классической (т. е. если суммирование заменено интегрированием) статистике, совпадает.

Если в единице объема содержится n атомов, то восприимчивость X на единицу объема может быть записана в виде

$$X = \frac{n \int \int e^{\frac{\mu H \cos \theta}{kT}} \mu \cos \theta \sin \theta d\theta d\varphi}{\int \int e^{\frac{\mu H \cos \theta}{kT}} \sin \theta d\theta d\varphi}.$$

Введя $x = \frac{H\mu}{kT}$, имеем

$$X = n\mu \left[\coth x - \frac{1}{x} \right],$$

что при малых значениях x дает закон Кюри

$$X = \frac{n\mu^2}{3kT}.$$

При сравнении полученной формулы с экспериментом следует вычесть небольшой диамагнетизм твердого тела.

Поправка Вайса становится заметной, только когда $T \approx \Delta$ и обусловлена электрическим и магнитным взаимодействием элементарных магнетиков со своими соседями. Удобным рабочим веществом, для которого Δ очень мала, являются сульфат гадолиния $Gd_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$, железноаммониевые квасцы $Fe_2(SO_4)_3 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 24H_2O$ и другие соли редких земель и переходных элементов. В этих случаях взаимодействие между соседями мало потому, что электронные орбиты, обуславливающие парамагнетизм, глубоко „погружены“ в молекулу и окружены весьма симметричным электрическим полем от окружающих ионов, поскольку число присоединенных молекул воды велико. С термодинамической точки зрения интересно рассмотреть источник энтропии намагничивания. В сульфате гадолиния магнитное квантовое число иона гадолиния $j = 7/2$, и в очень слабом поле электронные орбиты могут ориентироваться под углами

$$\cos \theta = \frac{j}{j}, \frac{j-1}{j}, \frac{j-2}{j}, \frac{j-3}{j}$$

относительно поля.

Принимая во внимание также и разницу между направлениями спинов, имеем $4 \cdot 2 = 8$ различных ориентаций. Магнитный момент на граммотом равен $gj\beta$, где β — магнетон Бора, равный $0,912 \cdot 10^{-20}$ CGS единиц, представляет отношение механического момента электрона к магнитному и $g = 2$. Работа, необходимая для того, чтобы расположить орбиты параллельно полю, равна $gj^2H(1 - \cos \theta)$. Если вещество находится только в поле земли, эта работа весьма мала и сравнима с RT только ниже $10^{-3}^\circ K$. Поэтому тепловое движение приводит к тому, что все состояния заняты с равной вероятностью вплоть до этой

температуры, если пренебречь ориентирующим действием электрических сил (электрические силы оказывают большее влияние, чем тепловое движение, около 1°K). Если удельная теплоемкость могла бы быть измерена до этой температуры, то наблюдалась бы аномалия, интеграл которой $\int C_V \ln T = -R \ln 8$. Эта аномалия пропускается в обычных экспериментальных оценках энтропии, так как температура не поддерживается достаточно низкой.

В сильном магнитном поле, с другой стороны, выигрыш энергии при расположении молекул параллельно полю становится больше чем RT , так что не все положения являются в равной мере заполненными. Поэтому в сильном поле дефект энтропии меньше $R \ln 8$, и соответствующая разность представляет энтропию намагничивания. Это значение является максимальным и не может быть превзойдено. Последнее является следствием того факта, что восприимчивость уменьшается, когда в твердом теле наступает магнитное насыщение, так что интеграл

$$\Delta S_{\text{намагнич.}} = \int_{H_1}^{\infty} \left(\frac{\partial I}{\partial T} \right)_{P, N} dH$$

имеет конечное значение.

ГАЗООБРАЗНОЕ СОСТОЯНИЕ ¹⁾

В то время как прогресс термодинамики твердого состояния зависит от правильного употребления тепловой теоремы, термодинамические функции газов вычисляются исключительно из распределения уровней энергии, выведенного из полосатых спектров, и соответствующих статистических сумм. Это обусловлено тем, что экспериментальная оценка даже теплосодержания газов при высоких температурах представляет непростую задачу.

Энергия поступательного движения. Распределение энергии поступательного движения между молекулами газа имеет первостепенную важность при вычислении постоянной энтропии. При обычных температурах выполнена теорема о равнораспределении, и на каждую степень свободы приходится энергия $\frac{1}{2} kT$. Соответственно этому, теплоемкость идеального газа, обязанная поступательному движению, равна $C_V = \frac{3}{2} R$ на моль, и энтропия

$$S = R \ln \frac{T^{\frac{5}{2}} A}{P},$$

где A — постоянная энтропии.

¹⁾ Эта глава подверглась значительному сокращению и переделкам переводчика, поскольку она предназначена скорее для справок. Для более полного ознакомления читателя с квантовой статистикой отсылаем его к специальным руководствам: например, Бриллюэн „Квантовая статистика“.

Если газы подчиняются тепловой теореме Нернста, т. е. если $S = 0$ при 0°K , то теплоемкость должна падать при весьма низких температурах до нуля. Это явление носит название вырождения газов. Экспериментальное наблюдение вырождения затруднительно благодаря тому, что при весьма низких температурах и огромных давлениях, когда наступает вырождение, ван-дер-ваальсовское взаимодействие начинает играть весьма заметную роль.

Замечание о поправке Ван-дер-Ваальса. С экспериментальной точки зрения, в случае значительных отклонений газа от законов идеальных газов, результаты удобно выражать через так называемую фугасность. Фугасность определяется следующим образом: изменение свободной энергии при сжатии газа дается уравнением

$$\Delta F = RT \ln \frac{f_1}{f_2},$$

где f_1 и f_2 — фугасности при давлениях, соответственно, P_1 и P_2 .

Тогда поправка к значению ΔF_1 , которое получилось бы при отсуствии отклонений газа от идеальности, имеет вид

$$A_P = RT \ln \frac{P_1}{P_2} - RT \ln \frac{f_1}{f_2}.$$

В пределе, при очень малых плотностях газ ведет себя как идеальный, и $f_2 = P_2$.

Поправка A_P при любом конечном давлении

$$A_P = RT \ln P - RT \ln f = RT \ln \frac{P}{f}.$$

Написав уравнение состояния газа во втором приближении в виде

$$V = \frac{RT}{P} - \alpha,$$

имеем

$$RT \ln \frac{f}{f'} = RT \ln \frac{P}{P'} - \alpha(P - P'),$$

и в пределе ($f' = P' \rightarrow 0$)

$$RT \ln f = RT \ln P - \alpha P,$$

т. е.

$$A_P = \alpha P.$$

Статистический расчет вырождения¹⁾. Хотя прямые экспериментальные наблюдения вырождения являются неудовлетворительными, можно провести теоретический расчет этого явления на основе статистической теории.

При этом оказывается необходимым учитывать квантовые свойства частиц, т. е. исходить из квантовой статистики. Здесь мы ограничимся лишь тем, что укажем основные положения последней. Как уже указывалось выше (глава VI), статистика позволяет найти

¹⁾ Эта часть параграфа с целью сокращения написана переводчиком заново.

равновесное распределение в идеальном газе, состоящем из N тождественных частиц. Если частицы могут находиться в различных состояниях с энергией $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \dots$, то распределение задается указанием среднего числа частиц $N_1, N_2, \dots, N_n$ в каждом из этих состояний. В действительности число частиц, находящихся в некотором состоянии, не равно среднему, но быстро колеблется (флуктуирует) вокруг него.

В самом общем случае, в системе с переменным числом частиц, функция распределения (плотность вероятности) имеет вид

$$\rho_N = A e^{\frac{\mu N - \varepsilon_k N}{kT}} = e^{\frac{\Omega + \mu N - \varepsilon_k N}{kT}},$$

где $N = \sum N_k$.

Она подчиняет условию нормировки

$$\sum_{N_1, \dots} \rho_N = 1,$$

где $\sum$ обозначает суммирование по всем возможным значениям N чисел N_k .

В классической статистике все тождественные частицы считаются принципиально различными или, как говорят, их можно перенумеровать. Два состояния системы, в которых, например, молекула №1 находится в первом, а молекула №2 во втором индивидуальном состоянии и наоборот, считаются различными состояниями.

С другой стороны, поскольку все молекулы одинаковы, оба эти состояния будут физически неотличимы друг от друга.

Поэтому, распределение, заданное числами $N_1^{(\varepsilon_1)} N_2^{(\varepsilon_2)}$, где ε_1 и ε_2 обозначают первое и второе состояния, следует рассматривать как совокупность одинаковых состояний, которые различаются лишь индивидуальностью частиц. Число таких эквивалентных состояний равно, очевидно, числу распределений N молекул по k -состояниям системы, т. е.

$$\frac{N!}{\prod_k N_k!}.$$

Если ввести этот множитель в сумму, то можно легко получить выражения для среднего числа молекул N_k в k -том состоянии. Именно

$$\sum_{N_1, \dots} e^{\frac{\Omega + (\mu - \varepsilon_k) \sum N_k}{kT}} \frac{N!}{N_1! N_2! \dots} = 1.$$

Откуда

$$\begin{aligned}
 e^{-\frac{\Omega}{kT}} &= \sum_{N_1 \dots} \frac{N!}{N_1! N_2! \dots} e^{\frac{(\mu - \varepsilon_k) \varepsilon_k N_k}{kT}} = \\
 &= \sum_{N_1 \dots} \frac{N!}{N_1! N_2! \dots} e^{\frac{(\mu - \varepsilon_1) N_1}{kT}} \cdot e^{\frac{(\mu - \varepsilon_2) N_2}{kT}} = \\
 &= \sum_{N_1} \sum_{N_2} \dots \frac{N!}{N_1! N_2! \dots} e^{\frac{(\mu - \varepsilon_1) N_1}{kT}} e^{\frac{(\mu - \varepsilon_2) N_2}{kT}} \dots = \\
 &= \sum_N \left[e^{\frac{\mu - \varepsilon_1}{kT}} + e^{\frac{\mu - \varepsilon_2}{kT}} + \dots \right]^N = \sum_N \left(\sum_k e^{\frac{\mu - \varepsilon_k}{kT}} \right)^N
 \end{aligned}$$

по формуле обобщенного бинома Ньютона.

