

Э. А. МЕЛВИН-ХЬЮЗ

ФИЗИЧЕСКАЯ
ХИМИЯ

КНИГА

I

PHYSICAL CHEMISTRY

by

E. A. MOELWYN-HUGHES

**Lecturer in Physical Chemistry
University of Cambridge**

Second Revised Edition

**PERGAMON PRESS
LONDON—NEW YORK—PARIS**

1961

Э. А. МЕЛВИН-ХЬЮЗ

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

КНИГА I

ПЕРЕВОД С АНГЛИЙСКОГО
проф. Е. Н. ЕРЕМИНА, проф. О. М. ПОЛТОРАКА,
доц. Ю. В. ФИЛИПОВА

ПОД ОБЩЕЙ РЕДАКЦИЕЙ
чл.-корр. АН СССР Я. И. ГЕРАСИМОВА

ИЗДАТЕЛЬСТВО ИНОСТРАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ
МОСКВА 1962

А Н Н О Т А Ц И Я

Труд известного английского ученого Мелвин-Хьюза представляет собой фундаментальный курс физической химии, в котором все основные проблемы современной физической химии излагаются с точки зрения квантовой теории и статистической термодинамики.

Перевод выполнен со второго исправленного и дополненного издания, вышедшего в 1961 г.

В 24 главах автором подробно и ясно с привлечением большого фактического и иллюстративного материала изложены все основные разделы физической химии: молекулярно-кинетическая теория, квантовая теория, учение о химических элементах, термодинамика, свойства молекул, кристаллическое состояние вещества, газообразное и жидкое состояния, теория растворов (в том числе теория растворов электролитов), поверхностные явления, гомогенные и гетерогенные равновесия, химическая кинетика и др. В конце каждой главы даются задачи и примеры, а также приводится список литературы.

В русском переводе труд Мелвин-Хьюза выпускается в двух книгах, причем первая включает главы I—XIII, а вторая—XIV—XXIV. Общий предметный указатель помещен в конце второй книги.

Труд является ценным пособием для углубленного изучения физической химии аспирантами и студентами высших химических учебных заведений. Он представляет несомненный интерес и для преподавателей, научных и инженерно-технических работников.

ПРЕДИСЛОВИЕ

Физическая химия как наука достигла в некотором смысле критического возраста «переоценки ценностей». Это связано с тем, что до последнего времени основные успехи физико-химиков были больше связаны с теоретической и экспериментальной разработкой основ физико-химических методов исследования, а достижения в решении конкретных проблем выглядели значительно скромнее. Нельзя умалять роли этого периода. Он позволил достаточно ясно очертить круг идей и оценить принципиальные возможности физико-химических методов, а также дать качественно правильную картину большинства физико-химических явлений.

Однако нас сейчас уже не удовлетворяет сложившееся положение, при котором мы, зная общие законы термодинамики, можем, не теряя общности, использовать их лишь в немногих случаях. Давно уже известны методы вычисления термодинамических функций через суммы по состояниям, но последние поддаются расчету только для относительно простых систем. Разработана теория сильных электролитов, но мы не можем использовать ее для количественного описания свойств неразбавленных растворов, представляющих интерес для практики. Будучи уверенными в правильности общих положений теории абсолютных скоростей реакций, практически мы пока не в состоянии рассчитать абсолютные скорости большинства процессов.

Все это привело к тому, что, получив ясность в принципиальных вопросах, к настоящему времени физико-химики сосредоточили основные усилия на количественном изучении конкретных проблем. Таким образом, закончился период становления общих теоретических основ нашей науки (точнее, ее основных классических разделов), когда для доказательства принципиальной правильности теории достаточно было проиллюстрировать ее применимость к простейшим системам, и начался, по существу, основной этап количественного изучения достаточно сложных конкретных проблем химии. Это не значит, конечно, что разработка теории химического процесса приостановилась. Она идет по пути развития физической теории строения молекулы и теории межмолекулярных сил. В настоящее время полученные в этом направлении результаты скромны и не позволяют быстро и качественно по-новому двинуть вперед теорию физико-химического процесса, но, несомненно, в дальнейшем такой скачок будет осуществлен.

Хотя учебники, которым суждено способствовать выработке научных взглядов нового поколения, казалось бы, и должны в первую очередь реагировать на подобные изменения в науке, они обычно отмечают их последними. Так обстоит дело и с большинством учебников по физической химии, написанных в том плане, который им придал Нернст еще в конце прошлого века в своей знаменитой «Теоретической химии с точки зрения закона Авогадро и термодинамики». Основным в таких учебниках является термодина-

мический метод изложения, а курс в целом обычно складывается из четырех частей: термодинамики, строения вещества, кинетики и электрохимии. Такое деление сейчас уже не отвечает ни стоящим перед физической химией задачам, ни ее современным возможностям, ни разнообразию объектов исследования.

Термодинамический аспект физико-химического мышления остается по-прежнему важным, но он потерял свою исключительность. Это связано с тем, что в начале этого века, когда наши представления о строении молекул, их энергии и межмолекулярных силах были, по существу, лишь гипотетическими, возможность обходиться без молекулярных моделей была крупным достоинством термодинамического метода изучения химических явлений. Никакого другого пути в то время не было, и классическая физическая химия своими основными успехами обязана термодинамике.

В настоящее время положение кардинально изменилось. Атомно-молекулярная теория давно перестала быть гипотезой, а результаты, полученные при изучении строения молекул, и расчеты, основанные на молекулярных моделях, часто оказываются исходными при описании изучаемых явлений.

Однако оперирование с молекулярными моделями для химика, изучающего макросистемы, невозможно без статистического усреднения. Поэтому термодинамический метод, оставаясь необходимым методом, сейчас должен быть расширен до рамок статистико-термодинамического.

В настоящее время физико-химик должен знать классическую термодинамику, но в общем случае ему приходится пользоваться статистикой. Без этого нельзя не только развивать методы физической химии, но часто даже понять основные результаты современных теорий. Таким образом, если классическая физическая химия своими основными успехами обязана термодинамике, то физическая химия 30—50-х годов неразрывно связана со статистической термодинамикой.

Следует отметить, что до последнего времени нет полноценных учебников, отражающих все эти изменения. В свое время Эйкен в курсе «Химической физики» значительно расширил разделы, посвященные строению вещества, но вопросам статистической термодинамики и в его книге уделено явно недостаточное место. Среди учебников, появившихся в последнее время, курс Мелвин-Хьюза выгодно отличается современностью манеры изложения и подбором материала. Весь курс излагается по новому плану. Несколько глав посвящено собственно методам физической химии, а все обсуждение материала ведется, так сказать, по объектам — рассматриваются отдельно свойства одноатомных и многоатомных газов, жидкостей, твердых тел, растворов и пр. Объем, отведенный статистической термодинамике, не так уж велик, но основным достоинством курса является то, что во всех необходимых случаях обсуждение ведется с этих позиций. Однако и данный труд не свободен от недостатков. Перечислим наиболее существенные из них.

Уделяя много внимания рассмотрению конкретных задач физической химии, автор не всегда строго подходит к отбору иллюстративного опытного материала. В ряде глав имеет место перегруженность деталями и сведениями, не столь уж нужными для понимания основной мысли автора. Это порой делает курс очень похожим на специальную монографию. Распределение материала по различным разделам весьма неравномерно, и его трудно признать вполне удачным. Так, например, положив в основу статистический метод изложения, Мелвин-Хьюз, с нашей точки зрения, впал в другую крайность — изложение классической термодинамики получилось слишком схематичным. В посвященной термодинамике главе не столько рассматриваются основы химической термодинамики, сколько просто перечисляются формулы и соотношения, в ней используемые. Так, второму закону термодинамики в ней отведена всего одна страница, и закон, по существу, не обсуж-

дается, а просто приводится формула, связывающая теплоту с изменением энтропии для обратимых процессов. Подобный метод изложения термодинамики не оправдан для учебного курса физической химии, и гл. VI труда Мелвин-Хьюза приходится считать наименее удачной.

В противовес крайнему лаконизму при изложении термодинамики, в гл. III и IV, посвященных изложению экспериментальных и теоретических основ квантовой механики, содержится ряд подробностей, на наш взгляд излишних для курса физической химии. Значительная часть материала, приведенного в этих главах, дальше нигде не используется.

Нам кажется, что гл. V прерывает общую линию изложения, намеченную в первых четырех главах, и что она вообще несколько выпадает из общего плана книги, поскольку в ней излишне подробно рассматриваются вопросы, относящиеся к общей химии.

Недостаточно подробно рассмотрены некоторые разделы электрохимии, например вопросы о возникновении скачка потенциала на границе металл — раствор.

Слабо изложены вопросы катализа. Несмотря на ряд неясностей и разногласий по общим проблемам гетерогенного катализа, этот раздел заслуживает гораздо более подробного и глубокого изложения в современном учебнике, то же относится к изложению вопросов химической кинетики. Так, в курсе Мелвин-Хьюза недостаточно подробно рассмотрена теория цепных реакций, не уделено внимания макрокинетике; казалось бы, и гл. XXIV, посвященная кинетике реакций в растворах, должна была бы быть более содержательной.

Нельзя не отметить, что курс Мелвин-Хьюза, содержащий достаточно полное и современное изложение фактического состояния физической химии, не во всех случаях объективен в вопросах приоритета. При этом речь идет не только о весьма распространенной в западной литературе тенденции к умалению роли русских ученых, но и об умалении роли работ большинства авторов других стран. Достигается это главным образом за счет того, что работы английских ученых цитируются при первой возможности, а ссылки на другие работы приводятся только тогда, когда обойтись без них почти невозможно. В этой же связи нельзя не отметить порой неоправданный подбор отдельных примеров и отнюдь не всегда объективную оценку роли классиков физической химии — Ломоносова, Клаузиуса, Больцмана, Оствальда, Вант-Гоффа, Нернста, Гиббса и других. Только для примера можно упомянуть об известном уравнении Гиббса — Гельмгольца, названном в курсе уравнением Кельвина — Гельмгольца. И дело не в том, что Кельвина действительно можно упомянуть в связи с этим уравнением (его работы в период становления термодинамики как науки общеизвестны). Но ведь основные соотношения в науке связываются с определенными именами не только потому, что эти ученые разрабатывали данный вопрос, а и для того, чтобы отметить особую роль основоположников науки. И здесь замена Гиббса Кельвином при всем уважении к работам последнего кажется по крайней мере неоправданной. В этом случае мы сочли нужным ввести корректив в соответствии с общеизвестным положением дел. Заметим, что и ссылки на литературу, приводимые в курсе Мелвин-Хьюза, во многих случаях следует рассматривать как иллюстративные, и их не обязательно сопоставлять с относительным вкладом ученых в развитие науки.

Устранение перечисленных выше недостатков и неточностей в тексте невозможно без значительной переработки книги. Такой задачи мы перед собой не ставили и лишь считали своим долгом сделать приведенные выше замечания и внести самые небольшие исправления. При переводе оставлена без изменения термодинамическая терминология автора, хотя она в ряде случаев не совпадает с принятой у нас.

Совершенно ясно, что собственные научные интересы автора всегда накладывают отпечаток на общую трактовку и подбор материала в курсе, и поэтому трудно ожидать, чтобы можно было сразу создать безупречный по изложению и подбору материала учебник, удовлетворяющий запросам физико-химиков всех специальностей. Несмотря на указанные недочеты, курс Мелвин-Хьюза ясно и подробно излагает большой материал современной физической химии и в общем хорошо передает ее стиль, методы и круг интересов.

В заключение можно выразить уверенность, что курс Мелвин-Хьюза будет полезен нашим читателям; его выход на русском языке в переводе со второго дополненного и исправленного издания, выпущенного в 1961 г., позволяет заполнить существенный пробел в учебной литературе. Этот фундаментальный курс, конечно, является ценным учебным пособием для студентов физико-химических специальностей, аспирантов, преподавателей и всех лиц, заинтересованных в пополнении и совершенствовании своих знаний по физической химии.

Каждый из нас просмотрел всю рукопись. Основная работа по переводу распределялась следующим образом: гл. I—IX—О. М. Полторак, гл. X—XVII—Е. Н. Еремин, гл. XVIII—XXIV в приложения — Ю. В. Филиппов. Общее редактирование книги выполнено Я. И. Герасимовым.

Я. Герасимов
Е. Еремин
О. Полторак
Ю. Филиппов

ПРЕДИСЛОВИЕ АВТОРА

По установившемуся обычаю представляется необходимым как-то обосновать выпуск новой книги, посвященной вопросу, по которому уже существует обширная литература. Меня побудило написать эту книгу следующее.

Уже при первом изучении физической химии во мне нарастала неудовлетворенность имевшимися учебниками, и я дал себе слово написать собственный курс, написать его по-новому. Через десять лет после окончания университета я приступил к этой работе, и она шла довольно гладко до 1939 г., когда из-за многих других более важных дел пришлось ее прервать. Передо мной встал вопрос о том, стоит ли печатать написанные разделы или подождать до завершения всей книги. Я решил на опубликование, и в 1940 г. издательством Кембриджского университета было выпущено «Введение в физическую химию». Книга была принята доброжелательно и, несмотря на неизбежную ее неполноту, оказалась полезным учебным пособием. Перед вторым изданием этой книги мне предоставилась возможность исправить некоторые незначительные ошибки, на которые любезно обратили мое внимание профессор Н. К. Адам из Саутгемптона, профессор Раймонд Т. Дэвис из Хантингдона (Пенсильвания) и профессор Макс Метлай из Нью-Йорка.

По возвращении в Кембридж в 1945 г. я взялся прочесть полный курс лекций по физической химии для студентов-химиков последнего года обучения. Это дало мне возможность возобновить работу по созданию достаточно полного курса физической химии. В результате и была написана данная книга.

Основное влияние при этом на меня оказали сами студенты, число которых доходило до тысячи. С ними в часы занятий я подробно обсуждал самые различные стороны предмета. Кембриджский студент искренен в своей критике, и если он находит недостатки изложения, то без колебания выражает свое недовольство или неодобрительное отношение.

Когда книга находилась в гранках, я собрал мнения ряда специалистов по отдельным разделам. Д-р И. Н. Агар прочел изложение вопросов о ионном состоянии и гетерогенных равновесиях, д-р Мансель Дэвис — часть, свя-

занную со спектрами, а проф. А. Р. Убеллоде — главу по термодинамике. Я очень обязан этим ученым за дружественную критику и сделанные ими замечания и исправления.

Трудную работу по чтению корректуры, проверке ссылок и табличных данных любезно взяли на себя проф. Р. В. Миссен, д-р Д. Харрисон и Аян Филлс. Они также помогли мне сделать более ясным и современным изложение в ряде мест книги. Указатель авторов любезно подготовила Джоан Фишер.

Хотя книга и стала значительно лучше благодаря дружеским советам и помощи, она, конечно, не свободна от некоторых недочетов, ответственность за которые несу я один. Тем не менее я надеюсь, что она окажется интересной для студентов, посвятивших себя изучению данного предмета, и полезной для научных работников.

Э. А. Мелвин-Хьюз

Кембридж,
январь, 1957

ГЛАВА I

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ОСНОВЫ МОЛЕКУЛЯРНО-КИНЕТИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ

Физическая химия имеет дело со всеми химическими явлениями, которые могут быть изучены количественно. Она основывается на точных опытных данных и в этом отношении является в существенной части наукой экспериментальной. Однако при систематизации опытных данных возникают гипотезы, которые затем перерастают в теории; теории в свою очередь приобретают силу и ясность, когда их удается выразить в математическом виде. Каждая возникающая таким образом теория должна быть критически оценена в свете тех данных, для объяснения которых она предназначалась, и, по возможности, в свете результатов новых экспериментов, которые можно поставить, исходя из этой теории. Только такой путь развития теории является научно обоснованным. При изложении предмета мы не только следуем указанному пути, но и постоянно подчеркиваем его особенности.

Тщательное рассмотрение экспериментальных основ предмета вызвало необходимость использовать большое число таблиц со специально подобранными опытными данными, а также обусловило такое построение первых шести глав, при котором изложение результатов опытов постоянно перемежается с изложением теории. Физико-химик должен хорошо владеть теорией и уметь ставить опыты. Его руки должны быть искусными, а ум острым. Он должен быть в состоянии оценить как аппаратуру, использованную Резерфордом для доказательства идентичности альфа-частицы и ядра атома гелия, так и аргументы, использованные Больцманом для нахождения связи между энтропией и вероятностью. Настоящий физико-химик должен сам изготовить свою установку и решить свои уравнения.

Физическая химия имеет дело с количественными законами химии, и поэтому одной из ее основных задач является детальное описание состояния любого вида атомов, ионов и молекул. Эта часть физической химии значительно более полно рассматривается в специальном разделе, посвященном атомам и ионам, здесь же мы остановимся на некоторых общих результатах, полученных в молекулярной химии. В качестве примера рассмотрим пятиатомную молекулу бромистого метила, которая, как это доказывается в органической химии, имеет формулу CH_3Br и является тетраэдром с атомом углерода, расположенным в центре. Данные физической химии свидетельствуют о том, что расстояние между ядрами атомов углерода и водорода составляет $1,094 \cdot 10^{-8}$ см, а между ядрами атомов углерода и брома — $1,936 \cdot 10^{-8}$ см. Кроме того, найдено, что угол между направлениями связей C—H и C—Br на $2^\circ 38'$ больше, чем у правильного тетраэдра. Измерены также частоты девяти внутренних колебаний и определена энергия, необходимая как для растяжения, так и для разрыва межатомных связей. Для этой молекулы приближенно определено эффективное число электронов, участвующих в дисперсии света, и найдена частота их колебаний. С помощью этих данных можно вычислить силы

межмолекулярного взаимодействия и дать теоретическое объяснение возможности существования CH_3Br в жидком и кристаллическом состояниях.

После того как свойства отдельных молекул определены спектроскопически (или другим оптическим методом), для определения среднего значения какого-либо свойства системы, содержащей очень большое число молекул, следует использовать общую статистическую теорию. Тогда эти средние величины можно прямо сопоставить с результатами calorиметрических измерений. Для систем, построенных из простых молекул, такой путь дает возможность проверить теорию и позволяет получить необходимые данные даже для таких систем, к которым ввиду их сложности нельзя применить спектроскопию и статистику. Средним молекулярным свойством, наиболее интересным для физико-химика, является свободная энергия, так как величины свободной энергии позволяют определить положение равновесия в гомогенных и гетерогенных системах. Зная стандартные свободные энергии всех рассматриваемых химических соединений, физико-химик может сказать, будет ли в данных условиях протекать определенная реакция и если будет, то в какой степени.

Было бы весьма ценно, если бы физико-химики столь же просто смогли предсказывать скорости химических процессов, однако в настоящее время они не в состоянии это сделать. так как химическая кинетика, имеющая дело с новой переменной — временем, оказалась значительно сложнее химической термодинамики. Например, известно, что при температуре кипения воды бромистый метил реагирует с жидкой водой с такой скоростью, что через 8 мин гидролиз заканчивается наполовину, тогда как гидролиз фтористого метила при тех же условиях идет в 300 раз медленнее. Однако теория, которая могла бы предвидеть или хотя бы истолковать эти наблюдения, еще не создано. Таким образом, проблемы, рассматриваемые физической химией, простираются от таких, по которым существуют почти исчерпывающие сведения, до почти совершенно неизученных. Этот курс мы начнем с рассмотрения тех основных фактов, на которых строится химическая теория.

АТОМНАЯ ПРИРОДА МАТЕРИИ. АБСОЛЮТНАЯ ШКАЛА ТЕМПЕРАТУР. ЗАКОНЫ ИДЕАЛЬНЫХ ГАЗОВ

Объем V любого образца любого газа при постоянных давлении P и температуре t пропорционален весу W взятого газа. Если нижними индексами пометить переменные, которые остаются неизменными, а коэффициент пропорциональности обозначить через k_1 , то можно написать

$$V_{P, t} = k_1 W. \quad (1)$$

Найдено, что постоянная k_1 зависит от природы газа и называется удельным объемом. Она обратно пропорциональна плотности. Никакого закона природы уравнение (1) еще не выражает; оно является просто формальным определением. Однако из него следует, что удельный объем гомогенной системы в общем случае является функцией давления и температуры.

Учитывая это обстоятельство, можно сформулировать открытый Авогадро закон природы, согласно которому объемы различных газов, измеренные при одинаковых давлении и температуре, пропорциональны числу грамм-молей, содержащихся в системе. Если M обозначает молекулярный вес, то число грамм-молей равно W/M . Тогда закон Авогадро можно записать в виде уравнения (2), где k_2 — постоянная, одинаковая для всех газов:

$$V_{P, t} = k_2 \frac{W}{M}. \quad (2)$$

Другой закон природы, который нам предстоит рассмотреть, — это закон Бойля: для заданной массы газа при постоянной температуре объем обратно пропорционален давлению

$$V_{W,t} = \frac{k_3}{P}. \quad (3)$$

Наконец, известен закон Гей-Люссака, согласно которому объем заданной массы газа при постоянном давлении увеличивается линейно с температурой:

$$V_{W,P,t} = V_{W,P,0^\circ} (1 + \alpha t). \quad (4)$$

Здесь температура t может быть измерена по произвольно выбранной шкале.

Если температуру плавления льда, находящегося в равновесии с жидкой водой при атмосферном давлении, условно принять за нуль, а температуру кипящей воды при том же давлении столь же произвольно принять за 100, то при таком выборе шкалы величина α для всех газов оказывается равной $0,00366086 \text{ град}^{-1}$. Нельзя представить себе газ, занимающий отрицательный объем, и поэтому наименьшее значение V равно нулю. Это могло бы иметь место при $\alpha t = -1$, т. е. при $t = -1/\alpha = -273,16^\circ$. Так можно ввести понятие абсолютной шкалы температур. Это сделал Кельвин, прибавив $273,16^\circ$ к температуре, измеренной по «стоградусной» шкале:

$$T = 273,16 + t. \quad (5)$$

Установленный на опыте закон Гей-Люссака можно представить в более простом виде:

$$V_{W,P} = k_4 T, \quad (6)$$

а все упомянутые выше газовые законы объединить в одном уравнении

$$V = R \frac{W}{M} \frac{T}{P}. \quad (7)$$

Здесь R — универсальная постоянная. Это уравнение включает в себя и закон Шарля, согласно которому давление изменяется линейно с температурой при постоянном объеме системы. Так как число грамм-молей равно

$$\nu = \frac{W}{M},$$

уравнение (7) можно переписать в виде

$$PV = \nu RT. \quad (8)$$

Если концентрацию, т. е. число грамм-молей в единице объема, обозначить через C , причем

$$C = \frac{\nu}{V}, \quad (9)$$

то уравнение (8) можно записать в следующем виде:

$$P = CRT. \quad (10)$$

Соотношения (8) и (10) являются равноправными формами записи уравнения состояния идеального газа, названного так потому, что это уравнение приближенно описывает поведение большинства газов и отклонения от него всегда уменьшаются с увеличением температуры и разрежения. Оно является примером тех предельных законов, к которым реальные системы приближаются при низких молекулярных концентрациях и высоких температурах.

Молекулярный вес M чистого соединения определяется как вес такого образца, который в газообразном состоянии при давлении 1 атм занимает

Атомные веса наиболее распространенных элементов
(по данным [5]).

Элемент	Сим-вол	Атом-ный номер	Атом-ный вес	Элемент	Сим-вол	Атом-ный номер	Атом-ный вес
Азот	N	7	14,008	Неодим	Nd	60	144,27
Алюминий	Al	13	26,98	Неон	Ne	10	20,183
Аргон	Ar	18	39,944	Никель	Ni	28	58,69
Барий	Ba	56	137,36	Ниобий	Nb	41	92,91
Бериллий	Be	4	9,013	Олово	Sn	50	118,70
Бор	B	5	10,82	Осмий	Os	76	190,2
Бром	Br	35	79,916	Палладий	Pd	46	106,7
Ванадий	V	23	50,95	Платина	Pt	78	195,23
Висмут	Bi	83	209,00	Праеодим	Pr	59	140,92
Водород	H	1	1,0080	Протактиний	Pa	91	231
Вольфрам	W	74	183,92	Радий	Ra	88	226,05
Гадолиний	Gd	64	156,9	Радон	Rn	86	222
Галлий	Ga	31	69,72	Рений	Re	75	186,31
Гафний	Hf	72	178,6	Родий	Rh	45	102,91
Гелий	He	2	4,003	Ртуть	Hg	80	200,61
Германий	Ge	32	72,60	Рубидий	Rb	37	85,48
Гольмий	Ho	67	164,94	Рутений	Ru	44	101,1
Диспрозий	Dy	66	162,46	Самарий	Sm	62	150,43
Европий	Eu	63	152,0	Свинец	Pb	82	207,21
Железо	Fe	26	55,85	Селен	Se	34	78,96
Золото	Au	79	197,0	Сера	S	16	32,066
Индий	In	49	114,76	Серебро	Ag	47	107,880
Иод	I	53	126,91	Скандий	Sc	21	44,96
Иридий	Ir	77	192,2	Стронций	Sr	38	87,63
Иттербий	Yb	70	173,04	Сурьма	Sb	51	121,76
Иттрий	Y	39	88,92	Таллий	Tl	81	204,39
Кадмий	Cd	48	112,41	Тантал	Ta	73	180,95
Калий	K	19	39,100	Теллур	Te	52	127,61
Кальций	Ca	20	40,08	Тербий	Tb	65	158,93
Кислород	O	8	16,0000	Титан	Ti	22	47,90
Кобальт	Co	27	58,94	Торий	Th	90	232,05
Кремний	Si	14	28,09	Тулий	Tu	22	47,90
Криптон	Kr	36	83,80	Углерод	C	6	12,011
Ксенон	Xe	54	131,3	Уран	U	92	238,07
Лантан	La	57	138,92	Фосфор	P	15	30,975
Литий	Li	3	6,940	Фтор	F	9	19,00
Лютеций	Lu	71	174,99	Хлор	Cl	17	35,457
Магний	Mg	12	24,32	Хром	Cr	24	52,01
Марганец	Mn	25	54,94	Цезий	Cs	55	132,91
Медь	Cu	29	63,54	Церий	Ce	58	140,13
Молибден	Mo	42	95,95	Цинк	Zn	30	65,38
Мышьяк	As	33	74,91	Цирконий	Zr	40	91,22
Натрий	Na	11	22,991	Эрбий	Er	68	167,2

объем $22\,415\text{ см}^3$ при температуре плавления льда. Атомный вес элемента — это наименьший вес, приходящийся на долю этого элемента в молекулярном весе любого из его соединений. Различные весовые количества элемента, содержащиеся в 1 *грамм-моле* различных соединений, представляют собой или атомный вес, или кратные ему величины. Согласно атомной теории Дальтона, все элементы состоят из атомов, каждый из которых может реагировать с 1, 2, 3 и т. д. атомами другого элемента. Эквивалентный вес элемента — это вес такого количества данного элемента, которое может соединяться с 1 *г-атом* водорода или с 0,5 *г-атом* кислорода. Отношение атомного веса элемента к эквивалентному называется валентностью. Следовательно, атомы имеют целочисленные валентности, максимальная величина которых равна восьми, как, например, для OsF_8 или OsO_4 . Атомные веса обычных элементов приведены в табл. 1.

ЧИСЛЕННОЕ ЗНАЧЕНИЕ ГАЗОВОЙ ПОСТОЯННОЙ

Найдем теперь численное значение газовой постоянной

$$R = \frac{PV}{\nu T}. \quad (8)$$

Для этого достаточно приведенных выше данных. При $\nu=1$, $T=273,16^\circ$ и $V=22\,415\text{ см}^3$ давление $P=1\text{ атм}$. В свою очередь это давление определяется как сила, с которой действует столбик жидкой ртути высотой в 76 см на основание площадью 1 см^2 . Следовательно, оно равно $76 \times 13,5955 \times 980,665$, где второй сомножитель — это плотность жидкой ртути, а последний — ускорение силы тяжести на уровне моря и 45° с. ш. Тогда P равно $1,0132 \cdot 10^8\text{ дин/см}^2$, а искомая величина

$$R = 8,3144 \cdot 10^7\text{ эрг/моль} \cdot \text{град.}$$

Измеренный Джоулем и Роулендом механический эквивалент теплоты равен

$$J = 4,1840 \cdot 10^7\text{ эрг/кал.}$$

Следовательно,

$$R = 1,9872\text{ кал/моль} \cdot \text{град.}$$

Так как давление чаще всего выражается в атмосферах, воспользуемся этой единицей. При $P=1\text{ атм}$

$$R = 82,054\text{ см}^3 \cdot \text{атм/моль} \cdot \text{град.},$$

или

$$R = 0,082054\text{ л} \cdot \text{атм/моль} \cdot \text{град.}$$

В настоящее время наметилась тенденция использовать в качестве единицы энергии джоуль (10^7 эрг). В этих единицах

$$R = 8,3144\text{ дж/моль} \cdot \text{град.}$$

Так как ν является безразмерной величиной, то PV , так же как и RT , будет иметь размерность энергии. Советуем читателю проверить все уравнения, разобрать детально вывод одного из них и показать, что размерности в обоих частях уравнения одинаковы.

КИНЕТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ГАЗОВ

Кинетическая теория газов, разрабатывавшаяся одновременно с атомной теорией материи, позволяет найти законы идеальных газов из рассмотрения следующей простой модели. Допустим, что газ состоит из пренебрежимо

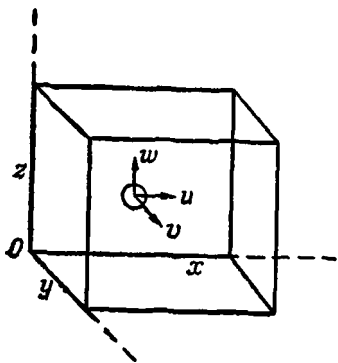
малых и абсолютно упругих сферических частиц, постоянно находящихся в поступательном движении и обладающих только кинетической энергией, величина которой прямо пропорциональна абсолютной температуре. Примем также, что между такими молекулами не происходит ни отталкивания, ни притяжения. В этом случае давление обусловлено только ударами молекул о стенку сосуда.

Пусть в прямоугольном сосуде (рис. 1) определенного объема $V=xyz$ содержится N одинаковых молекул газа при постоянной температуре. Если массу отдельной молекулы обозначить через m , то полная энергия молекулы будет равна

$$\epsilon = \frac{1}{2} mc^2, \quad (11)$$

где c — скорость движения молекулы в пространстве. Эту величину можно разложить на три компоненты скорости u , v и w по осям прямоугольной системы координат:

$$c^2 = u^2 + v^2 + w^2. \quad (12)$$



Р и с. 1. Компоненты скорости молекулы газа.

При более точном рассмотрении должен учитываться тот факт, что некоторые молекулы движутся быстрее других. Здесь мы пока примем, что скорость движения одинакова для всех молекул системы. Величины u , v и w равны друг другу, так как иначе отдельные направления движения оказа-

лись бы предпочтительнее других, что привело бы к накоплению молекул в этих направлениях, а это противоречит опыту. Следовательно, $c^2 = 3u^2 = 3v^2 = 3w^2$. Чтобы определить число ударов молекулы о плоскость yz с правой или с левой стороны сосуда, нужно рассмотреть только компоненту скорости u , перпендикулярную этой плоскости. Очевидно, что молекула ударится об одну из этих плоскостей $u/2x$ раз в 1 сек. Составляющая импульса в этом направлении при каждом столкновении изменяется от mu до $-mu$, т. е. его изменение равно $2mu$. Согласно второму закону движения Ньютона, сила равна скорости изменения импульса.

Следовательно, на каждую сторону сосуда с площадью yz каждая молекула действует с силой, равной $(u/2x) \cdot 2mu = mu^2/x$. Давление определяется как сила, приходящаяся на единицу поверхности. Таким образом, давление, вызванное ударами одной молекулы, равно $mu^2/xyz = mu^2/V$. Давление, обусловленное N молекулами, будет в N раз больше, так что $P = Nmu^2/V$ или с учетом соотношения между u^2 и c^2

$$PV = \frac{1}{3} Nmc^2. \quad (13)$$

Если система построена из такого числа молекул, которое содержится в 1 моле газа с молекулярным весом M , то $Nm = M$ и, следовательно, $PV = \frac{1}{2} Mc^2$. Найденный на опыте закон для той же системы имеет вид $PV = RT$. Отсюда видно, что мольная энергия газа равна

$$E = \frac{1}{2} Mc^2 = \frac{3}{2} RT, \quad (14)$$

а скорость движения молекул зависит только от температуры и молекулярного веса:

$$c = \left(\frac{3RT}{M} \right)^{1/2}; \quad (15)$$

c — это такая скорость, которой обладали бы молекулы, если бы, как это здесь предполагается, их кинетическая энергия была между ними распре-

делена равномерно. Она называется средней квадратичной скоростью и по величине немного отличается как от средней, так и от наиболее вероятной скорости. Для кислорода ($M=32,0000$)* при 25°C она равна $48\,375 \text{ см/сек}$, или около 1740 км/час , а для водорода ($M=2,0160$) при той же температуре — примерно в четыре раза больше.

Хотя качественные основы кинетической теории газов были известны еще греческим философам, ее первое количественное изложение, не свободное от ряда простых ошибок, было дано Уотерстоном, представившим свою работу в Лондонское Королевское общество в 1845 г. Его работа долгое время оставалась неизвестной, и Рэлю удалось опубликовать ее только в 1892 г. К тому времени Уотерстон умер; что же касается кинетической теории газов, то она успешно развивалась другими исследователями, чьи работы, описанные в следующей главе, публиковались своевременно. Можно утверждать, что лишь немногие теории оказали столь плодотворное влияние на физическую химию.

Рассмотрим некоторые примеры. Основываясь на этой теории, Рамзай, Траверс и Рэлей предложили метод выделения гелия из атмосферы и акустический метод для доказательства одноатомности инертных газов. Исследование Томсоном электрического разряда в разреженных газах было подсказано наблюдениями Крука, заметившего, что вязкость газов при низких давлениях меньше, чем это следует из кинетической теории. Эффективный метод Кнудсена для измерения давления пара относительно нелетучих веществ также является простым примером использования кинетической теории. Он дает возможность получить те точные данные, на которых в конечном счете основан третий закон термодинамики. В настоящее время используются только немногие из первоначальных постулатов кинетической теории, но всегда останется поучительным тот путь, по которому шло развитие теории. Кинетическая теория имеет исходные предпосылки, позволяющие физико-химикам с общих позиций рассматривать совершенно различные проблемы, такие, как теории поверхностных явлений, межмолекулярных сил и скоростей химических реакций. Экспериментатору она дает картину поведения простых молекул и позволяет для решения встающих перед ним задач использовать наглядный метод, плодотворность которого полностью подтвердилась.

ЗАКОНЫ ИДЕАЛЬНЫХ РАСТВОРОВ

Некоторые природные пленки обладают свойством пропускать одни молекулы и задерживать другие; теми же свойствами обладают и некоторые искусственные мембраны. Предположим, что из такой мембраны изготовлен подвижный поршень, отделяющий раствор от растворителя так, как это показано на рис. 2. Если мембрана проницаема для молекул растворителя и непроницаема для молекул растворенного вещества, то со стороны раствора на поршень действует сила, не компенсированная со стороны растворителя. Чтобы сохранить равновесие системы, т. е. сохранить исходное положение поршня, со стороны растворителя необходимо приложить внешнее давление, равное по величине Π . Оно называется осмотическим давлением раствора. Вант-Гофф показал, что осмотическое давление раствора численно равно давлению, которое бы оказали молекулы растворенного вещества, если бы они находились в газообразном состоянии при тех же значениях температуры и концентрации. Поэтому если через C обозначить концентрацию растворенного вещества в грамм-молях на 1 л раствора, то осмотическое давление

* См. примечание на стр. 187.—Прим. ред.

можно вычислить по формуле

$$\Pi = CRT. \quad (16)$$

Пфеффер измерял при различных температурах осмотическое давление водных растворов сахара, содержащих 1 г сахара на 100 см³ раствора ($C=0,02906$). Он нашел, что Π равно 0,664 атм при 6,8° С и 0,684 атм при 15,5° С. По формуле Вант-Гоффа получается соответственно 0,665 и 0,686 атм. Первые формулы Вант-Гоффа, как и первые положения кинетической теории газов, не были вполне точными. Однако редко случалось, чтобы столь простые уравнения оказывались до такой степени правильными.



Р и с. 2. Схема Вант-Гоффа (полупроницаемый поршень заштрихован).

Для растворов, содержащих молекулы различных типов, в области невысоких концентраций общее осмотическое давление равно сумме отдельных парциальных давлений:

$$\begin{aligned} \Pi &= C_1RT + C_2RT + \dots, \\ \Pi &= RT\Sigma C_i, \end{aligned} \quad (17)$$

что по математической форме вполне аналогично закону Дальтона для парциальных давлений газов.



Р и с. 3. Соотношение между осмотическим давлением Π и внешними гидростатическими давлениями P и P_0 :
 $\Pi = P - P_0$.

На рис. 2 показано возникновение осмотического давления в соответствии с представлениями Вант-Гоффа. Другая схема приведена на рис. 3. Здесь полупроницаемая перегородка является неподвижной, но зато есть два подвижных непроницаемых поршня. Чтобы добиться установления осмотического равновесия, т. е. чтобы сохранить постоянным объем раствора, к раствору и растворителю нужно приложить различные внешние давления P и P_0 , величина которых определяется соотношением

$$\Pi = P - P_0. \quad (18)$$

Такой способ описания осмотических явлений предпочтительнее первого, так как он ближе соответствует условиям опыта. Тот факт, что при этом приходится использовать дополнительно два подвижных поршня, фактически не является ограничением, так как и практически, и теоретически движение поршней рассматривается как перемещение без трения.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЧИСЛА АВОГАДРО N_0

Грамм-молекулярный вес (или, короче, молекулярный вес M) определялся, как описано на стр. 12; при этом рассматривались только относительные веса молекул. Если масса одной молекулы равна m , то число моле-

кул в грамм-моле составит

$$N_0 = \frac{M}{m} = \frac{\text{Молекулярный вес}}{\text{Вес молекулы}}. \quad (19)$$

Определение этого числа, обозначаемого в дальнейшем N_0 , имеет первостепенное значение для химии, так как оно позволяет оперировать с абсолютными, а не относительными весами атомов и молекул. Впервые оно было вычислено Лопшидтом. Если V — мольный объем чистого вещества в любом состоянии, а v — средний объем, приходящийся в том же состоянии на 1 молекулу, то

$$N_0 = \frac{V}{v} = \frac{\text{Мольный объем}}{\text{Объем молекулы}}. \quad (20)$$

Число Авогадро N_0 определялось примерно 60 различными способами, четыре из которых рассматриваются ниже. Совпадение полученных результатов еще раз убеждает нас в реальности существования молекул.

1. Определение N_0 по заряду электрона

Согласно закону Фарадея, являющемуся одним из наиболее точных законов природы, 96 493 кулона (1 фарадей) электричества необходимы для того, чтобы из раствора соляной кислоты выделить 1,0080 г водорода и 35,457 г хлора. Другими словами, 1 фарадей электричества необходим для того, чтобы выделить 1 г-экв любого элемента из проводящих растворов, содержащих его соединения.

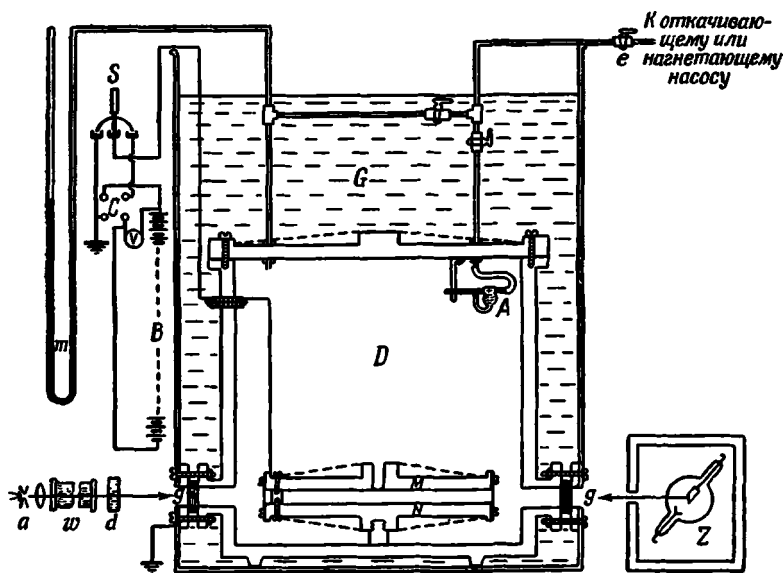
Из опыта известно, что полный электролиз раствора, содержащего 1 г-моль хлористого бария (BaCl_2) или хлористого алюминия (AlCl_3), требует соответственно 2 и 3 фарадея электричества. Следовательно, атомы водорода, бария и алюминия, связанные соответственно с 1, 2 и 3 атомами хлора, взаимодействуют также с 1, 2, 3 единицами количества электричества. Как указал Фарадей, это означает, что электричество также должно иметь корпускулярное строение, а величина единицы заряда определяется количеством электричества, необходимым для взаимодействия с одним атомом одновалентного элемента. Наименьшей единицей количества отрицательного электричества является заряд электрона; он обозначается через $-e$. Заряд наименьшего количества положительного электричества обозначается через $+e$. Таким образом,

$$N_0 = \frac{F}{e}, \quad (21)$$

где F — число Фарадея. Чтобы найти абсолютное значение величины e , К. Вильсон, а в дальнейшем Х. Вильсон использовали тот факт, что ионы, возникающие в газе под действием рентгеновских лучей, вызывают конденсацию пересыщенных паров. Пары воды конденсируются в присутствии отрицательных ионов значительно легче, чем при наличии положительных ионов. Можно, следовательно, так подобрать степень пересыщения, чтобы конденсация происходила только за счет отрицательных ионов. Полное количество электричества, связанное с отрицательно заряженными капельками, можно вычислить по току ионизации, возникающему при наложении внешнего электрического поля. Полное число конденсирующихся капель можно определить, если известны размеры сосуда, степень пересыщения и размеры капель.

Милликен [1] изменил метод Вильсонов так, что измерения проводились не со всей массой тумана, а с отдельными каплями. Ему удалось получить одинаковые результаты при работе с капельками разнообразных веществ —

масла, глицерина и ртути. Установка Милликена схематически показана на рис. 4. Масло в виде струйки мельчайших капель впрыскивается из пульверизатора *A*. Отдельные капельки попадают через маленькое отверстие в камеру *MN*, где газ ионизируется рентгеновскими лучами, генерируемыми в трубке *Z*. Камера освещается пучком света, из которого светофильтром отбирается теплое (инфракрасное) излучение. Движение заряженной капли можно наблюдать в микроскоп, поле зрения которого пересекают три равноотстоящие линии. Заряженные капельки масла движутся внутри



Р и с. 4. Схема установки Милликена [1] для определения заряда электрона.

камеры под воздействием силы тяжести и приложенного электростатического поля. Силу электрического поля можно подобрать так, чтобы в точности уравновесить силу тяжести капли и таким образом поддерживать ее в воздухе во взвешенном состоянии. Если эти силы не равны, то капля масла поднимается или опускается с постоянной скоростью; следует заметить, что капля движется без ускорения, поскольку здесь рассматривается движение не в вакууме, а в вязкой среде (воздухе), оказывающей определенное сопротивление движению капли. Принято считать, что в этом случае сила сопротивления пропорциональна скорости движения капли u . Если X представляет собой действующую силу, то уравнение движения частицы имеет вид

$$m \left(\frac{du}{dt} \right) = X - Cu, \quad (22)$$

где C — постоянная. В стационарном состоянии скорость движения капли постоянна, ускорение du/dt равно нулю, а скорость

$$u = \frac{X}{C}. \quad (23)$$

В отсутствие электрического поля действующая сила $X_1 = mg$, а скорость, установившаяся при таком движении, $u_1 = mg/C$. Сила, действующая на заряд $-e$ в электрическом поле с напряженностью E , равна $-Ee$. Полная сила, действующая в электрическом и гравитационном полях, равна

$X_2 = -Ee + mg$. Отсюда следует, что стационарная скорость движения капли $u_2 = (mg - Ee)/C$. Отношение скоростей u_1/u_2 не зависит от величины C . После преобразования можно получить следующее выражение для заряда капли:

$$e = \frac{mg}{E} \left(1 - \frac{u_2}{u_1} \right). \quad (24)$$

Массу капли m можно определить, зная плотность масла и радиус капли. Время, необходимое для того, чтобы заряженная капля в полях с напряженностью до 5000 в/см прошла между двумя соседними горизонтальными линиями, расположенными друг от друга на расстоянии 0,5222 см, в опытах Милликена составляло величину порядка 10 сек. Многочисленные измерения позволили Милликену точно определить величины u_1 и u_2 примерно для тысячи различных капель. При этом оказалось, что капельки получают заряд в момент впрыскивания масла, т. е. до их попадания в камеру ионизации. Включая и выключая поле, можно было заставить заключенные в камере частицы многократно двигаться вверх и вниз. Эти перемещения проходили с различными, но постоянными скоростями, соответствующими величине дополнительных зарядов, приобретенных или потерянных каплями на различных участках проходимого пути. Наиболее важный результат этих опытов состоит в том, что изменение скорости движения капель указывает на захват частицами 1, 2, 3, 4, ... единичных зарядов.

Конечно, простое отношение скоростей еще не равно отношению величин зарядов (это наблюдалось бы при отсутствии действия силы тяжести).

В пределах ошибки, не превосходящей одной тысячной, заряд электрона составляет

$$e = -4,802 \cdot 10^{-10} \text{ эл. ст. ед.}$$

Если при расчете мы воспользуемся известным соотношением $F = 96\,493$ кулона = 9649,3 эл. м. ед. = 9649,3 · 2,9979 · 10¹⁰ эл. ст. ед., то для числа Авогадро получим следующее значение:

$$N_0 = \frac{F}{e} = 6,024 \cdot 10^{23}.$$

2. Определение числа Авогадро по распределению частиц в гравитационном поле

Те, кто поднимаются в горы, знают, что по мере движения вверх воздух становится все более разреженным. Плотность воздуха падает с увеличением высоты над поверхностью земли, и этим фактом можно воспользоваться для определения числа Авогадро N_0 . Но предварительно нужно найти закон, описывающий это явление. Для этого рассмотрим столбик газа, заключенный в вертикальном цилиндре, у которого площадь основания равна Ω см². Пусть концентрация равна C молей в 1 л на высоте H и $C + dC$ на большей высоте $H + dH$. Число молей, заключенных в бесконечно тонком слое (рис. 5), равно $\Omega dH \cdot C$. Давление, оказываемое газом на нижнюю плоскость слоя, равно $P = CRT$, а действующая сила $\Omega P = \Omega CRT$. Она направлена вверх. Точно так же можно показать, что направленная вниз сила, действующая на верхнее основание слоя, равна $\Omega(C + dC)RT$. Отсюда следует, что сила, действующая на газ, заключенный в бесконечно тонком слое, равна $-\Omega RT dC$. Эта сила направлена вверх. В расчете на 1 г-моль газа она равна

$$-\frac{RT dC}{dH \cdot C} = -\frac{RT}{C} \frac{dC}{dH} = -RT \frac{d \ln C}{dH}.$$

Заметим, что если нет градиента концентрации, то нет и результирующей силы, действующей на молекулы газа и, наоборот, при наличии градиента

концентрации возникает суммарная сила, действующая в направлении, противоположном градиенту. В рассмотренном здесь случае газ находится в равновесии, и поэтому действующая вверх сила должна уравниваться силой тяжести, имеющей противоположное направление. Для моля газа сила тяжести равна Mg . Поэтому

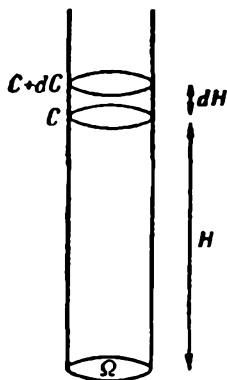
$$\frac{d \ln C}{dH} = - \frac{Mg}{RT}. \quad (25)$$

Проинтегрировав это уравнение и подставив $N_0 m$ вместо M , получим

$$\ln \frac{C_2}{C_1} = \frac{N_0 m g}{RT} (H_1 - H_2). \quad (26)$$

Концентрация C на высоте H всегда пропорциональна числу молекул N , расположенных в плоскости на этой же высоте. Поэтому из уравнения (26) можно получить следующее выражение для числа Авогадро:

$$N_0 = \frac{RT}{mg(H_1 - H_2)} \ln \frac{N_2}{N_1}. \quad (27)$$



Р и с. 5. Изменение плотности газа с высотой.

Молекулы газа невидимы, и их нельзя непосредственно сосчитать. Однако размеры коллоидных частиц, представляющих собой молекулярные агрегаты, таковы что их можно различить в микроскоп. Из опыта известно, что такие частицы находятся в постоянном движении. Характер их движения примерно такой, какого можно ожидать для больших молекул с массой коллоидной частицы и запасом кинетической энергии, одинаковым для всех молекул при заданной температуре. Поэтому коллоидные частицы распределяются в поле силы тяжести по тому же закону, что и молекулы газа. Перрен [2] подсчитал числа частиц N_1 и N_2 в водных суспензиях гуммигута для высот, отличающихся на 0,01 см. Эти числа были порядка сотен. Эффективная масса частиц m равна

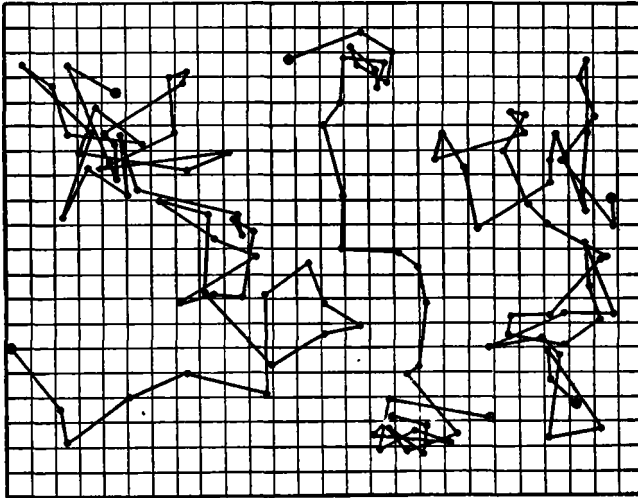
$\frac{4}{3} \pi (\rho - \rho_0) r^3$, где r — радиус частицы, ρ — плотность вещества, из которого построены частицы, ρ_0 — плотность окружающей среды. Таким путем Перрен определил значение числа Авогадро, которое оказалось несколько завышенным. Позже Вестгрин, используя коллоидное золото, получил значение $N_0 = 6,0 \cdot 10^{23}$.

3. Определение числа Авогадро по смещению частиц, находящихся в броуновском движении

Другой метод, применявшийся Перреном, основан на измерении смещений коллоидных частиц, испытывающих броуновское движение. На рис. 6 [2] показана диаграмма движения частиц суспензии каучукового латекса в воде. Точки соответствуют положениям, занимаемым частицами через интервалы в 30 сек. Очевидно, эта схема не описывает полной картины движения частицы, а дает только проекцию трехмерной диаграммы движения на плоскость (плоскость, на которую сфокусирован микроскоп). Однако нас интересуют только средние значения, и это ограничение не является существенным. Если среднее значение квадрата скорости обозначить \bar{c}^2 , то, разлагая его по осям координат, можно записать $\bar{c}^2 = \bar{u}^2 + \bar{v}^2 + \bar{w}^2$. Среднее значение квадрата расстояния, проходимого частицей за любой промежуток времени, равно $\bar{s}^2 = \bar{x}^2 + \bar{y}^2 + \bar{z}^2$. В данном случае одно из этих слагаемых отсутствует и $\bar{l}^2 = \bar{x}^2 + \bar{y}^2$. Здесь $\sqrt{\bar{l}^2}$ — средняя длина прямоли-

нейного отрезка на диаграмме движения, приведенной на рис. 6. Средние значения квадрата смещения $\overline{\Delta^2}$ в направлении осей x и y одинаковы и составляют $\frac{1}{2} \overline{l^2}$.

В гл. II изложена теория броуновского движения, развитая Эйнштейном, Смолуховским и Ланжевеном. Здесь же пока можно ограничиться рассмотрением элементарного варианта теории Эйнштейна [3]. Определим коэффициент диффузии D , входящий в первый закон Фика. Число молекул,



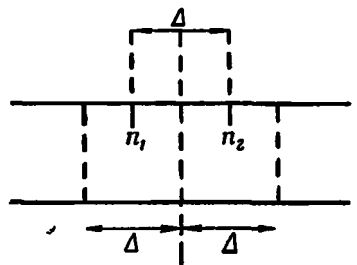
Р и с. 6. Диаграмма броуновского движения по Перрену.

проходящих за 1 сек через заданную плоскость Ω , пропорционально ее площади и градиенту концентрации, измеренному в направлении, перпендикулярном этой плоскости:

$$\frac{dN}{dt} = -D\Omega \frac{dn}{dx}. \tag{28}$$

Уравнение (28) выражает закон одномерной диффузии для любой системы. Молекулярный поток всегда ориентирован в направлении понижения градиента концентрации, поэтому знак минус в правой части уравнения (28) введен только для того, чтобы коэффициент диффузии D , по определению, считать положительным. Эйнштейн нашел два способа выражения D через молекулярные постоянные. Их можно использовать для определения числа Авогадро.

Первый из этих способов состоит в следующем. Пусть Δ обозначает длину смещения частицы в любом направлении за время t . Рассмотрим горизонтальный цилиндр с площадью поперечного сечения Ω и определим число частиц, пересекающих произвольно выделенную вертикальную плоскость (рис. 7). Для этого с обеих сторон плоскости построим по ячейке толщиной Δ . Средняя скорость смещения молекул в каждой ячейке равна Δ/t . Поскольку оба направления движения равноценны, вероятность перемещения частицы слева направо равна $1/2$, а число



Р и с. 7. Схема Эйнштейна для описания линейной диффузии.

молекул, проходящих в том же направлении за секунду через выделенную плоскость, составит $\frac{1}{2} \Omega n_1 \Delta / t$, где n_1 — концентрация молекул в первой ячейке. По аналогии число молекул, проходящих через ту же плоскость справа налево, равно $\frac{1}{2} \Omega n_2 \Delta / t$. Отсюда

$$\frac{dN}{dt} = \frac{1}{2} \frac{\Omega \Delta (n_1 - n_2)}{t}.$$

Градиент концентрации равен

$$\frac{dn}{dx} = \frac{n_2 - n_1}{\Delta}.$$

Подставляя эти выражения в уравнение Фика, можно найти коэффициент диффузии

$$D = \frac{\Delta^2}{2t}. \quad (29)$$

Это выражение называется законом диффузии Эйнштейна — Смолуховского.

С другой стороны, если через u обозначить установившуюся скорость диффузии молекул через границу, то

$$\frac{dN}{dt} = \Omega nu, \quad (30)$$

где n — концентрация, выраженная в молекулах на 1 см^3 , вблизи поверхности раздела ячеек. Так как стационарная скорость движения, согласно уравнению (23), равна отношению движущей силы X к некоторому коэффициенту сопротивления C , то

$$\frac{dN}{dt} = \frac{\Omega n X}{C}. \quad (31)$$

В предыдущем разделе показано, что движущая сила, связанная с наличием градиента концентрации в расчете на 1 г-моль , равна $-RT d \ln n / dx$, а на 1 молекулу она составит

$$X = -\frac{RT}{N_0} \frac{d \ln n}{dx} = -\frac{RT}{N_0} \frac{1}{n} \frac{dn}{dx}.$$

Используя это выражение и сравнивая полученные результаты с законом Фика, для величины D найдем

$$D = \frac{RT}{N_0 C}. \quad (32)$$

Согласно закону Стокса, для сферических частиц с радиусом r , движущихся в среде с вязкостью η , коэффициент сопротивления

$$C = 6\pi\eta r. \quad (33)$$

Откуда

$$D = \frac{RT}{N_0 \cdot 6\pi\eta r}. \quad (34)$$

Это выражение называется законом диффузии Стокса — Эйнштейна. Исключая D , из уравнений (29) и (34) получим

$$N_0 = \frac{RTt}{3\pi\eta r \Delta^2}. \quad (35)$$

В опытах с водными эмульсиями каучукового латекса Перрен опять получил величину N_0 , близкую к истинной. Описанные выше способы определения числа Авогадро связаны с измерением массы капелек масла или коллоид-

ных частиц. Эта величина равна $\frac{4}{3} \pi r^3 \rho$, где r — радиус, а ρ — кажущаяся плотность частицы. Таким образом, все три метода связаны с точным определением r для каждой частицы. Как Милликен, так и Перрен вычисляли r с помощью закона Стокса $u = X/6\pi\eta r$. Для сферических частиц с плотностью ρ , падающих под действием силы тяжести в среде с плотностью ρ_0 , действующая сила $X = \frac{4}{3} \pi r^3 (\rho - \rho_0) g$. Исключая X , можно найти, что

$$r = \left[\frac{9\eta u}{2(\rho - \rho_0) g} \right]^{1/2}. \quad (36)$$

В опытах Милликена плотность воздуха ρ_0 в камере ионизации пренебрежимо мала по сравнению с плотностью капелек масла ρ , которая в свою очередь принята равной плотности обычного жидкого масла. С помощью специально поставленных опытов Милликен показал, что уравнение $r = 3 \sqrt{\eta u / 2\rho g}$ не совсем точно и в него нужно ввести эмпирический поправочный множитель.

В опытах Перрена коллоидные частицы получались растиранием гуммигута тонкой щеткой в воде или при быстром разбавлении спиртового раствора большим объемом воды. Эти методы приводили к образованию коллоидных частиц различного размера, но путем фракционированного центрифугирования можно было выделить частицы, одинаковые по размерам. Радиус частиц определялся различными методами, первый из которых был связан с использованием уравнения (36). Скорость u определялась по времени осаждения разбавленной эмульсии при постоянной температуре. Плотность частиц определялась путем подбора раствора хлористого калия с такой плотностью, когда взвешенные в нем частицы не поднимались и не опускались. Найденные значения плотности и радиуса частиц проверялись осаждением частиц из подкисленного раствора на предметное стекло микроскопа с последующим подсчетом их числа. При этом оказалось, что радиусы различных частиц имеют величину порядка 10^{-5} см, а это является типичным для многих коллоидов.

4. Определение числа Авогадро по постоянным решетки кристаллов

Открытие В. Г. и В. Л. Брэггами того факта, что рентгеновские лучи могут отражаться от поверхности кристаллов, позволило изучить строение твердых тел. Одновременно стало возможным решить вопрос о том, что представляют собой частицы, из которых построено твердое тело, как и на каких расстояниях эти частицы располагаются в кристаллах. Эти данные в свою очередь позволяют найти средний объем, занимаемый в кристаллах атомами или ионами. С другой стороны, мольный объем можно найти по известной плотности и молекулярному весу вещества. Отношение мольного объема к объему, приходящемуся на одну молекулу, представляет собой число Авогадро.

Отражение рентгеновских лучей от поверхностей кристалла служит первым примером исключительно важных явлений взаимодействия излучения с веществом. Понятие «вещества» здесь нужно определить более точно, чтобы не спутать отражение рентгеновских лучей от кристаллов с рассматриваемыми ниже аналогичными, но все же иными физическими явлениями типа эффекта Комптона или фотоэлектрического эффекта. Более полное рассмотрение свойств кристаллов приведено в гл. XIII.

Закон, определяющий взаимодействие света и материи, можно сформулировать весьма просто: материя взаимодействует с излучением, когда меж-

атомные или внутриатомные расстояния (например, такие, как расстояние между атомами в кристалле или длина волны, характеризующая движение внешнего электрона в атоме) сравнимы с длиной волны падающего излучения. Поверхность кристалла можно сравнить с рядом вращающихся турникетов, расположенных на равных расстояниях и, если продолжить это сравнение, ведущих от одной ограды к другой. Падающий свет можно сравнить со строем солдат, которым предстоит пройти через эту серию турникетов. Если солдаты лилипуты, то они пройдут через систему турникетов под крестовинами, не вращая их и не действуя на них каким-либо другим путем; если солдаты гиганты, то они пройдут над входами, не заметив их. Но характер движения существенно изменится, если проходит толпа людей, для которых специально построены эти турникеты. Тогда часть людей сможет пройти прямо, другие — вовсе не пройдут, в то время как остальные будут выходить обратно, повернувшись во вращающихся турникетах.

γ -Лучи, испускаемые радиоактивными элементами, проникают в свинец на несколько сантиметров; космические лучи имеют более короткую длину волны (а возможно, и другую природу) и проникают в землю на сотни метров. Радиоволны, характеризующиеся значительно большими длинами волн, не взаимодействуют с веществом, если оно не обладает проводимостью. Лауэ первый показал, что рентгеновские лучи имеют длину волны такого же порядка величины, как межатомные расстояния в кристаллах, и что эти расстояния можно вычислить из наблюдаемой интерференционной картины.

Когда пучок рентгеновских лучей попадает на поверхность кристалла, кванты рентгеновского излучения взаимодействуют (поглощаются и испускаются) с K - и L -электронами атомов. (Здесь предполагается некоторое знакомство с материалом, систематически изложенным в гл. IV и V). Подчеркнем, что интерференция связана не со свойствами внешних электронов, от которых зависят химические свойства изучаемых атомов, а с K - и L -электронами, расположенными во внутренних оболочках атомов. Другими словами, такое облучение не изменяет никаких свойств атомов, которые влияют на их химическое поведение. Некоторые кванты излучения проникнут в глубь кристалла и отразятся электронами атомов, расположенных во внутренних слоях решетки. Поэтому в отраженном луче окажутся волны, различающиеся по фазе, что приведет к интерференции отраженных волн. В этом и состоит отличие отражения рентгеновских лучей от отражения видимого света, происходящего только на внешней поверхности кристалла. Как и в картине, данной Гюйгенсом, каждый атом в кристалле можно принять за новый источник излучения, испускающий свет по всем направлениям. Поэтому должны существовать направления, по которым интерференции не происходит.

Рассмотрим пучок параллельных рентгеновских лучей, обозначенных на рис. 8 через A , A' и A'' . Пусть угол падения равен θ . Расстояние между атомными плоскостями в кристалле обозначим через d . Интерференция отсутствует, если отрезки пути, проходимые двумя лучами, отраженными от соседних плоскостей, различаются по своей длине на отрезки, кратные длине волны λ . Пусть отрезок BN перпендикулярен к направлению падающего луча AB , а отрезок BP — перпендикулярен к поверхности кристалла. Разница отрезков пути для лучей ABC и $A'B'C$ составляет $B'B - B'N = B'P - B'N = NP = 2d \sin \theta$. С учетом этого закон Брэггов для отражения рентгеновских лучей можно записать в виде

$$2d \sin \theta = n\lambda, \quad (37)$$

где n — целое число. Поскольку $\sin \theta$ не может быть больше единицы, d и λ должны быть соизмеримы. Общая схема проведения эксперимента

в основном сводится к следующему. Кристалл закрепляют на вращающейся подставке и помещают в центр круга. В одной из точек, лежащих на окружности, проектируется пучок рентгеновских лучей, направленный под определенным углом к выбранной грани кристалла. Интенсивность отраженных рентгеновских лучей устанавливают по производимой ими ионизации газом. (Например, таких легко ионизируемых, как бромистый метил.) Наибольшая интенсивность отраженного излучения соответствует $n=1$. Менее интенсивные отражения отвечают углам θ_2 , θ_3 и т.д., удовлетворяющим соответственно условиям $2d \sin \theta_2 = 2\lambda$, $2d \sin \theta_3 = 3\lambda$ и т.д. В простых кристаллах (типа NaCl) все такого рода углы соответствуют только одному значению d . Это говорит о том, что в данном случае единичная ячейка кристалла представляет собой куб, в углах которого расположены ионы. Более сложные кристаллы дают несколько различных значений d_1 , d_2 , d_3 и т.д. Эти величины определяют строение элементарной ячейки кристаллов. Подробнее этот вопрос рассмотрен в гл. XIII.

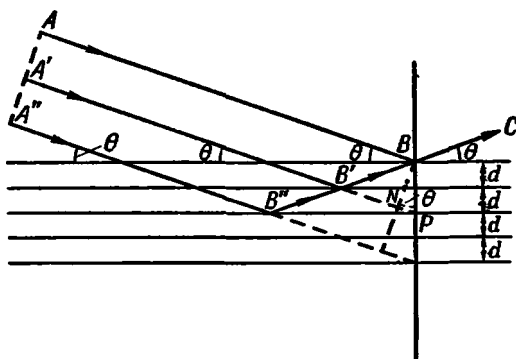


Рис. 8. Отражения рентгеновских лучей по закону Брэггов.

Этот метод показывает, что безводные галогениды щелочных металлов (за исключением хлорида, бромиды и иодида цезия) кристаллизуются в кубических решетках, и для них решетку кристалла можно представить в виде системы небольших кубиков (равных размеров для определенной соли), содержащих попеременно катионы металлов и анионы галогенов. Следовательно, в таких кристаллах расстояние от одного иона до его ближайшего соседа равно длине ребра этого куба.

Таблица 2

Число Авогадро, вычисленное по плотности и межплоскостным расстояниям в кристаллах солей

Кристалл	$\rho_{20^\circ\text{C}}$, г/см ³	V , см ³ /моль	$a \times 10^8$, см	$N_0 \times 10^{-23}$ ($N_0 = V/2a^3$)
LiF	2,640	9,828	2,009	6,064
LiCl	2,068	20,50	2,572	6,027
LiBr	3,464	25,08	2,745	6,058
LiJ	4,061	32,96	3,002	6,092

В табл. 2 приведены найденные этим путем межатомные расстояния для решеток галогенидов лития, а также плотности при 20°C и молярные объемы V , полученные из атомных весов, приведенных в табл. 1. Так как каждая молекула соли содержит два иона, число Авогадро можно найти, поделив V на $2a^3$. Результаты расчета приведены в последнем столбце табл. 2. Среднее значение числа Авогадро составляет $6,060 \cdot 10^{23}$.

Межатомные расстояния в кристаллах металлов можно определить с точностью до одной пятидесятитысячной. Если бы плотность металлов была определена столь же точно, то с такой же точностью было бы определено

и число Авогадро. Однако плотность большинства металлов известна только с точностью до одной тысячной. Чтобы по этим данным найти N_0 , следует воспользоваться приведенными в гл. XIII соотношениями между средним объемом, приходящимся на один атом, и расстоянием между парой ближайших частиц в решетке, которое мы обозначим через a . Наибольший интерес представляют следующие две кубические решетки.

Гранецентрированная кубическая решетка, для которой

$$v = \frac{1}{\sqrt{2}} a^3; \quad (38)$$

и объемноцентрированная кубическая решетка, для которой

$$v = \frac{4}{3\sqrt{3}} a^3, \quad (39)$$

Таблица 3

Число Авогадро, вычисленное по плотности и междядерным расстояниям в металлах при 25°C

Металл	$\rho_{25^\circ\text{C}}$, г/см ³	V , см ³ /моль	$a \times 10^8$ см	Тип решетки	$N_0 \times 10^{-23}$
Al	2,698	9,996	2,864	Кубическая гранецентри- рованная	6,017
Ni	8,901	6,593 ₆	2,492	То же	6,024
Ag	10,489	10,285	2,889	» »	6,029
Au	19,290	10,223	2,884	» »	6,026
α -Fe	7,865	7,0998	2,482	Кубическая объемноцен- трированная	6,029
Mo	10,2	9,41 ₂	2,725	То же	6,040
W	19,23	9,5684	2,741	» »	6,032
Среднее значение					6,028

Из рассмотрения табл. 3. видно, что полученные этим путем значения N_0 несколько меньше приведенных в табл. 2.

ПРИНЯТОЕ ЗНАЧЕНИЕ ЧИСЛА АВОГАДРО И ПОСТОЯННОЙ БОЛЬЦМАНА

Существует некоторое расхождение между значениями числа Авогадро, полученными различными методами. Первые три метода представляют только исторический интерес, а четвертый сейчас считается наиболее точным. Его можно считать абсолютным методом, поскольку длину волны рентгеновских лучей можно найти, измеряя углы отражения от кристаллов. Не полное соответствие между данными, приведенными для N_0 в табл. 2 и 3, связано с наличием дефектов кристаллических решеток. Решетки кальцита и алмаза содержат относительно немного дефектов, и поэтому сейчас в качестве наиболее достоверного используется значение N_0 , вычисленное из данных рентгеновского анализа этих кристаллов (Дю Монд и Ботман, 1936):

$$N_0 = 6,024 \cdot 10^{23}.$$

Масса атома водорода, следовательно, равна $1,0080/N_0 = 1,673 \cdot 10^{-24}$ г.

Уравнение состояния идеального газа $PV = \nu RT$ можно переписать, заменив ν — число грамм-молей, к которому относится объем V , отноше-

нием N/N_0 , где N — полное число молекул в этом объеме. Тогда

$$PV = N \frac{R}{N_0} T$$

или

$$PV = NkT, \quad (40)$$

где

$$k = \frac{R}{N_0}. \quad (41)$$

Величина k имеет смысл газовой постоянной в расчете на одну молекулу и называется постоянной Больцмана; она часто встречается в физико-химических расчетах. Согласно принятым здесь значениям R и N_0^* ,

$$k = 1,3803 \cdot 10^{-16} \text{ эрг/молекула-град.}$$

При 25°C kT равно $4,1155 \cdot 10^{-14}$ эрг на одну молекулу, что соответствует $RT = 592,54$ кал/моль.

Среднюю квадратичную скорость можно теперь записать в виде $c = (3kT/m)^{1/2}$, а среднюю кинетическую энергию молекулы идеального газа — в виде $\varepsilon = \frac{3}{2} kT$.

Давление смеси идеальных газов или осмотическое давление идеального раствора, содержащего более одного компонента, равно

$$P = kT \sum n_i \quad (42)$$

где n_i — концентрация молекул i -го типа, выраженная в молекулах на см^3 , т. е.

$$n_i = \frac{N_i}{V}. \quad (43)$$

ДИАМЕТРЫ МОЛЕКУЛ

Представление о том, что молекулы схематически можно рассматривать как твердые абсолютно упругие и несжимаемые шары, возникло давно и сохранилось до настоящего времени. Однако оно неправильно, и целесообразно вкратце показать, почему от него следует отказаться.

В кинетической теории газов получен ряд соотношений между наблюдаемыми на опыте величинами и предполагаемыми диаметрами молекул σ . Так, уравнение Максвелла для коэффициента вязкости, исправленное Чепменом, можно представить в виде

$$\eta = \frac{1}{\pi \sigma^2} \sqrt{\frac{mkT}{\pi}}. \quad (44)$$

Из гипотезы Стефана — Максвелла можно получить следующее выражение для коэффициента диффузии идеального газа:

$$D = \frac{1}{\pi n \sigma^2} \sqrt{\frac{2kT}{\pi m}}. \quad (45)$$

Оба коэффициента легко измерить, причем последний — с особенно большой точностью. В табл. 4 приведены эти величины для ряда типичных газов при 0°C и давлении в 1 атм . Легко заметить, что если уравнения (44) и (45) правильны, то отношение η/D должно быть пропорционально плотности, так как

$$\frac{Dmn}{\eta} = \frac{D\rho}{\eta} = \sqrt{2} = 1,415. \quad (46)$$

* Принятые в этой книге значения основных физических констант приведены в Приложении 11, которое в основном составлено по данным [4].

Таблица 4

Молекулярные диаметры, вычисленные по коэффициентам диффузии и вязкости некоторых газов при 0°C и 1 атм

Газ	$\eta \times 10^4$, г/см·сек	D , см ² /сек	$\rho \times 10^4$, г/см ³	$D\rho/\eta$	$\sigma \times 10^8$, см	
					по η	по D
H ₂	0,850	1,29	0,8995	1,366	2,73	2,78
CO	1,665	0,175	12,50	1,314	3,77	3,91
O ₂	1,926	0,189	14,28	1,402	3,62	3,64
CO ₂	1,380	0,104	19,64	1,480	4,63	4,53

Из табл. 4 видно, что это соотношение выполняется только приближенно, хотя величины вычисленных «диаметров» молекул находятся в довольно хорошем взаимном соответствии. Однако в этих результатах настаивает то, что молекулярные диаметры σ оказываются величинами непостоянными, они уменьшаются с ростом температуры. Другими словами, коэффициент диффузии при постоянном давлении не пропорционален $T^{3/2}$, как это следует из уравнения (45). Неточность этих формул можно показать многими способами, один из которых приводится ниже.

В 1911 г. Бьеррум показал, что длина волны света, поглощаемого двухатомной молекулой в инфракрасной области спектра, выражается уравнением

$$\lambda = \frac{4\pi^2 ca^2}{(J+1)h} \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}, \quad (47)$$

где c — скорость света, h — постоянная Планка (см. гл. III), J — целое число, m_1 и m_2 — массы атомов, a — расстояние между атомами в двухатомной молекуле. Применяя уравнение (47) к молекуле ртути в газовой фазе, можно найти, что a равно $3,38 \cdot 10^{-8}$ см. Однако для жидкой ртути при наименьшей температуре, при которой ртуть может еще существовать в жидком состоянии, при атмосферном давлении для системы, построенной из шаров, a должно быть равно $3,25 \cdot 10^{-8}$ см. Разница является весьма значительной, особенно если учесть большую точность, с которой измерена плотность жидкой ртути. Таким образом, межатомные расстояния аналогично эффективным молекулярным диаметрам зависят от условий, при которых они измерены, а последние в свою очередь сильно зависят от действующих сил.

При использовании модели упругих шаров предполагается, что между молекулами до их столкновений не действуют никакие силы и что при сближении центров атомов на расстояние меньше молекулярного диаметра сила отталкивания становится бесконечно большой. Эта картина очень резко отличается от фактической, когда на любых расстояниях между молекулами действуют силы притяжения и отталкивания. При наличии только сил притяжения молекулы бы слились друг с другом; при действии одних лишь сил отталкивания соударение молекул наступало бы крайне редко. В действительности не наблюдается ни того, ни другого. Поэтому распределение материи в пространстве можно рассматривать как меру компромисса между ее внутренними тенденциями к притяжению и отталкиванию.

Зная зависимость межатомных расстояний от температуры и давления, можно определить тип межмолекулярных сил. Делались попытки разделить межатомные расстояния в молекулах на составляющие, отвечающие каждому из атомов или ионов, образующих пару взаимодействующих частиц. Особенно часто делались попытки найти «радиусы» атомов и элементарных ионов; их предпринимали Васашерна (1923 г.), Гольдшмидт (1926 г.) и Полинг (1927 г.). Многие из предложенных этими авторами величин «атомных радиусов» отличаются от значений, принятых в данной книге, поскольку

в ней использованы данные более современных работ. Однако это различие должно служить постоянным напоминанием о произвольности разложения заданного межатомного расстояния на отдельные «радиусы». Только межъядерные расстояния известны достаточно точно, выделение отдельных составляющих, строго говоря, необосновано. Тем не менее «атомные» и «ионные радиусы» приведены в табл. 5, и время от времени они используются в дальнейшем для приближенной оценки размеров молекул. (Более подробные данные со ссылками на литературу см. [6].)

Таблица 5

Величины «эффективных радиусов» (Å)

группа 1				группа 2			
Атом	Радиус	Ион	Радиус	Атом	Радиус	Ион	Радиус
H	0,3707	H ⁺	—	Be	1,113	Be ²⁺	0,314
Li	1,520	Li ⁺	0,758	Mg	1,599	Mg ²⁺	0,780
Na	1,858	Na ⁺	1,012	Ca	1,974	Ca ²⁺	1,051
K	2,272	K ⁺	1,341	Sr	2,151	Sr ²⁺	1,175
Pb	2,475	Pb ⁺	1,488	Ba	2,174	Ba ²⁺	1,395
Cs	2,655	Cs ⁺	1,678	Zn	1,333	Zn ²⁺	0,566
Cu	1,278	Cu ⁺	0,47	Cd	1,490	Cd ²⁺	0,99
Ag	1,445	Ag ⁺	1,011	Hg	1,503	Hg ²⁺	0,66
Au	1,442	Au ⁺	—				
группа 3				группа 4			
Атом	Радиус	Ион	Радиус	Атом	Радиус	Ион	Радиус
B	0,795 (?)	B ³⁺	0,20(?)	C	0,771	C ⁴⁺	0,195
Al	1,432	Al ³⁺	0,55	Si	1,176	Si ⁴⁺	0,40(?)
La	1,870	La ³⁺	1,14	Ti	1,44	Ti ⁴⁺	0,60
Ce	1,825	{ Ce ³⁺	1,18	Zr	1,590	Zr ⁴⁺	0,80
		{ Ce ⁴⁺	0,97	Hf	1,61	—	—
Er	1,86	Er ³⁺	1,04	Th	1,798	Th ⁴⁺	1,10
Ga	1,221	Ga ³⁺	0,65(?)	Ge	1,149	Ge ⁴⁺	0,55
In	1,626	In ³⁺	0,95(?)	Sn	1,405	Sn ⁴⁺	0,65
Tl	1,704	{ Tl ³⁺	1,05	Pb	1,750	{ Pb ⁴⁺	0,70
		{ Tl ⁺	1,49			{ Pb ²⁺	1,28
группа 5				группа 6			
Атом	Радиус	Ион	Радиус	Атом	Радиус	Ион	Радиус
N	0,547	{ N ⁵⁺	0,32	O	0,6037	O ²⁻	1,350
		{ N ³⁻	2,02	S	1,02	S ²⁻	1,786
P	0,947	{ P ⁵⁺	0,66	Se	1,16	{ S ²⁻	1,93
		{ P ³⁻	2,56			{ S ⁶⁺	0,35(?)
As	1,248	As ³⁻	2,62	Te	1,35	{ Te ²⁻	2,12
Sb	1,45	Sb ³⁻	2,77			{ Te ⁴⁺	0,84
Bi	1,548	Bi ³⁺	1,20	Cr	1,249	Cr ³⁺	0,65
V	1,32	{ V ⁵⁺	0,82	Mo	1,363	Mo ⁴⁺	0,68
		{ V ⁴⁺	0,57	W	1,371	W ⁴⁺	0,68
				U	1,49	U ⁴⁺	1,02
группа 7				группа 8			
Атом	Радиус	Ион	Радиус	Атом	Радиус	Ион	Радиус
F	0,709	F ⁻	1,294	He	0,53		
Cl	0,994	Cl ⁻	1,811	Ne	1,60		
Br	1,1415	Br ⁻	1,973	Ar	1,92		
I	1,3333	I ⁻	2,228	Kr	1,97		
Mn	1,366	{ Mn ²⁺	0,83	Xe	2,18		
		{ Mn ⁴⁺	0,52				

Продолжение табл. 5

Переходные элементы			
Атом	Радиус	Ион	Радиус
Fe	1,241	{ Fe ²⁺	0,80
		{ Fe ³⁺	0,67
Co	1,253	{ Co ²⁺	0,78
		{ Co ³⁺	0,65
Ni	1,246	Ni ²⁺	0,74
Ru	1,34	Ru ⁴⁺	0,60
Rh	1,35	Rh ³⁺	0,65
Pd	1,376	Pd ²⁺	0,50
Os	1,338	Os ⁴⁺	0,65
Ir	1,626	Ir ⁴⁺	0,65
Pt	1,388	{ Pt ²⁺	0,52
		{ Pt ⁴⁺	0,55

Упражнения

1. Размерности массы, длины и времени обозначены соответственно M , L и t . Необходимо проверить размерности следующих производных величин: объема (L^3), скорости (Lt^{-1}), ускорения (Lt^{-2}), силы (MLt^{-2}), импульса (MLt^{-1}), энергии (ML^2t^{-2}), давления ($ML^{-1}t^{-2}$), поверхностного натяжения (Mt^{-2}), вязкости ($ML^{-1}t^{-1}$).

2. Выведите соотношение между давлением и плотностью идеального газа и примените его для оценки давления паров бензола при 130° С; плотность бензола при этих условиях равна 0,009551 г/см³.

3. На сколько градусов нужно повысить температуру газа от 25° С, чтобы средняя квадратичная скорость движения молекул увеличилась в три раза?

4. Однородные частицы с радиусом $3,2 \cdot 10^{-8}$ см и плотностью 1,43 г/см³ взвешены в среде с плотностью 1,09 г/см³ при температуре 19,1° С. Найдено, что концентрация на некоторой высоте равна $1,072 \cdot 10^9$ частиц в 1 см³, а на высоте, на 0,1 мм большей, она составляет $1,060 \cdot 10^9$. Каким образом из этих данных можно найти постоянную Больцмана k и оценить ее численное значение?

5. Осмотическое давление водного раствора, содержащего 3,33 г бычьего глобина в 100 см³ раствора, при 0° С равно 15,46 мм рт. ст. Чему равен молекулярный вес протеина?

6. Опишите опыты и теоретические предпосылки, которые позволяют определить число молекул в 1 г-моле из рассмотрения распределения по высоте очень мелких взвешенных частиц в вертикальном столбе.

7. Опишите опыты по изучению броуновского движения и объясните, почему данные, получаемые в подобных опытах, имеют существенное значение для теоретической химии. Какое объяснение можно предложить для наблюдаемого соотношения между временем t и средней величиной квадрата смещения Δ^2 , испытываемого частицей в течение этого времени?

ЛИТЕРАТУРА

1. Millikan, Phys. Rev., 2, 122, 1913.
2. Перреп Ж., Броуновское движение и действительность молекул, Петербург, 1912.
3. Einstein A., Investigations on the Theory of the Brownian Movement, Eng. trans. by Cowper, Methuen, London, 1926. (Перевод см. сб.: Эйнштейн А., Смолуховский М., Броуновское движение, Л., 1936.)
4. J. Amer. Chem. Soc., 74, 2699, 1952.
5. J. Amer. Chem. Soc., 76, 2033, 1954.
6. W x k o f f, The Structure of Crystals, The Chemical Catalog Co., 2nd ed., New York, 1935; Tables of Interatomic Distances; Special Publication No. 11, Chem. Soc. London, 1958, Ed. E. Sutton; У э л с А. Ф., Строение неорганических веществ, Издательство, 1948.

ГЛАВА II

КИНЕТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ГАЗОВ

Системы, представляющие физико-химический интерес, например, такие, как капля жидкости или отдельный кристалл, содержат огромное число частиц: молекул, атомов, ионов и электронов. Естественно, что логически обоснованным шагом при теоретической разработке физической химии была попытка применить принципы динамики к системам, которые содержат большое количество мельчайших частиц; при этом исходили из предположения, что каждая из этих частиц подчиняется законам классической механики, выведенным для больших тел. Этот шаг сделала классическая статистическая механика, основываясь на представлениях об атомном строении материи, законах движения Ньютона и некоторых аксиомах теории вероятностей. Возникновение квантовой механики (см. гл. III и IV) привело к неожиданному выводу, что законы, описывающие поведение макроскопических и микроскопических тел, различны. И все же существуют широкие пределы экспериментальных условий, при которых макроскопические и микроскопические тела подчиняются одним и тем же законам; именно эти случаи и рассматриваются в данной главе. При этом из классического материала, сохранившегося при «квантовом землетрясении», отобрано лишь то, что не утратило своей ценности для физической химии.

Известно, что существует область, где использование классической и квантовой механики приводит к одним и тем же результатам, и, по-видимому, логично считать квантовую теорию более общей, а классическую теорию — ее предельным случаем. Однако такой подход, вообще говоря, не является обязательным, и мы ставим перед собой задачу следовать историческому пути развития науки. Рассмотрим сначала вывод экспоненциального закона Больцмана, закона, являющегося одним из наиболее важных обобщений физики.

ВЫВОД ЗАКОНА БОЛЬЦМАНА

Допустим, что изучаемая система состоит из N молекул, обладает полной энергией E и имеет постоянный объем V . Предполагается, что молекулы совершенно одинаковы, но могут обладать разной энергией. Пусть каждая из N_1 молекул обладает энергией ϵ_1 , N_2 молекул — энергией ϵ_2 и т. д. Тогда полная энергия системы равна

$$E = N_1\epsilon_1 + N_2\epsilon_2 + N_3\epsilon_3 + \dots = \sum_i N_i\epsilon_i, \quad (1)$$

а полное число молекул

$$N = N_1 + N_2 + N_3 + \dots = \sum_i N_i. \quad (2)$$

Знак Σ здесь означает «сумму всех членов, таких, как N_i ».

Вероятность того, что система будет находиться в некотором заданном состоянии, пропорциональна числу различных путей, которыми это состояние можно реализовать. Так, например, если в доме из трех комнат живут шесть жильцов, то вероятность того, что в каждой комнате при случайном посещении окажется по два жильца, пропорциональна числу способов, которыми шесть жильцов можно распределить по комнатам, при этом типе заселения.

По причинам, которые станут понятными несколько позже, условно примем, что эта вероятность не просто пропорциональна числу различных способов построения системы, но и равна этой величине. Таким образом, «вероятность» здесь всегда больше единицы, т. е. она определена не так, как обычно определяют математическую вероятность события. В общем случае N молекул можно распределить $N!$ способами, но из них $N_i!$ относится к перестановкам внутри группы молекул, обладающих энергией ε_i . Следовательно, статистическая вероятность состояния системы определяется следующим образом:

$$W = \frac{N!}{N_1!N_2!N_3!\dots} = N! \left(\prod_i N_i \right)^{-1}. \quad (3)$$

Символ \prod_i означает «произведение всех сомножителей, таких, как N_i ».

С точки зрения статистики равновесному состоянию системы отвечает максимум вероятности W . Термодинамически ему отвечает максимум энтропии S . Тот факт, что между S и W существует некоторая связь, в настоящее время кажется почти очевидным, но Больцман первый сделал существенный вывод о том, что W является функцией одной только величины S . Вероятности мультипликативны: это значит, что если единичное событие может произойти в данный момент времени с вероятностью W_1 , а другое независимое событие в тот же момент времени — с вероятностью W_2 , то вероятность того, что одновременно произойдут оба события, равна W_1W_2 . С другой стороны, энтропии аддитивны. Этот факт легко доказать на опыте. Например, изменение энтропии при изотермическом испарении твердого тела равно сумме изменений энтропии при плавлении твердого тела и испарении жидкости. Теперь запишем эти результаты математически.

Если

$$S_1 = f(W_1)$$

и

$$S_2 = f(W_2),$$

то при условии, что

$$S = S_1 + S_2$$

и

$$W = W_1W_2,$$

функция f является логарифмической, а соотношение между энтропией и вероятностью в общем случае имеет вид

$$S = k \ln W + B, \quad (4)$$

где k и B — постоянные. Тогда

$$\frac{S-B}{k} = \ln W = \ln N! - \ln N_1! - \ln N_2! - \dots = \ln N! - \sum \ln N_i!. \quad (5)$$

Поскольку число молекул всегда очень велико, для вычисления $N!$ можно использовать приближенную формулу Стирлинга:

$$N! = (2\pi N)^{1/2} \left(\frac{N}{e} \right)^N, \quad (6)$$

или

$$\ln N! = \frac{1}{2} \ln 2\pi N + N \ln N - N.$$

В связи с тем, что логарифм большого числа мал по сравнению с самим числом, можно использовать еще более простое выражение:

$$\ln N! = N \ln N - N.$$

Отсюда получим

$$\frac{S-B}{k} = N \ln N - N - \begin{cases} N_1 \ln N_1 - N_1, \\ N_2 \ln N_2 - N_2, \\ N_3 \ln N_3 - N_3, \\ \dots \end{cases}$$

$$\frac{S-B}{k} = N \ln N - \sum N_i \ln N_i. \quad (7)$$

Поскольку в данном случае рассматривается только вывод законов равновесия, ограничимся определением максимальных значений W и S .

Условие максимума

$$\delta S = \sum \delta S_i = 0 \quad (8)$$

сохраняется для всех допустимых изменений переменных. Дифференцирование уравнения (7) по N_1 дает

$$\frac{dS}{dN_1} = -k(\ln N_1 + 1).$$

Аналогично

$$\frac{dS}{dN_2} = -k(\ln N_2 + 1)$$

и так далее. Так как постоянная $-k$ в уравнении (4) не может равняться нулю, условие максимума энтропии запишется в виде суммы

$$\sum_i (\ln N_i + 1) dN_i = 0.$$

Изменения dN_i не произвольны. Они подчинены условиям постоянства полного числа частиц и полной энергии системы. Из уравнений (2) и (1) следует, что

$$\delta N = \sum dN_i = 0$$

и

$$\delta E = \sum \varepsilon_i dN_i = 0.$$

Поскольку при $x \neq 0$, $y \neq 0$ и $z \neq 0$ всегда можно подобрать λ и μ так, чтобы $x + \lambda y + \mu z = 0$, где λ и μ — неопределенные множители, в рассматриваемом здесь случае получим

$$\sum (\ln N_i + 1 + \lambda + \mu \varepsilon_i) dN_i = 0. \quad (9)$$

Это уравнение справедливо для произвольных значений dN_i , что может иметь место только тогда, когда каждый из членов, стоящих в скобках, равен нулю

$$\ln N_i + 1 + \lambda + \mu \varepsilon_i = 0,$$

или

$$N_i = K e^{-\mu \varepsilon_i}. \quad (10)$$

Здесь $K = e^{-(\lambda+1)}$. Чтобы определить постоянную K , выразим ее через полное число частиц в системе

$$N = \sum N_i = K \sum e^{-\mu \varepsilon_i}.$$

Подставляя эту величину в уравнение (10), получим

$$N_i = N \frac{e^{-\mu \varepsilon_i}}{\sum e^{-\mu \varepsilon_i}}.$$

Для того чтобы найти μ , прологарифмируем полученное уравнение:

$$\ln N_i = \ln N - \mu \varepsilon_i - \ln (\sum e^{-\mu \varepsilon_i}),$$

а затем умножим каждый член на N_i :

$$N_i \ln N_i = N_i \ln N - \mu N_i \varepsilon_i - N_i \ln (\sum e^{-\mu \varepsilon_i}).$$

Складывая все уравнения этого типа, получим

$$\sum N_i \ln N_i = N \ln N - \mu E - N \ln (\sum e^{-\mu \varepsilon_i}).$$

Чтобы найти неопределенный множитель, подставим это выражение в уравнение

$$\frac{S-B}{k} = N \ln N - \sum N_i \ln N_i. \quad (7)$$

Теперь оно примет вид

$$\frac{S-B}{k} = \mu E + N \ln (\sum e^{-\mu \varepsilon_i}),$$

откуда

$$\left(\frac{dE}{dS} \right)_V = \frac{1}{k\mu}.$$

Температура T в термодинамике определяется уравнением

$$\left(\frac{dE}{dS} \right)_V = T. \quad (\text{VI},8)$$

Из двух последних уравнений следует, что

$$\mu = \frac{1}{kT}. \quad (11)$$

Таким образом, уравнение (10) теперь можно переписать в следующем виде:

$$N_i = K e^{-\varepsilon_i/kT}. \quad (12)$$

Это уравнение позволяет дать первую формулировку закона Больцмана. Для любой системы, находящейся в равновесии и подчиняющейся законам классической механики, число молекул, обладающих энергией ε , пропорционально фактору Больцмана $e^{-\varepsilon/kT}$.

Постоянная K в уравнении (12) зависит от температуры, а также от числа и природы молекул, из которых построена система. Если этот вывод повторить для системы, содержащей N молекул вещества A и M молекул вещества B , то получается следующие два выражения:

$$N_i = K_A e^{-\varepsilon_i/kT}$$

и

$$M_j = K_B e^{-\varepsilon_j/kT},$$

из рассмотрения которых следует, что величина K (так же как и λ) определяется свойствами вещества, тогда как k является универсальной постоянной. Чтобы исключить K , следует воспользоваться уравнениями (2) и (12). Это позволяет записать закон Больцмана в другой форме:

$$\frac{N_i}{N} = \frac{e^{-\varepsilon_i/kT}}{\sum e^{-\varepsilon_i/kT}}. \quad (13)$$

Поскольку вывод приведен для систем с постоянным объемом, N_i и N можно разделить на V . Это позволяет выразить закон Больцмана через концентрации молекул:

$$\frac{n_i}{n} = \frac{e^{-\varepsilon_i/kT}}{\sum e^{-\varepsilon_i/kT}} = \frac{e^{-\varepsilon_i/kT}}{f}. \quad (14)$$

Для краткости здесь сумма в знаменателе обозначена через f .