Суммируя по N от 0 до ∞ , имеем

$$e^{-\frac{\Omega}{kT}} = \frac{1}{1 - \sum_k e^{\frac{\mu - \varepsilon_k}{kT}}}$$

$$\Omega = kT \lg \left(1 - \sum_k e^{\frac{\mu - \varepsilon_k}{kT}} \right).$$

Однако

$$N_k = - \frac{\partial \Omega}{\partial (\mu - \varepsilon_k)}.$$

Поэтому в случае классической статистики для распределения частиц по состояниям имеем (опуская знак среднего)

$$N_k = \text{const } e^{-\frac{\varepsilon_k}{kT}},$$

т. е. распределение Больцмана.

Следует еще заметить, что если индивидуальные состояния $\varepsilon_1, \varepsilon_2 \dots$ образуют не дискретную, а непрерывную последовательность, то во всех формулах суммирование по состояниям заменится интегрированием, и они перейдут в обычные формулы классической статистики.

Этот способ получения распределения в идеальном газе можно теперь применить к газу, состоящему из частиц, подчиняющихся квантовой механике. В этом случае весьма существенную роль играет отказ от индивидуальности тождественных частиц.

Согласно выводам квантовой механики¹⁾, при рассмотрении системы, состоящей из тождественных частиц, принципиально не-

¹⁾ См. любой курс квантовой механики.

возможно отличать одни экземпляры этих частиц от других. Иными словами, при квантово-механическом описании системы мы лишены возможности перенумеровать частицы. Поэтому при указании распределения частиц по состояниям можно лишь указать число частиц, находящихся в некотором состоянии, но не их индивидуальность. Отсюда следует, что в отличие от классической статистики учет числа перестановок молекул между состояниями теряет всякий смысл. Далее, оказывается, что система тождественных частиц может описываться либо симметричными, либо антисимметричными волновыми функциями (т. е. не меняющими знак или меняющими на обратный при перестановке двух частиц). Для частиц последнего типа (к ним принадлежат, например, электроны) имеет место принцип Паули, согласно которому в квантовом состоянии не может находиться более одной частицы, т. е. N_k может принимать значения лишь 0 или 1.

Частицы, описываемые волновыми функциями симметричного типа, подчиняются так называемой „статистике Бозе — Эйнштейна“.

Получим выражение для среднего числа частиц в k -том состоянии в случае идеального газа, подчиняющегося статистике Бозе — Эйнштейна.

Имеем, аналогично предыдущему,

$$e^{-\frac{\Omega}{kT}} = \sum_{N_1 \dots} e^{\frac{(\mu - \epsilon_k) \sum N_k}{kT}} = \sum_{N_1} e^{\frac{(\mu - \epsilon_1) N_1}{kT}} \cdot \sum_{N_2} e^{\frac{(\mu - \epsilon_2) N_2}{kT}} \dots = \\ = \prod_k \sum_{N_k} e^{\frac{(\mu - \epsilon_k) N_k}{kT}}.$$

Поскольку на число частиц в k -том состоянии не наложено никакого ограничения, то, суммируя по N_k от 0 до ∞ , имеем

$$\Omega = -kT \sum_k \lg \sum_{N_k=0}^{\infty} e^{\frac{(\mu - \epsilon_k) N_k}{kT}} = -kT \sum_k \lg \frac{1}{1 - e^{\frac{\mu - \epsilon_k}{kT}}}.$$

Откуда

$$N_{Б.-Э.} = -\frac{d\Omega}{d(\mu - \epsilon_k)} = \frac{1}{e^{\frac{\epsilon_k - \mu}{kT}} - 1},$$

где индекс Б. — Э. означает статистику Бозе — Эйнштейна.

Статистика частиц, описываемых антисимметричными волновыми функциями, носит название статистики Ферми — Дирака. В случае статистики Ферми — Дирака, подобно предыдущему, имеем

$$e^{-\frac{\Omega}{kT}} = \prod_k \sum_{N_k} e^{\frac{(\mu - \epsilon_k) N_k}{kT}}.$$

Здесь $N_k = 0, 1$, поэтому

$$e^{-\frac{\Omega}{kT}} = \prod_k \sum_{N_k=0}^1 e^{\frac{(\mu - \epsilon_k) N_k}{kT}} = \prod_k (1 + e^{\frac{\mu - \epsilon_k}{kT}}),$$

откуда

$$\Omega = -kT \sum_k \lg(1 + e^{\frac{\mu - \epsilon_k}{kT}})$$

$$N_{\text{Ф.-Д.}} = \frac{1}{e^{\frac{\epsilon_k - \mu}{kT}} + 1}.$$

Воспользовавшись выражениями для Ω и N_k , можно вычислить все термодинамические величины в обеих новых статистиках. При этом наибольший интерес представляет тот случай, когда расстояния между соседними состояниями достаточно малы. Тогда суммирование можно заменить интегрированием, вводя элементы фазового объема, соответствующие отдельным квантовым состояниям.

Число квантовых состояний, заключенных в объеме $d\gamma$, равно $\frac{g d\gamma}{h^3}$, где $g=2$ для электронов и фотонов и учитывает различные ориентации спинов в первом случае и поляризации — во втором.

Тогда для полного числа частиц имеем в случае статистики Бозе — Эйнштейна

$$\begin{aligned} N &= \sum N_i = A \int_0^\infty \frac{\epsilon^{\frac{1}{2}} d\epsilon}{e^{\frac{\epsilon - \mu}{kT}} - 1} \\ E &= \sum N_i \epsilon_i = A \int_0^\infty \frac{\epsilon^{\frac{3}{2}} d\epsilon}{e^{\frac{\epsilon - \mu}{kT}} - 1} \\ S &= -\frac{\partial \Omega}{\partial T} = \frac{E}{T} + \frac{NA}{T} - kA \int_0^\infty \epsilon^{\frac{1}{2}} \ln(1 + e^{\frac{\mu - \epsilon}{kT}}) d\epsilon. \end{aligned}$$

Те же величины для статистики Ферми — Дирака имеют вид

$$\begin{aligned} N &= A \int_0^\infty \frac{\epsilon^{\frac{1}{2}} d\epsilon}{e^{\frac{\epsilon - \mu}{kT}} + 1} \\ E &= A \int_0^\infty \frac{\epsilon^{\frac{3}{2}} d\epsilon}{e^{\frac{\epsilon - \mu}{kT}} + 1} \\ S &= \frac{N\mu}{T} + \frac{E}{T} + kA \int_0^\infty \epsilon^{\frac{1}{2}} \ln(1 + e^{\frac{\mu - \epsilon}{kT}}) d\epsilon, \end{aligned}$$

где

$$A = 2\pi v \left(\frac{2m}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}}.$$

Вырождение газа становится существенным, когда квантовые распределения Бозе и Ферми значительно разнятся от больцмановского.

Это имеет место тогда, когда $e^{\frac{\epsilon - \mu}{kT}} \sim \pm 1$. Напротив, при достаточно высокой температуре $e^{\frac{\epsilon - \mu}{kT}} \gg 1$, и вырождение отсутствует. В этом случае оба квантовых распределения переходят в больцмановское.

При этом можно вычислить постоянную энтропии идеального газа, независимо от того, какой из квантовых статистик этот газ подчиняется при низких температурах.

Именно, так как

$$N = A \int_0^\infty \frac{\epsilon^{\frac{1}{2}} d\epsilon}{e^{\frac{\epsilon - \mu}{kT}} \pm 1} \approx \frac{A}{e^{\frac{\mu}{kT}}} \int_0^\infty \epsilon^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{\epsilon}{kT}} d\epsilon,$$

то

$$e^{\frac{\mu}{kT}} = \frac{v (2\pi mkT)^{\frac{3}{2}}}{Nh^3} = \frac{M^{\frac{3}{2}} T^{\frac{3}{2}}}{n} \cdot 3,074 \cdot 10^{-4},$$

где M — атомный вес и n — концентрация на моль.