ПРОСТЕЙШИЕ ПРИМЕНЕНИЯ ЗАКОНА БОЛЬЦМАНА

1. Распределение молекул в поле силы тяжести

Энергия молекулы с массой m в поле силы тяжести равна

$$\varepsilon = \varepsilon^0 + mgH, \quad (15)$$

где ε^0 — энергия молекулы, не зависящая от поля; g — ускорение в поле силы тяжести, а H — высота над уровнем моря. Таким образом, отношение молекулярных концентраций на различных высотах равно

$$\frac{n_1}{n_2} = e^{-(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)/kT} = e^{-mg(H_1 - H_2)/kT}. \quad (1,27)$$

Перрен использовал это уравнение для экспериментального определения постоянной Больцмана k (см. гл. 1).

2. Распределение молекул при центрифугировании

Если система вращается вокруг некоторой оси с постоянной угловой скоростью ω , энергия молекул с массой m во вращающейся системе равна

$$\varepsilon = \varepsilon^0 - \frac{m\omega^2 r^2}{2}, \quad (16)$$

где ε^0 — энергия молекулы, расположенной на оси вращения, а r — радиальное расстояние от этой оси. Отношение молекулярных концентраций на расстояниях r_1 и r_2 от оси вращения равно

$$\frac{n_1}{n_2} = e^{+\frac{m\omega^2(r_1^2 - r_2^2)}{2kT}}. \quad (17)$$

Формулы, основанные на этом соотношении, часто используют для определения молекулярных весов протеинов [1] и других сложных молекул [2], причем отношение концентраций для вращающихся в ультрацентрифуге растворов определяют рефрактометрически.

Интересно отметить, что в своих исследованиях Перрен и Сведберг преследовали совершенно различные цели. Перрен измерял эффективный «молекулярный» вес очень маленьких частиц, чтобы затем найти величину постоянной Больцмана. Сведберг принимал эту постоянную за известную величину, а закон Больцмана применил для того, чтобы найти молекулярный вес больших молекул.

3. Соотношение между плотностью заряда и электрическим потенциалом в ионных растворах

По определению, плотность заряда ρ в любой точке раствора — это количество (положительного) электричества, приходящееся на единицу объема вблизи этой точки; электрический потенциал ψ в определенной точке — это работа, которую следует затратить для того, чтобы перенести единицу положительного заряда из бесконечности в данную точку. Пусть ψ — электрический потенциал в точке P , находящейся на расстоянии r от положи-

тельного иона в растворе. Энергия помещенного в эту точку катиона с зарядом $+e$ равна

$$\varepsilon_+ = \varepsilon_+^0 + \psi e. \quad (18)$$

Согласно закону Больцмана, концентрация положительных ионов в точке P равна

$$n_+ = \frac{n}{f_+} e^{-(\varepsilon_+^0 + \psi e)/kT},$$

где n — общая концентрация ионов в растворе. Зависимость величины ψ от расстояния r до сих пор не рассматривалась. В растворе, содержащем ионы обоих знаков, ψ падает с увеличением r . Для электрического поля, обусловленного отдельным ионом, на больших расстояниях от центрального иона концентрация катионов n_+ должна равняться средней по объему концентрации n . Это возможно только в том случае, когда $e^{-\varepsilon_+^0/kT} = f_+$. Следовательно,

$$n_+ = ne^{-\psi e/kT}.$$

Энергия аниона с зарядом $-e$, расположенного на том же расстоянии, равна

$$\varepsilon_- = \varepsilon_-^0 - \psi e,$$

а концентрация анионов в точке P составит

$$n_- = ne^{+\psi e/kT}.$$

Поэтому плотность электричества равна

$$q = n_+ e + n_- (-e) = -ne(e^{+\psi e/kT} - e^{-\psi e/kT}) = -2ne \operatorname{sh}(\psi e/kT). \quad (19)$$

В тех случаях, когда энергия ψe мала по сравнению с kT , плотность электричества примерно равна

$$q = -2ne^2\psi/kT. \quad (20)$$

Это выражение используется в теории разбавленных растворов электролитов, концентрация которых не превышает 0,001 M .

4. Использование закона Больцмана в теории испарения жидкостей, а также для объяснения термоэлектронных явлений и в химической кинетике

Когда жидкость находится в равновесии со своим паром, ее молекулы по сравнению с молекулами газовой фазы обладают избытком энергии ε_i . Согласно закону Больцмана, концентрация молекул пара (а следовательно, и упругость пара) должна изменяться пропорционально $e^{-\varepsilon_i/kT}$. В случае испарения жидкости энергию ε_i называют скрытой теплотой испарения.

Закон распределения энергии можно применить и к электронам в нагретом металле. Предположим, что электроны, обладающие некоторой энергией ε_i , могут покинуть металл. Если скорость эмиссии таких электронов не настолько велика, чтобы сделать неприменимым уравнение Больцмана, относящееся только к состояниям равновесия, то можно найти число электронов, испускаемых металлом. Оно должно быть пропорциональным $e^{-\varepsilon_i/kT}$. Эта формула использована в различных законах термоэлектронных явлений; в этом случае ε_i называют термоэлектронной или фотоэлектрической работой выхода.

Предположим, наконец, что химическое превращение испытывают только те молекулы, энергия которых равна или больше ϵ_i , и что число таких молекул настолько мало, что закон равновесного распределения заметно не нарушается. Тогда скорость химического превращения должна быть пропорциональна множителю Больцмана $e^{-\epsilon_i/kT}$. Величину ϵ_i в данном случае называют энергией активации.

Число подобных примеров можно увеличить, но и их уже достаточно, чтобы показать, что экспоненциальный закон Больцмана лежит в основе объяснения большого числа фактов, когда логарифм какого-либо физико-химического свойства примерно линейно падает с ростом $1/T$ (где T — абсолютная температура). Однако до сих пор нами не учитывался тот факт, что множитель пропорциональности K (или $1/f$) сам часто является функцией температуры, и, следовательно, логарифм величины, выражающей то или иное свойство, лишь в очень редких случаях будет строго пропорциональным $1/T$. Точные опыты во всех областях исследования подтверждают этот вывод.

ЗАКОНЫ СТАТИСТИЧЕСКОГО УСРЕДНЕНИЯ, ЗАКОН МАКСВЕЛЛА — БОЛЬЦМАНА

При выводе экспоненциального закона Больцмана положение молекул в пространстве точно не определялось. Предполагалось только, что они остаются внутри системы; не делалось допущений и относительно форм энергии, которой обладают молекулы. Более того, не было даже сделано предположения о том, что энергия молекул может иметь значения, промежуточные между $\epsilon_1, \epsilon_2, \epsilon_3, \dots, \epsilon_i, \epsilon_j$. Это ограничение было выдвинуто в квантовой теории, так что приведенный вывод можно рассматривать как теорему квантовой статистики. С другой стороны, не накладывалось никаких ограничений на величину интервала между соседними энергетическими уровнями, и поэтому тот же вывод можно рассматривать как теорему классической статистики, для которой характерно не дискретное, а непрерывное изменение энергии молекул.

Во многих случаях бывает необходимо найти число молекул с энергией ϵ и в то же самое время обладающих компонентами момента количества движения, лежащими в пределах от p_1 до $p_1 + dp_1$, от p_2 до $p_2 + dp_2, \dots$, и координатами в пределах от q_1 до $q_1 + dq_1$, от q_2 до $q_2 + dq_2$ и т. д. В общем случае энергия молекулы

$$\epsilon = \epsilon_{\text{потенц}} + \epsilon_{\text{кинет}} = \omega(q_1, q_2, q_3, \dots, q_s) + \frac{p_1^2 + p_2^2 + p_3^2 + \dots + p_s^2}{2m}. \quad (24)$$

Здесь s — число независимых координат, необходимых для полного описания пространственного положения молекулы и всех ее движущихся частей. Таким же будет и число импульсов, необходимых для полного описания кинетической энергии движения по сопряженным координатам. Вероятность того, что наугад выбранная молекула будет обладать импульсами и координатами, лежащими в указанных пределах, пропорциональна «элементу объема»

$$dq_1 \cdot dq_2 \cdot dq_3 \dots dq_s \cdot dp_1 \cdot dp_2 \cdot dp_3 \dots dp_s.$$

Если человек может свободно передвигаться по прямоугольной площадке размером $q_1 q_2$, то вероятность его нахождения в некоторой части $dq_1 \cdot dq_2$ будет пропорциональной размерам выделенного элемента площади. Если птица может свободно летать в помещении с объемом, равным $q_1 q_2 q_3$, то вероятность ее попадания в элемент объема $dq_1 \cdot dq_2 \cdot dq_3$ также будет пропорциональной величине выделенного элемента объема.

С другой стороны, если рассмотреть большую совокупность людей и найти dN/N — долю людей, обладающих некоторой особенностью, то эта же величина будет равна вероятности того, что взятый наугад человек будет обладать этой особенностью. Например, если на 50 млн. населения приходится 50 миллионов, то доля миллионеров составит 10^{-6} . Эта же величина является вероятностью того, что выбранный наугад житель страны окажется миллионером. Из аналогичных соображений следует, что число измерений элемента объема, о котором здесь говорилось, пропорционально числу молекул системы, а его величина лежит в определенных пределах, зависящих от положений молекул и их импульсов.

Хотя и трудно представить себе пространство с числом измерений больше трех, но надо постараться это сделать. В математической физике часто приходится иметь дело с фазовыми пространствами произвольного числа измерений и основывать наши представления о них на том, что нам известно о пространстве трех измерений. Число молекул с заданными значениями координат и импульсов, конечно, меньше бальцмановского множителя $Ke^{-\epsilon/kT}$, но оно пропорционально величине $e^{-\epsilon/kT}$, полному числу N молекул в системе, а также рассмотренному выше элементу объема. Обозначая это число через dN , а новый множитель пропорциональности через C , получим

$$dN = CN e^{-\epsilon/kT} dq_1 \cdot dq_2 \dots dq_s \cdot dp_1 \cdot dp_2 \dots dp_s.$$

Чтобы найти C , воспользуемся тем фактом, что интегрирование dN по всем типам молекул дает полное число молекул в системе, поэтому

$$C = \frac{1}{\int_{-\infty}^{+\infty} \dots \int e^{-\epsilon/kT} dq_1 \dots dp_s}.$$

Когда говорят о том, что интегрирование в знаменателе проведено по всему $2s$ -мерному пространству, то это означает, что все координаты q и импульсы p изменяются в пределах, совместимых с условием постоянства объема и энергии системы. Используя это выражение для C , можно записать закон распределения в следующем виде:

$$\frac{dN}{N} = \frac{e^{-\epsilon/kT} dq_1 \dots dp_s}{\int_{-\infty}^{+\infty} \dots \int e^{-\epsilon/kT} dq_1 \dots dp_s}. \quad (22)$$

Для любой величины P , зависящей от координат и импульсов молекул системы, ее среднее значение \bar{P} можно найти, используя определение среднего арифметического

$$\bar{P} = \frac{\int P dN}{N}.$$

Поэтому

$$\bar{P} = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} \dots \int e^{-\epsilon/kT} P dq_1 \dots dp_s}{\int_{-\infty}^{+\infty} \dots \int e^{-\epsilon/kT} dq_1 \dots dp_s}. \quad (23)$$

Это уравнение дает способ статистического усреднения для систем, подчиняющихся классической механике. Оно было выведено почти одновременно Максвеллом для определения средней скорости молекул газа и Больцманом для определения их средней энергии. Рассмотрим теперь некоторые простые следствия этого закона.

**ПРИМЕНЕНИЕ ЗАКОНА МАКСВЕЛЛА — БОЛЬЦМАНА
К ИДЕАЛЬНЫМ ГАЗАМ**

Энергия молекул идеального газа, по определению, является только кинетической. Таким образом, в уравнении (21) величина ω равна нулю, и энергия молекулы, выраженная через компоненты импульсов p и скоростей u , имеет вид

$$\varepsilon = \frac{1}{2m} (p_1^2 + p_2^2 + p_3^2) = \frac{m}{2} (u_1^2 + u_2^2 + u_3^2). \quad (24)$$

Поэтому закон распределения для идеальных газов можно записать так:

$$\frac{dN}{N} = \frac{e^{-\varepsilon/kT} dq_1 dq_2 dq_3 dp_1 dp_2 dp_3}{\int_{-\infty}^{+\infty} \dots \int e^{-\varepsilon/kT} dq_1 dq_2 dq_3 dp_1 dp_2 dp_3}. \quad (25)$$

Другой особенностью идеального газа является то, что собственный объем его молекул пренебрежимо мал по сравнению с объемом системы. Поэтому весь объем системы V можно считать доступным для всех молекул. Так как энергия ε не зависит от пространственных координат,

$$\iiint dq_1 dq_2 dq_3 = V.$$

Закон распределения молекул идеального газа по скоростям или импульсам независимо от пространственного положения молекул можно записать в следующем виде:

$$\frac{dN}{N} = \frac{e^{-\varepsilon/kT} dp_1 dp_2 dp_3}{\iiint_{-\infty}^{+\infty} e^{-\varepsilon/kT} dp_1 dp_2 dp_3}, \quad (26)$$

так как при интегрировании по всему объему в числителе и знаменателе сокращаются интегралы, равные V .

**1. Распределение энергии между молекулами
в идеальном газе**

Перепишем сначала уравнение (24) следующим образом:

$$2m\varepsilon = p_1^2 + p_2^2 + p_3^2 = R^2. \quad (27)$$

Это соотношение свидетельствует о том, что сумму квадратов импульсов можно выразить как квадрат радиуса некоторой сферы. Поэтому удобно перейти к полярной системе координат и элемент объема фазового пространства в декартовой системе координат, обозначавшийся через $dp_1 dp_2 dp_3$, заменить в полярной системе координат на элемент объема шарового слоя $4\pi R^2 dR$:

$$dp_1 dp_2 dp_3 = 4\pi R^2 dR. \quad (28)$$

Из уравнения (27) следует, что

$$R = (2m\varepsilon)^{1/2},$$

откуда

$$dR = (2m\varepsilon)^{-1/2} m d\varepsilon.$$

Следовательно,

$$dp_1 dp_2 dp_3 = 2\pi (2m)^{3/2} \varepsilon^{1/2} d\varepsilon. \quad (29)$$

Это выражение можно подставить в числитель уравнения (26). Знаменатель его равен

$$2\pi(2m)^{3/2} \int_0^{\infty} e^{-\varepsilon/kT} \varepsilon^{1/2} d\varepsilon.$$

Заметим, что интегрирование по энергии следует проводить в пределах от 0 до ∞ , тогда как при интегрировании по импульсам пределами являются $-\infty$ и $+\infty$. Импульсы принимают положительные и отрицательные значения, поскольку скорости могут иметь положительное или отрицательное направление. Однако кинетическая энергия, пропорциональная квадрату импульса, может быть только положительной. Упомянутые выше интегралы являются табличными интегралами (см. Приложение 1) следующего вида:

$$\int_0^{\infty} e^{-ax} x^n dx = \frac{n!}{a^{n+1}}. \quad (30)$$

В данном случае $x = \varepsilon$, $a = 1/kT$, $n = 1/2$. Подставив эти значения и учитывая, что

$$\left(\frac{1}{2}\right)! = \frac{\sqrt{\pi}}{2}, \quad (31)$$

получим

$$\int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\varepsilon/kT} dp_1 dp_2 dp_3 = (2\pi mkT)^{3/2}. \quad (32)$$

Уравнение (26) можно теперь записать в виде

$$\frac{dN}{N} = \frac{2\varepsilon^{1/2} d\varepsilon}{\sqrt{\pi} (kT)^{3/2}} e^{-\varepsilon/kT}. \quad (33)$$

Уравнение (33) выражает закон Больцмана для распределения молекул идеального газа по энергиям.

2. Средняя энергия молекул идеального газа

Средняя энергия, по определению, равна

$$\bar{\varepsilon} = \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon dN}{N}. \quad (34)$$

Используя только что выведенный закон распределения, находим

$$\bar{\varepsilon} = \frac{2}{\sqrt{\pi} (kT)^{3/2}} \int_0^{\infty} e^{-\varepsilon/kT} \varepsilon^{3/2} d\varepsilon. \quad (35)$$

Из уравнений (35) и (30) (в последнем следует положить $n = 3/2$) можно получить

$$\bar{\varepsilon} = \frac{3}{2} kT. \quad (36)$$

Эта величина совпадает со средней энергией, найденной в гл. I более простым способом.

3. Распределение молекул идеального газа по скоростям

Рассмотрим распределение молекул по скоростям c , не учитывая пока величины компонент скоростей u_1 , u_2 и u_3 . Полная энергия молекулы

$$\varepsilon = \frac{mc^2}{2}, \quad (37)$$

откуда

$$d\varepsilon = mc \, dc.$$

Подставляя эти выражения в уравнение (33), получим

$$\frac{dN}{N} = \left(\frac{2}{\pi}\right)^{1/2} \left(\frac{m}{kT}\right)^{3/2} e^{-\frac{mc^2}{2kT}} c^2 \, dc. \quad (38)$$

Это соотношение выражает закон Максвелла для распределения молекул по скоростям.

4. Средняя скорость движения молекул идеального газа

Используя общее выражение для среднего значения той или иной величины, получим

$$\bar{c} = \frac{\int_0^{\infty} c \, dN}{N}. \quad (39)$$

С учетом уравнения (38), определяющего dN/N , формулу для среднего значения скорости можно переписать в виде

$$\bar{c} = \left(\frac{2}{\pi}\right)^{1/2} \left(\frac{m}{kT}\right)^{3/2} \int_0^{\infty} e^{-\frac{mc^2}{2kT}} c^3 \, dc.$$

Входящий сюда интеграл является табличным (приведен в Приложении 2); при $n = 3$

$$\int_0^{\infty} e^{-ax^2} x^3 \, dx = \frac{1}{2a^2},$$

откуда

$$\bar{c} = \left(\frac{8kT}{\pi m}\right)^{1/2}. \quad (40)$$

Такова средняя скорость движения молекул идеального газа с массой m при температуре T .

В разделе 2 показано, что $\bar{\varepsilon} = \frac{3}{2} kT$. Но $\bar{\varepsilon} = \frac{m\bar{c}^2}{2}$; отсюда следует, что среднее значение квадрата скорости равно $3kT/m$. Отношение средней квадратичной скорости к средней скорости равно

$$\frac{\sqrt{\bar{c}^2}}{\bar{c}} = \left(\frac{3\pi}{8}\right)^{1/2} = 1,085. \quad (41)$$

5. Закон распределения по компонентам скорости

Найдем теперь закон распределения по скоростям, имея в виду не истинную скорость перемещения в пространстве (c), а ее компоненту u по оси x . Для этого общий закон распределения по энергии перепишем в виде

$$\frac{dN}{N} = \frac{e^{-\varepsilon/kT} dp_1 dp_2 dp_3}{\int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\varepsilon/kT} dp_1 dp_2 dp_3} \quad (26)$$

и подставим сюда $p_1 = mu$, $p_2 = mv$ и $p_3 = mw$, где u , v и w — компоненты скорости c по осям x , y и z . Интеграл, стоящий в знаменателе, мы уже вычисляли. Он равен $(2\pi mkT)^{3/2}$. Поэтому

$$\frac{dN}{N} = \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-\frac{m(u^2+v^2+w^2)}{2kT}} du dv dw.$$

dN/N здесь определяет долю общего числа молекул с компонентами скоростей, лежащими в пределах от u до $u+du$, от v до $v+dv$, от w до $w+dw$. Долю молекул, имеющих компоненты скорости по оси x , лежащие в пределах от u до $u+du$, независимо от значений двух других компонент скорости можно найти интегрированием этого выражения по всем значениям v и w от $-\infty$ до $+\infty$. Это дает

$$\frac{dN_u}{N} = \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-\frac{mu^2}{2kT}} du \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} dv \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{mw^2}{2kT}} dw.$$

В Приложении 2 показано, что

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-ax^2} dx = \left(\frac{\pi}{a} \right)^{1/2},$$

откуда

$$\frac{dN_u}{N} = \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{1/2} e^{-\frac{mu^2}{2kT}} du. \quad (42)$$

Это выражение является искомым законом распределения. Для других компонент скорости получаются выражения такого же вида.

6. Среднее значение скорости двумерного движения молекул идеального газа

В этом случае рассматриваются только две компоненты импульса, а энергия содержит два квадратичных члена:

$$\varepsilon = \frac{1}{2} m (u^2 + v^2) = \frac{1}{2m} (p_1^2 + p_2^2).$$

Для этого случая уравнение (23) приобретает вид

$$\bar{c} = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\varepsilon/kT} c dp_1 dp_2}{\int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\varepsilon/kT} dp_1 dp_2}.$$

Знаменатель, как мы видели, равен $2\pi mkT$, а чтобы найти числитель, воспользуемся приемом, использованным в разделе 1. Положив

$$2m\varepsilon = p_1^2 + p_2^2 = R^2,$$

легко видеть, что элемент площади в декартовой системе координат $dp_1 dp_2$ можно в полярной системе координат заменить на площадь кольца $2\pi R dR$.

Поскольку $R = (2m\varepsilon)^{1/2}$, получится

$$dp_1 dp_2 = 2\pi R dR = 2\pi m d\varepsilon.$$

Зная, что $c = \left(\frac{2\varepsilon}{m} \right)^{1/2}$, находим для числителя выражение

$$2\pi (2m)^{1/2} \int_0^{\infty} e^{-\varepsilon/kT} \varepsilon^{1/2} d\varepsilon,$$

которое, согласно уравнению (30), равно $(2m)^{1/2}(\pi kT)^{3/2}$. Отсюда

$$c = \left(\frac{\pi kT}{2m} \right)^{1/2}. \quad (43)$$

Отношение средних значений скоростей для двухмерного и трехмерного движения составляет $\frac{\pi}{2\sqrt{2}}$.

7. Среднее значение компоненты скорости по заданному направлению

В качестве искомого направления можно выбрать положительное направление оси x . Тогда единственными, интересующими нас компонентами скорости окажутся положительные значения компоненты x . Поэтому, используя законы усреднения, интегрировать по x следует от 0 до ∞ и не рассматривать отрицательных значений x . В этом случае

$$u = \int_0^{\infty} \frac{u dN_u}{N}.$$

Когда интегрируют от нуля до бесконечности функции, симметричные по отношению к переменным, то это дает половину того значения, которое получается при интегрировании от минус бесконечности до плюс бесконечности (см. Приложение 2). Поэтому, используя тот же, что и прежде, закон распределения, получим

$$\bar{u} = \left(\frac{kT}{2\pi m} \right)^{1/2}. \quad (44)$$

Таким образом, средняя скорость в заданном направлении равна половине средней скорости вдоль выбранной оси. Это соотношение часто используется в физической химии. Им, например, пользуются для определения числа молекул, достигающих заданной поверхности в единицу времени, т. е. при определении числа ударов о стенку; выведенное соотношение применяется при решении таких вопросов, как определение скорости эффузии молекул газа через небольшое отверстие, где также не представляют интереса компоненты скорости по всем другим направлениям, кроме положительного направления оси, перпендикулярной к плоскости эффузионного отверстия.

Из уравнений (40) и (44) видно, что средняя скорость перемещения молекул в пространстве в четыре раза больше скорости их перемещения по заданному направлению:

$$c = 4\bar{u}. \quad (45)$$

Это уравнение используется при определении скорости эффузии квантов света через отверстие.

8. Среднее значение квадрата компонентов скорости по заданной оси

Пусть компонента скорости по заданной координате равна u , так что составляющая энергии будет

$$\varepsilon_u = \frac{mu^2}{2}.$$

Среднее значение величины u^2 получается из общей формулы

$$\bar{u}^2 = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} u^2 dN_u}{N}.$$

Используя закон распределения, выведенный в разделе 5 для dN_u/N , получим

$$\bar{u}^2 = \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{1/2} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{mu^2}{2kT}} u^2 du.$$

В Приложении 2 показано, что

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-ax^2} x^2 dx = \frac{1}{2} \left(\frac{\pi}{a^3} \right)^{1/2},$$

откуда

$$\bar{u}^2 = kT/m, \quad (46)$$

что и является искомым результатом. Отсюда также следует, что средняя энергия движения по заданному направлению равна

$$\bar{\varepsilon} = \frac{m\bar{u}^2}{2} = \frac{kT}{2}. \quad (47)$$

Сравним это выражение с полученным раньше для полной средней энергии молекул идеального газа

$$\bar{\varepsilon} = \frac{mc^2}{2} = \frac{m(\bar{u}^2 + \bar{v}^2 + \bar{w}^2)}{2} = \frac{3}{2} kT. \quad (36)$$

Обе последние формулы выражают теорему равномерного распределения энергии по степеням свободы, согласно которой (см. стр. 49) средняя энергия молекулы равна

$$\bar{\varepsilon} = \frac{s}{2} kT, \quad (48)$$

если энергию можно представить в виде суммы s квадратичных членов.

9. Распределение по энергии для тех случаев, когда энергию молекулы можно представить суммой двух квадратичных членов

Энергия молекулы идеального газа при ее движении в плоскости равна

$$\varepsilon = \frac{p_1^2 + p_2^2}{2m}, \quad (49)$$

так как третий компонент импульса p_3 в направлении, перпендикулярном данной плоскости, равен нулю и поэтому не учитывается. Как будет показано в ходе дальнейшего изложения, этот метод позволяет также рассматривать свойства линейного гармонического осциллятора. Закон распределения, если не учитывать пространственных переменных, имеет вид

$$\frac{dN}{N} = \frac{e^{-\varepsilon/kT} dp_1 dp_2}{\int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\varepsilon/kT} dp_1 dp_2}. \quad (50)$$

Уравнение (50) можно считать частным случаем уравнения (26), поскольку оно получается из него в результате интегрирования по всем значениям p_3 . Как и в предыдущем случае, запишем

$$2m\varepsilon = p_1^2 + p_2^2 = R^2$$

и перейдем от декартовой к полярной системе координат

$$dp_1 dp_2 = 2\pi R dR.$$

Поскольку $R = (2m\varepsilon)^{1/2}$ и, следовательно, $dR = (2m\varepsilon)^{-1/2} m d\varepsilon$, можно записать

$$dp_1 dp_2 = 2\pi m d\varepsilon.$$

Знаменатель в уравнении (50) равен $2\pi mkT$, а следовательно,

$$\frac{dN}{N} = \frac{e^{-\varepsilon/kT} d\varepsilon}{kT}. \quad (51)$$

Среднее значение энергии получилось равным

$$\bar{\varepsilon} = \frac{\int_0^{\infty} e^{-\varepsilon/kT} \varepsilon d\varepsilon}{kT} = kT, \quad (52)$$

что можно было предвидеть из закона равномерного распределения энергии. Долю молекул с энергией, равной или превышающей ε_i , можно найти интегрированием уравнения (51) по всем значениям ε от ε_i до бесконечности:

$$\int \frac{dN}{N} \text{ (для } \varepsilon \geq \varepsilon_i) = \frac{N_i}{N} = \frac{\int_{\varepsilon_i}^{\infty} e^{-\varepsilon/kT} d\varepsilon}{kT} = e^{-\varepsilon_i/kT}. \quad (53)$$

Это единственный пример, когда относительное число молекул точно равно множителю Больцмана без коэффициента, зависящего от температуры.

10. Распределение энергии между молекулами, когда энергия молекулы выражается в виде суммы $2s$ квадратичных членов

В том случае, когда энергию молекулы можно выразить в виде суммы некоторого числа квадратичных членов, зависящих от пространственных координат и скоростей (или импульсов), закон распределения не зависит от того, какую энергию выражают эти члены — кинетическую или потенциальную. Потенциальная энергия молекулы выражается с помощью закона Гука через s одинаковых слагаемых вида $\frac{1}{2} f q^2$, а кинетическая энергия — в виде s слагаемых типа $\left(\frac{1}{2m}\right) p^2$. Общая энергия молекулы запишется в виде

$$\varepsilon = \frac{1}{2} f_1 q_1^2 + \frac{1}{2} f_2 q_2^2 + \dots + \frac{1}{2} f_s q_s^2 + \frac{1}{2m_1} p_1^2 + \frac{1}{2m_2} p_2^2 + \dots + \frac{1}{2m_s} p_s^2, \quad (54)$$

$$\varepsilon = \frac{1}{2} \sum f_i q_i^2 + \frac{1}{2} \sum (p_i^2/m_i).$$

В этом случае движение молекулы эквивалентно колебаниям s независимых гармонических осцилляторов, отдельные частоты колебаний которых определяются уравнениями типа

$$v_i = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{f_i}{m_i}}.$$

Таким образом,

$$\varepsilon = \frac{1}{2} \sum (2\pi v_i)^2 m_i q_i^2 + \frac{1}{2} \sum (p_i^2/m_i).$$

Прежде чем воспользоваться общим законом распределения

$$\frac{dN}{N} = \frac{e^{-\varepsilon/kT} dq_1 \dots dp_s}{\int \dots \int e^{-\varepsilon/kT} dq_1 \dots dq_s}, \quad (55)$$

произведем сначала подстановки

$$\omega_i = (2m_i)^{1/2} \pi v_i q_i \text{ и } z_i = (2m_i)^{-1/2} p_i, \quad (56)$$

откуда получим

$$\varepsilon = \sum \omega_i^2 + \sum z_i^2 \text{ и } dq_i dp_i = (1/\pi v_i) d\omega_i dz_i.$$

Элемент объема в $2s$ -мерном пространстве равен

$$dq_1 \dots dp_s = \prod (1/\pi v_i) d\omega_1 \dots d\omega_s dz_1 \dots dz_s.$$

Воспользуемся также подстановкой

$$\varepsilon = R^2. \quad (57)$$

Поскольку ε содержит $2s$ квадратичных членов, R можно рассматривать как радиус некоторой $2s$ -мерной сферы. Если объем этой гиперсферы обозначить V , то элемент объема, обозначавшийся ранее через $dq_1 \dots dp_s$, будет просто равен dV .

Объем $2s$ -мерной гиперсферы равен *

$$V = \frac{\pi^s R^{2s}}{s!}. \quad (58)$$

Из уравнений (57) и (58) следует, что

$$V = \frac{\pi^s \varepsilon^s}{s!}.$$

Откуда

$$dV = \frac{\pi^s}{(s-1)!} \varepsilon^{s-1} d\varepsilon$$

и

$$dq_1 \dots dp_s = \frac{\prod (1/v_i)}{(s-1)!} \varepsilon^{s-1} d\varepsilon.$$

Таким образом, числитель уравнения (55) равен

$$\frac{\prod (1/v_i)}{(s-1)!} = e^{-\varepsilon/kT} \varepsilon^{s-1} d\varepsilon.$$

Знаменатель представляет собой то же выражение, проинтегрированное по всем значениям ε от нуля до бесконечности. Из уравнения (30) следует,

что этот знаменатель равен $\prod (kT/v_i)$. Следовательно,

$$\frac{dN}{N} = \frac{e^{-\varepsilon/kT} \varepsilon^{s-1} d\varepsilon}{(kT)^s (s-1)!}. \quad (59)$$

Уравнение (59) является искомым выражением для доли молекул, обладающих энергией, лежащей в пределах от ε до $\varepsilon + d\varepsilon$, т. е. определяет вероятность того, что любая, наугад взятая молекула, будет обладать энергией, лежащей в указанных пределах.

Доля молекул, обладающих энергией, равной или превышающей ε_0 , или вероятность P того, что наугад взятая молекула обладает по крайней мере этим запасом энергии, получается интегрированием уравнения (59)

* Это уравнение можно рассматривать как обобщение известных соотношений для объемов сфер меньшего числа измерений πr^2 и $\frac{4}{3} \pi r^3$ (для двух и трех измерений).

по энергии в пределах от ε_i до бесконечности. Это приводит к соотношению (см. Приложение 3)

$$P(\varepsilon \geq \varepsilon_i) = e^{-\varepsilon_i/kT} \left[\frac{(\varepsilon_i/kT)^{s-1}}{(s-1)!} + \frac{(\varepsilon_i/kT)^{s-2}}{(s-2)!} + \dots + 1 \right]. \quad (60)$$

Здесь допущена некоторая неточность, так как энергию молекулы мы сначала представили в виде суммы энергии s независимых осцилляторов, а затем допустили, что энергия свободно перераспределяется между ними. Между тем перераспределение энергии не может осуществиться, если осцилляторы независимы. Поэтому иногда говорят о наборе слабо связанных осцилляторов с фиктивной энергией связи, равной нулю.

Заметим, что член, заключенный в квадратные скобки, представляет собой разложение $e^{+\varepsilon_i/kT}$, оборванное на s -м члене. При $s=1$ получим (как и в разделе 9)

$$\int \frac{dN_{\varepsilon \geq \varepsilon_i}}{N} = e^{-\varepsilon_i/kT}. \quad (53)$$

При $s=2$

$$\int \frac{dN_{\varepsilon \geq \varepsilon_i}}{N} = e^{-\varepsilon_i/kT} \left(\frac{\varepsilon_i}{kT} + 1 \right). \quad (61)$$

В полиноме, стоящем в квадратных скобках [уравнение (60)], отношение большего члена к соседнему меньшему члену равно $\varepsilon_i/(s-1)kT$. Когда это отношение велико, т. е. когда минимальная энергия ε_i значительно выше $(s-1)kT$, вместо всего полинома с достаточной степенью точности можно взять один (наибольший) член, что дает

$$\int \frac{dN_{\varepsilon \geq \varepsilon_i}}{N} = e^{-\varepsilon_i/kT} \frac{(\varepsilon_i/kT)^{s-1}}{(s-1)!}. \quad (62)$$

Эта формула с успехом применяется при изучении давления паров и в теории скоростей химических реакций [3]. Окончательно для средней энергии молекулы, распределенной по $2s$ квадратичным членам, получаем формулу

$$\bar{\varepsilon} = \frac{\int_0^{\infty} \varepsilon dN}{N} = \frac{\int_0^{\infty} e^{-\varepsilon/kT} \varepsilon^s d\varepsilon}{(s-1)!(kT)^s} = skT, \quad (48)$$

которая и выражает в общем виде закон равномерного распределения энергии. Уравнение (48) ни в какой мере не зависит от типа использованной модели. Его можно, например, вывести для случая, когда энергия является только кинетической. Для молекул рассмотренного здесь типа средняя энергия на 1 g -моль составляет

$$\bar{E} = sRT, \quad (63)$$

а мольная теплоемкость равна

$$C_V = sR. \quad (64)$$

Из опыта известно, что мольная теплоемкость сложных молекул не является величиной, кратной R , а, кроме того, она зависит от температуры. Это свидетельствует о том, что для описания подобных случаев либо непригодна использованная здесь модель, либо неприменимы законы классической механики.

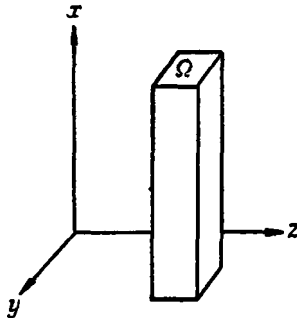
ЧИСЛО СТОЛКНОВЕНИЙ

В теории многих физико-химических явлений приходится встречаться с необходимостью находить число молекул идеального газа, сталкивающихся в 1 сек друг с другом или с некоторой поверхностью. Как и при всяком рассмотрении поведения идеального газа, мы примем допущение о том, что молекулы не обладают энергией межмолекулярного взаимодействия и представляют собой абсолютно упругие шары, размер которых мал по сравнению с объемом системы.

1. Число ударов о плоскую поверхность

Если компонента скорости, перпендикулярная к плоской поверхности с площадью Ω , равна u , а концентрация молекул составляет n , то число молекул, ударяющихся за единицу времени об эту поверхность, составит

$$Z = \Omega n u. \quad (65)$$



Р и с. 1. Удары молекул о плоскую стенку.

Правильность этой формулы проще всего показать, построив на поверхности Ω , лежащей в плоскости yz , прямоугольный параллелепипед с высотой u см (рис. 1). Так как скорость движения молекул по направлению к поверхности равна u см/сек, то все молекулы, заключенные в этом параллелепипеде, должны достичь основания за 1 сек. Объем параллелепипеда равен Ωu . Следовательно, содержащаяся в нем полная число молекул равно $n\Omega u$.

Иногда бывает необходимо найти число ударов о поверхность для молекул, обладающих некоторым определенным свойством. Если через dn обозначить концентрацию таких молекул, то совершенно так же получится

$$dZ = \Omega dn u. \quad (66)$$

Далее в разделе 5 показано, что доля молекул идеального газа, обладающих компонентами скоростей, лежащими в некоторых заданных пределах, равна

$$\frac{dN}{N} = \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-\frac{m}{2kT}(u^2+v^2+w^2)} du dv dw.$$

Очевидно, искомая концентрация dn в этом случае равна $n \times (dN/N)$, а, следовательно, число интересующих нас соударений составит

$$dZ = \Omega n \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-\frac{m}{2kT}(u^2+v^2+w^2)} u du dv dw. \quad (67)$$

Чтобы найти число столкновений (в 1 сек) молекул, имеющих компоненты скорости в направлении оси x между u и $u + du$, независимо от значений других компонент скорости это выражение нужно проинтегрировать по всем значениям v и w от $-\infty$ до $+\infty$. Это дает

$$dZ = \Omega n \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{1/2} e^{-\frac{1}{2} \frac{mu^2}{kT}} u du. \quad (68)$$

Дальнейшее интегрирование позволяет найти число столкновений молекул, скорости которых лежат в пределах от u_1 до u_2 . Оно равно

$$Z = \Omega n \left(\frac{kT}{2\pi m} \right)^{1/2} \left[-e^{-\frac{1}{2} \frac{mu^2}{kT}} \right]_{u_1}^{u_2}. \quad (69)$$

При $u_2 = \infty$ и $u_1 = 0$ уравнение (69) дает полное число столкновений в 1 сек о поверхность с площадью Ω без всяких ограничений

$$Z = \Omega n \left(\frac{kT}{2\pi m} \right)^{1/2}. \quad (70)$$

Это уравнение, выведенное Герцем [4] и проверенное Кнудсенем [5], используется при изучении таких поверхностных явлений, как испарение жидкостей и диффузия в твердых телах. Вспомнив формулу для средней скорости движения молекул в заданном направлении, можно убедиться, что

$$Z = \Omega n \bar{u}. \quad (71)$$

Число ударов молекул, обладающих компонентами скоростей u , превосходящими некоторое минимальное значение u_0 , получается при подстановке в уравнение (69) значений $u_2 = \infty$ и $u_1 = u_0$. Число таких («горячих») столкновений равно

$$Z = \Omega n \left(\frac{kT}{2\pi m} \right)^{1/2} e^{-\frac{1}{2} \frac{m u_0^2}{kT}}. \quad (72)$$

2. Число двойных соударений

Кинетическую энергию двух молекул с массами m_1 и m_2 можно выразить через компоненты скоростей или через сами абсолютные скорости следующим образом:

$$\left. \begin{aligned} \epsilon &= \frac{1}{2} m_1 (u_1^2 + v_1^2 + w_1^2) + \frac{1}{2} m_2 (u_2^2 + v_2^2 + w_2^2), \\ \epsilon &= \frac{1}{2} (m_1 c_1^2 + m_2 c_2^2). \end{aligned} \right\} \quad (73)$$

Удобно ввести новые переменные

$$u = \frac{u_1 m_1 + u_2 m_2}{m_1 + m_2}; \quad v = \frac{v_1 m_1 + v_2 m_2}{m_1 + m_2}; \quad w = \frac{w_1 m_1 + w_2 m_2}{m_1 + m_2}; \quad (74)$$

$$\alpha = u_2 - u_1; \quad \beta = v_2 - v_1; \quad \gamma = w_2 - w_1. \quad (75)$$

Если теперь положить

$$C^2 = u^2 + v^2 + w^2, \quad (76)$$

и

$$V^2 = \alpha^2 + \beta^2 + \gamma^2, \quad (77)$$

то можно убедиться, что полная кинетическая энергия запишется в виде

$$\epsilon = \frac{1}{2} (m_1 + m_2) C^2 + \frac{1}{2} \left(\frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \right) V^2. \quad (78)$$

Вводя полную массу M и приведенную массу μ , уравнение (78) можно переписать следующим образом:

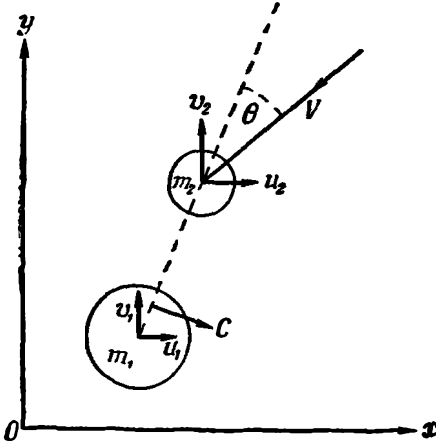
$$\epsilon = \frac{1}{2} M C^2 + \frac{1}{2} \mu V^2. \quad (79)$$

Полная кинетическая энергия теперь разделена на два слагаемых, первое из которых связано с движением центра тяжести, а второе — с относительным движением молекул (рис. 2). Очевидно, при рассмотрении молекулярных соударений необходимо учитывать только второй из этих членов. Поскольку энергия $\frac{1}{2} \mu V^2$ содержит три квадратичных члена, можно воспользоваться законом распределения в том виде, в каком он приведен в разделе 3. Для доли полного числа пар разноименных молекул с относительными скоростями,

лежащими в пределах от V до $V+dV$, получится

$$\frac{dN}{N} = \left(\frac{2}{\pi}\right)^{1/2} \left(\frac{\mu}{kT}\right)^{3/2} e^{-\frac{1}{2} \frac{\mu V^2}{kT}} V^2 dV. \quad (80)$$

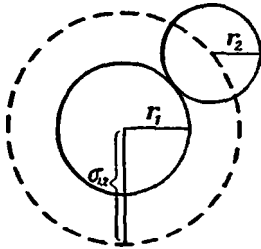
Из общих соображений следует, что уравнение (80) определяет также вероятность того, что любая, наугад выбранная пара разноименных молекул будет иметь скорости относительного движения, лежащие в указанных пределах. Оно также выражает вероятность того, что если одна молекула покоится, то другая будет иметь абсолютную скорость движения, лежащую в пределах от V до $V+dV$. Поэтому поставленную в этом параграфе задачу можно решать, исходя из предположения, что большая молекула с массой m_1 и радиусом r_1 покоится, а меньшая молекула с массой m_2 и радиусом r_2 хаотически движется в системе и ее абсолютная скорость лежит в указанных пределах.



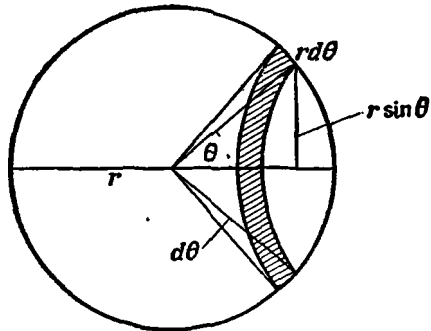
Р и с. 2. Схема двумерного соударения, когда $m_1/m_2=9/2$, $u_1=4$, $v_1=1$, $u_2=-6$, $v_2=-8$. Векторы относительной скорости V и скорости перемещения центра масс C даны приблизительно в масштабе

Выведем сначала формулу для числа соударений в 1 сек между одной молекулой типа 1 и молекулами типа 2, концентрация которых равна n_2 молекул в 1 см^3 . Для этого воспользуемся общим положением о том, что число столкновений равно произведению трех множителей: площади поперечного сечения, концентрации сталкивающихся молекул и скорости сближения центров тяжести молекул.

В данном случае площадь поперечного сечения равна площади круга с радиусом $r_1+r_2=\sigma_{1,2}$, так как столкновение молекул соответствует появлению центра тяжести одной из них на поверх-



Р и с. 3. Соударение несжимаемых шаров.



Р и с. 4. К вычислению площади элементарного кольца на сферической поверхности.