Поэтому, при $e^{\frac{\epsilon - \mu}{kT}} \gg 1$.

$$\ln(1 + e^{\frac{\mu - \epsilon}{kT}}) \approx e^{\frac{\mu - \epsilon}{kT}}$$

и для одноатомного газа

$$\begin{aligned} S &\approx \frac{N\mu}{T} + \frac{E}{T} + kA e^{\frac{\mu}{kT}} \int_0^\infty \epsilon^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{\epsilon}{kT}} d\epsilon = \frac{N\mu}{T} + \frac{E}{T} + Nk = \\ &= R \left(\frac{5}{2} + \frac{\mu}{kT} \right). \end{aligned}$$

Подставляя $p = nRT$ и выражая μ через N , получаем

$$S = R \left[\frac{5}{2} \ln T - \ln p + \ln \frac{(2\pi mk)^{\frac{3}{2}} k}{h^3} + \frac{5}{2} \right].$$

Откуда постоянная энтропии

$$\frac{S_0}{R} = \frac{5}{2} + \ln \frac{(2\pi mk)^{\frac{3}{2}} k}{h^3}.$$

Вырожденный газ; теплоемкость металлов. Вырождение газа становится заметным при таких температурах, что

$$e^{\frac{\mu}{kT}} = \frac{M^{\frac{3}{2}} T^{\frac{3}{2}}}{n} \cdot 3,074 \cdot 10^{-4} \ll 1.$$

Как уже указывалось, для обычных газов вырождение наблюдать нельзя, так как при этих температурах ван-дер-ваальсовы силы настолько велики, что применение статистики невозможно. Однако применение статистики Ферми — Дирака к электронам в металле приводит к рассмотрению вырожденного газа.

При обсуждении вопросов, связанных с ионизацией газов, электронный газ считался чрезвычайно разреженным и подчиняющимся законам идеальных газов. Однако внутри металла ситуация изменяется. Если считать, что на каждый атом приходится один электрон проводимости, то концентрация n становится порядка 10^{-1} моль на кубический сантиметр. Благодаря весьма малому атомному весу электронного газа ($M = 5,43 \cdot 10^{-4}$) даже при обычных температурах условие $C \ll 1$ выполнено, и газ является полностью вырожденным. Энергия вырожденного электронного газа

$$E = E_0 + \alpha T^2,$$

где E_0 — энергия при абсолютном нуле

$$E_0 = \frac{3}{40} \left(\frac{6N}{\pi v} \right)^{\frac{2}{3}} \frac{N h^2}{m}.$$

E_0 примерно в 15 раз больше классического значения $\frac{3}{2} kT$ при комнатной температуре. Поэтому электроны проводимости имеют значительные подвижности, но их доля в теплоемкости составляет всего

$$C_{эл} = \frac{\partial E}{\partial T} = \alpha T,$$

где

$$\alpha = \left(\frac{\pi v}{9n} \right)^{\frac{2}{3}} \frac{m}{h^2} \pi^2 n k^2.$$

При достаточно высоких температурах теплоемкость электронов проводимости сравнима с теплоемкостью решетки. Однако при этих температурах в колебаниях решетки становится заметной ангармоничность, вносящая в теплоемкость член вида $c_{анг} = \alpha T$. Поэтому не всегда оказывается возможным получить точные значения теплоемкости, обязанной электронам проводимости при высоких температурах. С другой стороны, при низких температурах теплоемкость, обязанная колебаниям решетки, спадает пропорционально T^3 , в то время как теплоемкость электронов проводимости — как T . Это позволяет получить некоторые данные относительно теплоемкости

электронного газа в металле из исследований при очень низких температурах. Хотя рассмотрение электронов проводимости как вырожденного электронного газа не является вполне строгим, поскольку при этом пренебрегается взаимодействием с положительными ионами¹⁾, все же теплоемкость таких металлов, как Au, содержит член вида $\propto T$ при низких температурах.

ТЕРМОДИНАМИКА ВОДОРОДА И ВРАЩАТЕЛЬНАЯ ЭНЕРГИЯ ГАЗОВ

Распределение вращательной энергии в газе может быть получено из распределения уровней энергии, выведенного из полосатых спектров, с помощью соответствующей статистической суммы. Однако термодинамические функции водорода и дейтрона так зависят от правильной оценки ротационной энергии, что является предпочтительным рассмотреть эти газы более детально, прежде чем приступить к оценке специальных результатов, возникающих в случае более сложных молекул.

Согласно классической теории на каждую вращательную степень свободы молекулы приходится удельная теплоемкость в $\frac{1}{2} R$ (теорема равнораспределения). Вращение многоатомных молекул может быть описано как слагающееся из вращений относительно трех взаимно перпендикулярных осей, что приводит к ротационной теплоемкости $C_{\text{rot}} = \frac{3}{2} R$.

Согласно квантовой теории энергия вращения оказывается квантованной. Энергия r -того ротационного уровня согласно уравнению Шредингера равна

$$E_r = \frac{r(r+1)\hbar^2}{8\pi^2 I},$$

где I — момент инерции молекулы относительно рассматриваемой оси вращения. Моменты инерции сравнительно легких молекул составляют

$$\begin{aligned} F_2 &\div 25,3 \cdot 10^{-40} \text{ CGS} \\ O_2 &\div 19,5 \cdot 10^{-40} \text{ " } \\ N_2 &\div 13,8 \cdot 10^{-40} \text{ " } \end{aligned}$$

Таким образом даже у легких молекул моменты инерции достаточно велики, чтобы кванты энергии вращения были весьма малы, и характеристическая температура

$$\theta_{\text{rot}} = \frac{\hbar^2}{8\pi^2 I k}$$

весьма низка.

Поэтому в большинстве случаев устанавливается равнораспределение вращательной энергии молекул. Существуют два исключения. Во-первых, в двуатомных и линейных многоатомных молекулах мо-

¹⁾ И электронов между собой. *Прим. пер.*

мент инерции относительно оси, соединяющей атомы, весьма мал, а соответствующие кванты энергии вращения — весьма велики, так что эта степень свободы не вносит заметной доли в ротационную теплоемкость, за исключением случая очень высоких температур. Такие молекулы имеют только две вращательные степени свободы, принимающие участие в равнораспределении, и $C_{\text{rot}} = R$. Для простых молекул эффект вращения прибавляет к химической постоянной член $\frac{8\pi^2 I k}{h^2} \frac{g}{s}$, если только температура достаточно низка для того, чтобы считать момент инерции молекулы постоянным. При более высоких температурах колебания многоатомных молекул изменяют их линейную форму и момент инерции. Поэтому поправка к энергии вращения не может быть выражена в простом виде. Единственным удовлетворительным путем для вычисления изменения, вносимого вращением в термодинамические функции, является, в этом случае, употребление индивидуальных энергетических уровней, получаемых из полосатых спектров.

Термодинамика водорода

Момент инерции молекулы водорода составляет всего $0,47 \cdot 10^{-40}$ CGS единиц, и кванты энергии вращения, соответственно, велики. Это приводит к тому, что отклонение от равнораспределения и спадание ротационной теплоемкости становятся заметными при температуре несколько ниже комнатной. При температуре ниже 50°K ротационная теплоемкость водорода равна нулю и он ведет себя как одноатомный газ. Хотя величина квантов энергии вращения была известна, однако вначале не удавалось построить статистическую сумму, дающую правильные значения для теплоемкости. В двухатомной молекуле энергия вращения ϵ_r может распределяться $2r+1$ различными способами относительно ее двух осей (см. стр. 309), так что статистический вес каждого состояния равен $2r+1$. Поэтому казалось бы, что статистическая сумма должна иметь вид

$$Z_{\text{rot}} = \sum_{r=0}^{\infty} (2r+1) e^{-\frac{\epsilon_r}{kT}}, \quad \text{где } \epsilon_r = \frac{r(r+1)h^2}{8\pi^2 I}.$$

Обозначая

$$\theta = \frac{h^2}{8\pi^2 I}; \quad \frac{\theta}{T} = \sigma,$$

имеем

$$Z = \sum_0^{\infty} (2r+1) e^{-(r+1)\sigma}$$

$$E_{\text{rot}} = -\frac{Nh^2}{8\pi^2 I} \frac{d \ln Z}{d\sigma} \quad \text{на моль}$$

$$C_{\text{rot}} = \frac{dE_{\text{rot}}}{dT} \quad \text{на моль} = \frac{dE_{\text{rot}}}{d\sigma} \frac{d\sigma}{dT} = R\sigma^2 \frac{d^2 \ln Z}{d\sigma^2},$$

как и всегда, когда распределение подчиняется теореме Больцмана

Из полосатого спектра водорода следует, что

$$I = 0,47 \cdot 10^{-40} \text{ CGS единиц и}$$

$$\sigma = \frac{85 \cdot 90}{T}.$$

Полученное выражение для C_{rot} указывает на то, что подобно другим термодинамическим величинам (ср., например, эффект Шоттки) C_{rot} уменьшается при низких температурах. При температуре, близкой к характеристической температуре $\theta = 85,90^\circ \text{ K}$, C_{rot} имеет максимум. Однако ничего похожего на экспериментальных кривых не наблюдается. Открытие орто- и пара-водорода показало, что расхождение обусловлено предположением о возможности переходов между различными состояниями вращения при обычных экспериментальных условиях.

Если ядра имеют спин, т. е. собственный момент с определенным направлением в пространстве, то можно различать симметричные двухатомные молекулы со спинами параллельными (орто) и антипараллельными (пара). Из уравнения Шредингера и принципа Паули следует, что невозбужденная молекула H_2 может существовать только в следующих состояниях:

Антисимметричная собственная функция

Ядерные спины параллельны

Орто

Нечетные вращательные состояния 1, 3, 5

Симметричная собственная функция

Ядерные спины антипараллельны

Пара

Четные вращательные состояния 0, 2, 4

Статистический вес орто-состояния вдвое больше веса пара-состояния. Как было впервые показано Деннисоном, если переходы H_2 орто $\rightarrow$ пара происходят достаточно редко за время обычных измерений теплоемкости, то правильным выражением для средней энергии является не

$$E_{\text{rot}} = \sum (2r+1) \varepsilon_r e^{-\frac{\varepsilon_r}{kT}},$$

но

$$E_{\text{rot}} = \frac{1}{4} \sum_{r \text{ четн.}} (2r+1) \varepsilon_r e^{-\frac{\varepsilon_r}{kT}} + \frac{3}{4} \sum_{r \text{ нечетн.}} (2r+1) \varepsilon_r e^{-\frac{\varepsilon_r}{kT}}.$$

При этом равновесное отношение орто/пара = 3:1 при комнатной и более высокой температуре считается „замерзнувшим“ и при низких температурах. Это возможно потому, что орто-пара-переходы происходят редко.

Таким образом

$$C_{\text{rot}} = \frac{1}{4} (C_{\text{пара}} + 3C_{\text{орто}}) \text{ на моль,}$$

где

$$C_{\text{пара}} = R\sigma^2 \frac{d^2}{d\sigma^2} \ln(1 + 5e^{-6\sigma} + 9e^{-20\sigma} + \dots),$$

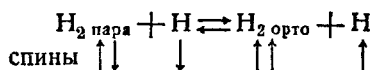
$$C_{\text{орто}} = R\sigma^2 \frac{d^2}{d\sigma^2} \ln(3e^{-2\sigma} + 7e^{-12\sigma} + \dots).$$

Полученное выражение для C_{rot} находится в превосходном согласии с экспериментом и может подвергаться дальнейшей проверке при работе со смесями орто- и пара-водорода различных концентраций — от 100 до 25% пара-водорода. Во всех случаях соответствующая кривая C_{rot} совпадает с экспериментальной. Интересно заметить, что у обогащенной пара-водородом смеси теплоемкость C_{rot} проходит через максимум $C_{\text{rot}} > R$.

Прежде чем обсудить влияние такого „замерзшего“ равновесия на экспериментальную оценку постоянной энтропии водорода, укажем на причины, обуславливающие переходы из орто- в пара-состояние.

При низких температурах происходит медленный переход из орто- в пара-состояние под влиянием высокого давления. С катализатором из активированного древесного угля при температуре жидкого воздуха или водорода переход к соответствующей смеси полностью совершается в течение получаса. При откачивании равновесной смеси, находящейся при температуре жидкого водорода, получается практически чистый пара-водород, свойства которого могут быть изучены.

Катализаторами орто $\rightleftharpoons$ пара-перехода являются такие парамагнитные вещества, как, например, кислород, NO, NO₂, ионы металлов переходных групп и соли редких земель. При высоких температурах активность такого катализатора, как платиновая чернь, способствующего орто-пара-переходу, идет параллельно с его активностью в отношении процесса гидрогенизации. Образовывающиеся в результате гидрогенизации атомы водорода производят орто-, пара-превращения, т. е.



Разница в физических свойствах чистого пара водорода и обычной 25% смеси, хотя и мала, но все же заметна. Так например, давление в тройной точке составляет, соответственно, $53,0 \pm 0,1$ мм и $53,9 \pm 0,1$ мм у пара-водорода и нормальной смеси.

Постоянная энтропии водорода

При оценке энтропии водорода чисто теоретическим или чисто экспериментальным путем возникают известные затруднения. Причиной этого является то, что при теоретических вычислениях в вы-

ражение для энтропии входят члены, зависящие от ядерного спина. Эти члены имеют тот же вид вне зависимости от фазы водорода или водородных соединений, но не входят в экспериментально определяемую величину $\Delta S = \int CP d \ln T$, так как энергия указанных выше переходов не вносит доли в CP до весьма низких температур.

В соответствии с этим теоретическая формула для энтропии водорода, включающая эффекты ядерного спина (Т. Я. С.-энтропия), дает правильные значения постоянной равновесия и постоянной давления паров, только когда она употребляется в связи с Т. Я. С.-энтропиями других веществ. В противном же случае, т. е. когда она употребляется вместе с энтропиями других веществ, вычисленными из интеграла теплоемкости или с помощью тепловой теоремы (Т. Т.-энтропии), результаты могут получаться заведомо неверными. Это происходит потому, что слагаемые, вносимые в формулу для энтропии, наличием ядерного спина взаимно сокращаются, когда совместно употребляются только Т. Я. С.-энтропии, но этого может не случиться, когда в одном уравнении фигурируют как Т. Я. С.-, так и Т. Т.-энтропии.

Подобная же проблема, в несколько модифицированном виде, возникает в том случае, когда термодинамические функции, вычисленные на основе термодинамических законов (Т. Т.-функции), встречаются в комбинации с функциями, вычисленными исключительно из полной статистической суммы Z , зависящей от энергии всех видов движения. Поскольку последние оцениваются из спектроскопических данных, то термодинамические функции, вычисленные из полной статистической суммы, являются Т. Я. С.-функциями (теоретическими функциями, учитывающими эффекты ядерного спина). Как правило, Т. Я. С.-функции включают эффекты, которые отсутствуют в Т. Т.-функциях, именно такие эффекты, которые не приводят к изменению энтропии при испарении, химических реакциях и тому подобных процессах и не влияют на изменение теплосодержания (при измерениях теплоемкости). Поэтому в каждом отдельном случае необходимо смотреть, какие части Т. Я. С.-функций должны быть опущены (т. е. просто, как нужно изменить нули Т. Я. С.-функций), прежде чем употреблять их вместе с Т. Т.-функциями. Несколько примеров будет рассмотрено ниже.

Т. Т.-энтропия водорода. Поскольку при низких температурах вращение не вносит никакой доли в полную удельную теплоемкость водорода, он может рассматриваться как одноатомный газ. При более высоких температурах в энтропию водорода будет входить слагаемое $S_{\text{rot}} = \int C_{\text{rot}} d \ln T$, обусловленное наличием ротационной теплоемкости. Например, если взять для энтропии „одноатомного“ пара-водорода обычное выражение энтропии одноатомного газа при низкой температуре, то для изменения энтропии при испарении твердого пара-водорода (единственный способ проверки при низких температурах) получаются значения, находя-

шиеся в согласии с экспериментом. При более высоких температурах с помощью выражения для ротационной теплоемкости чистого пара-водорода можно получить правильные значения части Т. Т.-энтропии, обусловленной вращением, для любого процесса, при котором система остается состоящей из чистого пара-водорода. Т. Т.-энтропия орто- пара-смеси в отношении 3:1 при низких температурах должна употребляться с осторожностью, так как такая смесь не является равновесной. Если при процессе испарения в смеси не происходит никаких изменений, то экспериментально определенное изменение энтропии находится в согласии со значением, полученным из

$$S_{3:1} = S_{\text{одноат.}} + \int_{3:1} C_{\text{rot}} d \ln T.$$

В действительности при вычислении изменения энтропии при сублимации необходимо учитывать, что в твердой орто-, пара-смеси 3:1 имеет место эффект Шоттки. Так, если пренебречь эффектом Шоттки, то экспериментальное значение энтропии составляет только 29,65 единиц при 298° К вместо 31,23.

Если при весьма низкой температуре орто-, пара-смесь 3:1 участвует в некотором процессе, при котором происходит обогащение смеси пара-водородом, то польза от применения термодинамических функций, годных для описания равновесных явлений, становится сомнительной. Иногда в этом случае энтропия представляется в виде

$$S_{3:1} = \frac{3}{4} S_{\text{орто}} + \frac{1}{4} S_{\text{пара}} + \frac{3}{4} \ln \frac{3}{4} + \frac{1}{4} \ln \frac{1}{4},$$

т. е. в виде энтропии обычной смеси. Однако это выражение практически не имеет ничего общего с экспериментальными результатами. В интервале температур от 50 до ~300° К теорема о равномерном распределении к вращательным степеням свободы полностью не применима, правильной Т. Т.-энтропией является

$$S = \frac{1}{4} S_{\text{пара}} + \frac{3}{4} S_{\text{орто}} + \frac{3}{4} \ln \frac{3}{4} + \frac{1}{4} \ln \frac{1}{4}.$$

При этом предполагается, что изменение энтропии вычисляется только для процессов, не изменяющих отношение 3:1 орто-, пара-смеси. Тогда два последних постоянных члена в выражении для энтропии сокращаются и не входят в изменение энтропии. При температуре выше 300° К, $C_{\text{rot}} = R$, и водород может рассматриваться как двухатомный газ. При 298° К энтропия его составляет 31,23 единиц на моль. Применяя обычную формулу для постоянной энтропии, имеем

$$S = R \left[\ln A + \ln \frac{8\pi^2/k}{h^2} + \ln \frac{g}{s} \right];$$

$$s = 2; \quad g = 2j + 1 = 1.$$

Сюда следует прибавить энтропию, обязанную ядерному спину, применяя данные стр. 311, но она опущена здесь, кроме фактора симметрии (см. стр. 314).

Постоянная энтропии орто-, пара-смеси, т. е. обычного водорода, будет тогда

$$S = \frac{1}{4} S_{\text{пара}} + \frac{3}{4} S_{\text{орто}} + \frac{1}{4} \ln \frac{1}{4} + \frac{3}{4} \ln \frac{3}{4} = \\ = R \left[\ln A + \ln \frac{8\pi^2 I k}{h^2} \right] + \ln \frac{1}{2} + \frac{3}{4} \ln \frac{3}{4} + \frac{1}{4} \ln \frac{1}{4}.$$

Два последние члена следует вычесть для получения Т.Т. энтропии. Следует подчеркнуть, что главные трудности при оценке энтропии водорода возникают при таких температурах, когда орто- пара-смесь в отношении 3:1 не является строго равновесной, и что вычисленные значения могут применяться только для процессов, при которых это отношение не изменяется.