ности сферы с этим радиусом (рис. 3). Концентрация соударяющихся молекул, если налагаются какие-либо ограничения на их скорость, равна $n_2 \cdot (dN/N)$. Однако столкнуться с поверхностью удастся только тем молекулам, которые имеют соответствующее направление движения. При хаотическом распределении направлений движения вероятность того, что молекула будет двигаться в направлении, лежащем между произвольным направле-

нием, обозначенным через θ , и соседним направлением, обозначенным через $\theta + d\theta$, равна $\sin \theta d\theta/2$. Это выражение представляет собой (рис. 4) отношение площади изогнутого кольца $2\pi r \sin \theta d\theta$ к общей поверхности сферы $4\pi r^2$. Последний сомножитель — скорость сближения молекулы в направлении, перпендикулярном поверхности сферы, равен $V \cos \theta$, где θ — угол, образованный направлением движения V и линией, соединяющей центры молекул. Таким образом, число соударений за 1 сек между одной молекулой первого типа и выделенными молекулами второго типа равно

$$dZ = 4\pi \sigma_{1,2}^2 \cdot n_2 \left(\frac{2}{\pi}\right)^{1/2} \left(\frac{\mu}{kT}\right)^{3/2} e^{-\frac{1}{2} \frac{\mu V^2}{kT}} V^2 dV \frac{\sin \theta d\theta}{2} \cdot V \cos \theta. \quad (81)$$

Если концентрация молекул первого типа равна n_1 в 1 см³, то число столкновений в 1 сек в единице объема будет в n_1 раз больше. После перестановки сомножителей получим

$$dZ = n_1 n_2 \pi^{1/2} \sigma_{1,2}^2 \left(\frac{2\mu}{kT}\right)^{3/2} e^{-\frac{1}{2} \frac{\mu V^2}{kT}} V^3 dV \cos \theta \sin \theta d\theta. \quad (82)$$

Число столкновений между молекулами, имеющими относительные скорости и направления, лежащие в некоторых определенных пределах, получается* после интегрирования уравнения (82) в тех же пределах

$$Z = n_1 n_2 \sigma_{1,2}^2 \left(\frac{8\pi\mu}{kT}\right)^{1/2} \left[-e^{-\frac{\mu V^2}{2kT}} \left(V^2 + \frac{2kT}{\mu} \right) \right]_{V_1}^{V_2} \cdot \left[-\frac{1}{2} \cos^2 \theta \right]_{\theta_1}^{\theta_2}. \quad (83)$$

Полное число столкновений в 1 см³ в 1 сек между молекулами обоих типов получается при подстановке $V_2 = \infty$, $V_1 = 0$, $\theta_2 = \pi/2$ и $\theta_1 = 0$. В этом случае

$$Z_0 = n_1 n_2 \sigma_{1,2}^2 \left(\frac{8\pi kT}{\mu}\right)^{1/2}. \quad (84)$$

Подставляя вместо $\sigma_{1,2}$ и μ их значения, получим

$$Z_0 = n_1 n_2 (r_1 + r_2)^2 \left[8\pi kT \left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \right) \right]^{1/2}. \quad (85)$$

Если нужно найти число соударений между молекулами, относительная скорость которых превосходит V_0 , в уравнение (83) следует подставить $V_1 = V_0$, $V_2 = \infty$, сохранив прежнее значение для θ . Число таких столкновений равно

$$Z = n_1 n_2 \sigma_{1,2}^2 \left(\frac{8\pi kT}{\mu}\right)^{1/2} e^{-\frac{1}{2} \frac{\mu V_0^2}{kT}} \left(1 + \frac{1}{2} \frac{\mu V_0^2}{kT} \right). \quad (86)$$

Если ϵ_0 принять в качестве нижней границы относительной кинетической энергии движения молекул, то

$$Z = Z_0 e^{-\epsilon_0/kT} \left(1 + \frac{\epsilon_0}{kT} \right). \quad (87)$$

Заметим, что полное число двойных столкновений, не зависящее ни от каких ограничений в скорости, можно записать в виде уравнения

$$Z_0 = n_1 n_2 \cdot 4\pi \sigma_{1,2}^2 \left(\frac{kT}{2\pi\mu}\right)^{1/2}. \quad (84)$$

Его можно представить как произведение площади $n_1 \cdot 4\pi \sigma_{1,2}^2$, концентрации n_2 и скорости \bar{V} , являющейся средним значением относительной скорости движения в заданном направлении (см. стр. 45). Отметим также, что число соуда-

* После подстановки $V^2 = \psi$ интеграл принимает вид $\int \exp(-\alpha\psi) \cdot \psi d\psi$.

рений, выраженное уравнением (86), является произведением полного числа соударений [уравнение (84)] и вероятности того, что две сталкивающиеся молекулы обладают энергией, превосходящей по величине ε_0 и распределенной между четырьмя квадратичными членами [уравнение (61)].

Чтобы найти число столкновений, при которых компонента относительной скорости вдоль линии центров лежит в определенных пределах, можно воспользоваться методом, рассмотренным в первой части этого раздела. Если через $R = V \cos \theta$ обозначить компоненту относительной скорости движения в этом направлении, то можно подставить R вместо u , μ вместо m , $n_1 \cdot 4\pi\sigma_{1,2}^2$ вместо Ω , а n_2 вместо n . После подстановки получаем

$$dZ = n_1 n_2 \sigma_{1,2}^2 \left(\frac{8\pi\mu}{kT} \right)^{1/2} e^{-\frac{1}{2} \frac{\mu R^2}{kT}} R dR. \quad (88)$$

Полное число столкновений в 1 см³ за 1 сек, если компонента относительной скорости вдоль линии центров превосходит определенное минимальное значение R_0 , можно найти, проинтегрировав это уравнение в пределах от R_0 до $R = \infty$

$$Z = Z_0 e^{-\frac{1}{2} \frac{\mu R_0^2}{kT}}. \quad (89)$$

Формулы, приведенные в этом параграфе, используются в теории скоростей химических реакций, протекающих в идеальных газах и растворах.

СРЕДНЯЯ ДЛИНА СВОБОДНОГО ПРОБЕГА

Длиной свободного пробега называется расстояние, проходимое центром тяжести молекулы между двумя последовательными соударениями. Найдем среднее значение этой величины.

Хотя в предыдущем разделе величина Z_0 была названа полным числом соударений, происходящих за единицу времени в единице объема, в действительности это не так, поскольку тогда не учитывались столкновения между парами одинаковых молекул. Используя те же представления, для полного числа соударений можно написать

$$Z = n_1 n_2 \sigma_{1,2}^2 \left[8\pi kT \left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \right) \right]^{1/2} + \frac{1}{2} n_1^2 \sigma_1^2 \left[8\pi kT \left(\frac{2}{m_1} \right) \right]^{1/2} + \frac{1}{2} n_2^2 \sigma_2^2 \left[8\pi kT \left(\frac{2}{m_2} \right) \right]^{1/2}, \quad (90)$$

где σ_1 и σ_2 — диаметры молекул первого и второго типов. Во втором и третьем слагаемом уравнения (90) введен множитель $1/2$, чтобы избежать двукратного учета соударений между одинаковыми молекулами. Если в системе содержится n_1 молекул первого типа и n_2 молекул второго типа, то общее число парных сочетаний различных молекул равно $n_1 n_2$, а число пар одинаковых молекул равно $\frac{1}{2} n_1^2$ и $\frac{1}{2} n_2^2$. Полное число соударений одной молекулы первого типа получается из уравнения (90), если отбросить последнее слагаемое, а первые разделить на n_1 . Оно равно

$$n_2 \sigma_{1,2}^2 \left[8\pi kT \left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \right) \right]^{1/2} + 2n_1 \sigma_1^2 \left(\frac{\pi kT}{m_1} \right)^{1/2} = Z_{1,2} + Z_{1,1}. \quad (91)$$

Каждое соударение типа 1—2 определяет свободное движение молекулы первого типа, а каждое соударение типа 1—1 определяет свободное движение двух молекул первого типа. Поэтому число свободных пробегов одной молекулы первого типа в 1 сек равно $Z_{1,2} + 2Z_{1,1}$. Среднее расстояние,

проходимое молекулой первого типа в 1 сек, равно

$$c_1 = \left(\frac{8kT}{\pi m_1} \right)^{1/2}.$$

Среднюю длину свободного пробега λ можно определить следующим образом:

$$\lambda_1 = \frac{\text{Среднее расстояние, проходимое за 1 сек}}{\text{Число свободных пробегов за 1 сек}}, \quad (92)$$

$$\lambda_1 = \frac{(8kT/\pi m_1)^{1/2}}{Z_{1,2} + 2Z_{1,1}}. \quad (93)$$

Подставив значения $Z_{1,2}$ и $Z_{1,1}$, из уравнения (91) получим

$$\lambda_1 = \frac{1}{\sqrt{2} \pi n_1 \sigma_1^2 + \pi n_2 \sigma_{1,2}^2 \left(1 + \frac{m_1}{m_2} \right)^{1/2}}. \quad (94)$$

Аналогичное выражение можно получить и для λ_2 — средней длины свободного пробега молекул второго типа. Для газов, содержащих молекулы только одного типа,

$$\lambda_1 = \frac{1}{\sqrt{2} \pi \sigma^2 n} = \frac{0,707}{\pi \sigma^2 n}. \quad (95)$$

Определение средней длины свободного пробега как отношения полного расстояния, проходимого молекулой, к полному числу свободных пробегов дано Максвеллом. Другие определения даны Клаузиусом и Тэтом; эти определения отличаются численными множителями 0,75 и 0,677. В связи с неадекватностью использованной при этих вычислениях молекулярной модели различие на множитель порядка $1/\sqrt{2}$ не столь уж существенно.

Таким образом, средняя длина свободного пробега молекул идеального газа определяется только их диаметром и концентрацией. Используя законы идеальных газов, эту величину в явном виде можно выразить через давление и температуру:

$$\lambda = \frac{kT}{\sqrt{2} \pi \sigma^2 P}. \quad (96)$$

Полученные результаты полезно рассмотреть с несколько иной точки зрения. Так как концентрация $n = N/V$, то средний объем, приходящийся на одну молекулу в газе, можно представить в виде

$$v = \frac{V}{N} = \sqrt{2} \pi \sigma^2 \lambda,$$

или

$$v = \pi r^2 \cdot 4 \sqrt{2} \lambda. \quad (97)$$

Средний объем, приходящийся на одну молекулу, можно наглядно представить в виде цилиндра с площадью оснований πr^2 и высотой $4\sqrt{2}\lambda$.

Средний объем, приходящийся на одну молекулу в конденсированных системах с гранецентрированной кубической решеткой (см. табл. 13 гл. XIII), равен

$$v_0 = \frac{1}{\sqrt{2}} a^3.$$

Здесь a — расстояние между центрами двух соседних частиц, равное $2r$. Так как на опыте найдено, что критический объем примерно в четыре раза больше собственного объема частиц, можно записать

$$v_c = 4v_0 = 16 \sqrt{2} r^3.$$

Выражая эту величину через среднюю длину свободного пробега при критической температуре, найдем

$$v_c = 4\sqrt{2}\pi r^2 \lambda_c,$$

а отсюда

$$\frac{\lambda_c}{r} = \frac{4}{\pi}. \quad (98)$$

Следовательно, при критической температуре средняя длина свободного пробега молекул сопоставима с ее радиусом.

Различие между твердыми, жидкими и газообразными телами можно видеть в том, что средняя длина свободного пробега для твердых тел меньше радиуса молекул, для жидкостей — равна радиусу, а для газов — больше его.

Для различных газов, содержащих атомы, катионы и электроны, размеры и массы электронов можно считать пренебрежимо малыми по сравнению с соответствующими величинами для атомов. Поэтому, согласно уравнению (94), средняя длина свободного пробега электрона будет определяться только концентрацией и диаметром атомов или ионов

$$\lambda_e = \frac{1}{\pi n_a \sigma_a^2}. \quad (99)$$

Применение уравнений (95) и (99) нередко было связано с рядом недоразумений, и, чтобы избежать их, следует иметь в виду, что оба эти уравнения являются предельными случаями уравнения (94).

ЧИСЛО ТРОЙНЫХ СОУДАРЕНИЙ

Столкновения между парой абсолютно упругих шаров происходят мгновенно, так что вероятность одновременного столкновения трех упругих шаров практически равна нулю. Однако есть вполне определенная вероятность того, что в момент двойного соударения третья частица будет находиться на небольшом расстоянии от центра тяжести пары частиц. Боденштейн высказал мысль, что тройное столкновение можно определить как такое столкновение, для которого эта вероятность равна отношению диаметра третьей частицы к длине ее свободного пробега. Чтобы воспользоваться этой идеей, совершенно не нужно рассматривать соударение между тремя различными молекулами A , B и C . Достаточно рассмотреть соударения между одной молекулой A и двумя молекулами B . Это значительно упрощает математическую сторону вопроса и удовлетворяет потребностям опыта, так как в химической кинетике реакции третьего порядка как раз относятся к реакциям такого типа. Примерами могут служить реакции образования бромистого нитрозила из окиси азота и брома ($2\text{NO} + \text{Br}_2 \rightarrow 2\text{NOBr}$) или каталитическое образование $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{OH})\text{COC}_6\text{H}_5$ из бензальдегида в водных растворах, содержащих ионы CN^- [$2\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO} + \text{CN}^- \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{OH})\text{COC}_6\text{H}_5 + \text{CN}^-$]. Итак, число тройных соударений можно представить в виде суммы

$$Z_{AB}(\sigma_B/\lambda_B) + Z_{BB}(\sigma_A/\lambda_A).$$

Подставив в это выражение значение для λ , приведенное в предыдущем разделе, мы получим для числа тройных соударений формулу, содержащую четыре слагаемых, из которых первые два имеют вид

$$4\pi n_A n_B^2 \left\{ \sigma_{AB}^2 \sigma_B^2 \left[\pi kT \left(\frac{1}{m_A} + \frac{1}{m_B} \right) \right]^{1/2} + \sigma_B^2 \sigma_A^2 \left(\frac{2\pi kT}{m_B} \right)^{1/2} \right\}. \quad (100)$$

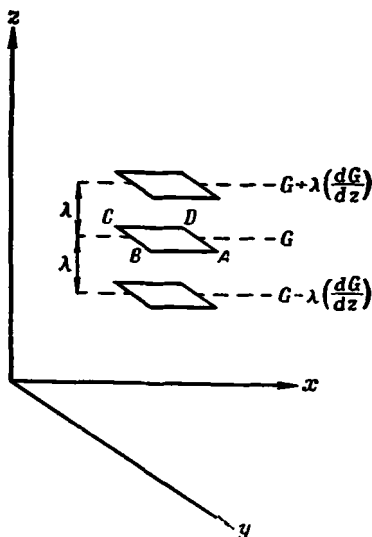
Более точное рассмотрение этого вопроса приведено в гл. XXII и в книге Толмена [6].

ЯВЛЕНИЯ ПЕРЕНОСА В ИДЕАЛЬНЫХ ГАЗАХ

Законы распределения Максвелла и Больцмана можно применять для описания газов, подчиняющихся законам классической механики и находящихся в состоянии равновесия. В таких системах все молекулярные свойства усреднены. Например, температура одинакова во всех точках газа, число молекул, пересекающих в заданном направлении некоторую плоскость внутри системы за данный промежуток времени, равно числу молекул, пересекающих эту плоскость за то же время в противоположном направлении.

Если система находится при постоянном объеме, то давление повсюду одинаково; если система содержит несколько компонент, то состав газа также является однородным. Рассмотрим теперь газы, состояние которых не является вполне равновесным. В них, например, могут возникать градиенты давления, температуры и состава. Подобная задача является крайне сложной [7], и здесь мы ограничимся простейшим случаем, принимая, что системы находятся в равновесии во всех отношениях, кроме наличия некоторых отклонений, влияние которых на закон распределения молекул по скоростям, по предположению, невелико, или что такие отклонения настолько кратковременны, что распределение Максвелла — Больцмана не успевает нарушиться. Этот прием позволяет получить целый ряд проверенных на опыте выражений для скорости изменения состояния системы в тех случаях, когда свободный пробег молекул полностью оканчивается столкновениями в газовой фазе. Эти выражения непригодны для предельно разреженных систем, когда средняя длина свободного пробега оказывается соизмеримой с размерами сосуда и приходится учитывать столкновения молекул со стенками. В то же время, как и все выводы, основанные на использовании законов идеальных газов, они не применимы для сильно сжатых газов.

На рис. 5 плоскость $ABCD$ с площадью, равной Ω , расположена параллельно плоскости xy и, следовательно, перпендикулярно оси z . Пусть система содержит только один вид молекул с концентрацией n молекул в 1 см^3 . Число молекул, которые в 1 сек пересекают плоскость с одной стороны, равно $n\bar{w}\Omega$, где $\bar{w} = \left(\frac{kT}{2\pi m}\right)^{1/2}$ — средняя скорость движения в направлении, перпендикулярном выбранной плоскости. Конечно, число молекул, пересекающих плоскость за то же время в противоположном направлении, окажется таким же. Поэтому если каждая молекула обладает некоторым свойством, количественно определяемым величиной G , то скорость переноса этой величины через поверхность равна $n\bar{w}\Omega G$ в обоих направлениях и суммарная скорость переноса G через плоскость $ABCD$ равна нулю. Предположим теперь, что молекулы газа обладают некоторым свойством не в одинаковой мере, а с некоторой неравномерностью в определенном направлении. Пусть также это свойство зависит только от координаты z и не зависит от координат x и y . Если теперь рассмотреть перенос величины G через плоскость $ABCD$, то окажется, что в одном направлении перенос больше, чем в противоположном, благодаря чему и наблюдается в итоге односторонний перенос величины G через выделенную поверхность. При этом следует учесть, что скорость изме-



Р и с. 5. Явления переноса.

нения G по оси z , т. е. dG/dz , не является непрерывной величиной, что было бы характерно для сплошной среды, так как для молекулярных систем она представляет собой переменную, определяющуюся обменом и перераспределением, которое достигается за счет молекулярных соударений. Молекулы, ударяющиеся о плоскость сверху, в среднем проходят расстояние λ , так как перед этим они сталкивались с другими молекулами. Здесь λ — средняя длина свободного пробега, равная $1/\sqrt{2}n\sigma^2$. Принимая это значение для λ и обычное значение для $\bar{\omega}$, мы полностью используем предположение о том, что наличие неоднородности в газе не нарушает заметно распределения Максвелла — Больцмана. Из рис. 5 видно, что скорость переноса G сверху вниз равна $n\Omega\bar{\omega} \left[G + \lambda \left(\frac{dG}{dz} \right) \right]$, а снизу вверх — $n\Omega\bar{\omega} \left[G - \lambda \left(\frac{dG}{dz} \right) \right]$. Отсюда суммарная скорость переноса снизу вверх равна

$$\Gamma = -2n\Omega\bar{\omega}\lambda \left(\frac{dG}{dz} \right). \quad (101)$$

Это соотношение можно теперь использовать для описания переноса в идеальных газах импульса, энергии и массы, что определяет соответственно коэффициенты вязкости, теплопроводности и диффузии.

ВЯЗКОСТЬ ИДЕАЛЬНЫХ ГАЗОВ

В данном случае интересующим нас свойством является компонента импульса в направлении оси x . Она равна

$$G = m u_x$$

dG/dz в (101) заменится на $m (du/dz)$, а суммарная скорость переноса Γ окажется суммарной скоростью переноса одной из компонент импульса. Согласно второму закону движения Ньютона, она играет роль силы X , действующей на молекулу в направлении оси x перпендикулярно плоскости yz . В этом случае

$$X = -2mn\Omega\bar{\omega}\lambda \left(\frac{du}{dz} \right).$$

Если градиент скорости положителен, то сила отрицательна и действует в направлении, противоположном направлению движения. Когда один слой жидкости движется относительно другого слоя с постоянной скоростью, то возникает сопротивление, или тангенциальная сила. Ньютон первым показал, что эта сила пропорциональна величине поверхности слоя Ω и градиенту скорости du/dz в направлении, перпендикулярном направлению движения. Множитель пропорциональности обозначается через $-\eta$, причем η называют коэффициентом вязкости или просто вязкостью. Общий закон вязкого течения имеет вид

$$X = -\eta\Omega \left(\frac{du}{dz} \right). \quad (102)$$

Сравнивая оба выражения для X , мы видим, что

$$\eta = 2m\bar{n}\bar{\omega}\lambda. \quad (103)$$

Поскольку из уравнения (45) следует, что $\bar{\omega} = \frac{1}{4} \bar{c}$, то

$$\eta = \frac{1}{2} m\bar{n}\bar{c}\lambda. \quad (104)$$

Подставив в уравнение (103) выражения $\bar{\lambda}$ для средней длины свободного пробега λ и средней скорости движения $\bar{\omega}$ в заданном направлении, получим

$$\eta = \frac{1}{\pi\sigma^2} \left(\frac{kTm}{\pi} \right)^{1/2}. \quad (105)$$

Из-за случайной ошибки Максвелл [8] при выводе формулы (105) ввел еще численный множитель $2/3$. В дальнейшем он исправил эту ошибку. Однако большой авторитет Максвелла привел к тому, что допущенная им неточность была перенесена в большинство учебников, включая и первое издание этой книги. Приведенное здесь выражение является более строгим, но еще точнее оно станет после умножения на $0,998$ [9]. Если представить себе молекулы газа как абсолютно упругие шары, диаметр которых равен σ , то вязкость газа в области, где применимы законы идеальных газов, не будет зависеть от концентрации и окажется пропорциональной корню квадратному из абсолютной температуры.

ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ ИДЕАЛЬНЫХ ГАЗОВ

Если энергию молекулы представить в виде суммы s квадратичных членов, то среднее значение энергии будет равно $\bar{\epsilon} = \frac{s}{2} kT$. Для случая, когда движение сложных молекул удовлетворяет этому условию, $\bar{\epsilon} = c_v T$, где c_v — теплоемкость в расчете на одну молекулу — постоянная величина. Здесь интересующим нас молекулярным свойством G оказывается $c_v T$. Пусть температура газа изменяется в направлении оси z , но сохраняется постоянной в любой плоскости, перпендикулярной к этой оси. Тогда $dG/dz = c_v (dT/dz)$ и суммарная скорость переноса энергии равна

$$\Gamma = -n \cdot \frac{1}{2} \Omega \bar{c} \lambda c_v \left(\frac{dT}{dz} \right).$$

Теплопроводностью, по определению, называется количество тепла, переносимое через единицу поверхности за единицу времени при градиенте температуры, равном единице. Из опыта известно, что поток тепла всегда направлен противоположно градиенту температуры. Для того чтобы коэффициент κ был положительным, определим его из уравнения

$$\frac{dE}{dt} = \Gamma = -\kappa \Omega \left(\frac{dT}{dz} \right),$$

откуда

$$\kappa = \frac{1}{2} n \bar{c} \lambda c_v. \quad (106)$$

Сравнивая уравнения (106) и (104), устанавливаем, что

$$\frac{m\kappa}{c_v \eta} = 1. \quad (107)$$

Постоянство величины, стоящей в левой части уравнения (107), прежде рассматривалось как подтверждение правильности кинетической теории газов. Однако эта величина всегда отличается от единицы и при комнатной температуре она равна $2,5$ для одноатомных газов, $1,9$ для двухатомных газов и $1,7$ для трехатомных газов. Эта величина уменьшается при понижении температуры. Опытные данные показывают, что тепла переносится больше, чем следовало бы ожидать, исходя из теории.

ТЕРМО- И ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ МЕТАЛЛОВ

Существует ряд доводов в пользу представления о том, что валентные электроны в металлах при обычных условиях движутся по всему объему металла так же, как молекулы газа движутся в объеме сосуда. Если теплопроводность металлов обусловлена движением свободных электронов, то из только что выведенных формул можно получить следующее выражение для коэффициента теплопроводности:

$$\kappa_T = \frac{1}{2} n_e \bar{c} \bar{\lambda}_e c_v, \quad (106)$$

где n_e — концентрация, c — средняя скорость, λ_e — средняя длина свободного пробега и c_v — удельная теплоемкость, причем все эти величины отнесены к свободным электронам. Принимая, согласно закону равномерного распределения, для c_v значение $\frac{3}{2} k$, можно также получить

$$\kappa_T = \frac{3}{4} n_e \bar{c} \bar{\lambda}_e k. \quad (108)$$

Используя уравнения (40) и (99) для определения \bar{c} и λ_e , находим

$$\kappa_T = \frac{3}{2\pi} \left(\frac{n_e}{n_a} \right) \left(\frac{2kT}{\pi m_e} \right)^{1/2} \frac{k}{\sigma_a^2}. \quad (109)$$

Экспериментальные данные по теплопроводности и данные относительно σ можно использовать для того, чтобы найти отношение концентрации свободных электронов к сумме концентраций атомов и катионов. С другой стороны, можно принять определенные значения для валентности (это дает n_e/n_a) и получить значение σ . Последний способ приводит (при 100° C) к величинам σ , составляющим примерно $\frac{1}{8}$ межъядерных расстояний.

В гл. XV показано, что электропроводность металлов можно выразить через массу, заряд, концентрацию и среднее время релаксации электронов следующим образом:

$$\kappa_E = \frac{n_e e^2 \tau}{m_e}. \quad (XV, 12)$$

В первом приближении τ равно $\lambda_e/2c$. Следовательно,

$$\kappa_E = \frac{n_e e^2 \lambda_e}{2m_e c}. \quad (110)$$

Отсюда отношение коэффициентов тепло- и электропроводности равно

$$\frac{\kappa_T}{\kappa_E} = \frac{3}{2} \frac{k (c \bar{\lambda}_e)^2 m_e}{e^2}, \quad (111)$$

или, если воспользоваться уравнением (40) для \bar{c} ,

$$\frac{\kappa_T}{\kappa_E} = \frac{12}{\pi} \left(\frac{k}{e} \right)^2 T. \quad (112)$$

Это соотношение, отличающееся только численным множителем 3, впервые было получено Друде в 1900 г. и затем уточнено Зоммерфельдом в 1928 г. Из уравнения (112) можно сделать два общих вывода. Первый — что отношение теплопроводности и электропроводности металлов прямо пропорционально абсолютной температуре (закон Лоренца, 1872 г.), и второй — что при заданной температуре отношение теплопроводности и электропроводности для всех металлов одинаково (закон Видемана и Франца, 1853 г.).

САМОДИФФУЗИЯ В ИДЕАЛЬНЫХ ГАЗАХ

Если в газе, содержащем n молекул в 1 см^3 , нет градиента концентрации, то число молекул, пересекающих плоскость площадью Ω за 1 сек в каждом направлении, равно $n\Omega\bar{w}$, где \bar{w} — средняя компонента скорости молекул в направлении, перпендикулярном к этой плоскости. Общий перенос молекул равен нулю. При наличии градиента концентрации возникает различие в числе молекул, движущихся в противоположных направлениях, и появляется не равный нулю суммарный перенос материи. Из рис. 5 можно видеть, что в этом случае число молекул, проходящих за секунду через плоскость $ABCD$ снизу, равно $\bar{w}\Omega \left[n - \left(\frac{dn}{dz} \right) \lambda \right]$. Число молекул, пересекающих за 1 сек ту же плоскость сверху, равно $\bar{w}\Omega \left[n + \left(\frac{dn}{dz} \right) \lambda \right]$. Общая скорость переноса молекул снизу вверх равна

$$\frac{dN}{dt} = -2\bar{w}\Omega \left(\frac{dn}{dz} \right) \lambda. \quad (113)$$

Согласно первому закону Фика, число молекул, пересекающих единичную плоскость за единицу времени под действием единичного (отрицательного) градиента концентрации, равно коэффициенту диффузии. Следовательно,

$$D = 2\bar{w}\lambda,$$

или, поскольку $\bar{w} = (1/4)\bar{c}$,

$$D = \frac{1}{2}\bar{c}\lambda. \quad (115)$$

Используя уравнение (95) для определения λ и уравнения (40) или (43) для определения средней скорости, получим

$$D = \frac{1}{\pi\sigma^2 n} \left(\frac{kT}{\pi m} \right)^{3/2}. \quad (116)$$

Это уравнение можно использовать для нахождения диаметра молекулы, если известен коэффициент диффузии. При атмосферном давлении и температуре $273,1 \text{ К}$ можно найти σ как функцию молекулярного веса:

$$\sigma^2 (\text{Å}^2) = \frac{10,00}{D\sqrt{M}}. \quad (117)$$

Сравнивая это уравнение с уравнением (105), для коэффициента вязкости газа находим соотношение

$$\frac{Dmn}{\eta} = \frac{D\rho}{\eta} = 1, \quad (118)$$

где ρ — плотность газа. Более точное выражение [9] для коэффициента диффузии получится, если в уравнении (116) заменить π на $8/3$. Тогда теоретическое значение отношения $D\rho/\eta$ окажется равным $1,179$, что лучше согласуется с найденной на опыте величиной $1,39 \pm 0,09$.

ДИФФУЗИЯ В СМЕСЯХ ИДЕАЛЬНЫХ ГАЗОВ

Рассмотрим газ, содержащий два типа молекул со средними концентрациями n_1 и n_2 молекул в 1 см^3 . Допустим, что в нем возникают градиенты концентрации, но только такие, что сумма $n_1 + n_2$ сохраняется постоянной в любой точке системы. Благодаря этому для любой плоскости

$$\frac{dn_1}{dz} + \frac{dn_2}{dz} = 0. \quad (119)$$

Если бы прохождение двух типов молекул через заданную плоскость было независимым, получился бы простой результат $\bar{c}_1 \lambda_1 = \bar{c}_2 \lambda_2$. Однако в общем случае различные молекулы обладают различной массой и процесс диффузии может создать местный перепад давлений, к которому система тут же приспособится путем медленного переноса массы газа в целом. Обозначим через w_0 скорость движения массы в направлении оси z . Тогда число молекул обоих типов, которые за 1 сек пересекают единичную плоскость, перпендикулярную оси z , составит

$$\frac{dN_1}{dt} = w_0 n_1 - \frac{1}{2} \bar{c}_1 \lambda_1 \frac{dn_1}{dz} \quad (120)$$

и

$$\frac{dN_2}{dt} = w_0 n_2 - \frac{1}{2} \bar{c}_2 \lambda_2 \frac{dn_2}{dz}. \quad (121)$$

Полное число молекул, пересекающих заданную плоскость в любом направлении за данный промежуток времени, должно быть равно нулю (иначе наблюдалось бы местное накопление вещества). Поэтому

$$\frac{dN_1}{dt} + \frac{dN_2}{dt} = 0. \quad (122)$$

Это условие позволяет вычислить скорость перемещения масс

$$w_0 = \frac{1}{2(n_1 + n_2)} \left[\bar{c}_1 \lambda_1 \left(\frac{dn_1}{dz} \right) + \bar{c}_2 \lambda_2 \left(\frac{dn_2}{dz} \right) \right]. \quad (123)$$

Используя уравнение (119), устанавливающее связь между двумя градиентами концентраций, найдем

$$\frac{dN_1}{dt} = - \left[\frac{n_1 \bar{c}_2 \lambda_2 + n_2 \bar{c}_1 \lambda_1}{2(n_1 + n_2)} \right] \frac{dn_1}{dz}$$

и

$$\frac{dN_2}{dt} = - \left[\frac{n_2 \bar{c}_1 \lambda_1 + n_1 \bar{c}_2 \lambda_2}{2(n_1 + n_2)} \right] \frac{dn_2}{dz}. \quad (124)$$

Из определения коэффициента диффузии и выведенных соотношений следует, что для каждого газа он равен

$$D_{1,2} = \frac{n_1 \bar{c}_2 \lambda_2 + n_2 \bar{c}_1 \lambda_1}{2(n_1 + n_2)}. \quad (125)$$

Это выражение называется формулой Майера. Его можно записать через мольные доли в следующем виде:

$$D_{1,2} = \left(\frac{n_2}{n_1 + n_2} \right) \frac{1}{2} \bar{c}_1 \lambda_1 + \left(\frac{n_1}{n_1 + n_2} \right) \frac{1}{2} \bar{c}_2 \lambda_2. \quad (126)$$

Коэффициент внутренней гетеродиффузии сводится к $D_1 = (1/2) \bar{c}_1 \lambda_1$, когда $n_1 = 0$, и к $D_2 = (1/2) \bar{c}_2 \lambda_2$, когда $n_2 = 0$. Если бы мы воспользовались уравнением (94) для средней длины свободного пробега молекул первого типа

$$\lambda_1 = \frac{1}{\sqrt{2} \pi n_1 \sigma_1^2 + \pi n_2 \sigma_{1,2}^2} \left(1 + \frac{m_1}{m_2} \right)^{1/2}, \quad (94)$$

то получилось бы уравнение не только более сложное, но и неправильное. Так как скорость диффузии прямо пропорциональна длине свободного пробега молекул, ее должны бы затруднять столкновения обоих типов. Вместе с тем кажется очевидным, что диффузию затрудняют только столкновения различных молекул. Трудно себе представить, почему скорость диффузии

должна уменьшиться при столкновении двух одинаковых молекул. Стефан и Максвелл независимо пришли к выводу, что в вопросах гетеродиффузии столкновениями между парами одинаковых молекул можно полностью пренебречь. Поэтому здесь следует использовать следующие значения длины свободного пробега:

$$\lambda_1 = \frac{1}{\pi n_2 \sigma_{1,2}^2 \left(1 + \frac{m_1}{m_2}\right)^{1/2}} \quad (127)$$

и

$$\lambda_2 = \frac{1}{\pi n_1 \sigma_{1,2}^2 \left(1 + \frac{m_2}{m_1}\right)^{1/2}}. \quad (128)$$

Подстановка этих величин в уравнение Майера (125) позволяет получить соотношение

$$D_{1,2} = \frac{1}{\pi \sigma_{1,2}^2 (n_1 + n_2)} \left[\frac{2kT}{\pi} \left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \right) \right]^{1/2}, \quad (129)$$

называемое уравнением Стефана — Максвелла. Преимущество уравнения (129) по сравнению с уравнением (126) заключается в том, что в соответствии с опытом коэффициент гетеродиффузии оказывается независимым от состава и при данной температуре определяется только полной концентрацией.

Измерение коэффициента диффузии газа в такой инертной атмосфере, как воздух, осуществляется достаточно просто. Из уравнения Стефана — Максвелла всегда получаются разумные значения для суммы молекулярных диаметров. Однако при постоянном полном давлении значение $D_{1,2}$ должно бы возрастать как $T^{3/2}$, тогда как, согласно опытным данным, зависимость от температуры является более резкой.

Предположим, что в газовой смеси концентрация второго компонента n_2 пренебрежимо мала по сравнению с концентрацией первого — n_1 . Предположим также, что молекулы этого компонента движутся настолько медленно, что практически не диффундируют, т. е. положим, что в уравнении (129) $m_2 \rightarrow \infty$. Тогда для оставшегося газа в пределе получится

$$D = \frac{1}{\pi \sigma^2 n} \left(\frac{2kT}{\pi m} \right)^{1/2}. \quad (130)$$

Это выражение определяет коэффициент диффузии для чистого газа. Оно оказывается большим, чем величина, использованная в предыдущем разделе, на множитель $\sqrt{2}$. Это дает более правильное значение для $D_0/\eta = \sqrt{2}$ (см. гл. I).

ТЕОРИИ БРОУНОВСКОГО ДВИЖЕНИЯ

В гл. I показано, что экспериментальное изучение броуновского движения частиц суспензии позволило Перрену вычислить константу Больцмана k и найти число Авогадро N_0 . Кинетическая теория броуновского движения разрабатывалась независимо Эйнштейном, Смолуховским и Ланжевром; их теории настолько поучительны и настолько отличаются друг от друга, что заслуживают независимого рассмотрения.

1. Теория Эйнштейна [10]

Согласно общей теории флуктуаций или теории отклонений от закона Максвелла — Больцмана, вероятность dP того, что наблюдаемый параметр α для системы, находящейся в термическом и механическом равновесии с окружающей средой, в данный момент времени будет отличаться от равно-

весного значения, передается соотношением

$$dP = \text{const} \cdot e^{-w/kT} d\alpha, \quad (131)$$

где w — увеличение потенциальной энергии системы (зависящее только от α) при отклонении параметра α . Применим это соотношение к проблеме линейного перемещения, выбрав при этом в качестве параметра α расстояние, измеренное вдоль оси x . Заменив вероятности относительными числами молекул, получим

$$dN = \text{const} \cdot e^{-w/kT} dx, \quad (132)$$

где dN — число молекул, которые в произвольный момент времени занимают вдоль оси некоторое произвольное положение между x и $x+dx$. Следовательно, линейная концентрация молекул вдоль оси x равна

$$n(x) = dN/dx = \text{const} \cdot e^{-w/kT}. \quad (133)$$

Постоянная const находится из условия, что молекулы, занимающие равновесное положение, обладают минимумом потенциальной энергии. Обозначая соответствующую концентрацию через n^0 , найдем

$$n(x) = n^0 e^{-w/kT}. \quad (134)$$

Одно из существенных различий между свойствами твердых и жидких тел состоит в различии величин w , связанных со смещением частиц. Для твердых тел w относительно велико и число молекул, которые в заданный момент времени занимают положения, отличные от положений равновесия, относительно мало. С другой стороны, в жидкостях w относительно мало и в любой момент времени сравнительно велико число частиц с координатами, отличающимися от значений, отвечающих минимуму энергии.

Чтобы найти суммарную скорость переноса молекул по оси x , нужно сначала рассмотреть концентрацию молекул в некоторой точке. Пусть концентрация молекул равна $n(x)$, а действующая на каждую молекулу сила — dw/dx . Следовательно, молекула движется в положительном направлении оси x со скоростью $-\frac{dw}{dx}/C$, где C определяется сопротивлением среды. Скорость в положительном направлении также можно представить в виде $-\frac{dw}{dx} \cdot B$, где B — подвижность или скорость частицы в поле с градиентом силы, равным единице. Следовательно, число молекул, проходящих за 1 сек через точку x слева направо, равно

$$r_0 = n(x) B (-dw/dx). \quad (135)$$

Если бы не было флуктуаций концентрации, на этом бы кончалось решение проблемы. Конечно, тогда $n(x)$ было бы равно n^0 , а при наличии общего переноса молекул действующая сила $-dw/dx$ была бы положительной при w , равной нулю. Однако вследствие флуктуаций линейные концентрации справа и слева от выбранной точки x будут различны, и, чтобы получить полную скорость переноса, к r_0 следует добавить два слагаемых. Дифференцируя уравнение (134), получим

$$dn = \frac{n(x)}{kT} \left(-\frac{dw}{dx} \right) dx. \quad (136)$$

Справа от точки x линейная концентрация равна

$$n_* = n(x) + dn = n(x) \left[1 - \frac{1}{kT} \left(\frac{dw}{dx} \right) dx \right], \quad (137)$$

а слева

$$n_- = n(x) - dn = n(x) \left[1 + \frac{1}{kT} \left(\frac{dw}{dx} \right) dx \right]. \quad (138)$$

Характерная особенность задачи состоит в том, что скорости молекул справа и слева от выбранной точки с равной вероятностью приобретают положительные и отрицательные значения. Пусть величина скорости с обеих сторон от выбранной точки x будет dx/dt . Тогда, поскольку оба направления движения равновероятны, число молекул, проходящих слева направо в 1 сек, равно

$$r_1 = n(x) \left[1 + \frac{1}{kT} \left(\frac{dw}{dx} \right) dx \right] \frac{1}{2} \frac{dx}{dt}, \quad (139)$$

а число молекул, переходящих справа налево, равно

$$r_2 = n(x) \left[1 - \frac{1}{kT} \left(\frac{dw}{dx} \right) dx \right] \frac{1}{2} \frac{dx}{dt}. \quad (140)$$

Для системы, находящейся в равновесии, полная скорость переноса молекул через заданную точку в любом направлении в среднем должна быть равна нулю, т. е.

$$r_0 + r_1 - r_2 = 0. \quad (141)$$

Подставляя полученные для этих величин выражения, находим, что

$$n(x) B \left(\frac{dw}{dx} \right) = \frac{n(x)}{kT} \left(\frac{dw}{dx} \right) \frac{(dx)^2}{dt}, \quad (142)$$

или

$$\frac{(dx)^2}{dt} = BkT. \quad (143)$$

Интегрируя по x от нуля до x и по t от нуля до t , получим

$$\frac{x^2}{t} = 2BkT. \quad (144)$$

Если представить себе молекулы в виде шаров с радиусом r и предположить, что к ним применим закон Стокса, то получается соотношение

$$\frac{x^2}{t} = \frac{kT}{3\pi\eta r}. \quad (145)$$

Известно, что средняя величина квадрата смещения в пространстве в три раза больше среднего квадрата смещения в заданном направлении, поэтому

$$\frac{s^2}{t} = \frac{kT}{\pi\eta r}. \quad (146)$$

Сопоставление уравнения (29) гл. I с соотношением (145) позволяет получить уравнение Стокса — Эйнштейна:

$$D = kT/6\pi\eta r. \quad (I, 34)$$

Заметим, что здесь изложен простейший вариант теории Эйнштейна. Помимо всего прочего, он связан с заменой плотности рассматриваемых точек в фазовом пространстве молекулярными концентрациями. Однако это не искажает существа теории.

2. Теория Смолуховского [11]

Частица совершает броуновское движение, поскольку в результате молекулярных столкновений изменяется ее импульс. При этом последующие столкновения могут с равной вероятностью как способствовать движению

в первоначальном направлении, так и изменить направление движения на противоположное. Таким образом, задача сводится к определению среднего расстояния, которое проходит частица в заданном направлении, если столкновения, вызывающие ее движение, являются хаотическими. В этих условиях движение частицы аналогично движению человека, который на прогулке с равной вероятностью делает шаги в прямом и обратном направлении.

Пусть частица за данный промежуток времени совершает N пробегов длиной λ , причем p — в прямом направлении, а q — в обратном. Тогда

$$N = p + q. \quad (147)$$

Расстояние, пройденное частицей за этот промежуток времени, равно $s\lambda$, где

$$s = p - q. \quad (148)$$

Вероятность того, что частица пройдет расстояние $s\lambda$, пропорциональна числу способов, с помощью которых можно это осуществить. Число способов, которыми N предметов можно разделить на две группы, содержащие соответственно по p и q предметов, равно

$$\frac{N!}{p!q!} = \frac{N!}{p!(N-p)!}. \quad (149)$$

Следовательно, вероятность того, что частица продвинется на расстояние $s\lambda$, пропорциональна этой величине. Полное число способов, которыми N предметов можно распределить между двумя группами, причем число их в каждой группе может изменяться от нуля до N , составит

$$\sum_{p=0}^{p=N} \frac{N!}{p!(N-p)!} = 2^N. \quad (150)$$

Следовательно, абсолютная вероятность того, что из N пробегов от исходной точки в выбранном направлении будет p пробегов, равна

$$P = \frac{1}{2^N} \frac{N!}{p!q!}. \quad (151)$$

Так, например, если допустить, что частица совершает только один пробег ($N=1$), то, поскольку p может быть только нулем или единицей, $P=1/2$. Следовательно, за время, необходимое для того, чтобы пройти расстояние λ , частица с равной вероятностью может продвинуться как вперед, так и назад. Если частица совершает два пробег ($N=2$), вероятность того, что она совершит один пробег ($p=1$) в положительном направлении опять равна $1/2$. В этом случае вероятность того, что частица не совершит пробега в положительном направлении, будет равна $1/4$ и такой же будет вероятность того, что частица совершит два пробега в положительном направлении. К вопросу о количественной применимости уравнения (151) к малым величинам N мы вернемся позже. Рассмотрим сейчас выражение для абсолютной вероятности P , когда N является большим числом. Подставив в уравнение (151) выражения для p и q из уравнений (147) и (148):

$$p = \frac{1}{2}(N + s) \quad (152)$$

$$q = \frac{1}{2}(N - s), \quad (153)$$

получим

$$P = \frac{1}{2^N} \frac{N!}{\left[\frac{1}{2}(N+s) \right]! \left[\frac{1}{2}(N-s) \right]!}. \quad (154)$$

Для больших чисел можно воспользоваться приближенной формулой Стирлинга

$$\ln y! = y \ln y - y + \frac{1}{2} \ln(2\pi y),$$

или

$$y! = \left(\frac{y}{e} \right)^{y + \frac{1}{2}} (2\pi e)^{1/2}. \quad (6)$$

Для больших значений N число пробегов в прямом и обратном направлениях приблизительно равно, так что s мало по сравнению с N . Поэтому при разложении в ряд логарифма $1 + (s/N)$ или $1 - (s/N)$ можно ограничиться двумя слагаемыми:

$$\ln(1+z) = z - \frac{1}{2}z^2 + \dots$$

$$\ln(1-z) = -z - \frac{1}{2}z^2 - \dots$$

Можно также пренебречь $1/N$ по сравнению с единицей. Сделав все эти подстановки, из уравнения (154) при больших значениях N для абсолютной вероятности P находим

$$P = \left(\frac{2}{\pi N} \right)^{1/2} e^{-\frac{1}{2} \frac{s^2}{N}}. \quad (155)$$

Это выражение определяет вероятность того, что из полного числа N пробегов частица совершит s пробегов в выбранном направлении. Обратим внимание на то, что при этом будет пройдено расстояние

$$s\lambda = x, \quad (156)$$

где x — смещение от начальной точки в положительном или отрицательном направлении, а также на то, что

$$N\lambda = ct, \quad (157)$$

где t — время, затраченное на это смещение, а c — скорость, не зависящая от направления движения. Подставив эти величины в уравнение (155), получим

$$P = \left(\frac{2\lambda}{\pi ct} \right)^{1/2} e^{-\frac{1}{2} \frac{x^2}{\lambda ct}}.$$

Коэффициент диффузии, по определению, равен

$$D = 2\bar{u}\lambda = \frac{1}{2} c\lambda. \quad (115)$$

Откуда

$$P = \frac{\lambda}{(\pi Dt)^{1/2}} e^{-\frac{x^2}{4Dt}}. \quad (158)$$

Это уравнение дает вероятность того, что любая наугад взятая молекула совершит s пробегов от начала координат. Продолжая аналогию с пеше-

ходом, можно сказать, что мы нашли вероятность того, что человек стоит на одной ноге, после того как он сделал требуемое количество шагов.

Теперь необходимо найти вероятность того, что молекула по истечении времени t будет находиться где-то между x и $x + dx$. Эта вероятность является произведением двух вероятностей: вероятности того, что молекула совершит достаточное число пробегов, чтобы дойти до этого места [это дается уравнением (158)], и вероятности того, что, достигнув этого места, она его не покинет. Последняя величина пропорциональна dx и равна $dx/2\lambda$.

Следовательно, вероятность того, что по истечении времени t координата молекулы будет лежать в интервале от x до $x + dx$, равна

$$dP = \frac{1}{2(\pi Dt)^{1/2}} e^{-\frac{x^2}{4Dt}} dx. \quad (159)$$

Интегрируя по x от нуля до бесконечности, получим

$$\int_0^{\infty} dP = \frac{1}{2}. \quad (160)$$

При интегрировании от $-\infty$ до $+\infty$, конечно, получится единица. Таким образом, любая молекула в любой момент времени с равной вероятностью может находиться как справа, так и слева от исходной точки. Так как, согласно уравнению (159), вероятность выражена через x , то среднее значение \bar{x} оказывается равным

$$\bar{x} = \frac{\int_0^{\infty} x dP}{\int_0^{\infty} dP} = 2(Dt/\pi)^{1/2}, \quad (161)$$

откуда снова получается, что расстояние, проходимое молекулой за время t , пропорционально корню квадратному из t . В то же время в полном соответствии с уравнением Эйнштейна [гл. I, уравнение (29)] среднее значение квадрата смещения равно

$$\bar{x}^2 = \frac{\int_0^{\infty} x^2 dP}{\int_0^{\infty} dP} = 2Dt. \quad (162)$$

В заключение изложения теории Смолуховского рассмотрим одно следствие из использованного им уравнения:

$$P = \frac{1}{2^N} \frac{N!}{p!q!}, \quad (151)$$

на котором основаны все приведенные выше расчеты. При заданном значении N максимум величины P достигается при $p=q=N/2$. Наиболее вероятным является такой путь частицы, когда общее число ее пробегов N делится на две группы, в которых число положительных и отрицательных по направлению пробегов одинаково. Это распределение, очевидно, соответствует равновесию. Таким образом,

$$P_{\text{макс}} = \frac{1}{2^N} \frac{N!}{[(N/2)!]^2}, \quad (163)$$

что для больших значений N дает

$$P_{\text{макс}} = \left(\frac{2}{\pi N} \right)^{1/2}. \quad (164)$$

Таким образом, явление броуновского движения связано с тем фактом, что отношение

$$\frac{P}{P_{\text{макс}}} = e^{-\frac{x^2}{4Dt}} \quad (165)$$

не равно единице. Следовательно, движение частиц, наблюдаемое в ультрамикроскоп, свидетельствует не о применимости закона Максвелла — Больцмана, а об отклонениях от него. В чистой жидкости при постоянных температуре и давлении (или при постоянных температуре и объеме) распределение направлений движения является, конечно, равновесным. Действительно, если бы это было не так, то можно бы мысленно отметить некоторую группу молекул в заданном элементе объема в определенный момент времени, и движение этих молекул в жидкости подчинялось бы законам броуновского движения. В этом случае для вычислений пришлось бы считать, что эти молекулы не находятся в равновесии с окружающими их частицами. Однако никакой мысленный процесс со стороны наблюдателя не может повлиять на действительное состояние любой материальной системы, хотя и может повести, как в данном случае, к необходимости использования другого мысленного процесса.