Термодинамика дейтрона

В связи с термодинамикой дейтрона следует рассмотреть два вопроса:

- Сравнение ротационных теплоемкостей H_2 , HD и D_2 ;
- Сравнение химических постоянных H_2 , HD и D_2 и их влияние на положение равновесия.

Ротационные теплоемкости. Чтобы найти ротационные теплоемкости, следует построить для каждого газа части статистических сумм, зависящие от вращения. Именно

$$Z_{\text{rot}} = \sum q_r e^{-\frac{\epsilon_r}{kT}}.$$

Тогда

$$C_{\text{rot}} = R \sigma^2 \frac{d^2 \ln Z_{\text{rot}}}{d\sigma^2}.$$

Ядра водорода имеют спин $i = \frac{1}{2}$, ядра дейтерона — спин $i = 1$, так что оба эти газа могут существовать в орто- и пара-модификациях. HD представляет несимметричную молекулу, так что возможны переходы из четных в нечетные вращательные состояния.

В результате можно составить следующую табл. 6.

К HD оказывается применимым обычное выражение для статистической суммы. Поэтому ротационная теплоемкость HD должна иметь резкий максимум вблизи характеристической температуры θ_{rot} и быстро спадает, пройдя через этот максимум. Такое поведение теплоемкости действительно наблюдалось экспериментальным путем.

В случае D_2 ротационная теплоемкость „замерзнувшей“ равновесной смеси орто- и пара-модификаций (отношение орто к пара 2:1)

$$C_{\text{rot}} = \frac{2}{3} C_{\text{орто}} + \frac{1}{3} C_{\text{пара}},$$

где

$$C_{\text{орто}} = R\sigma^2 \frac{d^2}{dz^2} \ln \sum_{r_{\text{четн.}}} (2r+1) e^{-\frac{r}{KT}}$$

$$C_{\text{пара}} = R\sigma^2 \frac{d^2}{dz^2} \ln \sum_{r_{\text{нечетн.}}} (2r+1) e^{-\frac{r}{KT}}$$

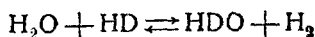
$$\frac{\epsilon_r (\text{для } D_2)}{\epsilon_r (\text{для } H_2)} = \frac{I_{H_2}}{I_{D_2}} = \frac{1}{2}.$$

ТАБЛИЦА 6

	H ₂	HD	D ₂
Ядерный спин	$i = 1/2$	. .	$i = 1$
Вращательные состояния	пара $r = 0, 2 \dots$ орто $r = 1, 3 \dots$	все значения $r = 0, 1, 2 \dots$	орто $r = 0, 2, 4 \dots$ пара $r = 1, 3, 5 \dots$
Квантовые веса симметричных (антисимметричных) собственных функций			
$\frac{i}{i+1}$	1:3		6:3
Момент инерции (предполагая постоянное расстояние между атомами)	$0,466 \cdot 10^{-40}$	$0,62 \cdot 10^{-40}$	$0,93 \cdot 10^{-40}$
Минимальное изменение квантового числа	$r = 0 \rightarrow 2$	$r = 0 \rightarrow 1$	$r = 0 \rightarrow 2$

Результирующая кривая ротационной теплоемкости оказывается совершенно отличной от кривой у H₂. Ход теоретической кривой был подтвержден на опыте¹⁾.

Химические постоянные газов H₂, HD и D₂. Химическая постоянная реакции



равна 3,8 при 25°С и 2,0 при 100°С.

В общем случае постоянная равновесия в реакции обмена изотопов



равная

$$K = \frac{[AD][BH]}{[AH][BD]},$$

отлична от единицы по следующим причинам:

¹⁾ Clusius u. Bartolomé, Göttinger Nachr., 1934, 1.

1. Разница в энергии при абсолютном нуле у изотопических компонент. Поскольку

$$RT \ln K = \Delta F = \Delta H - T\Delta S,$$

разница в энергии при абсолютном нуле, например AD и AH, будет изменять величину ΔH и, следовательно, $\ln K$ при замене водорода на дейтерон.

2. Благодаря разным массам H и D соответствующие постоянные энтропии также будут отличаться. Значительность этого эффекта может быть оценена из формулы на стр. 302 и кратко сформулирована следующим образом:

$$S_{D_2} = \frac{2}{3} S_{\text{орто}} + \frac{1}{3} S_{\text{пара}} + \frac{2}{3} \ln 2 - \ln 3.$$

Члены в выражении для энтропии, зависящие от ядерного спина, здесь опущены, не считая фактора симметрии (ср. стр. 98),

$$S_{D_2} = R \left[\ln A + \frac{3}{2} \ln M_{D_2} + \ln \frac{8\pi^2 k}{h^2} I_{D_2} \right] + \ln \frac{1}{2},$$

где A — постоянная,

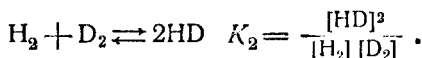
$$S_{D_2} = S_{H_2} + R \left[\frac{2}{5} \ln 2 \right].$$

Подобным образом

$$S_{DH} = S_{H_2} + R \left[\frac{5}{2} \ln \frac{3}{2} - \ln \frac{1}{2} \right].$$

С экспериментальной точки зрения влияние эффекта изотопии на химическое равновесие может быть легко изучено на примере водорода и дейтрона, употребляя какой-нибудь катализатор, способствующий их обмену, как, например, платину. Равновесие в растворе может быть изучено с помощью H_2O и D_2O , применяя в качестве обменного катализатора кислоты.

Весьма важной реакцией является



В той области температур, где вращательное движение полностью возбуждено, а колебания еще не возбуждены,

$$RT \ln K = -(2\varepsilon_{HD} - \varepsilon_{H_2} - \varepsilon_{D_2}) + \frac{3}{2} \frac{M_{HD}^2}{M_{H_2} M_{D_2}} + \ln \frac{I_{HD}^2}{I_{H_2} I_{D_2}} + \ln 4.$$

Первый член справа представляет изменение энергии при абсолютном нуле

$$\varepsilon = hc \left(\frac{1}{2} \nu - \frac{1}{4} \nu x \right),$$

где ν — высота колебаний и x — постоянная ангармоничности. Член $\ln 4$ возникает потому, что две симметричные молекулы

переходят в две антисимметричные. Экспериментально определено, что

$$2\varepsilon_{\text{DH}} - \varepsilon_{\text{H}_2} - \varepsilon_{\text{D}_2} = \Delta E_0 = -155 \text{ кал/моль}$$

и

$$\ln K_1 = -\frac{34}{T} + 0,6276.$$

Энергия колебаний в газах

Одним из наиболее общих методов определения теплоемкостей газов является определение их по скорости звука в газе. Так как в условиях соответствующих экспериментов отклонение газов от идеальных обычно невелико,

$$C_p - C_v = R,$$

и отношение $\frac{C_p}{C_v} = \gamma$ связано со скоростью звука и соотношением

$$u = \sqrt{\frac{\gamma P}{\rho}},$$

где P — давление и ρ — плотность.

Вычитая из полной теплоемкости части, обязанные вращению и поступательному движению, можно оценить теплоемкость, возникающую за счёт колебаний.

В случае простых двухатомных молекул, имеющих одну-колебательную степень свободы, можно ожидать, что соответствующая часть статистической суммы является просто эйнштейновской функцией

$$Z_{\text{кол.}} = \sum_r e^{-\frac{h\nu_0(r + \frac{1}{2})}{kT}}.$$

где $\frac{1}{2} h\nu_0$ — энергия при абсолютном нуле и все статистические веса положены равными единице, при отсутствии каких-либо усложнений. Однако это выражение приводит к согласию с экспериментом только для простейших молекул. Существует много причин, значительно усложняющих расчет. Одним из таких осложнений является зависимость скорости звука от частоты, в области больших частот. Например, в углекислом газе при обычной температуре скорость звука начинает возрастать при частоте около 10^5 циклов в секунду и при дальнейшем возрастании частоты достигает нового постоянного значения. Это возрастание скорости происходит по следующим причинам.

Для установления равновесного распределения энергии колебаний требуется конечный промежуток времени, который может стать сравнимым с временем эксперимента во взрывном методе или с периодом высокочастотных звуковых волн. Тогда, колебания молекулы более не следуют изменению температуры при адиабатическом изменении давления. Так как скорость звука равна $\propto \sqrt{\gamma}$ и

$\gamma = 1 + \frac{R}{C_V}$, уменьшение C_V приводит к возрастанию скорости звука. Следует заметить, что измененная теплоемкость может быть использована при расчетах такого явления, как скорость взрывных волн.

Второй причиной, по которой простое выражение для статистической суммы может стать непригодным, является то, что отдельные кванты энергии колебаний могут быть весьма велики (например, по сравнению с квантами энергии вращения), и колебания становятся ангармоническими уже при получении молекулой малого числа квантов. Это означает, что энергия n -того вибрационного уровня меньше, чем $n h \nu_0$. Поэтому в каждый член статистической суммы следует подставлять свое измененное значение энергии каждого вибрационного уровня. Такие вибрационные уровни с энергией, измененной вследствие ангармоничности, наблюдались в спектрах молекул.

Вычисление полной статистической суммы для некоторых простейших атомов и молекул. При вычислении полной статистической суммы даже простейших молекул, кроме указанных выше осложнений, возникает еще целый ряд трудностей, не связанных с термодинамикой, а обусловленных сложным характером полосатых спектров.

Атом водорода. Статистическая сумма для ядра атома распространяется на различные ориентации ядерного спина во внешнем возмущающем поле. При всех достижимых температурах энергия ориентации мала по сравнению с kT . Поэтому все экспоненциальные члены $e^{-\frac{\epsilon_f}{kT}}$ равны единице и

$$Z_{\text{ядерн.}} = 2i_s + 1,$$

где i_s — ядерный спин в единицах $\frac{h}{2\pi}$. Кроме энергии ядерной, атом водорода имеет только электронную энергию. Квантовый вес каждого уровня энергии в атоме водорода

$$g_{\text{электр.}} = 2j_s + 1$$

$$j_s = l \pm s \quad (0 \nrightarrow j_s)$$

и соответствующая статистическая сумма

$$Z_{\text{электр.}} = \sum (2j_s + 1) e^{-\frac{\epsilon_{j_s}}{kT}}.$$

Суммирование должно производиться по всем электронным уровням. В действительности, однако, $e^{-\frac{\epsilon_{j_s}}{kT}}$ вносит заметную долю в Z , только когда $T > \frac{\epsilon_{j_s}}{4k}$. Поэтому, за исключением тех случаев, когда расстояния между электронными уровнями малы, существенную роль играет только нормальный уровень. У водорода в нормальном состоянии главное квантовое число равно единице

и $j_s = \frac{1}{2}$. При этом полная статистическая сумма (Т. Я. С.) у атома водорода будет

$$Z = Z_{\text{ядерн.}} \cdot Z_{\text{электр.}} = 2 \times 2 = 4,$$

у хлора $i_s = \frac{5}{2}$ и $Z_{\text{ядерн.}} = 6$. Основное состояние хлора — обращенный дублет ^2P для красной компоненты $j_s = \frac{3}{2}$, для фиолетовой $j_s = \frac{1}{2}$ и расстояние между ними $\Delta\nu = 881 \text{ см}^{-1}$. Таким образом статистические веса обоих компонент равны, соответственно

$$2j_s + 1 = 4 \text{ и } 2$$

и

$$Z_{\text{электр.}} = 4 + 2e^{-\frac{881hc}{kT}}.$$

Полная статистическая сумма

$$Z = Z_{\text{ядерн.}} \cdot Z_{\text{электр.}} = 6(4 + 2e^{-\frac{881hc}{kT}}).$$

Квантовый вес и вырождение. Происхождение „мультиплетности“ энергетических уровней атомов и молекул может быть пояснено несколькими способами. С формальной точки зрения квантовой механики мультиплетность q -состояния с энергией E возникает в том случае, когда волновое уравнение, описывающее молекулу в этом состоянии, имеет q различных решений. Тогда собственная функция молекулы представляет линейную комбинацию этих решений с q -произвольными постоянными. Однако физический смысл вырождения может быть выяснен другим путем.

Квантовый вес электронных уровней в атоме. Квантовый вес любого электронного уровня энергии равен $2j_s + 1$, где j_s — так называемое внутреннее квантовое число, представляющее результирующую орбитального и спинного механических моментов. В векторных обозначениях

$$j = s + l.$$

Причину, по которой квантовый вес вводится в статистическую теорию, можно ясно представить, если посмотреть, что случится с атомом, помещенным в слабое магнитное поле. Согласно правилам пространственного квантования результирующий момент атома будет располагаться под такими углами, что его проекции на направление поля могут принимать ряд значений

$$m = -j, -j + 1, \dots, -1, 0, 1, \dots, j - 1, j.$$

Если магнитный момент атома равен μm , то энергия, получаемая им в магнитном поле напряженности H , может быть вычислена из обычной статистической суммы

$$Z = \sum e^{\frac{\mu m H}{kT}},$$

состоящей из $2j+1$ членов. В отсутствии магнитного поля $H=0$ и $Z=2j+1$, что и следует вводить в статистическую теорию.

Мультиплетность может поэтому рассматриваться как результат распределения атомов или молекул по подуровням данного уровня энергии и должна учитываться для получения правильных вероятностей из функции распределения.

Вращательное вырождение двухатомных молекул. Вращательный уровень с энергией

$$E_j = \frac{h^2}{8\pi^2 I} j(j+1)$$

имеет мультиплетность $(2j+1)$, так как волновая функция, описывающая это состояние, содержит $2j+1$ произвольных постоянных.

Это можно доказать также другим путем, рассматривая число способов, которыми j

квантов могут быть распределены между двумя осями, вокруг которых может вращаться молекула. Схема такой молекулы представлена на рис. 10. Если вращение происходит относительно двух взаимно перпендикулярных осей, то следует различать два случая:

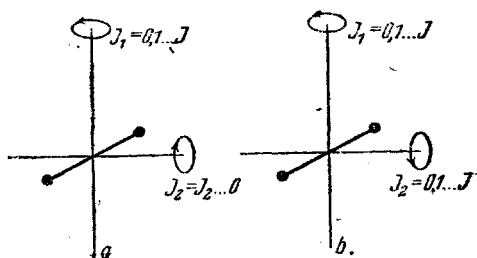


Рис. 10. При $J_2 = 0$, a и b совпадают.

именно, когда вращение относительно обеих осей имеет одинаковый смысл направления или разный. Их физическое отличие легко видеть у молекулы, представляющей собой диполь. Тогда в зависимости от направления вращения получается магнитный момент того или иного знака.

Существуют $j+1$ различных распределений j квантов между двумя осями. Каждое из них, кроме $j_2=0$, следует удвоить, чтобы учесть смысл направления вращения. Полное число подуровней в каждом вращательном уровне равно $2j+1$.

Полная статистическая сумма некоторых двухатомных молекул. В полной статистической сумме суммирование следует производить по всем электронным, колебательным и вращательным состояниям, вносящим заметную долю в Z . Так как обычно нормальное электронное состояние — $^1\Sigma$ терм, его мультиплетность равна единице. Наиболее распространенные исключения представляют NO , O_2 , OH , CN .

Следует заметить, что такие молекулы, как OH или CN , представляют специальный интерес, так как их термодинамические функции едва ли могут быть получены иным путем, кроме спектроскопических данных. Термодинамические функции радикалов имеют, в частности, значение при проверке механизмов некоторых реакций, в которых предполагается участие этих радикалов. Трудности при применении метода статистической суммы возникают главным

образом при выборе правильных квантовых весов различных состояний.

Экспериментальная формула для полосатых спектров. При анализе полосатых спектров молекул результаты могут обычно быть выражены экспериментальной формулой

$$\nu = \nu_0 + \omega_e \left(v + \frac{1}{2}\right) - x\omega_e \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 + \dots + B_v J(J+1) + \\ + D_v J^2(J+1)^2 + E_v J^3(J+1)^3 + \dots,$$

где ν_0 — частота электронного перехода, ω_e — собственная частота колебаний в некотором определенном электронном состоянии, x — постоянная ангармоничности, v и J — соответственно вибрационное и ротационное квантовые числа. $\frac{1}{2}$ прибавляется к v , чтобы учесть энергию при абсолютном нуле. B_v и D_v зависят от v , именно

$$B_v = B_e - \alpha \left(v + \frac{1}{2}\right) + \gamma \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 + \dots$$

$$D_v = D_e + \beta \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 + \delta \left(v + \frac{1}{2}\right)^4 + \dots$$

Эта формула учитывает изменение момента инерции при изменении вращательного уровня (молекула может растягиваться под действием центробежной силы при вращении) и взаимодействие вращательных и колебательных квантов (средние размеры молекулы возрастают вместе с v).

Для жестких молекул

$$D_v = E_v = 0; \quad B_v = \frac{h^2}{8\pi^2 I}.$$

Суммирование для получения Z . Для получения полной статистической суммы Z при данной температуре следует сперва суммировать по всем вращательным уровням, при фиксированном v , равном нулю. Затем следует суммировать по колебательным уровням с $v=1, 2, 3, \dots$, если только при этой температуре они вносят заметную долю в Z . Наконец, следует суммировать по тем электронным уровням, которые лежат достаточно близко к основному уровню, для того чтобы давать заметные слагаемые в сумме.

Благодаря экспоненциальному виду отдельных членов статистической суммы, если отдельные части внутренней энергии (электронную, вращательную и колебательную) можно рассматривать как независимые, она распадается на произведение

$$Z = \sum q_{\text{кол.}} e^{-\frac{\epsilon_{\text{кол.}}}{kT}} \cdot \sum q_{\text{вр.}} e^{-\frac{\epsilon_{\text{вр.}}}{kT}} \cdot \sum q_{\text{электр.}} e^{-\frac{\epsilon_{\text{электр.}}}{kT}} = \\ = Z_{\text{кол.}} \cdot Z_{\text{вр.}} \cdot Z_{\text{электр.}},$$

что уже указывалось выше.

Иногда суммирование можно заменить интегрированием. Так например, при высоких температурах вращательная часть статистической суммы

$$Z_{\text{rot}} = \sum_{J=0}^{\infty} (2J+1) e^{-J(J+1)}; \quad \sigma = \frac{h^2}{8\pi^2 I k T}$$

может быть представлена в виде интеграла, так как интервалы между последовательными членами суммы малы.

Тогда

$$Z_{\text{rot}} = \frac{1}{\sigma}.$$

Такая замена произведена при вычислении постоянной энтропии, обусловленной вращением для простой двухатомной молекулы.