3. Теория Лапжевена [12]

Этот метод основан на рассмотрении уравнения линейного движения частицы с массой m под действием силы f и силы сопротивления, изменяющейся пропорционально скорости:

$$m \frac{d^2x}{dt^2} = f - C \frac{dx}{dt}. \quad (166)$$

Приведем это уравнение к удобной для нас форме. Для этого продифференцируем x^2 по t :

$$\frac{d(x^2)}{dt} = 2x \frac{dx}{dt},$$

откуда

$$\frac{dx}{dt} = \frac{1}{2x} \frac{d(x^2)}{dt}.$$

Второе дифференцирование x^2 по t дает

$$\frac{d^2(x^2)}{dt^2} = \frac{d}{dt} \left[\frac{d(x^2)}{dt} \right] = \frac{d}{dt} \left[2x \frac{dx}{dt} \right] = 2x \frac{d^2x}{dt^2} + 2 \left(\frac{dx}{dt} \right)^2.$$

Отсюда следует, что

$$\frac{d^2x}{dt^2} = \frac{1}{2x} \frac{d^2(x^2)}{dt^2} - \frac{1}{x} \left(\frac{dx}{dt} \right)^2.$$

Подстановка этих выражений в уравнение (166) дает уравнения движения в необходимом для нас виде:

$$\frac{m}{2} \frac{d^2(x^2)}{dt^2} - m \left(\frac{dx}{dt} \right)^2 = fx - \frac{C}{2} \frac{d(x^2)}{dt}. \quad (167)$$

Заметим, что до сих пор проводились чисто математические преобразования без введения каких-либо физических предположений и что уравнение (167) является просто уравнением движения изолированной частицы под действием описанных выше сил. Первое физическое предположение состоит

в следующем. Чтобы применить уравнение движения к перемещению частицы, находящейся в системе, построенной из множества частиц, предположим, что среднее значение энергии для всех молекул в любой момент времени при равновесии системы равно $\frac{1}{2} kT$, поскольку компонента кинетической энергии в одном направлении выражается одним квадратичным членом. Таким образом,

$$m \overline{\left(\frac{dx}{dt}\right)^2} = kT. \quad (46)$$

Среднее произведение действующей силы f и смещения x равняется нулю, так как молекулярные столкновения с равной вероятностью происходят с обеих сторон частицы. Следовательно,

$$\overline{fx} = 0.$$

Поэтому уравнение линейного перемещения для «усредненной» молекулы запишется так:

$$m \frac{d^2(x^2)}{dt^2} + C \frac{d(x^2)}{dt} - 2kT = 0. \quad (168)$$

Решение этого уравнения приводит к соотношению

$$x^2 = \frac{2kTt}{C} - \frac{Qm}{C} [1 - e^{-(C/m)t}], \quad (169)$$

где Q — некоторая постоянная. Если не рассматривать малых промежутков времени, то в уравнении (169) можно ограничиться первым членом. Таким образом, Ланжевэн приходит к тем же результатам, что и Эйнштейн и Смолуховский.

Эйнштейн подчеркивал, что должен существовать нижний предел интервала времени, для которого пригодно его уравнение, иначе dx/dt будет стремиться к бесконечности при x , стремящемся к нулю. Однако он не пытался вычислить этот предел. Смолуховский установил, что точное решение невозможно, но продвинул исследование дальше Эйнштейна, рассматривая движение очень малых частиц. Это дает возможность обойтись без закона Стокса, непригодного для нахождения коэффициента сопротивления движению малых частиц, поскольку это сопротивление оказалось пропорциональным квадрату скорости.

Из рассмотрения, проведенного на стр. 71 видно, что константа Q в уравнении Ланжевэна не является величиной произвольной, а равна $2kT/C$. Поэтому полное решение уравнения (168) запишется в виде

$$x^2 = \frac{2kTt}{C} \left[1 - \frac{m}{Ct} (1 - e^{-Ct/m}) \right]. \quad (170)$$

Для малых начальных интервалов ($x^2=0$ и $t=0$) при разложении экспоненциального члена в ряд получим

$$x^2 = \frac{kTt^2}{m}. \quad (171)$$

Этот результат находится в согласии с данными кинетической теории, так как, согласно уравнению (46),

$$\overline{x^2} = \overline{(ut)^2} = \overline{u^2} t^2 = (kT/m) t^2.$$

Для больших интервалов времени, как и прежде,

$$x^2 = \frac{2kTt}{C}. \quad (144)$$

Из уравнения (170) для средней скорости смещения и среднего значения силы к моменту времени t получим

$$\left(\frac{dx}{dt}\right) = \frac{kT}{Cx} (1 - e^{-Ct/m})$$

■

$$\left(m \frac{d^2x}{dt^2}\right) = \frac{kT}{x} (1 - e^{-Ct/m}). \quad (172)$$

Скорость смещения молекулы и полная сила падают с увеличением пройденного расстояния, но их отношение, равное подвижности, остается постоянным, что можно видеть из приведенных соотношений, а также непосредственно из уравнения (166), если предположить, что действующая сила равна нулю.

Уравнение (172) напоминает соотношение Максвелла (XVI, 56) и совпадает с ним, если принять

$$\tau = m/C$$

■

$$K = kT/\Omega x.$$

Здесь Ω — средняя площадь поперечного сечения молекулы, испытывающей действие силы. Первое из этих выражений в сочетании с законом Стокса позволяет найти время релаксации

$$\tau = m/3\eta r_0, \quad (173)$$

а из второго допущения следует, что

$$K = nkT (L/x),$$

где n — число молекул в 1 см^3 , а L — линейный параметр. Выраженное через τ уравнение (170) имеет вид

$$x^2 = \frac{2kT\tau t}{m} \left[1 - \frac{\tau}{t} (1 - e^{-t/\tau}) \right]. \quad (174)$$

4. Иная трактовка броуновского движения

Рассмотрим вкратце линейное движение изолированной частицы с массой m при наличии только силы сопротивления, прямо пропорциональной скорости u . В этом случае

$$m \frac{du}{dt} = -Cu, \quad (175)$$

где C — положительная постоянная. Обозначив постоянную m/C через τ , перепишем это уравнение так:

$$\frac{1}{u} \frac{du}{dt} = -\frac{C}{m} = -\frac{1}{\tau}.$$

После интегрирования постоянную можно найти из условия $u = u_0$ при $t = 0$. Это дает соотношение

$$u = u_0 e^{-t/\tau}. \quad (176)$$

Таким образом, скорость экспоненциально падает со временем от своего первоначального значения u_0 до нуля при t , равном бесконечности. В течение этого процесса кинетическая энергия, первоначально равная $\frac{1}{2} m u_0^2$, рассеивается и становится равной нулю. Используя определение скорости

($u = dx/dt$), можно найти расстояние, проходимое частицей,

$$x = \int u dt = u_0 \tau (1 - e^{-t/\tau}). \quad (177)$$

Таким образом, существует предел смещения частицы, поскольку при t , стремящемся к бесконечности, смещение x стремится к $u_0 \tau$. Из уравнений (176) и (177) или из соотношения $du/dt = (du/dx)(dx/dt)$ можно найти связь между скоростью и смещением в виде

$$u = u_0 - (x/\tau). \quad (178)$$

Таким образом, расстояние x' от начала отсчета, при котором прекращается движение, равно

$$x' = u_0 \tau. \quad (179)$$

Сказанное в равной мере применимо к x и x^2 . Для квадрата смещения можно написать

$$x^2 = (u_0 \tau)^2 (1 - e^{-t/\tau})^2. \quad (180)$$

Эти результаты явно неприменимы как к движению коллоидных частиц, так и к молекулярному движению, которое никогда не прекращается. Коротко говоря, у нас есть экспериментальные и теоретические основания приписать среднему значению кинетической энергии каждой молекулы или частицы, способной к независимому линейному перемещению, постоянную величину, равную $(1/2) kT$. В этом случае

$$\frac{1}{2} m \bar{u}^2 = \frac{1}{2} kT.$$

Однако из уравнения (176) следует, что

$$\bar{u}^2 = \frac{\int_0^t u^2 dt}{\int_0^t dt} = \frac{1}{t} \int_0^t (u_0 e^{-t/\tau})^2 dt = \frac{u_0^2 \tau}{2t} (1 - e^{-2t/\tau}). \quad (181)$$

Исключая произвольную постоянную u_0 , найдем*

$$x^2 = \frac{2kT\tau t}{m} \operatorname{th}(t/2\tau). \quad (182)$$

Для небольших промежутков времени

$$x^2 = \left(\frac{kT}{m} \right) t^2,$$

а для больших интервалов времени, как и раньше, получится

$$x^2 = \frac{2kT\tau t}{m}.$$

БРОУНОВСКОЕ ДВИЖЕНИЕ, РАССМАТРИВАЕМОЕ КАК ПРОБЛЕМА ХАОТИЗАЦИИ

В последующих главах нам придется иметь дело с удельной теплоемкостью ферромагнитных тел или электропроводностью сплавов; в теории этих явлений указанные системы рассматриваются как равновесные, хотя их состояние и не является вполне разупорядоченным. При некотором

*) Этот результат без вывода приведен в статье по физической химии энзимов Самнера и Мирбека [13].

изменении системы обозначений теорию броуновского движения Смолуховского можно рассмотреть таким же путем. Вместо того чтобы определять s как избыток числа пробегов, происходящих от некоторой точки отсчета, над числом обратных пробегов, определим теперь s несколько по-другому. Пусть это будет отношение упомянутой величины к полному числу пробегов:

$$s = \frac{p-q}{p+q} \quad (183)$$

Учитывая, что $N = p + q$, можно записать

$$p = \frac{1}{2} N (1 + s) \quad (184)$$

и

$$q = \frac{1}{2} N (1 - s). \quad (185)$$

Вероятность того, что частица совершит $p - q$ пробегов от начала отсчета при полном числе пробегов N , равна

$$P = \frac{1}{2^N} \frac{N!}{p!q!} = \frac{1}{2^N} \frac{N!}{\left[\frac{1}{2}N(1+s)\right]! \left[\frac{1}{2}N(1-s)\right]!} \quad (186)$$

Используя формулу Стирлинга, для больших значений N получим

$$\begin{aligned} \ln P = & -\frac{1}{2} N [(1+s) \ln(1+s) + (1-s) \ln(1-s)] - \\ & -\frac{1}{2} \ln(\pi N/2) - \frac{1}{2} \ln(1-s^2). \end{aligned} \quad (187)$$

Безразмерная переменная s , как это следует из уравнения (183), равна единице, когда q равно нулю. Поэтому системы, для которых $s = 1$, обладают направленным движением, при котором все частицы движутся по направлению от избранной точки. В интересующих нас системах число молекул, движущихся во взаимно противоположных направлениях, приблизительно одинаково, т. е. s невелико и движение является почти полностью хаотическим. При малых s слагаемое, заключенное в квадратных скобках, близко к s^2 , а последний член в уравнении (187) можно отбросить. В этом случае

$$P = \left(\frac{2}{\pi N}\right)^{1/2} e^{-(1/2)Ns^2} \quad (188)$$

Как и в теории Смолуховского, величину dP — вероятность того, что координаты частицы лежат в пределах от x до $x + dx$ от точки отсчета, — можно найти, умножив P на $dx/2\lambda$. Следовательно,

$$x = (p - q)\lambda = N\lambda s, \quad (189)$$

так что $dx = N\lambda ds$ и

$$dP = \left(\frac{N}{2\pi}\right)^{1/2} e^{-(1/2)Ns^2} ds. \quad (190)$$

Так как s является явной функцией P , среднее значение s в любой момент времени равно

$$\bar{s} = \int_{s=0}^{s=1} s dP \bigg/ \int_{s=0}^{s=1} dP.$$

Числитель этого выражения равен $\left(\frac{1}{2\pi N}\right)^{1/2} (1 - e^{-(1/2)N})$. Хотя s не может принимать значений больших единицы, интеграл в знаменателе

можно брать от нуля до бесконечности, так как N очень велико. Этот интеграл равен $1/2$. Следовательно,

$$s = \left(\frac{2}{\pi N} \right)^{1/2} = \left(\frac{2\lambda}{\pi ct} \right)^{1/2} = \frac{2}{c} \left(\frac{D}{\pi t} \right)^{1/2}. \quad (191)$$

Таким образом, степень упорядоченности молекулярного движения падает с увеличением времени и в конечном счете приближается к нулю. Аналогичным образом найдем

$$\overline{s^2} = 1/N = \frac{2D}{c^2 t} \quad (192)$$

и

$$\frac{d(\overline{s^2})}{dt} = -\frac{\overline{s^2}}{t}. \quad (193)$$

ТЕОРЕМА ВИРИАЛА

До сих пор рассматривались некоторые примеры использования общего метода усреднения, применяемого в статистической механике. Здесь мы рассмотрим выведенную Клаузиусом теорему, которая позволяет найти среднее значение произведения силы, действующей на молекулу, на ее пространственные координаты.

Если x , y и z обозначают пространственные координаты центра тяжести молекулы с массой m , то, согласно второму закону Ньютона, компоненты полной силы, действующей на нее, равны

$$X = m \frac{d^2 x}{dt^2}; \quad Y = m \frac{d^2 y}{dt^2}; \quad Z = m \frac{d^2 z}{dt^2}. \quad (194)$$

Умножим обе части первого уравнения на x , второго на y и третьего на z и сложив три уравнения, получим

$$Xx + Yy + Zz = m \left(x \frac{d^2 x}{dt^2} + y \frac{d^2 y}{dt^2} + z \frac{d^2 z}{dt^2} \right). \quad (195)$$

Учитывая, что

$$\frac{d}{dt} \left(x \frac{dx}{dt} \right) = x \frac{d^2 x}{dt^2} + \left(\frac{dx}{dt} \right)^2,$$

находим

$$x \frac{d^2 x}{dt^2} = \frac{d}{dt} \left(x \frac{dx}{dt} \right) - \left(\frac{dx}{dt} \right)^2.$$

Подставляя это выражение в уравнение (195), получаем

$$Xx + Yy + Zz = m \frac{d}{dt} \left(x \frac{dx}{dt} + y \frac{dy}{dt} + z \frac{dz}{dt} \right) - m \left[\left(\frac{dx}{dt} \right)^2 + \left(\frac{dy}{dt} \right)^2 + \left(\frac{dz}{dt} \right)^2 \right],$$

где

$$\left(\frac{dx}{dt} \right)^2 + \left(\frac{dy}{dt} \right)^2 + \left(\frac{dz}{dt} \right)^2 = u^2 + v^2 + w^2 = c^2.$$

Здесь c — скорость молекулы. И наконец, поскольку $x(dx/dt) = \frac{1}{2} d(x^2)/dt$, можно написать

$$Xx + Yy + Zz = \frac{1}{2} m \frac{d}{dt} \left[\frac{d}{dt} (x^2 + y^2 + z^2) \right] - mc^2. \quad (196)$$

Это уравнение относится к координатам и скоростям одной молекулы, а также действующим на нее компонентам полной силы. Если применить его к системе, содержащей при равновесии большое число молекул с одинаковой массой m , то можно заметить, что хотя x^2 , y^2 и z^2 со временем изменяются для каждой

из молекул, но сумма квадратов пространственных координат всех молекул системы не должна зависеть от времени. Если бы это было не так, то среднее расстояние молекул от выбранной точки изменялось бы со временем, что вызывало бы расширение или сжатие всей системы в целом. Суммируя по всем молекулам и усредняя по времени, найдем, что слагаемое, заключенное в квадратные скобки, равно нулю. Разделив обе части оставшегося уравнения на 2, получим

$$\frac{1}{2} \sum mc^2 = -\frac{1}{2} \sum (Xx + Yy + Zz). \quad (197)$$

Здесь суммирование проведено по всем молекулам системы. Сумму членов, стоящую в правой части уравнения, Клаузиус назвал вириалом. Левая часть уравнения выражает кинетическую энергию всех молекул и равна произведению полного числа молекул N на их среднюю кинетическую энергию. Для систем, подчиняющихся классическим законам движения, средняя кинетическая энергия равна $\frac{3}{2} kT$. Отсюда

$$NkT = -\frac{1}{3} \sum (Xx + Yy + Zz). \quad (198)$$

Действующие на молекулу компоненты силы X , Y и Z могут быть двух типов: 1) вызванные взаимодействием молекул со стенками сосуда, в котором они заключены, и 2) вызванные межмолекулярными взаимодействиями в газе. Рассмотрим первый тип сил, обратившись к рис. 1 гл. I. Полная сила, действующая на молекулы, расположенные у правой стенки сосуда, равна Pyz , где P — давление, а yz — площадь поверхности стенки. Таким образом, полная сила, действующая на эту стенку за счет ударов всех молекул системы, равна $-Pyz$; эта величина является постоянной. Расстояние молекул от стенки может быть произвольным в пределах от нуля до x . Таким образом, среднее расстояние равно $\frac{1}{2} x$, а среднее значение Xx равно $-\frac{1}{2} Pxyz = -\frac{1}{2} PV$. Каждая из остальных пяти стенок дает такое же слагаемое, так что значение вириала $\sum(Xx + Yy + Zz)$ за счет действия внешних сил равно $-3PV$. Можно строго показать, что внешний вид сосуда и распределение молекул по скоростям не влияют на этот вывод. Если теперь через X, Y и Z обозначить только силы взаимодействия между молекулами газа, то получится

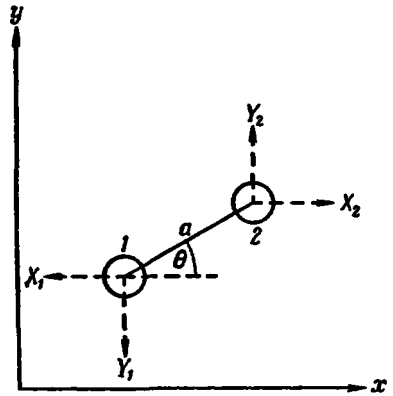
$$PV = NkT + \frac{1}{3} \sum (Xx + Yy + Zz). \quad (199)$$

Из этого уравнения видно, что при отсутствии сил межмолекулярного взаимодействия выполняются законы идеальных газов. Отклонение от идеальных законов указывает на заметную величину этих сил.

При применении теореме вириала иногда удобно выразить ее через энергию взаимодействия ϕ изолированной пары молекул. Обозначим через K силу взаимодействия двух молекул вдоль линии центров. В таком случае

$$K = -\frac{d\phi}{da}.$$

Из рис. 6 видно, что компонента силы, действующая на молекулу 2 в направлении оси x , равна $K \cos \theta$, или $K(x_2 - x_1)/a$. Соответствующая компонента силы, действующей на молекулу 1, равна ей по величине



Р и с. 6. Составляющие силы межмолекулярного взаимодействия.

и обратна по знаку. Ее можно записать в виде $-K(x_2 - x_1)/a$, или $K(x_1 - x_2)/a$. Следовательно, для пары молекул

$$\Sigma Xx = X_1x_1 + X_2x_2 = K\left(\frac{x_1 - x_2}{a}\right)x_1 + K\left(\frac{x_2 + x_1}{a}\right)x_2 = \frac{K}{a}(x_2 - x_1)^2.$$

Такие же выражения можно записать для компонент силы Y и Z и пространственных координат y_1, y_2, z_1 и z_2 . Суммирование их для пары молекул дает

$$\Sigma(Xx + Yy + Zz) = \frac{K}{a}[(x_2 - x_1)^2 + (y_2 - y_1)^2 + (z_2 - z_1)^2] = Ka = -a \frac{d\Phi}{da}.$$

В этом случае теорема вириала принимает вид

$$PV = NkT - \frac{1}{3} \Sigma a \frac{d\Phi}{da}, \quad (200)$$

где суммирование производится по всем парам молекул системы.

УРАВНЕНИЕ РЭЛЕЯ

Рэлей [14] показал, каким образом можно осуществить суммирование, если к радиальному распределению молекулярной концентрации n применить закон Больцмана. Число молей в шаровом слое объемом $4\pi a^2 da$ на расстоянии a от некоторой выбранной молекулы равно $n_a \cdot 4\pi a^2 da$, где n_a — концентрация на расстоянии a . Таким образом,

$$n_a = ne^{-\Phi(a)/kT},$$

где n — среднее значение концентрации, равное N/V . Число пар молекул, которые можно образовать из выбранной молекулы и остальных молекул, расположенных в шаровом слое, равно $n_a \cdot 4\pi a^2 da$. Каждая из этих пар вносит в вириал слагаемое $a(d\Phi/da)$. Следовательно, взаимодействие выбранной молекулы со всеми молекулами системы дает

$$\int_0^{\infty} n_a \left(a \frac{d\Phi}{da} \right) \cdot 4\pi a^2 da = \frac{4\pi N}{V} \int_0^{\infty} e^{-\Phi/kT} a^3 d\Phi.$$

Так как система содержит N молекул, полное значение вириала получается умножением этого выражения на $\frac{1}{2}N$. Отсюда

$$\Sigma a \frac{d\Phi}{da} = \frac{2\pi N^2}{V} \int_0^{\infty} e^{-\Phi/kT} a^3 d\Phi.$$

Положим $U = a^3$, а следовательно, $dU = 3a^2 da$ и

$$dW = e^{-\Phi/kT} d\Phi,$$

а значит,

$$W = -kTe^{-\Phi/kT}.$$

В этом случае интегрирование по частям $\int U dW = UW - \int W dU$ дает

$$-kT [a^3 e^{-\Phi/kT}]_0^{\infty} + 3kT \int_0^{\infty} e^{-\Phi/kT} a^2 da.$$

Если предположить, что Φ равняется нулю при a , равном бесконечности, то первое из этих слагаемых окажется равным $-kTa_{\infty}^3$, что можно также

представить в виде $-kT \int_0^{\infty} 3a^2 da$. Таким образом,

$$\Sigma a \frac{d\Phi}{da} = -\frac{6\pi N^2 kT}{V} \int_0^{\infty} (1 - e^{-\Phi/kT}) a^2 da.$$

Подставляя это выражение в уравнение (200), получаем соотношение, которое называется уравнением Рэлея:

$$PV = NkT + \frac{2\pi N^2 kT}{V} \int_0^{\infty} (1 - e^{-\Phi/kT}) a^2 da. \quad (201)$$

ПРОСТЕЙШИЕ МОЛЕКУЛЯРНЫЕ МОДЕЛИ

До сих пор рассматривались молекулы, которые можно было принимать за упругие шары. Такие молекулы встречаются в природе очень редко, и при рассмотрении свойств реальных систем, приходится обращаться к другим моделям. Чаще всего химия руководствуется экспериментальными законами валентности. Они, например, утверждают, что обычные валентности водорода, кислорода, азота и углерода равны соответственно 1, 2, 3 и 4. Изучение стереохимии и оптической активности показывает, что два атома водорода в молекуле воды являются совершенно эквивалентными; то же можно сказать о трех атомах водорода в аммиаке и о четырех атомах в метане. Эти молекулы симметричны; первая является плоской, вторая — пирамидальной, а третья — тетраэдрической. Точное применение законов механики к внутриатомным и внутримолекулярным движениям всегда представляет трудную задачу, и практически такое применение очень редко оказывается возможным. Поэтому приходится довольствоваться рассмотрением молекулярных моделей, законы динамики которых лишь приблизительно соответствуют действительным законам поведения молекул.

В заключение этой главы рассмотрим подробно две простые, но очень употребительные модели — линейный гармонический осциллятор и жесткий двухатомный ротатор.

1. Линейный гармонический осциллятор

Рассмотрим частицу с массой m (или в более общем случае — систему частиц с приведенной массой μ), которая совершает около положения равновесия гармонические колебания с частотой ν . По определению, при смещении центра тяжести системы на расстояние x или $-x$ от положения равновесия ее потенциальная энергия пропорциональна квадрату смещения. Пусть коэффициент пропорциональности равен $\frac{1}{2} f$; в этом случае, согласно уравнению (54), потенциальная энергия равна

$$V = \frac{1}{2} fx^2. \quad (202)$$

Сила, действующая на систему в любой момент времени, составляет

$$X = -\frac{dV}{dx} = -fx. \quad (203)$$

Согласно второму закону Ньютона, сила также равна $\mu(d^2x/dt^2)$. Таким образом, уравнение движения имеет вид

$$\mu \frac{d^2x}{dt^2} = -fx. \quad (204)$$

Общим решением этого уравнения является

$$x = a \cos \left[\left(\frac{f}{\mu} \right)^{1/2} t + \varepsilon \right], \quad (205)$$

где a — амплитуда колебания, ε — начальная фаза. Пусть $(f/\mu)^{1/2}t + \varepsilon = \theta$. Тогда $\cos \theta$ будет равен $\cos(2\pi + \theta)$. Следовательно, движение повторяется всякий раз, когда $(f/\mu)^{1/2}t$ становится равным 2π . Пусть время, необходимое для повторения движения, равно T ; тогда $(f/\mu)^{1/2}T = 2\pi$. Но частота колебаний осциллятора ν , по определению, равна $1/T$. Отсюда

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{f}{\mu}} \quad (206)$$

и, следовательно,

$$x = a \cos(2\pi\nu t + \varepsilon). \quad (207)$$

Так как косинус может принимать значения от $+1$ до -1 , то x может изменяться только от $+a$ до $-a$. Дифференцируя, получим скорость для любого момента времени

$$\frac{dx}{dt} = -2\pi\nu a \sin(2\pi\nu t + \varepsilon). \quad (208)$$

Полная энергия системы является суммой кинетической и потенциальной энергий. Она равна

$$\left. \begin{aligned} E &= \frac{1}{2} \mu \left(\frac{dx}{dt} \right)^2 + \frac{1}{2} f x^2, \\ E &= \frac{1}{2} \mu [2\pi\nu a \sin(2\pi\nu t + \varepsilon)]^2 + \frac{1}{2} (2\pi\nu)^2 \mu [a \cos(2\pi\nu t + \varepsilon)]^2, \\ E &= 2(\pi\nu a)^2 \mu \end{aligned} \right\} \quad (209)$$

и не зависит от фазы. Средняя величина смещения составляет

$$\bar{x} = \frac{\int x dt}{\int dt} = \frac{\frac{1}{2\pi\nu} a [\sin(2\pi\nu t + \varepsilon)]_{t_1}^{t_2}}{[t]_{t_1}^{t_2}}$$

Чтобы усреднить x по полному периоду колебания, примем верхний предел t за $1/\nu$, а нижний предел за нуль. Среднее смещение в этом случае равно нулю. Средний квадрат смещения равен

$$\bar{x}^2 = \frac{\int x^2 dt}{\int dt} = \frac{a^2 \int \cos^2 \theta dt}{\int dt}.$$

Поскольку $\theta = 2\pi\nu t + \varepsilon$, $d\theta = 2\pi\nu dt$. Кроме того, $\cos^2 \theta = \frac{1}{2}(1 + \cos 2\theta)$. Следовательно,

$$\bar{x}^2 = \frac{(a^2/4\pi\nu) \int (1 + \cos 2\theta) d\theta}{\int dt} = \frac{a^2}{4\pi\nu} \frac{\left[\theta + \frac{1}{2} \sin 2\theta \right]_{\theta_1}^{\theta_2}}{[t]_{t_1}^{t_2}}.$$

И наконец, поскольку $\sin 2\theta = 2\sin \theta \cos \theta$,

$$\bar{x}^2 = \frac{a^2}{4\pi\nu} \cdot \frac{[0 + \sin \theta \cos \theta]_{\theta_1}^{\theta_2}}{[t]_{t_1}^{t_2}}. \quad (210)$$

Взяв те же верхний и нижний пределы, найдем

$$\bar{x}^2 = \frac{a^2}{2}. \quad (211)$$

Следовательно, среднее значение энергии смещения равно $(1/2) f \bar{x}^2 = (1/4) f a^2 = (\pi \nu a)^2 \mu$. Среднее по времени значение кинетической энергии равно той же величине. Обозначая импульс через p , получим

$$\bar{x}^2 \cdot \bar{p}^2 = (\pi \nu a^2 \mu)^2.$$

При изложении материала гл. IV потребуется найти вероятность того, что координаты колеблющихся частиц заключены в пределах от x до $x + dx$. Из уравнения (207) видно, что максимальная величина смещения x равна a и что энергия, соответствующая этому смещению, равна

$$E = \frac{1}{2} f a^2, \quad (212)$$

где a — амплитуда колебания. Приравняв два выражения для полной энергии, получим

$$\frac{1}{2} \mu \left(\frac{dx}{dt} \right)^2 + \frac{1}{2} f x^2 = \frac{1}{2} f a^2.$$

Следовательно,

$$\left(\frac{dx}{dt} \right)^2 = \frac{f}{\mu} (a^2 - x^2)$$

и

$$\left(\frac{dx}{dt} \right) = \sqrt{\frac{f}{\mu} (a^2 - x^2)} = 2\pi \nu \sqrt{a^2 - x^2},$$

или

$$dt = \frac{1}{2\pi \nu \sqrt{a^2 - x^2}} dx.$$

Таким образом, время dt , в течение которого координаты частицы заключены в пределах от x до $x + dx$, зависит от величины этого интервала (dx) и частоты колебания. Вероятность нахождения частицы в этих пределах пропорциональна времени пребывания частицы в этом интервале. Множитель пропорциональности легко найти из условия нормировки, так как за время, соответствующее полупериоду колебания, частица проходит все положения и общая вероятность равна единице. Итак, вероятность (P_{dx}) того, что частица будет занимать положение в интервале от x до $x + dx$, равна

$$P_{dx} = \frac{dt}{T'} = \frac{1}{\pi \sqrt{a^2 - x^2}} dx. \quad (213)$$

Поскольку x меньше a , вероятность нахождения частицы в интересующей нас области возрастает, приближаясь к единице по мере того, как x приближается к a . Это уравнение является симметричным по отношению к x . При $x > a$, P_{dx} становится мнимым, т. е. частица никогда не попадает в эту область. Сказанное иллюстрируется рис. 7 для гармонических осцилляторов с амплитудами 1, $\sqrt{5}$ и 3. Вероятность того, что частица попадет в область, лежащую между x и $x + dx$, возрастает с увеличением смещения. В гл. IV показано, что квантовая теория дает совершенно иную трактовку этого вопроса.

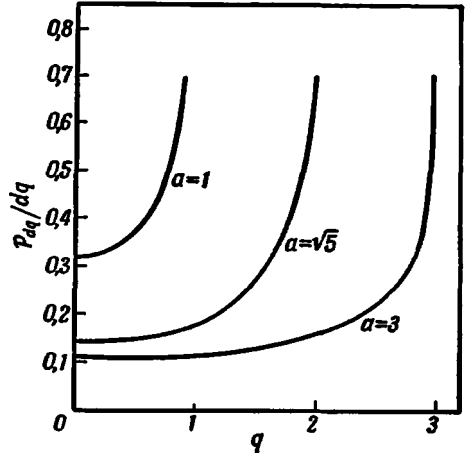


Рис. 7. Функция вероятности для классического гармонического осциллятора.

2. Свободное вращение жесткой двухатомной молекулы

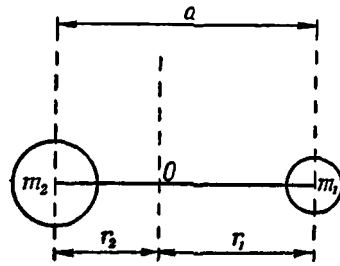
Пусть два атома с массами m_1 и m_2 движутся в плоскости около определенной точки, сохраняя постоянным межатомное расстояние a . Это движение можно назвать плоским вращением двухатомной молекулы.

В этом случае целесообразно ввести понятие момента инерции I . Если молекула состоит из нескольких атомов, ее момент инерции относительно некоторой оси определяется общим соотношением

$$I = \sum m_i r_i^2, \quad (214)$$

где r_i — расстояние по нормали от выбранной оси до центра тяжести i -го атома с массой m_i . Для двухатомной молекулы

$$I = m_1 r_1^2 + m_2 r_2^2. \quad (215)$$



Р и с. 8. Жесткий двухатомный ротатор.

Наиболее удобно рассматривать вращение вокруг оси, проходящей через центр тяжести молекулы. Пусть центр тяжести находится в точке O , расположенной на расстоянии r_1 от первого атома и на расстоянии r_2 от второго атома (рис. 8). Положение центра тяжести определяется из уравнения

$$m_1 r_1 = m_2 r_2.$$

Исключая r_1 и r_2 с помощью соотношения

$$a = r_1 + r_2,$$

находим

$$r_1 = \left(\frac{m_2}{m_1 + m_2} \right) a$$

и

$$r_2 = \left(\frac{m_1}{m_1 + m_2} \right) a.$$

Подставляя эти выражения в (215), получим

$$I = \left(\frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \right) a^2, \quad (216)$$

что является искомым выражением для момента инерции.

На рис. 9 показана диаграмма движения с угловой скоростью $\dot{\theta} = d\theta/dt$. Кинетическая энергия равна

$$T_{\theta} = \frac{1}{2} m_1 v_1^2 + \frac{1}{2} m_2 v_2^2,$$

$$T_{\theta} = \frac{1}{2} m_1 r_1^2 \dot{\theta}^2 + \frac{1}{2} m_2 r_2^2 \dot{\theta}^2.$$

Подставляя приведенные выше значения для r_1 и r_2 , получим

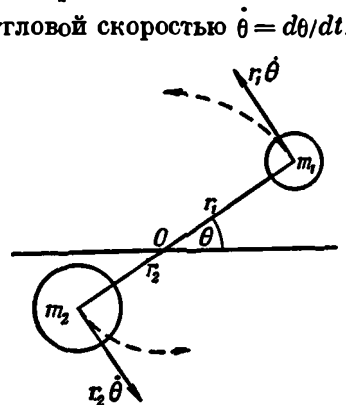
$$T_{\theta} = \frac{1}{2} I \dot{\theta}^2. \quad (217)$$

Полная энергия

$$\varepsilon = \frac{1}{2} I \dot{\theta}^2 + V \quad (218)$$

сохраняется постоянной, так как межатомное расстояние при вращении не изменяется. Момент количества движения равен

$$I_{\theta} = \frac{\partial \varepsilon}{\partial \dot{\theta}} = I \dot{\theta}. \quad (219)$$



Р и с. 9. Плоское вращение жесткой двухатомной молекулы.

3. Плоское колебание жесткой молекулы в силовом поле

Общее движение молекулы в силовом поле можно разложить на поступательное перемещение центра тяжести и движение частей молекулы относительно центра тяжести. Последнее может быть как вращением, так и колебанием. Мы рассмотрим лишь колебание, ограничившись случаем жесткой двухатомной молекулы. Пусть потенциальная энергия молекулы выражается уравнением

$$V = -B \cos \theta, \quad (220)$$

где B — положительная постоянная, а θ — угол, образованный осью молекулы с направлением поля (рис. 10). Условиями минимума потенциальной энергии являются

$$\frac{\partial V}{\partial \theta} = 0$$

и

$$\frac{\partial^2 V}{\partial \theta^2} > 0.$$

Следовательно, энергия максимальна и равна B при $\theta = \pi$. Минимальное значение энергии достигается при $\theta = 0$ и равно

$$V^0 = -B. \quad (221)$$

В общем случае потенциальная энергия, отсчитанная от этого минимального значения, равна

$$u = V - V^0 = B(1 - \cos \theta), \quad (222)$$

и всегда положительна. На рис. 11 эта функция изображена нижней кривой.

Рассмотрим теперь движение молекулы вокруг оси, проходящей через ее центр тяжести в направлении, перпендикулярном направлению поля. Это движение происходит в плоскости чертежа. Если момент инерции относительно этой оси обозначить через I , то кинетическая энергия будет равна $\frac{1}{2} I \left(\frac{d\theta}{dt} \right)^2$, а полная энергия

$$\epsilon = \frac{1}{2} I \left(\frac{d\theta}{dt} \right)^2 + B(1 - \cos \theta). \quad (223)$$

Если отсутствуют внешние силы, то энергия молекулы сохраняется постоянной и поэтому

$$\frac{d\epsilon}{dt} = 0 = I \left(\frac{d\theta}{dt} \right) \left(\frac{d^2\theta}{dt^2} \right) - B \frac{d \cos \theta}{dt}.$$

Отсюда следует, что угловое ускорение равно

$$\frac{d^2\theta}{dt^2} = -\frac{B}{I} \sin \theta, \quad (224)$$

что соответствует угловой силе $-B \sin \theta$ или $-\frac{\partial V}{\partial \theta}$. Поэтому при отсут-

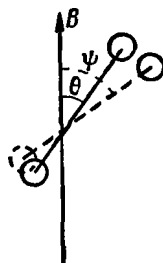


Рис. 10. Жесткий ротатор в силовом поле.

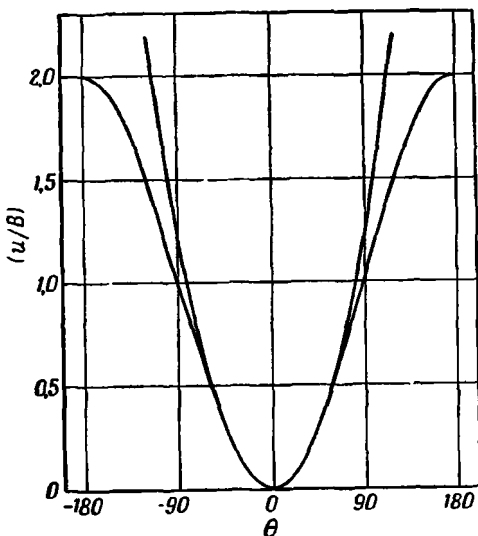


Рис. 11. Периодический и квадратичный потенциалы.

ствии внешнего поля нет углового ускорения и молекула вращается с постоянной скоростью.

а) *Переход от вращения к колебанию.* Используя соотношение

$$1 - \cos \theta = 2 \sin^2 \frac{\theta}{2},$$

потенциальную энергию можно выразить в виде

$$u = 2B \sin^2 \frac{\theta}{2}, \quad (225)$$

а уравнение (223) для полной энергии преобразовать, представив его в виде

$$\left(\frac{d\theta}{dt} \right)^2 = \frac{4B}{I} \left(\frac{\varepsilon}{2B} - \sin^2 \frac{\theta}{2} \right). \quad (226)$$

Условие, что молекула, достигнув угла ψ , остановится ($d\theta/dt = 0$), можно выразить уравнением

$$\frac{\varepsilon}{2B} = \sin^2 \frac{\psi}{2}. \quad (227)$$

Если ε превышает $2B$, ни одно из действительных значений ψ не удовлетворяет этому условию; следовательно, в этом случае молекула никогда не останавливается и совершает непрерывные, но периодически затормаживаемые вращения в одном направлении. С другой стороны, если ε меньше $2B$, движение вокруг центра тяжести приостанавливается, когда θ достигнет некоторого значения ψ , меньшего π (рис. 10). После этого движение происходит в обратном направлении. Такое заторможенное вращение можно считать колебанием. В общем виде условия, определяющие характер движения, записываются так

$$\begin{aligned} (\varepsilon/2B) > 1 & \text{ (вращение),} \\ (\varepsilon/2B) < 1 & \text{ (колебание).} \end{aligned} \quad (228)$$

Используя уравнение (10) гл. VII, можно показать, что в случае электрического диполя, помещенного на расстоянии a от иона с зарядом ze ,

$$B = ze\mu/a^2. \quad (229)$$

При $z = 1$, $\mu = 1,83 \cdot 10^{-18}$ дебай и $a = 3 \cdot 10^{-8}$ см полная энергия ε становится равной 28 ккал/моль. Это энергия, необходимая для того, чтобы происходило вращение молекулы воды, помещенной на указанном расстоянии от одновалентного катиона. Для той же модели, но положив, согласно закону равнораспределения, ε равным $\frac{1}{2} kT$ при 25°C , получим

$$a = 2(ze\mu/kT)^{1/2} = 29 \cdot 10^{-8} \text{ см.}$$

Следовательно, на таком расстоянии происходит переход от колебания к вращению. Эти условия частично определяют гидратацию больших молекул, в частности гемоглобина.

б) *Вращение.* Перепишем уравнение (226) в виде

$$\left(\frac{d\theta}{dt} \right)^2 = \frac{2\varepsilon}{I} \left(1 - \frac{2B}{\varepsilon} \sin^2 \frac{\theta}{2} \right). \quad (230)$$

Откуда

$$\frac{d(\theta/2)}{dt} = \pm \left[\frac{\varepsilon}{2I} \left(1 - \frac{2B}{\varepsilon} \sin^2 \frac{\theta}{2} \right) \right]^{1/2}. \quad (231)$$

Положительное и отрицательное значения угловой скорости относятся соответственно к вращению по и против часовой стрелки.

В любом случае период полного обращения равен

$$T = \int dt = \sqrt{\frac{2I}{\epsilon}} \int_0^{\pi} \frac{d(\theta/2)}{\left(1 - \frac{2B}{\epsilon} \sin^2 \frac{\theta}{2}\right)^{1/2}}. \quad (232)$$

Для молекулы с заданным значением полной энергии период полного обращения возрастает с увеличением силы поля, начиная от величины

$$T^0 = \pi \sqrt{\frac{2I}{\epsilon}}, \quad (233)$$

которая характеризует свободное вращение. Для слабых полей (оставляя только два члена разложения в ряд) путем приближенного интегрирования получим

$$T = T^0 \left(1 + \frac{B}{2\epsilon}\right). \quad (234)$$

Период полного обращения в этом случае возрастает линейно с увеличением силы поля.

в) *Колебания с малыми амплитудами.* Для небольших амплитуд колебания $\sin(\theta/2)$ можно положить равным $\theta/2$ и потенциальную энергию записать в виде

$$u = \frac{B}{2} \theta^2. \quad (235)$$

При θ , равном 40° , это выражение приводит к результатам, совпадающим с результатами подсчета по уравнению (222) с точностью до 0,001 (см. рис. 11). Полная энергия теперь равна

$$\epsilon = \frac{I}{2} \left(\frac{d\theta}{dt}\right)^2 + \frac{B}{2} \theta^2,$$

и уравнение движения имеет вид

$$\frac{d^2\theta}{dt^2} = -\frac{\partial\epsilon}{\partial\theta} = -B\theta,$$

или

$$\frac{d^2\theta}{dt^2} = -\frac{B}{I} \theta.$$

Таким образом, возвращающая сила пропорциональна смещению, и движение оказывается простым гармоническим колебанием с частотой

$$\nu^0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{B}{I}}. \quad (236)$$

Если применить эти результаты при изучении поведения электрического диполя в поле кулоновских сил, то из уравнений (229) и (236) можно получить

$$\nu^0 = \frac{1}{2\pi a} \sqrt{\frac{ze\mu}{I}}. \quad (237)$$

Для молекулы воды возможны два колебания ($I_1 = 1 \cdot 10^{-40}$ г·см² и $I_2 = 3 \cdot 10^{-40}$ г·см²). На расстоянии 3 \AA от одновалентного катиона частоты колебаний соответствуют $16 \cdot 10^{12}$ и $9 \cdot 10^{12}$ сек⁻¹. Соответствующие волновые числа равны 536 и 303 см⁻¹.

г) *Колебания общего типа.* При рассмотрении этого вопроса снова обратимся к общему уравнению

$$\left(\frac{d\theta}{dt}\right)^2 = \frac{4B}{I} \left[\frac{\varepsilon}{2B} - \sin^2 \frac{\theta}{2} \right]. \quad (226)$$

Поскольку для колебаний $\varepsilon/2B$ меньше единицы целесообразно ввести новую переменную γ с помощью уравнения

$$\sin \gamma = \sqrt{\frac{2B}{\varepsilon}} \sin \left(\frac{\theta}{2} \right). \quad (238)$$

Тогда

$$\left(\frac{d\theta}{dt}\right)^2 = \frac{2\varepsilon}{I} (1 - \sin^2 \gamma)$$

и

$$\frac{d\theta}{dt} = \sqrt{\frac{2\varepsilon}{I}} \cos \gamma.$$

Но ведь

$$\frac{d\gamma}{dt} = \frac{d\gamma}{d\theta} \frac{d\theta}{dt},$$

и

$$\frac{d\gamma}{d\theta} = \sqrt{\frac{B}{2\varepsilon}} \frac{\cos \frac{\theta}{2}}{\cos \gamma}.$$

Следовательно,

$$\frac{d\gamma}{dt} = \sqrt{\frac{B}{I}} \cos \frac{\theta}{2} = \sqrt{\frac{B}{I}} \left(1 - \frac{\varepsilon}{2B} \sin^2 \gamma\right)^{1/2}.$$

Заметим, что, когда $\theta/2$ изменяется от нуля до своего максимального значения $\sin^{-1} \sqrt{\varepsilon/2B}$, γ изменяется от нуля до $\pi/2$. Кроме того, полный период колебания в четыре раза больше времени, необходимого для того, чтобы $\theta/2$ изменилось от нуля до своего максимального значения. Следовательно, период колебания равен

$$T = 4 \sqrt{\frac{I}{B}} \int_0^{\pi/2} \frac{d\gamma}{[1 - (\varepsilon/2B) \sin^2 \gamma]^{1/2}}. \quad (239)$$

Для исчезающе малой энергии связи или для больших полей получится

$$T^0 = 2\pi \sqrt{\frac{I}{B}}, \quad (240)$$

что находится в полном соответствии с уравнением (236) для колебаний. Однако общее решение содержит эллиптические функции, определяемые уравнением (239). Взяв только два первых члена разложения в ряд, получим

$$T = T^0 \left(1 + \frac{\varepsilon}{8B}\right). \quad (241)$$

Таким образом, увеличение напряженности поля снижает период колебаний в противоположность влиянию поля на период вращения, который выражается уравнением (234).

4. Пространственное вращение жесткого ротатора

При рассмотрении пространственного движения двухатомной молекулы целесообразно перейти от декартовых координат x , y , z к полярным r , θ и φ . Рассмотрим снова вращение молекулы вокруг ее центра тяжести, помещен-

ного в начало координат (рис. 12). Через θ обозначен угол между осью молекулы AB и осью z , проходящей через «северный» и «южный» полюса N и S . Угол, образованный плоскостью $NASB$, в которой лежит молекула, и плоскостью отсчета NES , обозначен через φ . Расстояние OA от центра тяжести молекулы до центра тяжести первого атома — r_1 и OB расстояние до второго атома молекулы — r_2 .

Чтобы найти величину кинетической энергии, положим сначала, что φ постоянно, а изменяется только θ . В этом случае более легкий атом будет описывать большую окружность NAS , а более тяжелый атом — меньшую окружность в той же плоскости и в том же направлении. Как и раньше, момент инерции составляет

$$I = m_1 r_1^2 + m_2 r_2^2 = \left(\frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \right) a^2,$$

а кинетическая энергия, соответствующая этому движению, равна

$$T_\theta = \frac{1}{2} m_1 (r_1 \dot{\theta})^2 + \frac{1}{2} m_2 (r_2 \dot{\theta})^2 = \frac{1}{2} I \dot{\theta}^2.$$

Примем за постоянную θ , а за переменную φ . В этом случае оба атома будут вращаться вокруг оси z в плоскостях, параллельных плоскости экватора, двигаясь в одинаковых направлениях, но в различных полушарах. Момент инерции относительно оси z равен

$$I' = m_1 \overline{AP}^2 + m_2 \overline{BQ}^2 = m_1 (r_1 \sin \theta)^2 + m_2 (r_2 \sin \theta)^2 = I \sin^2 \theta,$$

и кинетическая энергия, связанная с этим движением,

$$\begin{aligned} T_\varphi &= \frac{1}{2} m_1 (\overline{AP} \dot{\varphi})^2 + \frac{1}{2} m_2 (\overline{BQ} \dot{\varphi})^2 = \\ &= \frac{1}{2} [m_1 (r_1 \sin \theta)^2 + m_2 (r_2 \sin \theta)^2] \dot{\varphi}^2 = \frac{1}{2} I \dot{\varphi}^2 \sin^2 \theta, \end{aligned}$$

где $\dot{\varphi} = d\varphi/dt$.

Прибавив к этим величинам потенциальную энергию V , получим выражение для полной энергии вращающейся молекулы

$$\epsilon = T_\theta + T_\varphi + V = \frac{1}{2} I (\dot{\theta}^2 + \dot{\varphi}^2 \sin^2 \theta) + V. \quad (242)$$

Когда полная энергия постоянна, моменты количества движения равны

$$p_\theta = \frac{\partial \epsilon}{\partial \dot{\theta}} = I \dot{\theta}$$

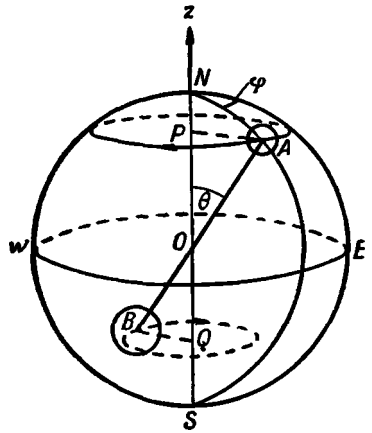
и

$$p_\varphi = \frac{\partial \epsilon}{\partial \dot{\varphi}} = I \dot{\varphi} \sin^2 \theta.$$

Таким образом, полную энергию можно представить в виде

$$\epsilon = \frac{1}{2I} \left(p_\theta^2 + \frac{p_\varphi^2}{\sin^2 \theta} \right) + V. \quad (243)$$

Рассмотренные модели, несмотря на свою простоту, часто с большим успехом использовались при объяснении различного рода явлений. Эйнштейн исполь-



Р и с. 12. Пространственное движение жесткого двухатомного ротатора.

зовал модель простого гармонического осциллятора при изучении теплоемкости одноатомных твердых тел. Друде и другие пользовались этими моделями при рассмотрении вопросов теории дисперсии света. Модель жесткого ротатора использовалась Резерфордом и Бором в их хорошо известной теории водородоподобного атома, Бьеррумом — при рассмотрении поглощения инфракрасного света двухатомными молекулами, Ланжевенном, Дебаем — в их теориях магнитной восприимчивости и диэлектрической поляризации.

Упражнения

1. Объясните, что означает в кинетической теории газов понятие *средний свободный пробег частиц* (λ). Выведите приближенное выражение для λ , считая молекулы газа несжимаемыми частицами с радиусом σ . Как изменяется λ с давлением и температурой? При каких условиях поведение потока газа будет определяться коэффициентом вязкости η ? Выведите на основе кинетической теории приближенное выражение для η . Как должно изменяться η с давлением и температурой?

Каким образом экспериментально можно подтвердить зависимость η от давления и температуры?

2. Выведите уравнение для определения скорости истечения газа через узкое отверстие, линейные размеры которого малы по сравнению со средним свободным пробегом молекул.

Кристаллическое вещество с молекулярным весом 263,2 находится при температуре 70°C в платиновом сосуде, в крышке которого просверлено отверстие сечением $3,92 \cdot 10^{-3} \text{ см}^2$. Найдено, что при непрерывной откачке системы кристаллы теряют вес со скоростью $1,488 \text{ мг}$ в 1 час . Определите давление пара вещества при этой температуре. ($R=8,318 \cdot 10^7 \text{ эрг/моль} \cdot \text{град}$.)

3. Каким образом можно приближенно вычислить коэффициенты теплопроводности, вязкости и диффузии, используя простейшую модель газа?

Экспериментально найдено, что коэффициент диффузии ионов кислорода в газообразном кислороде составляет $0,040 \text{ см}^2/\text{сек}$. Плотность кислорода при условиях опыта равна $1,43 \cdot 10^{-3} \text{ г/см}^3$, а вязкость кислорода — $2,1 \cdot 10^{-4} \text{ г/см} \cdot \text{сек}$. Какие выводы можно сделать на основании этих данных?

4. Перечислите эмпирические законы диффузии и истечения газов и покажите, как эти законы можно объяснить на основе кинетической теории.

5. Используя простую кинетическую теорию газов, найдите выражение для теплоемкости газа при постоянном объеме.

Укажите, какие допущения были сделаны при этом выводе. Какие дополнения к простой теории необходимо сделать, чтобы она могла объяснить найденные на опыте теплоемкости реальных газов, таких, как аргон, хлор, двуокись углерода и водяной пар?

6. Воспользуйтесь законом Больцмана для объяснения распределения концентраций молекул в поле земного тяготения.

Частицы одинакового размера с радиусом $3,2 \cdot 10^{-6} \text{ см}$ и плотностью $1,43 \text{ г/см}^3$ суспендированы в среде с плотностью $1,09 \text{ г/см}^3$. При $19,4^\circ\text{C}$ концентрация частиц на некоторой высоте от поверхности Земли составляет $1,072 \cdot 10^9$ частиц в 1 см^3 , а на $0,1 \text{ мм}$ выше — $1,06 \cdot 10^9$. Каким образом из этих данных можно вычислить константу Больцмана? ($g=981 \text{ см} \cdot \text{сек}^{-2}$.)

7. Используя классическую кинетическую теорию, выведите уравнение для среднего свободного пробега молекул газа. Укажите, с какими наблюдаемыми на опыте свойствами газа непосредственно связан средний свободный пробег.

8. Примените положения кинетической теории газов для определения вязкости газа, состоящего из сферических несжимаемых молекул. Укажите наиболее важные недостатки этого вывода.

9. Приведите теоретическое объяснение и результаты экспериментального изучения броуновского движения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Svedberg T., Z. physikal. Chem., 121, 65, 1926.
2. Svedberg T., The Ultra-centrifuge, Oxford University Press, 1940.
3. Berthoud, Ann. Chim. Physique, 11, 580, 1913.
4. Hertz, Wied. Ann., 17, 177, 1882.
5. Knudsen, Ann. Physik, 47, 697, 1915.
6. Tolman, Statistical Mechanics with Applications to Physics and Chemistry, Reinhold, New York, 1925.
7. Чэпмен С., Каулинг Т., Математическая теория неоднородных газов, М., Издательство, 1960.
8. Maxwell, Phil. Mag., 19, 9, 1860.
9. Chapman S., Proc. Roy. Soc., A93, 1, 1917.
10. Einstein A., Ann. Physik, 17, 549, 1905; 19, 371, 1906.
11. Smoluchowski M. von, Ann. Physik, IV, 21, 756, 1906. See also Jeans J. H., The Kinetics Theory of Gases, Cambridge 1940, p. 222; Chandrasekhar S., Rev. Mod. Phys., 15, 1, 1943.
12. Langevin, Compt. rend., 146, 530, 1908.
13. Sumner, Myrbäck, The Enzymes, vol. 1, Academic Press, New York, 1950, p. 65.
14. Fowler, Statistical Mechanics, Cambridge, 1929; Jeans, Kinetic Theory of Gases, Cambridge, 1940.

ГЛАВА III

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ОСНОВАНИЯ КВАНТОВОЙ ТЕОРИИ

Гипотеза, выдвинутая на рубеже прошлого века Планком [1] с поразительной быстротой развилась в то, что теперь называется квантовой теорией. В свете квантовой теории основательной перестройке подверглось большинство физических наук и даже так называемая чистая философия приобрела новый оттенок. Подобно всем теориям, в основе которых лежит правильная мысль, квантовая теория логически согласовала явления, связь между которыми не была очевидной, придала ясность вопросам, которые до этого казались неразрешимыми, и открыла новые области для исследования. Весьма плодотворным оказалось применение квантовой теории в химии.

В этой главе рассматриваются опытные данные, которые привели к возникновению квантовой теории, а в следующей — математическая форма, в которую они теперь облечены. Конечно, строго разграничить материал на фактический и формальный невозможно, но все же, следуя здравому смыслу, некоторое разделение можно попытаться провести.

Опыты, которым посвящена эта глава, показали, что в природе существуют новые законы, не имеющие себе аналогов среди уже установленных законов. Ранее открытые и ставшие классическими законы образовали некоторую самосогласованную систему, тогда как квантовые законы проявили настолько резкие отличия от любой известной системы, что при первых попытках примирить старые и новые представления возникли большие трудности. Примирения не достигнуто и сейчас. Если бы можно было создать математический эсперанто, т. е. язык, способный выразить оба ряда явлений на одном общем, то для этого потребовалась бы сверхъестественная изобретательность. Однако химию меньше интересует сам язык, а больше те идеи, которые он выражает; и эти идеи, как было установлено с самого начала, достаточно просты.

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЭНЕРГИИ ПРИ ТЕРМИЧЕСКОМ ИЗЛУЧЕНИИ

Как показывает спектральный анализ, лучистая энергия, испускаемая нагретыми телами, является излучением с различными частотами; энергию излучения с той или иной частотой можно точно измерить. Для нагретых тел, следовательно, существует спектр термического излучения, точно так же как видимый спектр излучения существует для светящихся тел. Оба вида излучения распространяются в вакууме со скоростью $c=2,9979 \cdot 10^{10}$ см/сек, характерной для всех типов электромагнитных волн. На опыте найдено, что все достаточно зачерненные нагретые тела дают спектры, зависящие только от температуры и не зависящие от химического состава или механических свойств этих тел. В качестве источника термической радиации чаще всего используют цилиндрическую печь, нагреваемую электрическим током; внутри

такую печь покрывают углем или платиновой чернью. Чисто термическое излучение распространяется из небольшого отверстия в стенке печи. Постороннее излучение, попавшее в это отверстие извне, многократно отражается, преломляется, поглощается и рассеивается до тех пор, пока не приобретет такие же свойства, как и излучение внутри печи. Можно полагать, что энергетический анализ такого спектра должен иметь фундаментальное значение, поскольку речь идет о случае, когда материя существует в равновесии с излучением, а природа взятого вещества при этом не играет роли.

Обозначим через E плотность энергии, или количество энергии излучения, приходящееся на 1 см^3 . Фотоны, несущие эту энергию, движутся в ячейке по всем направлениям с одинаковой скоростью c . Среднее значение компоненты скорости в заданном направлении (которое здесь выбрано перпендикулярным отверстием) равно $c/4$. Поэтому скорость эмиссии фотонов на единицу площади отверстия составит

$$S = \frac{11}{4} cE. \quad (1)$$

Это выражение аналогично уравнению, выведенному в предыдущей главе для скорости испускания или диффузии молекул. Из уравнений (45) и (71) гл. II следует, что $Z = \frac{1}{4}cn$. Стефан нашел, что полное количество энергии, испускаемое за единицу времени на единицу площади поверхности любого черного тела, пропорционально четвертой степени абсолютной температуры:

$$S = \sigma T^4, \quad (2)$$

где σ — универсальная постоянная Стефана*. Кобленц [2], сопоставив данные 15 исследователей со своими собственными результатами, приводит в качестве наиболее точного значение σ , равное $5,72 \cdot 10^{-5} \text{ эрг/см}^2 \text{ сек} \cdot \text{град}^{-4}$.

Чтобы решить задачу о том, как полная энергия излучения E распределяется по частотам в спектре излучения, приведем сначала одну общую теорему из теории упругости. Согласно этой теореме, для упругой среды с объемом V число колебаний Z для частоты ν равно

$$Z = \frac{4\pi}{3} \frac{V}{c^3} \nu^3. \quad (3)$$

Здесь c — скорость распространения колебаний. Поскольку световые волны могут быть поляризованы в двух направлениях, введем множитель 2 и запишем

$$Z = \frac{8\pi}{3} \frac{V}{c^3} \nu^3 = \frac{8\pi V}{3\lambda^3}. \quad (4)$$

Это уравнение показывает, что если не считать множителя $\pi/3$, то число колебательных степеней свободы просто равно отношению полного объема упругой среды V к элементу объема $(\lambda/2)^3$. Наиболее существенный вывод, который можно сделать из этого уравнения, состоит в том, что при колебании среды в объеме V , возможно только ограниченное число колебательных степеней свободы, совместимое с частотой колебаний ν . Понять это помогает простая аналогия из акустики. Если, например, необходимо с помощью одной из труб органа вызвать гармонические колебания, соответствующие ноте соль диез (G^\sharp) ($\nu=400 \text{ сек}^{-1}$, $c=33\ 060 \text{ см/сек}$), то соответствующее этой частоте

* Уравнение Стефана нашло интересное применение в астрономии. Если через S^* и S обозначить соответственно эмиссионные способности космического объекта с неизвестной температурой T^* и земного объекта с известной температурой T , то величину T^* можно найти из уравнения $T^* = T(S^*/S)^{1/4}$, предполагая, что σ имеет постоянную величину. Если судить по солнечной энергии, достигающей Земли, температура Солнца равна 8000° .

те число колебательных степеней свободы будет определяться длиной органичной трубы. Резонан впервые наступит при длине трубы 41,3 см (т. е. при длине, равной $\lambda/2$), а при ее увеличении на отрезки, кратные $\lambda/2$, будет появляться все большее число обертонов.

Число колебательных степеней свободы, соответствующее частотам, лежащим в пределах от ν до $\nu + d\nu$, можно найти, продифференцировав уравнение (4):

$$dZ = \frac{8\pi V}{c^3} \nu^2 d\nu = -\frac{8\pi V d\lambda}{\lambda^4}. \quad (5)$$

Если каждому колебанию в среднем соответствует энергия $\bar{\epsilon}$, то энергия излучения, приходящаяся на этот интервал спектра, равна $\bar{\epsilon} dZ$, а соответствующая ему доля плотности излучения равна $\bar{\epsilon} dZ/V$. Обозначим эту величину через dE . Тогда

$$dE = \frac{8\pi \bar{\epsilon} \nu^2 d\nu}{c^3} = -\frac{8\pi \bar{\epsilon} d\lambda}{\lambda^4}. \quad (6)$$

Теоретики и экспериментаторы определяют величины E_ν и E_λ следующим образом:

$$dE = E_\nu d\nu = -E_\lambda d\lambda. \quad (7)$$

Следует подчеркнуть, что ни одна из этих величин (E_ν и E_λ) не имеет размерности плотности энергии, хотя обе они часто используются так, как если бы они действительно были плотностями энергии. По определению,

$$E_\nu = \frac{8\pi \nu^2}{c^3} \bar{\epsilon} \quad \text{и} \quad E_\lambda = \frac{8\pi}{\lambda^4} \bar{\epsilon}. \quad (8)$$

На рис. 1 приведена найденная на опыте зависимость E_λ от λ при различных температурах. Задача теперь состоит в том, чтобы найти такое математическое выражение зависимости средней энергии осциллятора, которое правильно описывает вид функции E_λ от λ . Рэлей и Джинс предложили воспользоваться законом равномерного распределения и для каждой колебательной степени свободы принять классическое значение kT .

Это дает

$$E_\nu = \frac{8\pi \nu^2 kT}{c^3} \quad \text{и} \quad E_\lambda = \frac{8\pi kT}{\lambda^4}. \quad (9)$$

Для малых частот колебаний и высоких температур уравнение (9) удовлетворительно описывает опытные данные. В других областях оно резко расходится с опытом. Уравнение (9) дает непрерывный рост E_ν с увеличением

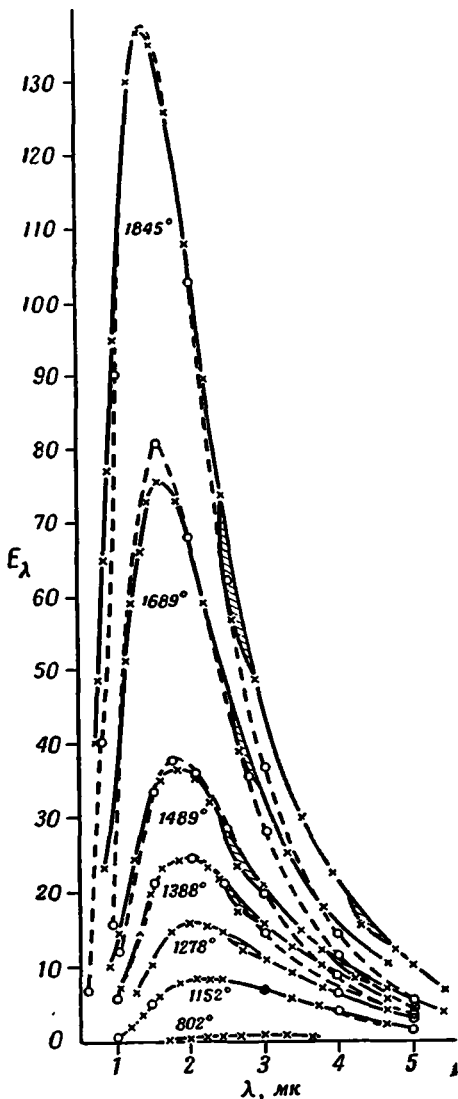


Рис. 1. Плотность температурного излучения, согласно Луммеру и Прингсгейму [3].

× величины, найденные на опыте; ○ вычисленные значения.

пользоваться законом равномерного распределения и для каждой колебательной степени свободы принять классическое значение kT .

частоты, а на опыте всегда получаются кривые с максимумом, подобные изображенным на рис. 1. Чтобы избежать «ультрафиолетовой катастрофы», к которой ведет использование законов классической механики, Рэлей и Джинс постулировали ячеистую структуру эфира. Предполагая, что размер ячеек эфира имеет величину порядка размеров атомов, удалось получить кривую с максимумом. Однако он лежал в другой области спектра.

Приведем теперь результаты другого теоретического направления, также основанного на законах классической механики. Из термодинамических соображений Вин пришел к выводу, что закон излучения должен иметь вид

$$E_{\lambda} = \frac{\alpha}{\lambda^5} e^{-\beta/\lambda T}, \quad (10)$$

где α и β — постоянные, не зависящие от температуры и длины волны. Положение максимума на кривой зависимости E_{λ} от λ можно найти, дифференцируя уравнение (10) по λ и приравнивая производную нулю. Это дает

$$T \cdot \lambda_{\text{макс}} = \frac{1}{5} \beta. \quad (11)$$

Подставляя найденное значение энергии $(E_{\lambda})_{\text{макс}}$ в исходное уравнение (10) для точек, соответствующих максимумам, находим

$$(E_{\lambda})_{\text{макс}} = \alpha \left(\frac{5}{\beta T} \right)^5 T^5. \quad (12)$$

Уравнения (11) и (12) согласуются с опытными данными. Первое из них количественно выражает правило, давно известное из опыта. При повышении температуры «цвет» испускаемого излучения передвигается в область коротких волн; при нагревании тела становятся сначала светло-красными и затем светло-голубыми. Количественную проверку этого соотношения можно произвести, пользуясь данными Луммера и Прингсгейма [3], приведенными в табл. 1.

Отсюда для β получается значение 1,469, что несколько выше принятой в настоящее время величины $\beta = 1,4330 \text{ см} \cdot \text{град}$. Однако закон Вина не описывает опытных данных, относящихся к низким частотам и высоким температурам излучающего тела.

Квантовая теория возникла на основе неудачных попыток описать ход кривой зависимости плотности излучения от температуры при использовании только законов термодинамики и классической механики. Признавая недостаточность классических трактовок, Планк настаивал на том, что при разногласии между опытными данными и теорией предпочтение следует отдать первым. Отсюда он сделал вывод, что характер теплового излучения говорит о действии определенных законов природы, вид которых пока неизвестен. Планк использовал уравнение

$$E_{\lambda} = \frac{8\pi}{\lambda^4} \bar{\epsilon}, \quad (8)$$

даваемое классической электродинамикой, но отказался от выражения для средней энергии осциллятора $\bar{\epsilon} = kT$, полученного в кинетической теории.

Таблица 1

Зависимость между температурой и длиной волны наиболее интенсивного излучения в спектре черного тела

$T, \text{ }^\circ\text{K}$	$\lambda_{\text{макс}} \times 10^4, \text{ см}$	$T \cdot \lambda_{\text{макс}}$
621,2	4,53	0,2814
908,0	3,28	0,2980
1094,5	2,71	0,2966
1259,0	2,35	0,2959
1460,4	2,04	0,2978
1646,0	1,78	0,2928

Чтобы найти значение $\bar{\epsilon}$, совместимое с данными опыта, Планк сделал три предположения, каждое из которых не вытекает из классической теории.

1. Энергия осциллятора изменяется не непрерывно, а только определенными порциями. Следовательно, вместо бесконечного числа уровней энергии должно существовать определенное их число. Физически допустимые значения энергии осциллятора мы будем обозначать $\epsilon_0, \epsilon_1, \epsilon_2, \epsilon_3, \dots, \epsilon_n$.

2. Эти количества энергии образуют простую арифметическую прогрессию $0, 1, 2, 3, \dots, n$, так что в общем

$$\epsilon_n = n\epsilon_1, \quad (13)$$

где n — целое число. Таким образом, $\epsilon_0 = 0, \epsilon_2 = 2\epsilon_1, \epsilon_3 = 3\epsilon_1, \epsilon_4 = 4\epsilon_1$ и т. д.

3. Наименьшая величина — квант энергии — прямо пропорциональна частоте осциллятора

$$\epsilon_1 = h\nu. \quad (14)$$

Коэффициент пропорциональности h называется теперь постоянной Планка. Эта постоянная наряду со скоростью света, зарядом электрона и массой протона является одной из фундаментальных постоянных естествознания. Первое из предположений Планка позволяет воспользоваться законом распределения, выведенным в гл. II:

$$\frac{N_n}{N} = \frac{e^{-\epsilon_n/kT}}{\sum e^{-\epsilon_n/kT}}, \quad (II, 13)$$

когда средняя энергия равна

$$\bar{\epsilon} = \frac{\sum N_n \epsilon_n}{N} = \frac{\sum e^{-\epsilon_n/kT} \epsilon_n}{\sum e^{-\epsilon_n/kT}}. \quad (15)$$

Объединение второго и третьего предположений приводит к соотношению

$$\epsilon_n = nh\nu; \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (16)$$

При вычислении знаменателя и числителя в уравнении (15) для удобства подставим x вместо $e^{-h\nu/kT}$. Знаменатель равен

$$\begin{aligned} \sum_{n=0}^{n=\infty} e^{-\epsilon_n/kT} &= 1 + e^{-h\nu/kT} + e^{-2h\nu/kT} + \dots = \\ &= 1 + x + x^2 + \dots = \frac{1}{1-x}, \end{aligned} \quad (17)$$

а числитель

$$\begin{aligned} \sum_{n=0}^{n=\infty} e^{-\epsilon_n/kT} \epsilon_n &= 1 \times 0 + e^{-h\nu/kT} h\nu + e^{-2h\nu/kT} \cdot 2h\nu + e^{-3h\nu/kT} \cdot 3h\nu + \dots = \\ &= h\nu e^{-h\nu/kT} (1 + 2e^{-h\nu/kT} + 3e^{-2h\nu/kT} + \dots) = \\ &= h\nu x (1 + 2x + 3x^2 + \dots) = h\nu x / (1-x)^2. \end{aligned} \quad (18)$$

Следовательно,

$$\bar{\epsilon} = \frac{h\nu x}{1-x} = h\nu \frac{e^{-h\nu/kT}}{1 - e^{-h\nu/kT}} = \frac{h\nu}{e^{h\nu/kT} - 1}. \quad (19)$$

Из уравнений (19) и (8) получается искомый закон распределения энергии в спектре излучения черного тела [4]. Его можно записать в двух эквивалентных формах:

$$E_\nu = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} \frac{1}{e^{h\nu/kT} - 1} \quad \text{и} \quad E_\lambda = \frac{8\pi hc}{\lambda^5} \frac{1}{e^{hc/\lambda kT} - 1}. \quad (20)$$

Во-первых, заметим, что при больших значениях λT функцию $e^{ch/\lambda kT}$ можно разложить в ряд $1 + \frac{ch}{\lambda kT} + \dots$ и, ограничившись двумя членами, получить выражение (9), даваемое классической теорией. В общем можно показать, что результаты классической и квантовой механики всегда совпадают для систем с низкими частотами колебаний (высокие значения λ). Во-вторых, когда λT мало, можно пренебречь единицей по сравнению с $e^{ch/\lambda kT}$ и получить соотношение

$$E_\lambda = \frac{8\pi hc}{\lambda^5} e^{-ch/\lambda kT}, \quad (21)$$

которое имеет вид уравнения Вина (10) и совпадает с ним при

$$\alpha = 8\pi hc \quad (22)$$

и

$$\beta = \frac{ch}{k}, \quad \text{или} \quad h = \beta \frac{k}{c}. \quad (23)$$

Отсюда следует, что постоянную Планка можно рассчитать, если известна скорость света c , постоянная Больцмана k и эмпирический множитель β , равный, как указано выше, $1,4330 \text{ см} \cdot \text{град}$. Подставляя принятые в настоящее время значения c и k , получим

$$h = 6,598 \cdot 10^{-27} \text{ эрг} \cdot \text{сек}. \quad (24)$$

Полную плотность излучения можно найти, объединив уравнение Планка (20) с уравнением (7). Это дает

$$E = \int dE = \int E_\nu d\nu = \frac{8\pi h}{c^3} \int_0^\infty \frac{\nu^3 d\nu}{e^{h\nu/kT} - 1}. \quad (25)$$

Если подставить $x = h\nu/kT$, $d\nu = (kT/h) dx$, то эту формулу можно записать в виде

$$E = \frac{8\pi (kT)^4}{(hc)^3} \int_0^\infty \frac{x^3 dx}{e^x - 1}. \quad (26)$$

Приближенное значение интеграла легко найти, пренебрегая единицей в знаменателе, так как известно, что $\int_0^\infty e^{-x} x^3 dx = 6$. Точная величина, полученная более сложным путем, дает $\pi^4/15$, или $6,497$. Таким образом,

$$E = \frac{8\pi^5}{15} \frac{(kT)^4}{(hc)^3}. \quad (27)$$

Мы уже видели, что полное число колебательных степеней свободы на единицу объема равно

$$Z = \frac{8\pi\nu^3}{3c^3}. \quad (4)$$

Отсюда следует, что средняя энергия, приходящаяся на одну колебательную степень свободы, равна

$$\bar{\varepsilon} = \frac{E}{Z} = \frac{(\pi kT)^4}{5(h\nu)^3}. \quad (28)$$

Это выражение нам понадобится в теории теплоемкостей твердых тел при низких температурах.

Постоянная Стефана получается при подстановке формулы Планка (27) для E в уравнение (1). Это дает

$$\sigma = \frac{2\pi^5 k^4}{15h^3 c^2}. \quad (29)$$

Используя приведенное Кобленцем значение σ и принятые значения k и c , можно получить

$$h = 6,605 \cdot 10^{-27} \text{ эрг} \cdot \text{сек}; \quad (30)$$

это значение прекрасно согласуется с величиной, приведенной выше [уравнение (24)].

Успех гипотезы Планка, позволившей объяснить распределение энергии во всех областях спектра термического излучения тел, явился первым доказательством существования квантов энергии*.

ТЕПЛОЕМКОСТЬ КРИСТАЛЛОВ

Представление Планка о существовании квантов энергии немедленно было использовано для решения вопроса о зависимости от температуры теплоемкости простых твердых тел.

Для любого вещества различают две теплоемкости — при постоянном объеме и при постоянном давлении. Атомные и молярные теплоемкости определяются соотношениями

$$C_V = \left(\frac{dE}{dT} \right)_V, \quad (VI,23)$$

$$C_P = \left(\frac{dH}{dT} \right)_P, \quad (VI,24)$$

где E и H соответственно атомная или молярная энергия и теплосодержание. Согласно эмпирическому правилу Дюлонга и Пти, атомные теплоемкости одноатомных твердых тел при высоких температурах приближаются к $3R = 5,9616 \text{ кал/град}$. Эту величину легко истолковать с точки зрения классической теории равно распределения энергии. Если каждый из N_0 атомов, из которых построен грамм-атом твердого тела, рассматривать как трехмерный осциллятор, то средняя энергия, приходящаяся на один атом, будет составлять $\bar{\epsilon} = 3kT$. Это связано с тем, что энергия линейного осциллятора описывается двумя квадратичными членами (см. гл. II), каждому из которых отвечает слагаемое $\frac{1}{2}kT$ при вычислении полной энергии. Трехмерный осциллятор обладает втрое большим запасом энергии. Поэтому молярная энергия равна

$$E = N_0 \cdot 3kT = 3RT$$

и

$$C_V = 3R, \quad (31)$$

Однако классическая теория не может объяснить особый характер зависимости теплоемкости от температуры в области низких температур.

Эйнштейн [5] предположил, что каждый атом колеблется около положения равновесия с одинаковой частотой ν , зависящей от природы твердого тела. Согласно гипотезе Планка, средняя энергия каждого линейного осцил-

* Принятое здесь (историческое) изложение содержит некоторую неточность, связанную с неучетом остаточной (нулевой) энергии. Но основные идеи и окончательные формулы правильны.

лятора равна

$$\bar{\epsilon} = \frac{h\nu}{e^{h\nu/kT} - 1} \quad (19)$$

аналогично полю излучения с тем лишь отличием, что роль осциллятора в данном случае играет атом, а не электромагнитная волна. Полная энергия системы, состоящей из N_0 атомов, каждый из которых эквивалентен трем линейным осцилляторам, равна

$$E = 3N_0\bar{\epsilon} = 3N_0 \frac{h\nu}{e^{h\nu/kT} - 1}, \quad (32)$$

откуда

$$C_V = 3N_0 k \frac{e^{h\nu/kT} (h\nu/kT)^2}{(e^{h\nu/kT} - 1)^2} = 3R \left(\frac{h\nu}{2kT} \operatorname{cosech} \frac{h\nu}{2kT} \right)^2. \quad (33)$$

Уравнение (33) называется уравнением Эйнштейна для теплоемкости твердых тел. Когда $h\nu/kT$ мало, т. е. при высоких температурах, разложение этого уравнения в ряд приводит к величине $C_V = 3N_0 k = 3R$, что находится в полном соответствии с законами классической физики.

Чтобы проверить это уравнение количественно, нужно знать частоту колебания ν . В качестве примера Эйнштейн выбрал алмаз, данные по теплоемкости которого получены Вебером [6]. Предполагая, что уравнение (33) дает правильное значение теплоемкости, согласующееся с опытными данными, полученными при $331,3^\circ \text{K}$. Эйнштейн нашел, что для этого ν должно равняться $2,79 \cdot 10^{13} \text{сек}^{-1}$.

Используя значение $\nu = 2,79 \cdot 10^{13} \text{сек}^{-1}$, можно теперь с помощью приведенного выше уравнения найти теплоемкости при остальных температурах. Единственным предположением остается тезис о согласии теории с опытом при $331,3^\circ \text{K}$. В табл. 2 данные Вебера приведены в третьем столбце. Во втором столбце даны величины $x = kT/h\nu$, рассчитанные Эйнштейном, исходя из того, что $\nu = 2,79 \cdot 10^{13} \text{сек}^{-1}$. В последнем столбце приведены теплоемкости, вычисленные из уравнения (33) для соответствующих значений x . Те же результаты графически представлены на рис. 2, из которого видно, что, за исключением отдельных отклонений, теоретическое уравнение в общем виде воспроизводит найденный на опыте* ход зависимости теплоемкости от температуры.

Для проверки численных значений ν , полученных исходя из термических данных, можно воспользоваться несколькими методами. Рассмотрим вкратце три из них.

* Общее соотношение между C_P и C_V можно получить из второго начала термодинамики [см. уравнение (45) гл. VI]. Разность этих величин пропорциональна квадрату коэффициента объемного расширения. Для алмаза этот коэффициент крайне мал, так что расчет приводит к значению любой из этих величин.

Таблица 2

Теплоемкость алмаза при различных температурах

Т, °К	$x = kT/h\nu$	C_P (по данным наблюдений)	C_V (вычисленное значение)
224,4	0,1679	0,762	0,551
262,4	0,1980	1,146	0,987
283,7	0,2141	1,354	1,217
306,4	0,2312	1,582	1,328
331,3	0,2500	1,838	1,752
358,5	0,2705	2,118	2,022
413,0	0,3117	2,661	2,695
479,2	0,3615	3,280	3,267
520,2	0,3924	3,631	3,562
879,2	0,6638	5,290	4,953
1079,7	0,8147	5,387	5,266
1258,0	0,9493	5,507	5,442

1. Бекман открыл, что некоторые твердые тела обладают способностью избирательно отражать инфракрасные лучи. Благодаря этому тепловые лучи (содержащие электромагнитные колебания различных частот) при их многократном отражении от плоских поверхностей, построенных из заданного вещества, поглощаются практически полностью во всех областях спектра, за исключением этой выбранной частоты. Остаточные лучи имеют частоту, характеризующую колебания, свойственные данному твердому телу*.

2. Ниже показано, что если межатомное расстояние a в твердом теле не очень сильно отличается от своего минимального значения, то частоту колебаний атомов можно найти из уравнения

$$\nu = \frac{1}{\pi} \left(\frac{3\kappa a}{2\mu\beta} \right)^{1/2}. \quad (\text{VII}, 59)$$

Здесь κ — структурный множитель, связывающий средний объем, приходящийся на один атом с межатомным расстоянием $\nu = \kappa a^3$, μ — приведенная или эффективная масса атома, а β — изотермическая сжимаемость. Выразив эти величины через плотность ρ и атомный или молекулярный вес M , можно написать

$$\nu = K\beta^{-1/2}M^{-1/6}\rho^{-1/6}, \quad (34)$$

где

$$K = \frac{1}{\pi} \left(\frac{3}{2} \right)^{1/2} (\kappa N_0)^{1/3}. \quad (35)$$

Поскольку κ никогда сильно не отличается от единицы, порядок величины K определяется числом Авогадро N_0 . Для гранецентрированной кубической решетки $\kappa = 2^{-1/2}$, откуда для K получается значение $2,97 \cdot 10^7$. Уравнение (34) получено Эйнштейном [7], который вывел его методом анализа размерностей и дал для K в первом приближении правильную величину $2,8 \cdot 10^7$.

3. Если энергию смещения атома или молекулы от положения, соответствующего минимуму энергии, можно выразить суммой трех квадратичных членов, то среднее значение энергии будет равно $\frac{1}{2} f \bar{r}^2 = \frac{3}{2} kT$, где f — коэффициент возвращающей силы, а \bar{r}^2 — среднее значение квадрата пространственного смещения. Так как частота гармонического колебания равна $(1/2\pi)(f/m)^{1/2}$, то

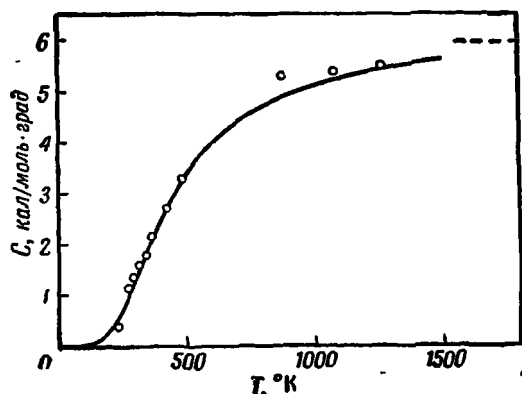
$$\nu = \frac{1}{2\pi r} \left(\frac{3kT}{m} \right)^{1/2}. \quad (36)$$

Здесь r — среднее квадратичное смещение. Предполагалось [8], что в точке плавления T_m величина r является постоянной долей межатомного расстояния a . Величина a пропорциональна кубическому корню из мольного объема V_m , и, следовательно, можно записать функциональное соотношение

$$\nu = LV_m^{-1/3} T_m^{1/2} M^{-1/2}, \quad (37)$$

где L — постоянная. Для определения этой постоянной можно воспользоваться тем, что в ряде случаев величина ν известна, например, по частоте

* Данные, относящиеся к остаточным лучам галогенидов щелочных металлов, содержатся в работе [6а].



Р и с. 2. Зависимость теплоемкости алмаза от температуры.

○ опытные данные; ————— функция Эйнштейна; — — — предельное значение по Дюлонгу и Пти.

остаточного излучения. Так, для L было получено приближенное значение $2,8 \cdot 10^{12}$, хотя точная величина должна зависеть от типа решетки. В дальнейшем приводится полученное теоретически соотношение между характеристической частотой и температурой плавления тела [см. уравнение (157) гл. XVII].

Характеристические частоты твердых тел, найденные этими методами, в общем согласуются со значениями, полученными по температурной зависимости теплоемкостей, и тем самым в общем виде подтверждают правильность теории Эйнштейна.

ТЕПЛОЕМКОСТЬ ПРОСТЫХ ТВЕРДЫХ ТЕЛ ПРИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Теория Эйнштейна была использована в целом ряде других теорий теплоемкости твердых тел. Из этих теорий здесь рассматривается только одна. Это связано, во-первых, с тем, что она математически проще, а во-вторых, благодаря тому, что она позволяет провести еще более тесную аналогию с законами термического излучения, чем в исходной теории Эйнштейна. Дебай [9] предположил, что $3N_0$ колебательных степеней свободы, которыми обладает 1 *г-атом* простого твердого тела, не являются одинаковыми, как это принимается в теории Эйнштейна, а распределены по некоторому спектру частот, как принимается в теории Планка. При этом предполагается, что величина ν изменяется от нуля до максимальной величины ν_m , которая, как это показано в гл. XIII, отличается от эйнштейновской средней частоты ν множителем $4/3$. Если принять, что $\nu_m = \frac{4}{3}\nu$, то новая теория при средних и высоких температурах дает величину теплоемкости, практически не отличающуюся от полученной в теории Эйнштейна. Однако при низких температурах различие велико. В то время как теория Эйнштейна дает

$$C_v = 3R \left(\frac{h\nu}{kT} \right)^2 e^{h\nu/kT},$$

теория Дебая приводит к иной функциональной зависимости, а именно $C_v \sim T^3$.

Из уравнения (3) следует, что

$$dZ = \frac{4\pi V \nu^2 d\nu}{c^3},$$

где c — скорость звука в твердой среде. Максимальная частота ν_m определяется соотношением

$$\int dZ = \frac{4\pi V}{c^3} \int_0^{\nu_m} \nu^2 d\nu = \frac{4\pi V \nu_m^3}{3c^3} = 3N_0.$$

Исключая мольный объем V и c^3 , получим

$$dZ = \frac{9N_0}{\nu_m^3} \nu^2 d\nu. \tag{38}$$

Используя формулу Планка для вычисления $\bar{\epsilon}$, получим

$$E = \int \bar{\epsilon} dZ = \frac{9N_0 h}{\nu_m^3} \int_0^{\nu_m} \frac{\nu^3 d\nu}{e^{h\nu/kT} - 1},$$

где E — полная энергия системы. После подстановки $x = h\nu/kT$ получаем

$$E = \frac{9N_0 (kT)^4}{(h\nu_m)^3} \int_0^{x_m} \frac{x^3 dx}{e^x - 1}. \tag{39}$$

При высоких температурах, когда x мало, интеграл равен $(1/3)x_m^3 = (1/3) \times (h\nu_m/kT)^3$ и, как и следовало ожидать, $E = 3N_0kT$. При низких температурах интеграл равен $\pi^4/15$ и

$$E = \frac{3N_0}{5} \frac{(\pi kT)^4}{(h\nu_m)^3}. \quad (40)$$

Это уравнение соответствует уравнению Планка [уравнению (28)], умноженному на $3N_0$. При низких температурах для теплоемкости оно дает

$$C_v = \frac{12\pi^4}{5} N_0 k \left(\frac{kT}{h\nu_m} \right)^3.$$

Если подставить $\theta = h\nu_m/k$ и $R = N_0k = 1,9872$ кал, моль·град,

$$C_v = \frac{12\pi^4 R}{5} \left(\frac{T}{\theta} \right)^3 = 464,6 \left(\frac{T}{\theta} \right)^3. \quad (41)$$

Шредингер [10] произвел тщательный анализ известных в то время экспериментальных данных и пришел к выводу, что при низких температурах закон кубического корня лучше согласуется с опытными данными, чем закон Эйнштейна. Энергия и теплоемкость являются универсальными функциями от $kT/h\nu_m$ или T/θ . Поэтому если построить кривую зависимости E или C_v от переменной T/θ , то одна и та же общая кривая должна соответствовать опытным данным для различных твердых тел. На рис. 3 приведен график Шредингера для кристаллических модификаций углерода, хлористого натрия, хлористого калия, фтористого кальция, алмаза, силъвина и плавикового шпата. Другие примеры приведены в табл. 3. Данные по

Таблица 3

Теплоемкость некоторых элементов при низких температурах

Элемент	T, °K	C_p , кал/г-атом·град	θ , °K
Cu	14,51	0,0390	331
	17,50	0,0726	325
	20,20	0,1155	321
	23,5	0,22	301
	27,7	0,32	314
Ag	1,35	0,000254	165
	3	0,00157	200
	5,4	0,00634	226 (макс.)
	8	0,02359	216
	20	0,40700	209
C (алмаз)	70,16	0,0224	1930
	125,28	0,138	1870
	181,96	0,444	1832
	231,06	0,858	1817
	287,96	1,355	1865

теплоемкости меди являются типичными для ранних работ, рассмотренных Шредингером. Из данных по теплоемкости серебра [11] следует, что рассчитанная величина θ достигает максимального значения 226° при

5,4° К. Среднее значение θ , полученное для несколько большего интервала и в области несколько более высоких температур, равно 212,7° [12]. Есть указания на то, что θ для алмаза проходит через минимум [13]. Эти изменения ν_m являются большими, чем этого можно было ожидать, исходя из ошибок опыта. Отсюда следует, что видоизменение Дебаем теории Эйнштейна

Таблица 4

Характеристические температуры и максимальные частоты колебаний

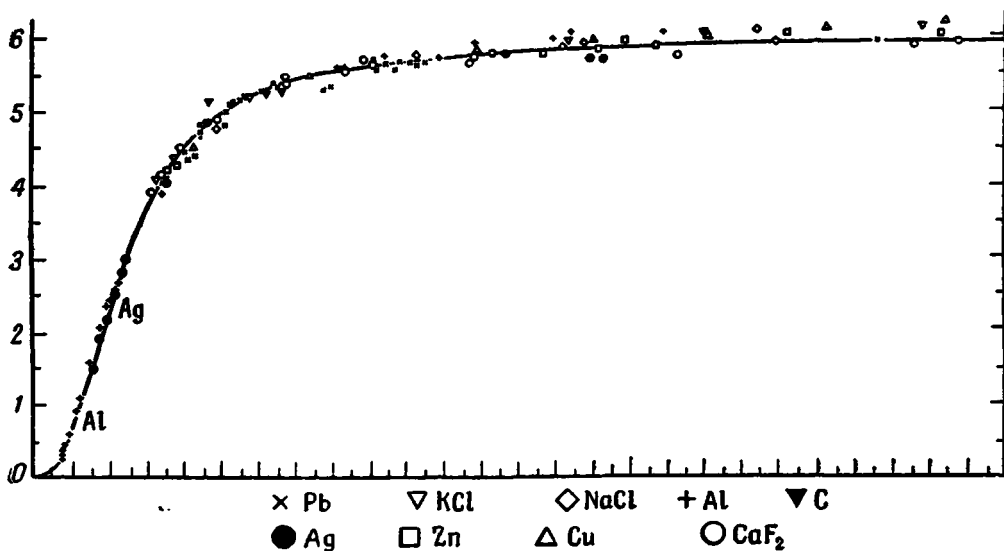
Вещество	θ , °К	$\nu_m \times 10^{-12}$, сек ⁻¹	Вещество	θ , °К	$\nu_m \times 10^{-12}$, сек ⁻¹
Li	385	8,06	F ₂	100	2,09
Na	172	3,60	Cl ₂	115	2,41
K	100	2,09	Br ₂	86	1,80
Rb	58	1,21	J ₂	76	1,59
Cs	42	0,88	(CN) ₂	118	2,47
Cu	313	6,55	HF	177	3,71
Ag	214	4,48	HCl	128	2,68
Au	173	3,62	HBr	92	1,93
Be	1000	20,94	HJ	73	1,53
Mg	290	6,07	HCN	160	3,35
Ca	228	4,77	NaCl	281	5,88
Sr	170	3,56	KCl	230	4,82
Ba	115	2,41	KBr	177	3,71
Zn	235	4,92	H ₂ O	192	4,02
Cd	168	3,52	D ₂ O	185	3,88
Hg	97	2,03	H ₂ S	130	2,72
Al	389	8,15	N ₂ O	126,5	2,65
Tl	96	2,01	CO ₂	140	2,93
C	1910	39,99	CS ₂	104	2,18
Pb	88	1,84	COS	95	1,99
Fe	433	9,07	SO ₂	120	2,51
Co	385	8,06	CaF ₂	474	9,93
Ni	375	7,85	BaF ₂	177	3,71
He	15,5	0,258	FeS ₂	645	13,51
Ne	63	1,32	NH ₃	210	4,40
Ar	84	1,76	N(CH ₃) ₃	143	2,99
Kr	63	1,32	PH ₃	99	2,07
Xe	55	1,15	CH ₄	78	1,63
H ₂	91	1,91	CCl ₄	85	1,78
N ₂	68	1,42	CsClO ₄	96	2,01
CO	79,5	1,665	N ₂ O ₄	122	2,56
O ₂	89	1,83	C ₂ H ₆	131	2,74
NO	119	2,49	C ₃ H ₈	100	2,09

оказалось не абсолютно точным. Упомянутые отклонения ν_m рассматриваются в более сложных теориях [14]. Несмотря на эти недостатки, закон кубического корня можно уверенно использовать при определении разности теплосодержаний или энтропий простых кристаллов в качестве метода экстраполяции теплоемкости от некоторой низкой температуры до абсолютного нуля. В табл. 4 приведен ряд опытных данных, взятых главным образом из работ Клузиуса, Эйкена, Джюка, Нернста и Симона.