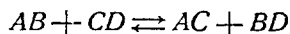
Статистическая сумма Z должна быть вычислена для всех областей температур, так как зависимость Z от температуры должна быть известна для полного знания термодинамических функций.

Квантовые веса в специальных случаях. С точки зрения усложнений, вносимых наличием мультиплетности, зависящей от ядерного спина, квантовые веса вращательных состояний молекулы заслуживают специального обсуждения. Вообще говоря, q , для некоторого состояния равно произведению вращательного вырождения на вырождение от ядерного спина. Вращательное вырождение состояния с квантовым числом J равно всегда $2J+1$. Вырождение, обязанное ядерному спину, у молекулы, состоящей из различных атомов, равно

$$Z_{\text{ядерн.}} = (2i_s + 1)(2i_{s'} + 1),$$

где i_s и $i_{s'}$ — ядерные спины в единицах $\frac{h}{2\pi}$.

Как указывалось выше, вследствие вырождения, обусловленного ядерными спинами, в Z и, соответственно, в T . Я. С.-термодинамические функции входят члены, отсутствующие в T . Т.-функциях. Это легко видеть на примере реакции



$$Z_{\text{ядерн.}} AB = (2i_A + 1)(2i_B + 1)$$

$$Z_{\text{ядерн.}} AC = (2i_A + 1)(2i_C + 1)$$

$$Z_{\text{ядерн.}} CD = (2i_C + 1)(2i_D + 1)$$

$$Z_{\text{ядерн.}} BD = (2i_B + 1)(2i_D + 1)$$

$$\frac{Z_{\text{ядерн.}} AB Z_{\text{ядерн.}} CD}{Z_{\text{ядерн.}} BD Z_{\text{ядерн.}} AC} = 1.$$

Поэтому наличие ядерного спина не влияет на $\Delta F = RT \sum \ln G_i$, и в случае различных молекул члены, входящие из-за наличия вырождения от ядерного спина, сокращаются при любых химических реакциях.

Молекула NO. У двухатомных молекул, находящихся в основном состоянии $^1\Sigma$, вращательная часть статистической суммы равна просто

$$Z_{\text{rot}} = Z_{\text{ядерн.}} \sum (2J+1) e^{-\epsilon J(J+1)}.$$

Если в молекуле имеется не один электронный уровень с энергией порядка kT , а несколько, то следует отметить два момента в связи с вычислением квантовых весов вращательных состояний. Например, молекула NO имеет два электронных уровня $^2\Pi_{\frac{1}{2}}$ и $^2\Pi_{\frac{3}{2}}$, раз-

деленных только на $\Delta\nu \sim 120 \text{ см}^{-1}$. Тогда, во-первых, при вычислении следует учитывать, что минимальные значения J могут быть различны. У NO $J = \frac{1}{2}$ для $^2\Pi_{\frac{1}{2}}$ -уровня и $J = \frac{3}{2}$ для $^2\Pi_{\frac{3}{2}}$ -уровня.

Во-вторых, все ротационные уровни у молекул, не находящихся в Σ -состояниях, испытывают так называемое Δ -удвоение, т. е. каждый уровень распадается на два близко лежащих подуровня. Энергии этих подуровней лежат так тесно, что квантовый вес уровня просто удваивается. Так как для кислорода $i_s = 0$, для азота $i_s = 1$, часть статистической суммы, зависящая от ядерного спина,

$$Z_{\text{ядерн.}} = 1 \cdot 3 = 3$$

и вращательная часть статистической суммы благодаря наличию Δ -удвоения будет равна

$$Z_{\text{rot}} = 3 \cdot 2 \sum_{J=\frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2}, \dots} (2J+1) e^{-\frac{\epsilon J}{kT}} + \\ + 3 \cdot 2 \sum_{J=\frac{3}{2}, \frac{5}{2}, \dots} (2J+1) e^{-\frac{\epsilon' J}{kT}}.$$

Вычисление части статистической суммы, зависящей от вращения, для двухатомных молекул, состоящих из одинаковых атомов. Когда молекула построена из двух одинаковых атомов, то возникает осложнение, связанное с тем, что переходы между четными и нечетными вращательными состояниями запрещены, подобно тому, как это имеет место у орто- и пара-водорода при низкой температуре. Это обстоятельство было рассмотрено выше (стр. 46).

Если молекула находится в основном $^1\Sigma$ -состоянии и если ядра имеют четный спин (в единицах ядерного спина $\frac{1}{2} \frac{h}{2\pi}$) и подчиняются статистике Бозе — Эйнштейна, то мультиплетность вращательного состояния с квантовым числом J , обусловленная ядерным спином, равна, соответственно, $(i_s+1)(2i_s+1)$ при J четном и $i_s(2i_s+1)$ при J нечетном. Важным примером является молекула

дейтрона, у которой $i_s = 2$ единицам ядерного спина, т. е. $i_s = 1$. Вращательная часть статистической суммы

$$Z_{\text{rot D}_2} = 6 \sum_{J \text{ четн.}} (2J+1) e^{-\sigma J(J+1)} + 3 \sum_{J \text{ нечетн.}} (2J+1) e^{-\sigma J(J+1)}.$$

Водород, с другой стороны, имеет $i_s = 1$ единице ядерного спина $= \frac{1}{2}$.

Мультиплетность вращательного состояния, обусловленная ядерным спином, равна $i_s(2i_s+1)$ при J четном и $(i_s+1)(2i_s+1)$ при J нечетном, т. е. как раз наоборот.

Вращательная часть статистической суммы водорода

$$Z_{\text{rot H}_2} = 3 \sum_{J \text{ нечетн.}} (2J+1) e^{-\sigma J(J+1)} + \sum_{J \text{ четн.}} (2J+1) e^{-\sigma J(J+1)}.$$

Молекула $\text{O}^{16}\text{O}^{16}$. Поскольку у кислорода $i_s = 0$, его ядра подчиняются статистике Бозе—Эйнштейна. Мультиплетность вращательных состояний с четными J равна нулю, т. е. они вообще отсутствуют. Основным состоянием молекулы кислорода является $^3\Sigma_g$ -состояние. Разделение уровня на триплет весьма незначительно при обычной температуре, но единственно возможными вращательными уровнями, соответствующими различным компонентам триплета, являются

$$F_1: J = k+1, \quad F_2: J = k, \quad F_3: J = k-1,$$

где k может принимать только нечетные значения, так что

$$\begin{aligned} Z_{\text{rot}} = \sum_{k=1, 3, 5} (2k+3) e^{-\frac{\epsilon_{F_1 J}}{kT}} + \sum (2k+1) e^{-\frac{\epsilon_{F_2 J}}{kT}} + \\ + \sum (2k-1) e^{-\frac{\epsilon_{F_3 J}}{kT}}. \end{aligned}$$

Ближайшие к нормальному возбужденные уровни молекулы $\text{O}^{16}\text{O}^{16}$ начинают влиять на величину полной статистической суммы только при температурах между 1000 и 2500°K.

Вращательная часть статистической суммы в области температур, для которой $\sigma \ll T$. Когда $\sigma \ll T$, суммирования в статистической сумме для симметричных молекул можно заменить интегрированиями.

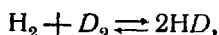
Так как

$$\begin{aligned} \sum_{J=0}^{\infty} (2J+1) e^{-\sigma J(J+1)} &= \int_0^{\infty} (2J+1) e^{-\sigma J(J+1)} dJ = \\ &= \int_0^{\infty} e^{-\sigma x} dx = \frac{1}{\sigma}, \end{aligned}$$

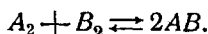
где $x = J(J+1)$, то вращательная часть статистической суммы, включающая мультиплетность от ядерного спина, равна для симметричных двухатомных молекул

$$Z_{\text{rot}} = \frac{2(i_s + 1)^2}{2} \frac{1}{\sigma}.$$

Рассмотрим реакции, при которых из симметричных молекул образуются асимметричные, как, например,



или



Т. Я. С.— свободные энергии (зависящие от объема)

$$\begin{aligned} A_{\text{A}_2} &= -RT \ln \frac{(2i_{\text{A}} + 1)^2}{2} \left(\frac{1}{\sigma_{\text{A}_2}} Z_{\text{кол.}} \cdot Z_{\text{электр.}} \cdot Z_{\text{трансл.}} \right) = \\ &= -RT \ln \frac{(2i_{\text{A}} + 1)^2}{2} \cdot G'_{\text{A}_2} \end{aligned}$$

$$A_{\text{B}_2} = -RT \ln \frac{(2i_{\text{B}} + 1)^2}{2} G'_{\text{B}_2}$$

Но

$$2A_{\text{AB}} = -RT \ln (2i_{\text{A}} + 1)^2 (2i_{\text{B}} + 1)^2 G'_{\text{AB}}.$$

Поэтому

$$\Delta A = -RT \ln [2 \cdot 2] \frac{G'_{\text{AB}}{}^2}{G'_{\text{A}_2} G'_{\text{B}_2}}.$$

Таким образом при этих реакциях мультиплетности от ядерного спина всегда сокращаются, кроме фактора симметрии $R \ln 2$. В этом случае Т. Т.-функции получаются из Т. Я. С.-функций вычитанием членов, зависящих от ядерного спина, но с оставлением при этом фактора симметрии. Это и было сделано в теоретическом выражении для химической постоянной двухатомных молекул, указанном на стр. 302.