Средняя частота колебаний ν связана с максимальной частотой колебания ν_m следующим соотношением:

$$\nu = \frac{3}{4} \nu_m. \quad (\text{XIII}, 38)$$

Так, например, для алмаза, согласно данным табл. 4, величина ν равна $3,999 \cdot 10^{13} \text{ сек}^{-1}$.



Р и с. 3. Атомные теплоемкости твердых тел при низких температурах [10].

ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ

Когда свет определенной частоты падает на очень чистую поверхность металла, находящегося в вакууме, происходит испускание электронов, а поверхность заряжается положительно [15]. Скорость испускаемых электронов v можно измерить, приложив внешнее электрическое поле напряженностью V , подобранное так, чтобы

$$Ve = \frac{1}{2} mv^2. \quad (42)$$

Здесь V — напряженность поля, которое необходимо для того, чтобы прекратить фотоэлектрический ток. Опыт со всей убедительностью показывает, что для каждого металла существует характеристическая «пороговая» частота ν_0 и свет с меньшей частотой уже не может вызвать фотоэлектрического эффекта. Так, например, для щелочных металлов активным является видимый свет, но для большинства других элементов требуется излучение ультрафиолетовой области спектра (более высокой частоты). Электроны освобождаются одновременно с освещением, и их число пропорционально интенсивности света. При этом скорость электронов не зависит от интенсивности, а прямо пропорциональна квадратному корню из частоты падающего света. Большинство такого рода фактов нельзя объяснить с точки зрения классической электромагнитной теории света, согласно которой между освещением и освобождением электронов должен проходить определенный промежуток времени, а скорость электронов должна быть пропорциональной интенсивности падающего света. Несоответствие классической теории с опытом привело Эйнштейна [16] к заключению, что фотоэлектрический эффект является

другим примером явлений, которые подчиняются квантовым законам. Данное им объяснение фотоэлектрического эффекта замечательно по своей простоте и дает очень наглядную картину взаимодействия материи с излучением.

Энергия излучения не может поглощаться или испускаться непрерывно, она излучается и испускается только конечными порциями или квантами, энергия которых равна $h\nu$. Представим себе, что кванты являются корпускулами, движущимися со скоростью света. При соударении с металлом они передают свою энергию электронам, расположенным на поверхности металла или вблизи нее. Однако для того, чтобы выбить электрон, необходимо затратить работу W , необходимую для преодоления силы притяжения его к металлу. Остальная энергия превращается в кинетическую. Из закона сохранения энергии следует, что

$$h\nu = W + \frac{1}{2}mv^2,$$

или, что то же,

$$h\nu = W + Ve. \quad (43)$$

Для света с частотой ν_0 , как раз достаточной для того, чтобы выбить электрон ($v = 0$),

$$h\nu_0 = W, \quad (44)$$

а следовательно,

$$h\nu = h\nu_0 + Ve. \quad (45)$$

Уравнение (45) выражает закон Эйнштейна для фотоэлектрического эффекта. Перепишем его в виде

$$\nu = \nu_0 + \left(\frac{e}{h}\right) V. \quad (45)$$

Отсюда видно, что на графике зависимости частоты падающего излучения от величины задерживающего потенциала отрезок, отсекаемый на оси x (ν_0), будет зависеть от природы металла, тогда как тангенс угла наклона окажется универсальной постоянной. Опыты Ричардсона и Комптона [18], Хьюза [19] и Милликена [20] подтвердили эти заключения.

На рис. 4 приведена схема установки Милликена для изучения фотоэлектрического эффекта. Металлический литий, натрий и калий помещали на грани «зубчатого колеса», которое могло вращаться при помощи электромагнита так, что каждый металл по очереди подводился в требуемое положение. Чтобы сохранить поверхность металла чистой, применяли нож P , которым срезали тонкий слой легко окисляющихся металлов. Использованный в опытах цилиндр Фарадея был изготовлен из меди. Для меди предельная длина волны $\lambda_0 = 2688 \text{ \AA}$. Для щелочных металлов она значительно больше (для натрия, например, 6800 \AA). Поэтому под действием видимого света электроны испускались только щелочными металлами. Если сопоставить экспериментально найденную численную величину тангенса угла наклона прямой (равную e/h) с принятым значением заряда электрона, то можно установить, что h равно $6,589 \cdot 10^{-27} \text{ эрг} \cdot \text{сек}$, что согласуется со значениями h , полученными другими методами. Данные для цезия ($\nu_0 = 4,39 \cdot 10^{14}$) приведены на рис. 5.

Пороговая частота ν_0 является важной характеристикой элементов, поскольку $h\nu_0$ дает энергию, необходимую для вырывания электрона из твердого тела. Однако точное определение λ_0 ($\lambda_0 = c/\nu_0$) — трудная экспериментальная задача. Частично это связано с тем, что фотоэффект очень чувствителен к загрязнению, а частично потому, что ряд атомов обладает двумя или даже тремя пороговыми частотами, лежащими близко друг от друга. В табл. 5 собраны наиболее достоверные данные по предельным

длинам волн для металлов. Они определяют выраженную в электронвольтах и в эргах работу W , необходимую для того, чтобы вырвать электрон с чистой поверхности металла при 293, 1° К. Менее точные данные имеются для большинства известных элементов; они приведены графически на рис. 6 и показывают периодичность, типичную для большинства физико-химических свойств элементов*.

Таблица 5

Предельные длины волн для фотоэффекта и работы выхода электрона при 293,1° К

Металл	Предельная длина волны, Å	$W = h\nu_0$		Потенциал ионизации V_i, e	$V_i - W$
		эрг $\times 10^{12}$	эв		
Li	5400	3,55	2,23	5,37	3,1
Na	~5000	~3,9	~2,5	5,12	2,6
K	5500	3,57	2,24	4,32	2,1
Rb	~5700	3,35	2,17	4,16	2,0
Cs	6600	2,98	1,87	3,88	2,0
Cu	~2900	~6,8	~4,3	7,69	3,4
Ag	2612	7,52	4,73	7,54	2,8
Au	2650	7,41	7,66	9,2	4,5
Mg	>3650	<5,38	<3,38	7,61	4,2
Zn	3590	5,47	3,44	9,37	5,9
Cd	~3160	~6,2	~3,9	8,95	5,1
Hg	2735	7,18	4,51	10,39	5,9
Fe	2620	7,50	4,71	7,83	3,1
Co } гекс.*	2900	6,77	4,26	7,81	3,5
	3000	6,55	4,11	7,81	3,7
Ni	2463	7,98	5,01	7,61	3,0
Rh	2500	7,86	4,94	7,7	2,8
Pd	2488	7,89	4,95	8,5	3,6
W	2640	7,53	4,73	—	—
Pt	1962	10,01	6,29	—	—
C (графит)	2674	7,35	4,62	—	—

* Гексагональная структура.

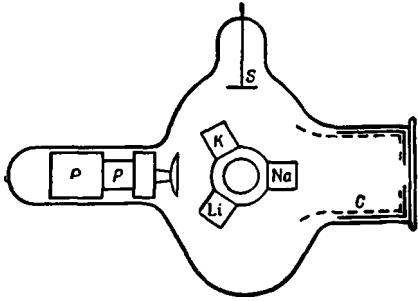
** Гранцентрированная кубическая структура.

Наиболее ценные свойства платины, такие, как относительная химическая инертность, легко объясняются ее крайним положением в этом ряду. Как видно из табл. 5, фотоэлектрическая работа W меньше потенциала ионизации (см. табл. 16 гл. V). Таким образом, работа, необходимая для удаления электрона из некоторой массы чистого металла, меньше работы, необходимой для удаления электрона от изолированного атома. Это означает, что электро-

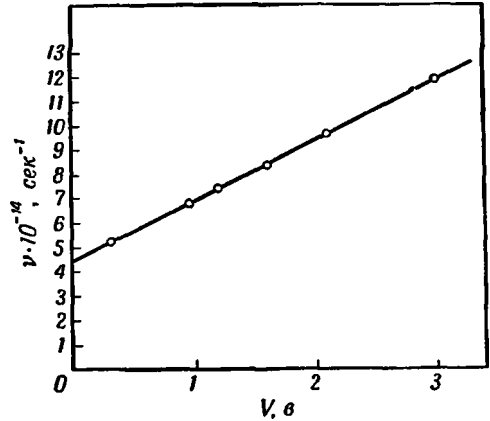
* Этот рисунок взят из монографии Хьюза и дю-Бриджа [17], в которой читатель может почерпнуть более подробные сведения. Данные для графита взяты из работы [21].

ны в металлах связаны более слабо, чем в изолированных атомах. Они способны передвигаться внутри металлов, и этим объясняется их высокая электропроводность.

Периодические изменения фотоэлектрической работы можно считать следствием периодичности в

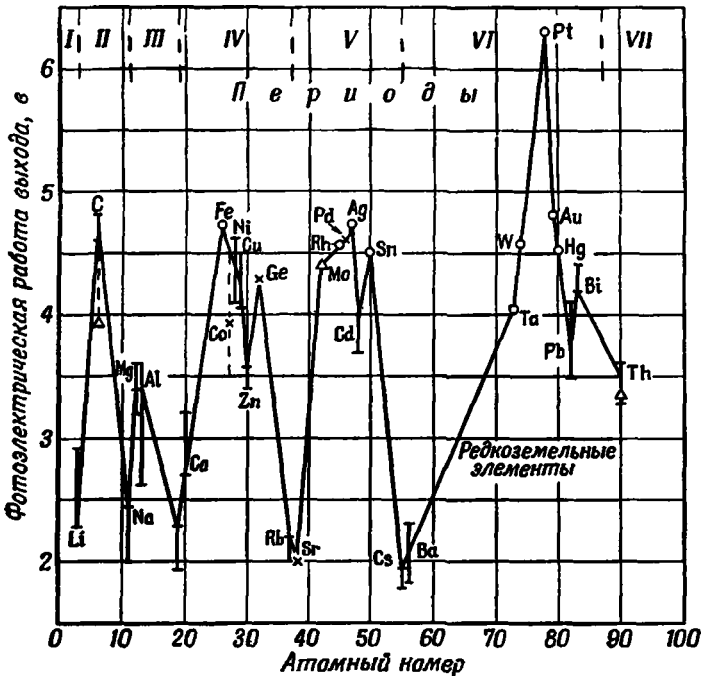


Р и с. 4. Установка Милликена для изучения фотоэффекта (воспроизведено по монографии [17]).



Р и с. 5. Фотоэффект для цезия.

изменении потенциалов понижения V_i и постоянных кристаллических решеток элементов (гл. XIII). W зависит от строения решетки; это становится ясным, например, при рассмотрении данных для двух модификаций кобальта (табл. 5).



Р и с. 6. Периодичность фотоэлектрической работы выхода.

Если привести в соприкосновение два различных металла, то в общем случае возникает разность потенциалов, которую можно измерить. Эта разность потенциалов называется Вольта-потенциалом. Появление такой разно-

сти потенциалов можно просто истолковать с помощью предложенной Эйнштейном теории фотоэффекта. Представим себе, что оба металла взаимодействуют со светом произвольно выбранной, но одинаковой частоты ν . В этом случае

$$(h\nu_0)_1 + V_1 e = (h\nu_0)_2 + V_2 e,$$

откуда

$$V_1 - V_2 = V_{1,2} = \frac{h}{e} [(\nu_0)_2 - (\nu_0)_1]. \quad (46)$$

Таким образом, контактный потенциал является разностью соответствующих пороговых потенциалов отдельных металлов.

Более полное рассмотрение фотоэффекта связано с необходимостью учитывать зависимость пороговой частоты ν_0 от температуры металла и плоскости поляризации падающего света. При этом температурная зависимость связывается с термоэлектронными явлениями — испусканием электронов нагретыми телами. Однако подробное рассмотрение этих интересных вопросов отвлекло бы нас слишком далеко от существа излагаемой здесь темы.

СПЕКТР АТОМА ВОДОРОДА; ГЛАВНОЕ КВАНТОВОЕ ЧИСЛО

В отличие от термического излучения черного тела спектры атомов не являются непрерывными, а состоят из большего или меньшего числа линий. Каждый элемент характеризуется вполне определенным атомным спектром, положение линий в котором можно измерить с высокой степенью точности. Для описания взаимного расположения линий в спектрах предлагались весьма сложные эмпирические формулы, которые в конце концов оказывались неудовлетворительными. Использование для характеристики спектральных линий волновых чисел $1/\lambda$ вместо длин волн λ внесло в эмпирические законы значительное арифметическое упрощение. В 1908 г. Ритц сделал удивительное открытие, названное комбинационным принципом. Согласно этому принципу, все линии данного спектра можно связать с некоторым числом подходящих волновых чисел, или «термов», так, что волновое число каждой линии в спектре удастся представить как разность двух термов. Очевидное преимущество этого принципа состоит в том, что для полного описания спектра используется меньше термов, чем имеется линий в спектре. Этим значительно облегчается эмпирическое сопоставление данных.

В спектре атомарного водорода, рассмотрение которого составляет основное содержание этого раздела, наиболее важный терм, так называемая константа Ридберга, обозначается R_H . Спектр атомарного водорода с большой точностью можно описать очень простым соотношением

$$\frac{1}{\lambda} = R_H \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right), \quad (47)$$

где n_1 и n_2 — целые числа, а эмпирическая постоянная R_H равна $109\,678,18 \text{ см}^{-1}$.

Серия линий, открытая Лайманом в ультрафиолетовой области спектра, соответствует $n_1 = 1$ и $n_2 = 2, 3, 4$ и т. д.:

$$\frac{1}{\lambda} = R_H \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{n^2} \right) \text{ (серия Лаймана)}. \quad (48)$$

При $n_1 = 2$ и $n_2 = 3, 4, 5, 6$ и т. д. получается известная серия Бальмера для видимой области спектра:

$$\frac{1}{\lambda} = R_H \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right) \text{ (серия Бальмера)}. \quad (49)$$

Найденная Пашеном серия линий в инфракрасной области спектра получается, если принять $n_1 = 3$ и $n_2 = 4, 5, 6, 7$ и т. д.:

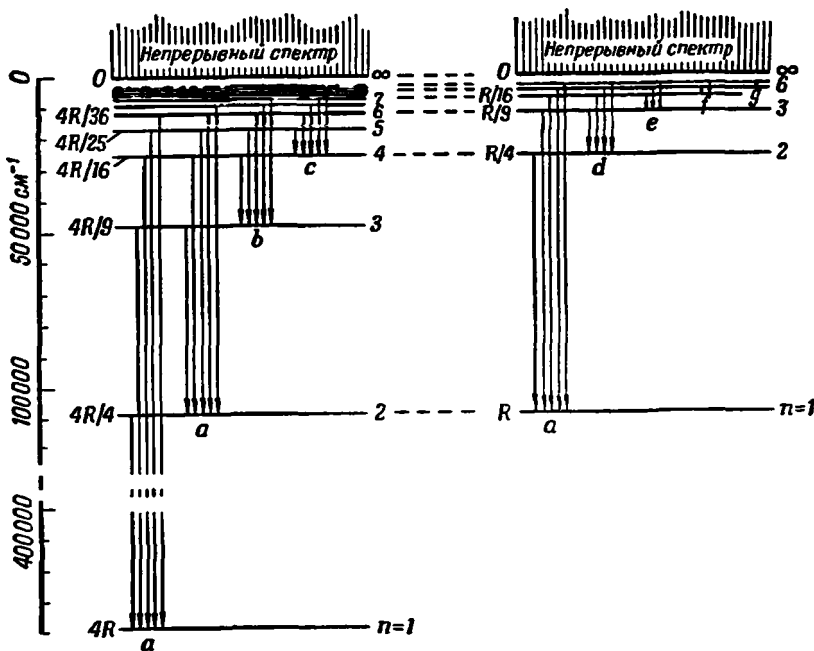
$$\frac{1}{\lambda} = R_H \left(\frac{1}{3^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad (\text{серия Пашена}). \quad (50)$$

В дальнейшем были найдены еще две серии — серия Брэккетта и серия Пфунда:

$$\frac{1}{\lambda} = R_H \left(\frac{1}{4^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad (\text{серия (Брэккетта)}); \quad n = 5, 6, 7, \dots$$

$$\frac{1}{\lambda} = R_H \left(\frac{1}{5^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad (\text{серия Пфунда}); \quad n = 6, 7, 8, \dots$$

Отсюда следует, что термы в спектрах атома водорода равны $R_H, \frac{1}{4} R_H, \frac{1}{9} R_H, \frac{1}{16} R_H$ и т. д. Поэтому если провести серию горизонтальных



Р и с. 7. Система термов, поясняющая образование спектров атомарного водорода (справа) и однократно ионизированного гелия (слева).

a — серия Лаймана; *b* — серия Фаулера; *c* — серия Пикеринга; *d* — серия Бальмера; *e* — серия Пашена; *f* — серия Брэккетта; *g* — серия Пфунда.

линий, расположенных друг от друга на расстояниях, соответствующих этим величинам, то волновые числа спектральных линий будут соответствовать расстояниям между ними по вертикали. На рис. 7 верхняя линия соответствует предельному значению, равному нулю, достигаемому, когда n_2 приближается к бесконечности, а нижняя линия — наибольшему терму (R_H), который отвечает $n = 1$. Вертикальные линии определяют волновые числа основных линий в спектре атома водорода.

Из рис. 7 видно, что в любой серии с возрастанием n возрастает также $1/\lambda$. При этом частоты сходятся к определенному пределу. Чтобы дать некоторое представление о точности спектроскопических измерений и правильности комбинационного принципа Ритца, в табл. 6 приведены значения R_H .

Таблица 6

Найденные на опыте значения постоянной Ридберга для водорода

n_1	n_2	R_H (волновые числа), см ⁻¹	Линия
2	3	109 678,205	H _α
2	4	109 678,164	H _β
2	5	109 678,167	H _γ
2	6	109 678,198	H _δ

вычисленные из уравнения (49) по найденным на опыте значениям $1/\lambda$ и соответствующим им значениям $n_1 = 2$ и $n_2 = 3, 4, 5$ и 6 . В последнем столбце этой таблицы приведены символы, обозначающие эти хорошо известные линии спектра атома водорода.

В связи с этим возникают два важнейших вопроса. Во-первых, почему возбужденные атомы водорода испускают только излучение с определенными частотами и дают линейный спектр, а не излучение всех частот, как, например, у радуги? И, во-вторых, в чем же заключается свойство водородного атома, благодаря которому волновые числа его спектральных линий всегда можно представить как разность двух величин? Когда в начале этого столетия возникли эти вопросы, сведения о водородном атоме были уже довольно значительными. Из химии давно было известно, что атом водорода является наименьшей и, по-видимому, наиболее простой известной единицей электрически нейтральной материи. Также было известно, что от него можно отнять отрицательный заряд. Дж. Дж. Томсон показал, что этот заряд является электроном, т. е. единицей отрицательного электричества; Резерфорд установил, что оставшаяся часть атома (протон) несет положительный заряд и содержит почти всю массу атома в относительно небольшом ядре (стр. 194). Если M_H — масса протона и m_0 — масса покоящегося электрона, то M_H/m_0 равно 1837. Следовательно, стабильный атом водорода состоит из положительно заряженного массивного ядра, находящегося в равновесии с более легким отрицательно заряженным электроном. Остается рассмотреть природу этого равновесия. Поскольку свет, испускаемый возбужденным атомом, является гармоническим колебанием, естественно предположить, что электрические компоненты атома также колеблются гармонически. Согласно классической электродинамике, колебание такого элементарного диполя должно вести к непрерывному испусканию (или поглощению) света; однако опыт показывает, что это не так.

Бор [22] разрешил это противоречие, применив квантовую теорию Планка. Предположим, что протон с зарядом $+e$ и электрон с зарядом $-e$ движутся по круговым орбитам вокруг центра тяжести атома и расположены друг от друга на расстоянии a . Кинетическая энергия такой системы равна $T = \frac{1}{2} I \omega^2$, где ω — угловая скорость вращения, а I — момент инерции, равный μa^2 . Электростатическая (потенциальная) энергия равна $-e^2/a$, а полная энергия

$$\varepsilon = T + V = \frac{1}{2} I \omega^2 - \frac{e^2}{a} = \frac{I v^2}{2a^2} - \frac{e^2}{a}, \quad (51)$$

где v — сумма линейных скоростей $r_1 \omega + r_2 \omega = a \omega$. Условие устойчивости орбиты определяется минимумом полной энергии при заданной скорости

движения, т. е. $(d\varepsilon/da)_v = 0$. Отсюда следует*, что

$$I\omega^2 = \frac{e^2}{a}. \quad (52)$$

Полную энергию можно представить в следующих двух видах:

$$\varepsilon = -\frac{1}{2} I\omega^2 = -\frac{e^2}{2a}, \quad (53)$$

откуда следует, что

$$(I\omega)^2 = \frac{e^2 I}{a} = e^2 \mu a,$$

или

$$I\omega = \pm e \sqrt{\mu a}. \quad (54)$$

Таким образом, согласно классической теории, при движении по замкнутой орбите ($a = \text{const}$) момент количества движения остается постоянным. Это заключение справедливо для любой замкнутой орбиты (закон Кеплера). Однако, согласно классической электродинамике, возможны любые круговые орбиты. Бор показал, как с помощью квантовой теории из бесконечного множества мыслимых орбит выбрать относительно небольшое число физически допустимых.

Постоянная Планка имеет размерность действия, т. е. энергии, умноженной на время, или импульса—на координату. Из классической механики известно также, что динамические свойства систем удобнее всего определяют через обобщенные импульсы p и сопряженные с ними координаты q . С описанными ранее способами использования квантовой теории кажется совместимым квантование произведения pq . Выше показано, что для кругового движения момент p остается постоянным. Известно также, что пространственная координата q , в качестве которой здесь можно выбрать угол θ , хотя и является переменной, но приобретает прежнее значение после полного оборота. В связи с этим Вильсон предположил, что условие квантования можно выразить в виде уравнения

$$nh = \oint p dq, \quad (55)$$

где n — целое число, а интеграл по замкнутому контуру означает интегрирование по одному обороту. Поскольку в данном случае q — угол, определяющий фазу движения, $\dot{q} = \dot{\theta} = \omega$. Сопряженный импульс равен

$$p = \frac{\partial \varepsilon}{\partial \dot{q}} = \frac{\partial \varepsilon}{\partial \omega} = I\omega,$$

откуда получается

$$nh = 2\pi I\omega = 2\pi p,$$

или

$$p = I\omega = n \frac{h}{2\pi}. \quad (56)$$

Согласно классической механике, момент количества движения остается постоянным при движении по любой орбите; согласно квантовой

* Читателям иногда не ясно, как этим способом можно минимизировать энергию. Условие стабильности можно выразить в виде условия сохранения момента количества движения. Оно получается из уравнения (94), если учесть, что для круговых орбит p , равно нулю, а p_θ постоянно. Уравнение (52) можно получить непосредственно, если действующую внутрь кулоновскую силу e^2/a^2 приравнять действующей в противоположном направлении центробежной силе $\mu v^2/a = \mu \omega^2 a = I\omega^2/a$.

механике, это постоянное значение является величиной целой, кратной $h/2\pi$. Условие ($n=0$), соответствующее постоянству угла θ , указывает на прохождение электронов через ядро; это представляет собой трудность, которая была устранена в более точной форме квантовой теории, приведенной в следующей главе. Таким образом, сформулированы три условия движения, два из которых классические и одно квантовое:

$$I\omega^2 = \frac{e^2}{a}; \quad (52)$$

$$\varepsilon = -\frac{e^2}{2a}; \quad (53)$$

$$I\omega = n \frac{h}{2\pi}. \quad (56)$$

Отсюда можно получить следующие выражения:
для радиуса орбиты

$$a = \frac{n^2 h^2}{4\pi^2 e^2} \frac{1}{\mu_{\text{H}}}, \quad (57)$$

для угловой скорости

$$\omega = \frac{8\pi^3 e^4}{n^3 h^3} \mu_{\text{H}}, \quad (58)$$

для полной энергии

$$\varepsilon = -\frac{2\pi^2 e^4}{n^2 h^2} \mu_{\text{H}}. \quad (59)$$

Здесь μ_{H} — приведенная масса водородного атома.

Подставив в уравнение (57) значение $n = 1$, можно найти, что наименьший диаметр $2a_1$ стабильного атома водорода равен $1,056 \text{ \AA}$. Допустимые значения радиусов орбит для атома водорода равны $a_1, 4a_1, 9a_1, 16a_1$ и т. д., где

$$a_1 = \frac{h^2}{4\pi^2 e^2 \mu_{\text{H}}} = 0,528 \cdot 10^{-8} \text{ см}. \quad (60)$$

Угловая скорость ω и, следовательно, угловая частота $\omega/2\pi$ быстро падают по мере возрастания квантового числа n . К этому мы еще вернемся позже, при обсуждении соответствия между классическими и квантовыми законами. Из формул видно, что величина терма W обратно пропорциональна n^2 ; следовательно, наиболее стабильной орбитой является наименьшая.

Второй постулат Бора состоит в том, что испускание излучения происходит при перескоке электрона с большей орбиты на меньшую, а полное количество освобождаемой энергии выделяется в виде одного кванта монохроматического света (рис. 8). Обратный процесс — поглощение света — обусловливается перескоком электрона с внутренней орбиты на внешнюю и происходит при поглощении 1 кванта света. Из закона сохранения энергии следует, что

$$h\nu = \varepsilon_2 - \varepsilon_1. \quad (61)$$

Это уравнение называется соотношением частот Бора. Подставляя в него значение W из уравнения (59) и учитывая, что $\nu = c/\lambda$, получаем

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{2\pi^2 e^4 \mu_{\text{H}}}{h^3 c} \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right). \quad (62)$$

Следовательно, согласно теории Бора, постоянная Ридберга из уравнения (47) равна

$$R_{\text{H}} = \frac{2\pi^2 e^4 \mu_{\text{H}}}{h^3 c}. \quad (63)$$

Подставляя численные значения e , μ_{H} , h и c , можно рассчитать величину R_{H} , которая оказалась равной $109\,677,76\text{ см}^{-1}$, что изумительно точно совпадает с найденным на опыте значением $109\,678,18\text{ см}^{-1}$.

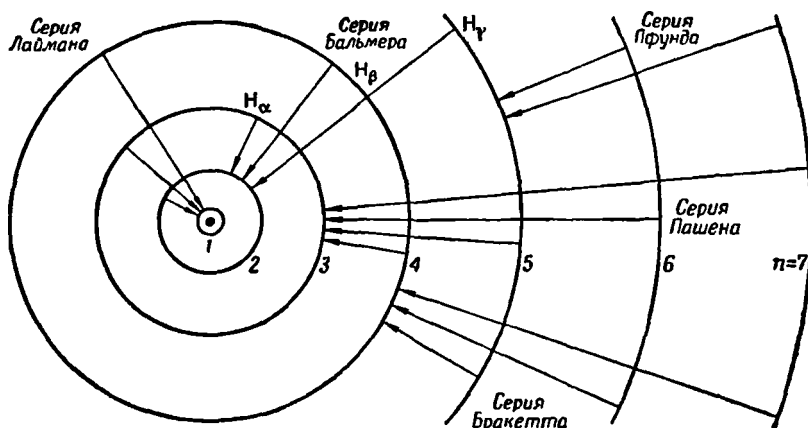


Рис. 8. Электронные орбиты и спектральные серии для атома водорода.

На рис. 8 показано соотношение между линиями в спектре испускания атома водорода и переходами между различными орбитами.

Атом дейтерия, который является «тяжелым» изотопом водорода, состоит из ядра с массой 2 (ядро атома водорода имеет массу, равную 1) и зарядом $+e$ и из одного электрона, связанного с ядром. Для дейтерия теоретическое значение константы Ридберга

$$R_{\text{D}} = \frac{2\pi^2 e^4 \mu_{\text{D}}}{h^3 c} \quad (64)$$

где

$$\frac{1}{\mu_{\text{D}}} = \frac{1}{m_e} + \frac{1}{M_{\text{D}}} \quad (65)$$

Поскольку $\frac{1}{m_e} \gg \frac{1}{M_{\text{D}}}$ или $\frac{1}{M_{\text{H}}}$, приведенная масса μ_{D} атома дейтерия и μ_{H} для атома водорода очень близки, можно было ожидать, что спектры двух элементов окажутся почти одинаковыми, а все различие будет состоять в незначительном смещении каждой из линий. И действительно, после того как дейтерий был открыт спектроскопически [23], Баллард и Уайт [24] нашли, что небольшое смещение линий соответствует вычисленной по уравнению Бора величине смещения. При этом использовалось теоретическое значение $R_{\text{D}} = 109\,707,56\text{ см}^{-1}$. В табл. 7 приведены вычисленные и найденные на опыте значения длин волн линий в серии Лаймана ($n_1 = 1$; $n_2 = 2, 3, 4$ и т. д.).

Интерпретировать спектры атомов, содержащих больше одного электрона, значительно сложнее, но и в этом случае используются те же принципы, причем соотношение частот Бора является универсальным. Нейтральный атом гелия состоит из ядра с массой 4 (масса протона равна 1) и зарядом $+2e$ и двух внешних электронов. Однократно ионизированный атом гелия в общих чертах напоминает водородный атом и отличается только удвоенным зарядом ядра и несколько большей приведенной массой:

$$\frac{1}{\mu_{\text{He}}} = \frac{1}{m_e} + \frac{1}{M_{\text{He}}} \quad (66)$$

Поэтому можно ожидать, что спектр однократно ионизированного гелия будет очень близок к спектру атомарного водорода. И действительно, это сходство настолько велико, что Пикеринг при изучении ряда спектральных линий звезды Зета созвездия Кормы приписал их нейтральным атомам водорода, теперь же известно, что они относятся к однократно ионизированным атомам гелия.

Таблица 7

Изотопическое смещение спектральных линий

n_2	$\lambda \times 10^8$ см (вычислено)		$\Delta\lambda \times 10^8$ см	
	H	D	вычислено	найденно на опыте
2	1215,664	1215,334	0,330	0,330
3	1025,718	1025,439	0,279	0,276
4	972,533	972,269	0,264	0,266
5	949,739	949,481	0,258	0,262
6	937,800	937,545	0,255	0,274
7	930,744	930,491	0,253	0,258

Чтобы найти волновые числа в спектре однократно ионизированного гелия, можно поступить так же, как в случае атомов водорода, но только подставить для заряда ядра величину $+2e$ и μ_{He} вместо μ_{H} . Таким образом, получается выражение

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{8\pi^2 e^4 \mu_{\text{He}}}{h^3 c} \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right), \quad (67)$$

которое можно переписать в виде

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{2\pi^2 e^4 \mu_{\text{He}}}{h^3 c} \left\{ \frac{1}{\left(\frac{1}{2} n_1\right)^2} - \frac{1}{\left(\frac{1}{2} n_2\right)^2} \right\}. \quad (67)$$

Если положить $n_1 = 4$ и $n_2 = 6, 8, 10, 12$ и т. д., то получится ряд линий, волновые числа которых почти точно совпадают с волновыми числами серии Бальмера для атома водорода. Однако в случае спектра He^+ n_2 может иметь также нечетные значения, и это объясняет, почему спектр He^+ содержит в четыре раза больше линий, чем спектр атома водорода. Обозначив через R_{He} множитель, стоящий перед фигурной скобкой в уравнении (67), получим теоретическую величину для отношения постоянных Ридберга:

$$\frac{R_{\text{He}}}{R_{\text{H}}} = \frac{\mu_{\text{He}}}{\mu_{\text{H}}} = 1,004088. \quad (68)$$

По опытным данным это отношение равно 1,004080.

Термы, использованные для описания спектров любых элементов или их соединений, пропорциональны уровням энергии соответствующих атомов или молекул, так как в общем случае терм равен ϵ/hc . В связи с этим диаграмма термов совпадает с диаграммой энергетических уровней. Уровни энергии атома водорода или однократно ионизированного атома гелия соответствуют положениям горизонтальных линий на рис. 7.

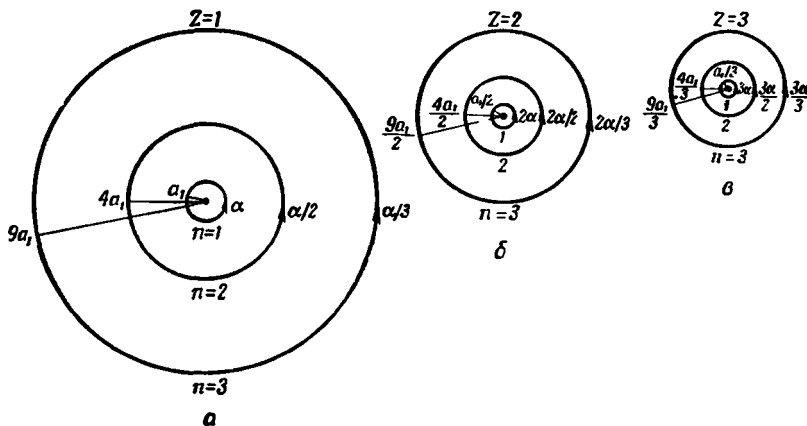
Линейная скорость движения электрона по орбите зависит от главного квантового числа n . Из уравнений (57) и (58) следует, что

$$v = a\omega = \frac{2\pi e^2}{nh}. \quad (69)$$

Таким образом, для внутренней орбиты атома водорода $v = 2\pi e^2/h = 2,187 \times 10^8$ см./сек. Отношение этой величины к скорости света равно

$$\frac{v}{c} = \frac{2\pi e^2}{hc} = \frac{1}{137,06} \quad (70)$$

Число 137,06 играет важную роль в космогонической теории Эддингтона. Скорость движения электрона на других орбитах является величиной целой, кратной α , или $c/137$.



Р и с. 9. Радиусы орбит и скорости движения электрона по орбитам для атома водорода (а), однократно ионизированного гелия (б) и дважды ионизированного атома лития (в). Радиусы выражены в атомных единицах $a_1 = 0,528 \cdot 10^{-8}$ см, а скорости через $\alpha \approx \frac{1}{137} c$, где c — скорость света.

Аналогичные формулы пригодны для описания спектров других водородоподобных атомов, в которых один электрон вращается вокруг ядра с зарядом Ze . В этом случае в уравнениях (57) — (59) e^2 нужно заменить на Ze^2 , а e^4 — на $Z^2 e^4$. Как показано на рис. 9, для таких атомов радиус орбиты при данном значении квантового числа обратно пропорционален заряду ядра.

Постоянная Ридберга в общем случае равна $R_A = \frac{2\pi^2 e^4 \mu_A}{h^3 c}$, где $\mu_A = m_e \left(\frac{m_A}{m_A + m_e} \right)$; это выражение стремится к R_e по мере приближения масс ядер к бесконечности. Экстраполяция экспериментальных значений R_A для спектров тяжелых элементов дает $R_e = 109\,737,424$ см.⁻¹. Эта величина часто используется в спектроскопии*.

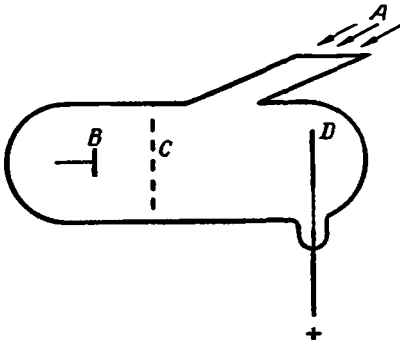
**ПРЯМОЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ДОКАЗАТЕЛЬСТВО
СУЩЕСТВОВАНИЯ ДИСКРЕТНЫХ УРОВНЕЙ ЭНЕРГИИ.
РЕЗОНАНСНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ И ПОТЕНЦИАЛ ИОНИЗАЦИИ**

Одной из новых идей, положенных в основу атомной модели Резерфорда и Бора, является представление о дискретности уровней энергии. Атом, находящийся в устойчивом состоянии, не приобретает и не теряет энергии. Потеря или приобретение энергии происходит только в результате перехода из одного стационарного состояния в другое. Косвенным доказательством этого может служить соответствие между данным опытом и теори-

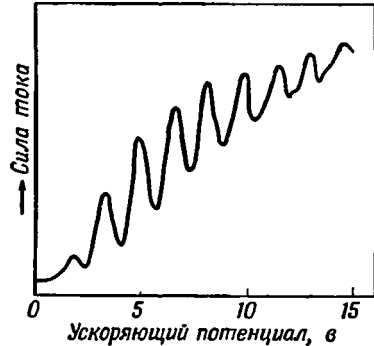
* См., например, книгу Уайта [25], из которой заимствованы рис. 7—9 и 13.

ей. Однако более прямые доказательства дискретности уровней энергии были получены при изучении явления резонансного испускания света, имеющего много общих черт как с эмиссионной спектроскопией, так и с фотоэлектрическим.

В кинетической теории газов используется рабочая гипотеза, согласно которой столкновения между химически не взаимодействующими молекулами являются вполне упругими, а полная энергия сталкивающихся частиц не изменяется при столкновении. На опыте установлено, что то же предположение приблизительно правильно и для столкновений атомов с электронами, однако при том существенном ограничении, что скорость электронов



Р и с. 10. Критические потенциалы фотоэлектронов.



Р и с. 11. Резонансные потенциалы калия.

не должна превосходить некоторого критического значения, различного для каждого вида атомов, с которыми соударяются электроны. Опыты, к описанию которых мы сейчас переходим, показывают, что, когда скорость электрона превосходит критическое значение, столкновения становятся неупругими и почти вся кинетическая энергия электронов превращается во внутреннюю энергию атомов. Эта энергия затем испускается в виде излучения с такой частотой ν , при которой энергия кванта $h\nu$ равна критической энергии $\frac{1}{2} m\nu^2$ электрона, вызвавшего резонансное возбуждение атома.

На рис. 10 схематически показана установка, используемая для проведения опыта. Пучок света A падает на металлическую пластинку B и за счет фотоэффекта вызывает появление электронов. Эти электроны доходят до сетки C , имеющей такой (задерживающий) потенциал, при котором достигшие ее электроны будут обладать скоростями, близкими к нулю. Если к пластине D приложить положительный потенциал, то электроны окажутся в ускоряющем поле. Их скорость можно найти по формуле $\frac{1}{2} m\nu^2 = Ve$, где V — разность потенциалов между пластинами C и D . Предположим теперь, что в сосуде находятся пары калия, которые, как известно, одноатомны. Будем постепенно, начиная от нуля, повышать V . Проходящий через систему ток вначале будет возрастать примерно по закону Ома. Однако, когда V достигнет значения $2e$, ток резко упадет. Полная кривая зависимости тока от напряжения V приведена на рис. 11. Она содержит ряд максимумов и минимумов и, таким образом, отвечает некоторому набору критических потенциалов, при которых появляется соответствующее монохроматическое резонансное излучение. Эти потенциалы равны средним взвешенным значениям потенциала для максимумов и минимумов тока, что согласуется со значениями, полученными по частотам резонансного излучения.

В теории соударений атомов и электронов делается ряд допущений. Первое из них состоит в том, что атомы, являющиеся тяжелыми частицами, можно считать покоящимися. Ввиду незначительности массы электрона такое приближение вполне допустимо. Второе допущение состоит в том, что критическая кинетическая энергия свободного электрона как раз достаточна, чтобы вызвать в атоме переход электронов из одного энергетического состояния в другое. Волновое число резонансного излучения можно найти из соотношения частот Бора:

$$V_r e = \Delta W = W_2 - W_1 = h\nu_r, \quad (71)$$

поэтому

$$\lambda_r = \frac{hc}{V_r e}. \quad (72)$$

Для ртути величина V_r равна 2,51 e, следовательно, $\lambda_r = 4916 \text{ \AA}$. Первый резонансный потенциал для паров натрия равен 2,12 e, что соответствует теоретической длине волны 5822 \text{ \AA}. Наблюдаемая на опыте линия является желтым натриевым дублетом с длинами волн 5890 и 5896 \text{ \AA}.

Последовательно повышая напряжение электрического поля, можно достичь более высоких уровней возбуждения, вплоть до диссоциации атомов на ионы и свободные электроны. Необходимый для этого критический потенциал называется потенциалом ионизации V_i . Для атома водорода он равен 13,3 e. Энергию, необходимую для ионизации атома, согласно теории Бора, можно найти из уравнений (59) и (61) при $n_1 = 1$ и $n_2 = \infty$:

$$V_i = \frac{2\pi^2 e^3 \mu_H}{h^2}. \quad (73)$$

Вычисленная по этому уравнению величина V_i равна 13,59 e. Оптический метод измерения величин V_r и V_i , описанный в гл. V на стр. 219, более точен, нежели рассматриваемые здесь методы соударения частиц; это видно из анализа данных табл. 8, в которой приведены результаты обоих типов измерений для атомов щелочных металлов.

Таблица 8

Критические потенциалы атомов щелочных металлов

Атом	Первый потенциал возбуждения V_r , e		Потенциал ионизации V_i		
	определено методом соударений	вычислено по спектральным данным	определено методом соударений, e	вычислено по спектральным данным	
				e	ккал/моль
Li	—	1,84	—	5,37	123,7
Na	2,12	2,09	5,13	5,12	117,9
K	1,55	1,60	4,1	4,32	99,5
Rb	1,6	1,55	4,1	4,16	95,8
Cs	1,48	1,38	3,9	3,88	89,4

Точный расчет величин V_r и V_i сопряжен с трудностями, о которых мы не упоминали. Они связаны с учетом максвелловского распределения по скоростям, ассоциации атомов в молекулы и ионизации самих молекул. Эти вопросы успешно решены, и благодаря этому получены ценные сведения о природе связи атомов в молекулах. Об этой важной для химии теме речь

пойдет в последующих главах. Здесь же возникновение резонансных потенциалов и потенциалов ионизации рассматривается в связи с тем, что оно является прямым доказательством того, что атомы не могут поглотить произвольное количество энергии, если оно отличается от некоторых значений, определяемых природой атома.

ПРИНЦИП СООТВЕТСТВИЯ

При изложении материала этого раздела нет необходимости подчеркивать различие между двумя классами явлений природы, из которых одни подчиняются квантовым законам, а другие — классическим. Внутренняя убежденность в непрерывности вещей наводит на мысль, что существует область, где две группы явлений сливаются. Мы рассмотрим первую попытку Бора установить область, где классическая земля встречается с квантовым морем. Продолжая это сравнение, можно сказать, что дальнейшая разработка теории (см. гл. IV, раздел, посвященный принципу неопределенности) позволила получить более полные сведения как о ширине, так и о протяженности «прибрежной полосы».