Единственно важные случаи, когда σ не мала по сравнению с T , встречаются у водорода при температурах ниже 273°K и у дейтерона — ниже 200°K . Оба они были рассмотрены выше.

Радикал ОН. Основным уровнем радикала ОН является обращенный $^2\Pi$ -терм, т. е. с энергией $^2\Pi_{\frac{3}{2}} < ^2\Pi_{\frac{1}{2}}$.

Разделение каждого из этих термов на А- и В-подуровни настолько велико, что вместо умножения каждого члена в вращательной части статистической суммы на 2, как для Δ -удвоения в NO, лучше употреблять четыре различные статистические суммы. Мульт-

типлетность, зависящая от ядерного спина, равна 2, так как $i_s = \frac{1}{2}$ для Н и $i_s = 0$ для О,

$$Z_{\text{rot}} = 2 \left[\sum_{J=0}^{\infty} (2J+1) e^{-\frac{e_J}{kT}} \right]$$

для всех значений e_J .

Можно было бы разобрать примеры других двухатомных молекул, но они не представляют специального интереса. Для многоатомных молекул вычисления становятся весьма сложными, так как их спектры не являются полностью исследованными. Приблизительное решение проблемы может быть дано в предположении, что молекулы являются твердыми и уровни энергии — независимыми. Тогда статистическая сумма распадается на множители. Вибрационную часть статистической суммы не всегда легко оценить, в частности для длинных молекул. Для маленьких молекул она не имеет существенного значения, так как, например, у N_2O при 298°K $Z_{\text{rot}} = 496$, $Z_{\text{vib}} = 1,1$.

Линейные молекулы. HCN , N_2O , CO_2 , C_2H_2 . Все эти молекулы можно рассматривать как двухатомные и

$$Z_{\text{rot}} = \frac{1}{s\sigma},$$

где s — фактор симметрии и суммирование заменено интегрированием, что допустимо, так как T и I — велики.

Сферические ротаторы. CH_4 , CCl_4 . В сферических ротаторах $I_A = I_B = I_C$, и если суммирование может быть заменено интегрированием, то

$$Z_{\text{rot}} = \frac{V\pi}{s\sigma^{\frac{3}{2}}}.$$

Для обеих этих молекул $s = 12$ (s определяется как число различных перестановок, производимых при вращении молекулы или ее части).

Симметричные волчки. NH_3 , CHCl_3 имеют $I_A = I_B \neq I_C$. При замене суммирования интегрированием

$$Z_{\text{rot}} = \frac{V\pi}{s^2 A \sqrt{\sigma_C}}.$$

Молекула C_2H_6 представляет собой двойную пирамиду. У нее в том же случае

$$Z_{\text{rot}} = \frac{\pi}{s^2 A^2 C}.$$

Асимметричные молекулы. $I_A \neq I_B \neq I_C$. В этом случае удобно написать приближенно $I = \sqrt{I_A I_B I_C}$ и

$$Z_{\text{rot}} = \frac{1}{s} \sqrt{\frac{\pi}{\sigma_A \sigma_B \sigma_C}}.$$

Типичные значения s — для H_2O $s=2$, для C_2H_6 $s=12$.

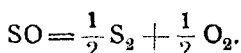
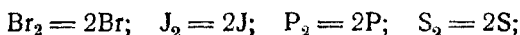
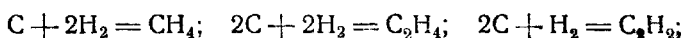
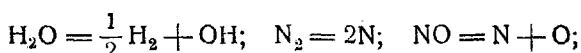
Для более сложных молекул может быть предложено выражение

$$Z_{\text{rot}} = \frac{1}{8\pi^3} \left[I_A I_B I_C \dots \frac{1}{h} \right]^{\frac{1}{n}} \frac{\pi}{2}.$$

Однако непосредственная экспериментальная проверка этого выражения весьма затруднительна.

Сведения о термодинамических функциях различных веществ, оцененных из экспериментальных данных, можно почерпнуть в *Ann. Rep. Chem. Soc.*, **32**, 84, 1936.

Среди трудно достижимых химических равновесий по нашим измерениям можно отметить следующие:



Следует заметить, что термодинамические функции, вычисленные из спектроскопических данных, находятся в прекрасном согласии с оценками по другим данным. Исключение составляют одно или два вещества, как, например, NO или CO , уже упомянутые в связи с проверкой тепловой теоремы Нернста, а также вещества, как лед или этан, где расхождение можно отнести за счет недостаточно полно исследованной картины энергетических уровней.

Адсорбция

Равновесие газа над поверхностью твердого тела (равновесная адсорбция) заслуживает обсуждения как потому, что оно представляет весьма характерный пример физико-химического равновесия, термодинамическое рассмотрение которого представляет интерес, так и потому, что на нем можно проиллюстрировать, каким образом формулы статистического равновесия могут быть выведены из понятия динамического равновесия.

Изотерма адсорбции Лэнгмюра. Единственный случай адсорбции, который будет здесь рассматриваться, состоит в захвате мономолекулярного слоя газа определенными адсорбционными центрами на поверхности твердого тела. Адсорбционные центры предполагаются настолько удаленными друг от друга, что наличие адсорбированной молекулы в одном центре не влияет на свойства другого центра. Это приводит к независимости адсорбционного потенциала φ от числа ранее адсорбированных молекул. Динамическое равновесие устанавливается тогда, когда число молекул, испаряющихся с поверхности в единицу времени, равно числу конденсирующихся на ней. Если всего имеется N адсорбционных цен-

тров и α -я часть из них уже занята, то число молекул, испаряющихся с поверхности в единицу времени, равно

$$\alpha x N e^{-\frac{E_1}{kT}},$$

где введением множителя $e^{-\frac{E_1}{kT}}$ учитывается тот факт, что молекула должна обладать избыточной (над средней) энергией E_1 , чтобы она могла покинуть поверхность, α — есть некоторая постоянная. Число конденсирующихся молекул будет

$$bp(1 - \alpha) N e^{-\frac{E_2}{kT}},$$

так как число молекул, достигающих поверхности в единицу времени, равно bp^1 [$b = (2\pi mkT)^{-1}$, где m — масса] и свободная часть поверхности составляет $(1 - \alpha)N$.

Для того чтобы молекулы, ударяющиеся о поверхность твердого тела, могли на ней удержаться, они должны иметь некоторую энергию активации E_2 . Этот факт учитывается множителем $e^{-\frac{E_2}{kT}}$.

Приравняв число испаряющихся молекул числу адсорбируемых, получаем

$$N\alpha x = bp(1 - \alpha) N e^{-\frac{E_2 - E_1}{kT}} = bp(1 - \alpha) N e^{-\frac{\psi}{kT}}.$$

Решая относительно α , имеем для числа адсорбированных молекул

$$N\alpha = N \frac{bpe^{-\frac{\psi}{kT}}}{a + bpe^{-\frac{\psi}{kT}}}.$$

Эта формула обладает тем характерным свойством, что при p малом число адсорбированных молекул пропорционально

$$N\alpha = N \left(\frac{b}{a} e^{-\frac{\psi}{kT}} \right) \cdot p.$$

При больших p

$$N\alpha = \text{const},$$

т. е. поверхность твердого тела обнаруживает явление насыщения. В действительности, однако, сделанное предположение о неважном действии адсорбированных молекул становится совершенно не применимым задолго до наступления насыщения.

Статистический расчет. Преимущество статистического расчета над динамическим состоит в том, что значения всех постоянных, входящих в окончательные формулы, являются сразу определенными.

¹⁾ p — давление. Прим. пер.

Распределение молекул между сорбентом и газом может быть найдено следующим образом. Вероятность того, что некоторая молекула будет находиться на поверхности твердого тела, равна

$$P_{\text{тв}} = (N_{\text{max}} - N_a) e^{-\frac{\psi}{kT}},$$

где N_{max} — максимальное количество молекул, которое может быть адсорбировано, и N_a — число фактически адсорбированных молекул. Таким образом $N_{\text{max}} - N_a$ представляет число свободных мест на поверхности твердого тела. Вероятность нахождения молекулы в газе равна

$$P_{\text{газ}} = V_{\text{газ}} \frac{(2\pi mkT)^{\frac{3}{2}}}{h^3},$$

так что

$$\frac{N_a}{N_g} = \frac{N_{\text{max}} - N_a}{V_g} \frac{h^3}{(2\pi mkT)^{\frac{3}{2}}} e^{-\frac{\psi}{kT}}.$$

Этому уравнению можно придать такой же вид, как и при динамическом расчете. Именно, так как

$$\frac{V_g}{N_g} = \frac{kT}{p},$$

то

$$N_a = \frac{bpN_{\text{max}} e^{-\frac{\psi}{kT}}}{1 + bpe^{-\frac{\psi}{kT}}},$$

где

$$b = \frac{h^3}{(2\pi mkT)^{\frac{3}{2}}} \frac{1}{kT}.$$

Сравнение статистического и динамического методов расчета в этом случае равновесия показывает вместе с тем общие свойства динамического метода расчета любых равновесий. Если рассматриваемое явление достаточно просто, то зависимость равновесия от давления и других величин может быть найдена и более простыми теоретическими предположениями и легче, чем статистическим методом. Однако при динамическом методе расчета обычно приходится оставлять неопределенными константы в скоростях.

Статистический метод, с другой стороны, позволяет не только определить зависимость равновесия от давления и других величин, но и дает отношение констант в скоростях. Последнее свойство его позволило распространить термодинамическую теорию также и на вычисление скоростей реакции.