В описанной выше простейшей теории атома водорода использовались две величины, имеющие размерность частоты. Частота ($\omega/2\pi$) вращения электрона по круговой орбите, согласно уравнения (58), равна

$$\nu_V = \frac{4\pi^2 e^4 \mu_H}{n^3 h^3}. \quad (74)$$

Частота испускаемого или поглощаемого света определяется уравнением (62):

$$\nu_L = \frac{2\pi^2 e^4 \mu_H}{h^3} \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right). \quad (75)$$

Рассмотрим только переходы между двумя соседними орбитами ($n_2 - n_1 = 1$), когда n_2 и n_1 — большие числа. В этом случае частота поглощенного света равна

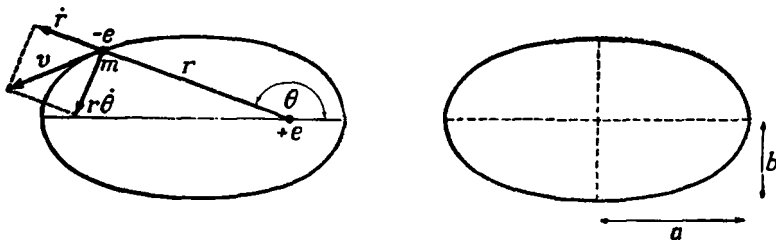
$$\nu_L \approx \frac{2\pi^2 e^4 \mu_H}{h^3} \frac{2}{n^3}. \quad (76)$$

Иными словами, частота, характеризующая движение осциллятора, равна частоте испускаемого или поглощаемого света. Однако этот результат совпадает с постулатом классической электромагнитной теории света, согласно которому частота колебаний электрического диполя совпадает с частотой испускаемого излучения. Следовательно, законы квантовой и классической механики дают одинаковые результаты для систем с высоким значениями квантовых чисел. Поскольку из уравнения (58) следует, что большим значениям n отвечают низкие частоты, можно сказать, что большие отклонения от законов классической механики характерны для движений с высокой частотой, т. е. для случаев, когда время, необходимое для проведения полного цикла изменений, не велико. Рассмотренная в гл. II методами классической механики система точек (газ) является системой с очень большим «временем возврата», т. е. очень низкой «частотой». Рассмотрим мгновенное состояние такой системы, описываемое пространственными координатами и импульсами. В следующее же мгновенное состояние системы изменится и нам придется подождать очень большой промежуток времени, прежде чем все молекулы займут прежние положения, а их движение будет характеризоваться теми же импульсами. Для данного вида движения промежутки времени, необходимый для достижения исходного состояния, обратно пропорционален частоте. Поэтому вполне оправдано рассмотрение свойств раз-

реженных газов методом классической механики. Однако в конденсированных системах, например твердых телах, каждая молекула заключена в небольшом объеме, ограниченном соседними молекулами, и интервал времени, необходимый для того, чтобы достичь исходного состояния, становится значительно меньшим. Для таких систем следует применять квантовую теорию.

ЭЛЛИПТИЧЕСКИЕ ОРБИТЫ; АЗИМУТАЛЬНОЕ КВАНТОВОЕ ЧИСЛО

Приведенная выше квантовомеханическая теория спектра атома водорода настолько хорошо согласуется с опытом, что любое видоизменение теории могло бы показаться излишним. Тем не менее теория требует некоторого исправления, так как существуют опытные данные, требующие своего объяснения. С помощью приборов с высокой разрешающей способностью было найдено, что линии в спектре испускания атомов водорода в действительности



Р и с. 12. Эллиптические электронные орбиты.

являются сложными. То, что до сих пор описывалось как отдельная «линия» спектра, в действительности оказалось совокупностью двух или большего числа тесно расположенных линий, аналогично хорошо известному дублету в спектре атома натрия, где видимое разделение равно 6 Å. Зоммерфельд [26] сделал отсюда вывод, что тонкая структура линий указывает на существование большего числа дискретных уровней энергии, чем это предусматривается в теории Бора. Следовательно, существуют небольшие группы уровней энергии, расположенных на близких расстояниях одна от другой. Зоммерфельд внес два изменения в теорию Бора. Первое из них касается геометрии орбит, а второе — орбитальной скорости электрона.

Движение электрона вокруг положительно заряженного ядра напоминает движение планеты вокруг Солнца. К обеим системам применим закон Кеплера; следовательно, в общем случае путь электрона представляет собой эллипс, в одном из фокусов которого расположено ядро. Чтобы определить положение частицы, совершающей эллиптическое движение, нужно ввести две пространственные координаты, в качестве которых удобно выбрать радиус-вектор r и азимутальный угол θ (рис. 12).

Кинетическая энергия электрона с массой m_e выражается уравнением*

$$T = \frac{1}{2} m_e v^2 = \frac{1}{2} m_e \dot{r}^2 + \frac{1}{2} m_e r^2 \dot{\theta}^2. \quad (77)$$

Импульс p_r , соответствующий координате r , равен

$$p_r = \frac{\partial T}{\partial \dot{r}} = m_e \dot{r}, \quad (78)$$

а импульс p_θ , соответствующий координате θ , равен

$$p_\theta = \frac{\partial T}{\partial \dot{\theta}} = m_e r^2 \dot{\theta}. \quad (79)$$

* Здесь не учитывается различие между массой электрона m_e и приведенной массой атомной системы μ .

Зоммерфельд предположил, что правило квантования Бора следует применять отдельно к радиальному и круговому движениям:

$$\oint p_r dr = rh; \quad r = 0, 1, 2, 3, 4, \dots \quad (80)$$

$$\oint p_\theta d\theta = kh; \quad k = 1, 2, 3, 4, \dots \quad (81)$$

Уравнение (81) решается так же, как и в теории Бора, поскольку, согласно закону Кеплера, момент количества движения не зависит от фазы движения; следовательно, для полного оборота $p_\theta 2\pi = kh$, или

$$p_\theta = \frac{kh}{2\pi}. \quad (82)$$

Задача теперь состоит в том, чтобы решить уравнение (80) для радиального движения. Общее уравнение эллипса в полярной системе координат имеет вид

$$r = a \left(\frac{1 - \varepsilon^2}{1 + \varepsilon \cos \theta} \right) \quad (83)$$

Здесь a — главная полуось эллипса (см. рис. 12, гл. II), ε — эксцентриситет, который может быть найден из уравнения

$$1 - \varepsilon^2 = \left(\frac{b}{a} \right)^2, \quad (84)$$

где b — меньшая полуось эллипса. Дифференцируя уравнение (83) по θ и поделив на r , получим

$$\frac{1}{r} \frac{dr}{d\theta} = \frac{\varepsilon \sin \theta}{1 + \varepsilon \cos \theta}. \quad (85)$$

Из уравнения (78) следует, что

$$p_r = m_e \dot{r} = m_e \frac{dr}{dt} = m_e \frac{dr}{d\theta} \frac{d\theta}{dt} = m_e \dot{\theta} \frac{dr}{d\theta}.$$

Из этого соотношения и уравнения (79) следует, что

$$p_r = \frac{p_\theta}{r^2} \frac{dr}{d\theta}. \quad (86)$$

Если учесть, что $dr = \frac{dr}{d\theta} d\theta$, то

$$p_r dr = \frac{p_\theta}{r^2} \left(\frac{dr}{d\theta} \right)^2 d\theta = p_\theta \left[\frac{1}{r} \frac{dr}{d\theta} \right]^2 d\theta.$$

Подставляя значение $\frac{1}{r} \frac{dr}{d\theta}$ из уравнения (85), получим

$$p_r dr = p_\theta \left[\frac{\varepsilon \sin \theta}{1 + \varepsilon \cos \theta} \right]^2 d\theta. \quad (87)$$

Поскольку p_θ не зависит от θ ,

$$\int_0^{2\pi} p_r dr = p_\theta \varepsilon^2 \int_0^{2\pi} \frac{\sin^2 \theta}{(1 + \varepsilon \cos \theta)^2} d\theta. \quad (88)$$

Интегрирование по частям дает

$$\int_0^{2\pi} \frac{\sin^2 \theta}{(1 + \varepsilon \cos \theta)^2} d\theta = \frac{2\pi}{\varepsilon^2} \left\{ \frac{1}{\sqrt{1 - \varepsilon^2}} - 1 \right\}; \quad (89)$$

Отсюда

$$\oint p_r dr = 2\pi p_0 \left\{ \frac{1}{\sqrt{1-\varepsilon^2}} - 1 \right\}. \quad (90)$$

Используя постулаты квантования, описываемые уравнениями (80) и (81), можно показать, что

$$\frac{r}{k} = \frac{1}{\sqrt{1-\varepsilon^2}} - 1. \quad (91)$$

Если теперь эксцентриситет ε выразить через полуоси с помощью уравнения (84), то можно получить соотношение

$$\frac{r}{k} = \frac{a}{b} - 1$$

и, следовательно,

$$\frac{k}{r+k} = \frac{b}{a}. \quad (92)$$

Согласно исходному предположению, r и k могут принимать только целочисленные значения, следовательно, их сумма также должна быть целым числом. Обозначив $(r+k)$ через n , находим

$$\frac{k}{n} = \frac{b}{a}. \quad (93)$$

Таким образом, согласно теории Зоммерфельда, вид эллиптической орбиты квантуется. Если значение главного квантового числа n задано, то k может иметь значения $1, 2, 3, \dots, n$, а радиальное квантовое число r будет изменяться в обратном порядке $(n-1), (n-2), (n-3), \dots, 0$. Максимальная величина отношения полуосей b/a равна единице. Это соответствует окружности и осуществляется для той орбиты электрона, для которой азимутальное число k равно главному квантовому числу n . При всех других значениях k получаются эллипсы различной вытянутости. Некоторые из них изображены на рис. 13, где в масштабе построены эллипсы для трех однопериодных систем. При этом использованы обозначения двух видов. Например, символ 3_2 относится к орбите электрона с главным квантовым числом, равным 3, и азимутальным квантовым числом 2; аналогично символ 4_4 относится к орбите с $n=4$ и $k=4$. Однако в настоящее время общепринятым является буквенный способ обозначения, согласно которому буквы s, p, d и f означают, что величины k равны соответственно 1, 2, 3 и 4.

Найдем полную энергию E электрона на эллиптической орбите. Кинетическая энергия определяется уравнением (77), а потенциальная энергия, как и в теории Бора, находится по закону Кулона. Следовательно,

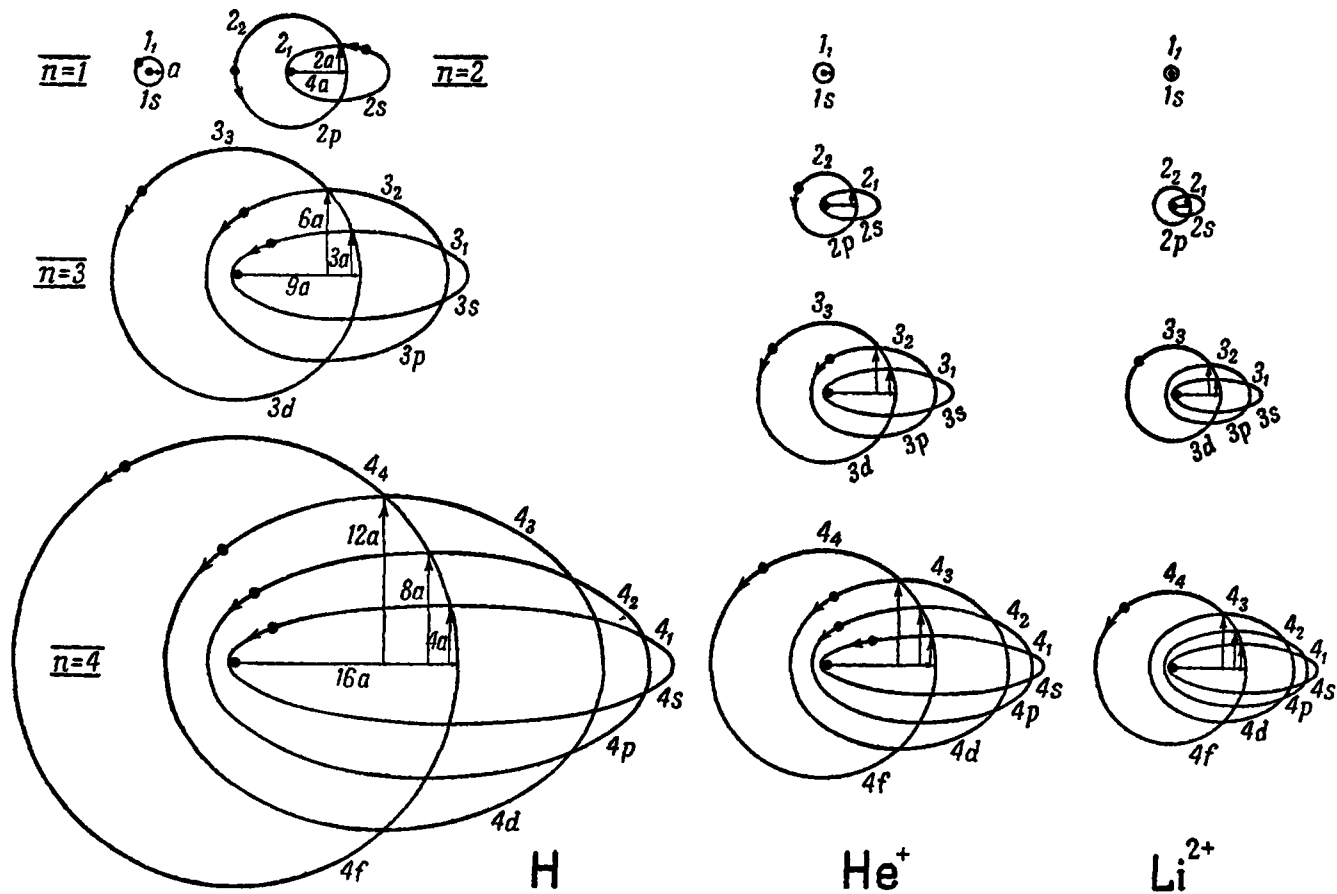
$$E = T + V = \frac{1}{2} m_e \dot{r}^2 + \frac{1}{2} m_e r^2 \dot{\theta}^2 - \frac{e^2}{r} = \frac{1}{2m_e} \left[p_r^2 + \frac{p_\theta^2}{r^2} \right] - \frac{e^2}{r}. \quad (94)$$

Из уравнения (86) $p_r = \frac{p_0}{r^2} \frac{dr}{d\theta}$, отсюда

$$E = \frac{p_0^2}{2m_e r^2} \left[\left(\frac{1}{r} \frac{dr}{d\theta} \right)^2 + 1 \right] - \frac{e^2}{r}. \quad (95)$$

Подставив значения r и $\frac{1}{r} \frac{dr}{d\theta}$ из уравнений (83) и (85), после некоторых преобразований получим

$$E = \frac{p_0^2}{m_e a^2 (1-\varepsilon^2)^2} \left[\frac{\varepsilon^2}{2} + \frac{1}{2} + \varepsilon \cos \theta \right] - \frac{e^2}{a} \left[\frac{1+\varepsilon \cos \theta}{1-\varepsilon^2} \right]. \quad (96)$$



Р и с. 13. Эллиптические электронные орбиты водородоподобных атомов.

Здесь полная энергия в явном виде не зависит от значения r . Для стационарных состояний полная энергия не должна зависеть от времени. Другими словами, она не должна зависеть от угла. Следовательно, коэффициент при $\cos \theta$ [который является единственной функцией от θ в уравнении (96)] можно положить равным нулю. Это дает

$$a = \frac{p_0^2}{m_e e^2 (1 - e^2)}. \quad (97)$$

Согласно уравнению (82), $p_0 = kh/2\pi$, а из уравнений (84) и (93) следует, что

$$1 - e^2 = (b/a)^2 = (k/n)^2,$$

а следовательно,

$$a = \frac{n^2 h^2}{4\pi^2 e^2 m_e}. \quad (98)$$

Таким образом, в модели Зоммерфельда большая полуось эллиптической орбиты электрона определяется только главным квантовым числом n , точно так же, как радиус орбиты в теории Бора. Из уравнения (93) следует, что

$$b = \frac{nk h^2}{4\pi^2 e^2 m_e}. \quad (99)$$

Подставляя эти значения в уравнение (94), для E получим

$$W = -E = \frac{12\pi^2 e^4 m_e}{h^2 (k+r)^2} = \frac{2\pi^2 e^4 m_e}{h^2 n^2}. \quad (100)$$

Таким образом, энергия атома в любом стационарном состоянии определяется только суммой $(r+k)$ радиального и азимутального квантовых чисел и не зависит от отдельных значений r и k . Используя соотношение частот Бора

$$h\nu = E_2 - E_1, \quad (61)$$

для волнового числа испускаемого излучения можно получить

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{12\pi^2 e^4 m_e}{h^3 c} \left\{ \frac{1}{(r_1 + k_1)^2} - \frac{1}{(r_2 + k_2)^2} \right\}. \quad (101)$$

Что касается расположения спектральных линий, то теория эллиптических орбит приводит к тем же результатам, что и теория круговых орбит, поскольку при $n=r+k$ уравнения (62) и (101) совпадают. Однако идея эллиптического движения электрона является далеко не лишней. Хотя она предсказывает одинаковые значения для частот спектральных линий, из нее следует, что одна и та же линия может быть получена рядом различных комбинаций.

На рис. 13 показано, что орбиты 4_4 , 3_3 , 2_2 и 1_1 являются круговыми. Но из геометрии известно, что отношение b/a может быть любым в пределах от 0 до 1, благодаря чему облик эллипсов может изменяться от прямой линии до окружности. В теории Зоммерфельда введено ограничение, что отношение b/a должно равняться отношению квантовых чисел k/n , следовательно, допустимые эллиптические орбиты имеют строго определенную форму. Из квантовых постулатов, выраженных уравнениями (80) и (81), следует, что размер главной полуоси эллипса для допустимых орбит является величиной, кратной наименьшему боровскому радиусу a_1 , а при заданной величине главной полуоси может существовать лишь несколько эллипсов с различным эксцентриситетом. По соображениям, которые будут изложены несколько позже, здесь не рассматривается прямолинейное движение, аналогичное колебанию маятника, когда электрон проходит через ядро

($k = 0$). Следовательно, при каждом заданном значении n квантовое число k может принимать значения $1, 2, 3, \dots, n$. Переходы от состояний, когда главное квантовое число равно 3, к состояниям с главным квантовым числом 2 могут осуществляться шестью различными путями. Три высших энергетических уровня описываются системой

$$n = 3 \begin{cases} k = 3, & r = 0, \\ k = 2, & r = 1, \\ k = 1, & r = 2, \end{cases}$$

а два низших уровня—системой

$$n = 2 \begin{cases} k = 2, & r = 0, \\ k = 1, & r = 1. \end{cases}$$

Все шесть переходов соответствуют одной и той же частоте и в спектре должны давать одну и ту же линию. Поэтому тонкая структура спектра атома водорода здесь еще остается необъясненной.

Перейдем теперь к вопросу о скорости движения электрона по заданной орбите. В теории Бора (см. выше) для первой (внутренней) орбиты найдено, что v равно $1/137$ скорости света c . Согласно теории относительности, масса m движущейся частицы зависит от скорости ее движения v . Эти величины связаны с массой покоя m_0 и скоростью света уравнением Лорентца

$$m = \frac{m_0}{\sqrt{1 - v^2/c^2}}. \quad (102)$$

При скорости движения электрона $c/137$ эта поправка достаточно велика и играет заметную роль. Поэтому Зоммерфельд в теорию водородного атома ввел поправки, вытекающие из теории относительности. Основным результатом его вычислений состоит в том, что для различных орбит, отвечающих одному значению $k+r$, энергия оказывается немного различной. Для шести приведенных выше переходов Зоммерфельд нашел, что теоретически расстояние между линиями в спектре должно составлять $0,365 \text{ см}^{-1}$, что согласуется с найденной на опыте величиной для мультиплетности линии H_α . Тот факт, что на опыте найдено шесть, а не двенадцать линий, можно считать экспериментальным основанием для отказа от рассмотрения значения $k = 0$, соответствующего маятникообразному движению электрона.

ЭФФЕКТ ЗЕЕМАНА; МАГНИТНОЕ КВАНТОВОЕ ЧИСЛО

Один из наиболее хорошо известных законов электромагнетизма, установленный Фарадеем, гласит, что электрический ток i , проходящий через бесконечно малый виток площадью dS , эквивалентен бесконечно малому магниту с моментом idS , расположенному в центре витка и направленному перпендикулярно к его плоскости. Поэтому если атомы действительно имеют структуру, предполагаемую теорией Бора, то каждая электронная орбита должна характеризоваться определенным магнитным моментом. Поскольку электрон за секунду совершает $\omega/2\pi$ оборотов вокруг ядра, электрический «ток» равен $(\omega/2\pi)e$. Если предположить, что орбита является круговой с радиусом r , то для магнитного момента получается уравнение

$$M = \frac{\omega e r^2}{2} \text{ эл. ст. ед.} = \frac{\omega e r^2}{2c} \text{ эл. м. ед.} \quad (103)$$

Отметим, что механический момент количества движения p_θ , связанный с вращением частицы с массой m_e по круговой орбите радиуса r , равен

$p_\theta = I\omega = m_e r^2 \omega$. Исключая угловую скорость ω , получим $M = \frac{e p_\theta}{2m_e c}$. Поскольку механический момент количества движения квантуется (по закону $p_\theta = k \frac{h}{2\pi}$), то для магнитного момента можно записать

$$M = k \frac{he}{4\pi m_e c}. \quad (104)$$

Таким образом, квантование механического момента ведет к квантованию магнитного момента, благодаря чему магнитные моменты атомов оказываются целыми кратным $he/4\pi m_e c$. Штерн и Герлах измерили магнитные моменты атома водорода и водородоподобных атомов (например, серебра), находящихся на самых низких квантовых уровнях ($n = k = 1$). Найденные ими значения совпадают с теоретической величиной $he/4\pi m_e c = 9,268 \cdot 10^{-21}$ эл. м. ед. Эта величина является единицей магнитного момента и называется магнетонем Бора.

В предыдущих разделах можно было не рассматривать магнитный момент атома водорода, поскольку при отсутствии внешнего электромагнитного поля он не играет роли. Однако если атом поместить в электромагнитное поле, то атомные моменты уже взаимно не компенсируются, а стремятся ориентироваться в направлении поля. Этой тенденции противодействует механическое движение частиц. При изучении поведения атомов во внешних полях выявился тот важный факт, что электроны движутся в пространстве трех измерений. Их орбиты являются эллипсоидальными, а не эллиптическими. Движение по эллипсу соответствует двум степеням свободы и, согласно теории Зоммерфельда, описывается двумя квантовыми условиями. Совершенно аналогично тот факт, что плоскость эллиптической орбиты должна быть наклонена под различными углами к выбранному направлению, приводит к необходимости учесть третью степень свободы и использовать третье квантовое условие. В качестве третьей координаты можно выбрать угол φ , образованный направлением магнитного момента и направлением поля. Сопряженный момент количества движения равен

$$p_\varphi = p_\theta \cos \varphi. \quad (105)$$

Условие квантования имеет вид

$$p_\varphi = m \frac{h}{2\pi}, \quad (106)$$

где m — новое квантовое число. Исключая p_φ , получим

$$\cos \varphi = \frac{mh}{2\pi p_\theta} \quad (107)$$

Из этого уравнения следует, что при заданной величине момента p_θ существует ограниченное число плоскостей, в которых допустимо движение. Поэтому третье квантовое условие иногда называют пространственным квантованием. Подставляя $p_\theta = k(h/2\pi)$, получим

$$\cos \varphi = \frac{m}{k}. \quad (108)$$

Поскольку предельными значениями $\cos \varphi$ является ± 1 , предельными значениями m являются $+k$ и $-k$. Таким образом, m может иметь любое целочисленное значение, лежащее в пределах:

$$m = -k, -k+1, -k+2, \dots, -1, 0, +1, 2, \dots, k-1, k.$$

Следовательно, при заданной величине азимутального квантового числа k возможно $2k+1$ орбит. На рис. 14 [27] схематически представлен случай, отвечающий $k=3$.

Определим теперь добавочную энергию, которую приобретает атом за счет взаимодействия между магнитным моментом атома и внешним магнитным полем. Энергия магнита с моментом M , расположенным под углом φ к направлению поля H , равна

$$u = -MH \cos \varphi. \quad (\text{VII}, 11)$$

Поскольку $M = khe/4\pi m_e c$ и $\cos \varphi = m/k$,

$$u = -\frac{eH}{4\pi m_e c} mh.$$

Так как m может иметь как положительное, так и отрицательное значение, полная энергия атома во внешнем поле может как увеличиваться, так и уменьшаться.

Добавив в формулу Зоммерфельда слагаемое, учитывающее магнитное взаимодействие с полем, получим

$$W_{n, k, m} = \frac{2\pi e^4 \mu}{h^2} \frac{1}{(r+k)^2} + \frac{eHh}{4\pi m_e c} m. \quad (109)$$

Условие частот Бора дает $h\nu = W_{n_1, k_1, m_1} - W_{n_2, k_2, m_2}$, откуда

$$\nu = \frac{2\pi^2 e^4 \mu}{h^3} \left\{ \frac{1}{(r_1+k_1)^2} - \frac{1}{(r_2+k_2)^2} \right\} + \frac{eH}{4\pi m_e c} (m_1 - m_2). \quad (110)$$

Поэтому в спектре атома водорода в дополнение к исходным линиям при наличии магнитного поля должен появиться ряд новых линий, расположенных по обе стороны от основных. Это связано с тем, что m_1 и m_2 могут принимать как положительные, так и отрицательные значения. Более того, линии должны располагаться на равных расстояниях, пропорциональных напряженности магнитного поля H . Эти факты были открыты Зееманом еще в 1896 г. Интересно, что величина разделения линий $eH/4\pi m_e c$ не содержит постоянной Планка. Вот почему классическая электромагнитная теория света смогла объяснить эту величину. Лармор показал, что задачу можно решить, если использовать аналогию с движением вращающегося волчка при действии небольшой по величине внешней силы. Движущийся по орбите электрон ведет себя подобно волчку — исходная частота движения электрона по орбите остается почти неизменной, однако плоскость орбиты прецессирует. Лармор показал, что частота, отвечающая прецессионному движению, равна $eH/4\pi m_e c$. Однако классическая теория не была в состоянии объяснить число спектральных линий, возникающих в магнитном поле. Перед тем как перейти к другим темам, укажем еще на одно важное обстоятельство. Из уравнения (108) видно, что в общем случае m_2 может иметь $2k_2+1$ различных значений, а m_1 может иметь $2k_1+1$ значений. Поэтому переходы между двумя состояниями, описываемыми с помощью чисел k_2 и k_1 , могут осуществиться $(2k_2+1)(2k_1+1)$ способами. Однако на опыте найдено значительно меньше линий, чем следовало ожидать из уравнения (110). Это означает, что некоторые из возможных переходов фактически являются запрещенными. Дальнейшие опыты показали, что волновые числа, соответствующие наблюдающимся на опыте линиям, можно найти, если предположить, что возможны только такие переходы, при которых m изменяется на единицу или остается постоянным. Это дает нам первое эмпирическое правило отбора, а именно

$$\Delta m = \pm 1 \text{ или } 0. \quad (111)$$

Второе правило отбора рассмотрено в следующем разделе. Оба эти правила можно истолковать теоретически, но в настоящий момент их можно

считать эмпирическими законами. При рассмотрении принципа соответствия уже было показано, что правило отбора приходится использовать и в области совпадения законов классической и квантовой механики.

СПЕКТРЫ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ; СПИНОВОЕ КВАНТОВОЕ ЧИСЛО

Хорошо известно, что водород занимает исключительное положение в периодической таблице. Он является первым членом первой группы, в которую входят также литий, натрий, калий, рубидий и цезий. Из различных свойств химических элементов, которым посвящена гл. V, здесь рассматривается только способность атомов терять электрон и превращаться в положительные ионы H^+ , Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ и Cs^+ . Катионы элементов первой группы являются достаточно стабильными в растворителях, препятствующих соединению их с такими анионами, как F^- , Cl^- , Br^- и I^- . Атомы всех элементов первой группы содержат один электрон, свойства которого резко отличаются от остальных; этот электрон обуславливает химическое поведение и оптические свойства элемента. Остальная часть атома щелочного металла состоит из ядра с зарядом $+Ze$, где Z — целое число, и $Z - 1$ электронов, суммарный магнитный момент которых равен нулю. Можно считать, что они занимают замкнутые электронные оболочки. Таким образом, нет ничего необычного в том факте, что спектры щелочных металлов напоминают спектр атома водорода, хотя эти спектры и обладают рядом существенных отличий.

Величина терма для водородоподобного атома с главным квантовым числом n и зарядом ядра $+Ze$ равна

$$W = \frac{2\pi^2 Z^2 e^4 \mu}{n^2 h^2}. \quad (112)$$

Несмотря на то что для щелочных металлов заряд Ze больше, чем для атома водорода, «эффективный» заряд ядра не может сильно отличаться, так как влияние общего положительного заряда $+Ze$ в значительной мере компенсируется отрицательным зарядом остальных $(Z-1)$ электронов. И действительно, на опыте найдено, что для атомов щелочных металлов W меньше, чем для водорода. Кроме того, для водорода величина W зависит только от главного квантового числа n и не зависит от азимутального квантового числа k . В атомах щелочных металлов внеядерные электроны влияют на орбиту оптического электрона по-разному в зависимости от эксцентриситета электронной орбиты. Для вытянутых орбит (n/k велико) электрон испытывает более сильное влияние внутренних электронов, чем для круговых орбит ($n/k = 1$); поэтому термы для атомов щелочных металлов в отличие от водородоподобных атомов должны зависеть как от n , так и от k . Вот почему в данном случае при описании спектров следует учитывать большее число термов, а сами спектры, казалось бы, должны содержать больше линий. Однако на опыте установлена иная картина. Гипотетический спектр, составленный из полного числа возможных комбинаций термов, содержит значительно больше линий, чем спектр, наблюдаемый в действительности. Отсюда становится ясным, что не все мыслимые переходы являются физически возможными и что существует закон, управляющий запретом переходов.

Общепринятым является следующий способ описания термов: главное квантовое число n обозначается цифрой, а азимутальное квантовое число — буквами:

$$\begin{aligned} s & \text{ при } k = 1, \\ p & \text{ » } k = 2, \\ d & \text{ » } k = 3, \\ f & \text{ » } k = 4. \end{aligned}$$

Таким образом, $3p$ описывает электронную орбиту, для которой главное квантовое число равно 3, а азимутальное квантовое число равно 2; $5f$ соответствует терму с главным квантовым числом 5 и азимутальным квантовым числом 4. Поскольку максимальным значением k является n , первым членом s серии является $1s$, а в других сериях ими будут $2p$, $3d$ и $4f$. Изучение спектров показывает, что возможными являются только такие переходы, при которых азимутальное квантовое число k изменяется на единицу. Таким

образом, второе правило отбора имеет вид

$$\Delta k = \pm 1. \quad (113)$$

Термы p -состояний, следовательно, могут комбинироваться только с термами s - и d -состояний, а термы d -состояний — только с термами p - и f -состояний. На рис. 15 (см. [27]) приведена схема термов для натрия. Основные спектральные линии соответствуют переходам

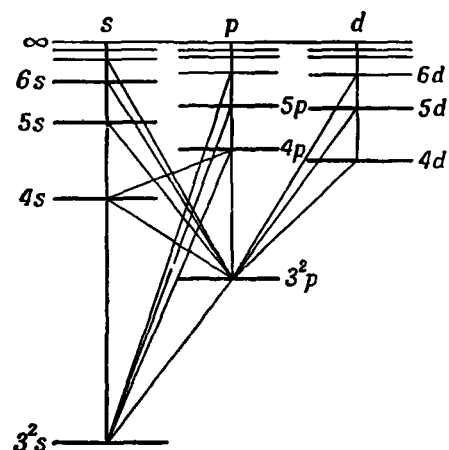
$np \rightarrow 1s$ главная серия,

$ns \rightarrow 2p$ резкая серия,

$nd \rightarrow 2p$ диффузная серия,

$nf \rightarrow 3d$ фундаментальная серия

(не показана на рис. 15).



Р и с. 15. Системы термов и обозначение спектральных серий для атома натрия.

Горизонтальные линии на этом рисунке расположены на расстояниях, пропорциональных энергиям различных состояний. Для заданного азимутального квантового числа k состояния различаются по величине главного квантового числа n . Допустимые электронные переходы показаны на рис. 15 наклонными линиями. Для всех серий общий предел достигается при $n \rightarrow \infty$.

Эта система условных обозначений, по которой буквы s , p и d приняты для обозначения азимутального квантового числа атома, будет широко использоваться в ходе дальнейшего изложения; по аналогии строчные греческие буквы σ , π и δ приняты для обозначения состояний отдельных электронов, а соответствующие прописные буквы Σ , Π и Δ — для описания состояний простых молекул.

На рис. 15 приведено не полное схематическое изображение спектра атома натрия. Хорошо известно, что каждая из линий спектра в действительности является дублетом. Знаменитый натриевый дублет 5896 и 5890 Å вызван двумя очень близкими переходами, энергии которых равны соответственно 48 630 и 48 700 кал/г-атом. Таким образом, энергия двух возбужденных состояний отличается всего лишь на 70 кал/г-атом. На основании изложенного выше, казалось бы, можно было объяснить эту разницу с помощью теории относительности так, как предлагал Зоммерфельд. Однако объяснение оказалось совершенно другим. Под действием не слишком сильного магнитного поля натриевый дублет расщепляется довольно странным и сложным образом. Исходные линии исчезают, причем одна из них заменяется четырьмя линиями, расположенными симметрично относительно того места, где находилась первоначальная линия. Совершенно аналогично другая линия расщепляется на шесть компонент. Разделение в каждом случае оказывается меньше классического $eH/4\pi mc$, найденного для нормального эффекта Зеемана в слабых полях. Ланде [28] удалось подобрать

эмпирическую формулу для величины расщепления, а Уленбек и Гаудсмит [29] дали этим фактам теоретическое объяснение. Они постулировали, что каждый электрон вращается вокруг собственной оси. Это позволяет ввести четвертое квантовое число (s), чтобы учесть механический момент, соответствующий четвертой степени свободы. По аналогии с орбитальным моментом можно принять, что момент количества движения, обусловленный вращением электрона, равен $s(h/2\pi)$, где s — спиновое квантовое число. Азимутальное квантовое число k соответствует орбитальному моменту $k(h/2\pi)$, причем существует $2k+1$ различных типов такого движения. Совершенно аналогично можно принять, что существуют еще $2s+1$ состояний, отвечающих движению электрона. Поскольку почти все термы спектров щелочных металлов, за исключением дополнительной серии, являются дублетами, приходится принять, что $2s+1=2$, откуда $s = \frac{1}{2}$. Теперь момент количества движения, обусловленный вращением электрона $\frac{1}{2}(h/2\pi)$, можно векторно сложить с орбитальным моментом $k(h/2\pi)$; другими словами, складывая два механических момента, мы получим

$$j = k \pm s, \quad (114)$$

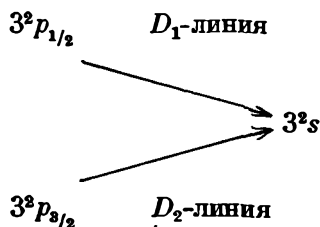
или

$$j_1 = k + \frac{1}{2} \quad \text{и} \quad j_2 = k - \frac{1}{2}.$$

j получило название внутреннего квантового числа. Анализ спектральных термов, определяющих существование, взаимное расположение и расщепление линий в дублетах, приводит к третьему и последнему правилу отбора, а именно

$$\Delta j = \pm 1 \quad \text{или} \quad 0. \quad (115)$$

При условной записи термов их мультиплетность указывается верхним индексом перед буквой, а отдельные члены мультиплета отмечаются нижним индексом после буквы. Таким образом, три состояния, соответствующие терму 3p в порядке возрастания энергии, будут 3p_0 , 3p_1 и 3p_2 . Комбинировать могут только термы, индексы которых одинаковы или отличаются на единицу. Таким образом, 3p_0 терм не может комбинировать с 3d_2 термом. Не могут также комбинировать два терма с нулевыми индексами. Упомянутый выше натриевый дублет возникает за счет переходов



Эту схему можно прочесть следующим образом: переход происходит от дублетного состояния (цифра 2 в верхнем индексе) с главным квантовым числом 3 (цифра 3 крупным шрифтом) и азимутальным квантовым числом 2 (обозначаемым буквой p) к синглетному состоянию с главным квантовым числом 3 и азимутальным квантовым числом 1 (записывается буквой s). Как уже указывалось, индексы определяют внутреннее квантовое число j . Используя эту систему обозначений, читатель может теперь разобраться в схемах термов для различных спектров, приведенных в гл. V.

Представление о том, что электрон может находиться в двух состояниях, отличающихся только спином, имеет большое значение для химии, так как гомеополлярная химическая связь осуществляется парой электронов с противоположными направлениями спинов.

ЭФФЕКТ ШТАРКА

Если атомы водорода поместить в сильное электрическое поле [30], то спектральные линии бальмеровской серии расщепляются на компоненты довольно сложно. Смещение новых линий от исходного положения оказывается пропорциональным силе поля, а число линий определяется квантовым состоянием атома. Это явление было теоретически рассмотрено Эшштейном [31] на основании зоммерфельдовской модели водородного атома. Более точная теория этого явления спустя десять лет была развита рядом исследователей на основе волновой механики, изложению которой посвящена следующая глава.

ЭФФЕКТ КОМПТОНА; ИМПУЛЬС СВЕТОВЫХ КВАНТОВ

Вернемся к простому соотношению, открытому Планком для световых квантов:

$$\text{энергия} = h \times \text{частота}. \quad (14)$$

Согласно теории Эйнштейна, энергия частицы с массой m равна mc^2 , где c — скорость света. Поэтому если квант представляет собой частицу, то для нее $mc^2 = h\nu$ или $mc = h \cdot \lambda$. Другими словами, квант света должен обладать импульсом, величина которого определяется уравнением

$$\text{импульс} = h \times \text{волновое число}. \quad (116)$$

В дальнейшем показано, что полное квантовомеханическое описание состояния любой частицы дается четырехмерным вектором, производная которого по времени определяет энергию частицы, а три производные по пространственным координатам дают соответствующие импульсы. Таким образом, соотношения (14) и (116) оказываются тесно связанными между собой. Первый из этих законов уже доказан. Остается сопоставить с опытом соотношения (116).

При рассмотрении вопроса об отражении рентгеновских лучей от поверхности кристаллов (стр. 26) предполагалось, что длины волн отраженных лучей совпадают с исходными. Однако Комптон [32], изучая рассеяние рентгеновских лучей твердыми телами, нашел, что в отраженном луче появляется излучение с длинами волн, большими чем в падающем пучке. Это явление, необъяснимое с точки зрения волновой теории света, было вскоре объяснено самим Комптоном с помощью квантовой теории. Поскольку энергия кванта рентгеновского излучения ($h\nu$) очень велика по сравнению с энергией связи электрона в рассеивающем твердом теле, эффект Комптона обычно рассматривается как явление соударения падающих фотонов и свободных электронов. Электрон, рассеивающий рентгеновское излучение, получает энергию «отдачи», достаточную для его вылета из твердого тела.

В теории эффекта Комптона это явление рассматривается как простое соударение между свободным электроном и фотоном, и к нему применяются законы сохранения энергии и импульса. Предположим, что квант света с энергией $h\nu$ и импульсом $h\nu/c$ соударяется с первоначально покоящимся электроном с массой m_0 и энергией m_0c^2 . Пусть скорость электрона после соударения равна v . В этом случае масса электрона после соударения будет равна

$$m = \frac{m_0}{\sqrt{1 - v^2/c^2}}. \quad (102)$$

Обозначим частоту рассеянного света через ν' , так что энергия и импульс рассеянных фотонов будут соответственно равны $h\nu'$ и $h\nu'/c$. Наконец, через φ и ψ обозначим углы рассеяния, показанные на рис. 16. Закон сохранения энергии в этом случае приобретает вид

$$h\nu + m_0c^2 = h\nu' + mc^2 = h\nu' + \frac{m_0c^2}{\sqrt{1-v^2/c^2}}, \quad (117)$$

а закон сохранения момента количества движения можно записать в виде

$$\frac{h\nu}{c} = \frac{h\nu'}{c} \cos \varphi + mv \cos \psi, \quad (118)$$

и

$$0 = \frac{h\nu'}{c} \sin \varphi - mv \sin \psi. \quad (119)$$

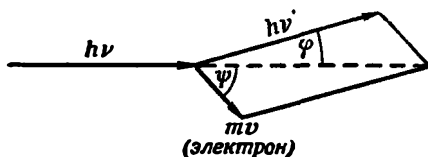
Исключая ψ и v^2 из этих трех уравнений, получим

$$c \left(\frac{1}{\nu'} - \frac{1}{\nu} \right) = \frac{h}{m_0c} (1 - \cos \varphi), \quad (120)$$

или

$$\Delta\lambda = \lambda' - \lambda = \frac{h}{m_0c} (1 - \cos \varphi). \quad (121)$$

Максимальное увеличение длины волны рассеянного рентгеновского кванта ($\Delta\lambda$) равно h/m_0c . Оно достигается при $\cos \varphi = 0$, т. е.



Р и с. 16. Разложение импульса исходного кванта по компонентам.

когда $\varphi = 90^\circ$. Величина h/m_0c , равная $0,0242 \text{ \AA}$, называется комptonовской длиной волны. Обозначив эту величину через λ_0 , можно записать формулу для рассеяния лучей в следующем виде:

$$\Delta\lambda = 2\lambda_0 \sin^2 \frac{\varphi}{2}. \quad (122)$$

Все следствия этого уравнения были тщательно проверены. Найдено, что степень рассеяния не зависит от длины волны падающего света и природы рассеивающего тела. Более того, для всех твердых тел, таких, как парафин, графит, сера, серебро, алюминий, молибден и кальцит, максимальное рассеяние наблюдается при отмеченных условиях.

Эффект Комптона изучался также в газах, где угол рассеяния можно найти благодаря тому обстоятельству, что электрон отдачи и фотон вызывают вторичные эффекты, позволяющие определить их пути в камере Вильсона. Изучение эффекта Комптона позволило получить прямое доказательство того, что световые кванты обладают импульсом. Поэтому фотоны могут оказывать давление и им можно приписать массу.

СООТНОШЕНИЕ ДЕ-БРОЙЛЯ. ДЛИНА ВОЛНЫ ЧАСТИЦ, ОБЛАДАЮЩИХ МАССОЙ ПОКОЯ

Уравнение $mc = h/\lambda$, связывающее импульс и длину волны светового кванта, получается из уравнения Планка $\epsilon = h\nu$ и полученного Эйнштейном в теории относительности уравнения $\epsilon = mc^2$. В 1924 г. де-Бройль высказал смелую мысль о том, что аналогичное соотношение должно связывать импульс и длину волны не только для фотонов, но и для других корпускул. Согласно его теории, с любой частицей массы m связана такая длина волны λ , что

$$p = mv = \frac{h}{\lambda}. \quad (116)$$

Это соотношение де-Бройля было проверено независимо Дэвиссоном и Джермером [33], а также Томсоном [34]. Они использовали электроны, движущиеся с различными скоростями. Кинетическая энергия электронов, движущихся под воздействием ускоряющей разности потенциалов V , равна

$$\frac{1}{2} mv^2 = Ve, \quad (142)$$

Объединяя это уравнение с уравнением де-Бройля, получим

$$\lambda = \frac{h}{(2meV)^{1/2}}. \quad (123)$$

Подставив $h = 6,624 \cdot 10^{-27}$ эрг·сек, $m = 9,109 \cdot 10^{-28}$ г, $e = 4,802 \cdot 10^{-10}$ эл. ст. ед. и учитывая, что 1 эл. ст. ед. потенциала равна 300 в/см, можно получить соотношение

$$\lambda (\text{Å}) = \frac{12,27}{\sqrt{V} \text{ (в/см)}}, \quad (124)$$

связывающее длину волны, выраженную в Å, с ускоряющей разностью потенциалов в вольтах. Из этой формулы видно, что электроны, движущиеся под воздействием разности потенциалов от 1,5 до 15 000 в/см, характеризуются волнами от 10 до 0,1 Å. Мы уже знаем, что кристаллы являются подходящей дифракционной решеткой для измерения длин волн в области спектра рентгеновских лучей; поэтому метод Брэгга можно использовать при проверке гипотезы де-Бройля для электронов.

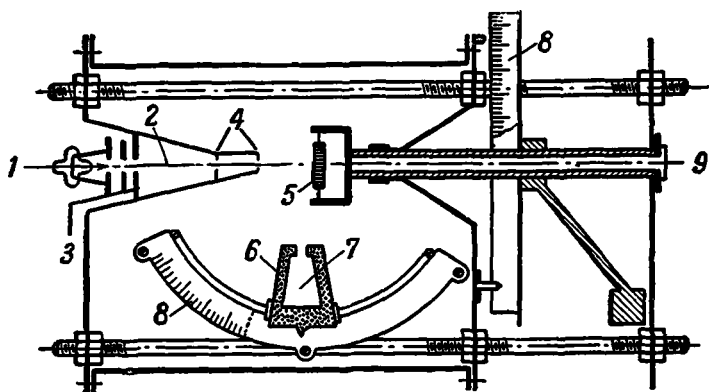
На рис. 17 схематически представлена установка Дэвиссона и его сотрудников. Электроны, испускаемые нагретой вольфрамовой нитью, через отверстие проходят в камере у с ускоряющим электрическим полем, напряженность которого можно было регулировать. Тонкий пучок электронов, обладающих известной скоростью, направлен перпендикулярно поверхности кристалла никеля. Электроны отражаются от плоскости (111), или границированной плоскости кристалла. Угол отражения θ измеряется при помощи гальванометра, отмечающего максимум интенсивности. Оказалось, что величины углов, соответствующих максимальной интенсивности, подчиняются уравнению Брэггов

$$n\lambda = 2d \sin \theta, \quad (1,37)$$

а длины волн находятся в полном соответствии с уравнением де-Бройля. Например, при $V = 54$ в/см наиболее интенсивное отражение ($n = 1$) происходило при $\theta = 50^\circ$. Так как расстояния d между соседними слоями в кристалле никеля равны 1,25 Å, уравнение Брэггов дает $\lambda = 1,65$ Å, тогда как длина волны, постулируемая в теории де-Бройля, составляет 1,66 Å.

Метод Г. П. Томсона основан на пропускании тонкого пучка (диаметром 0,23 мм) быстрых электронов (получаемых в вакуумном разряде) через

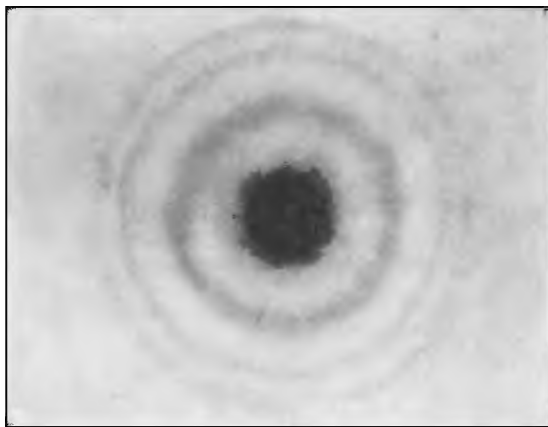
очень тонкие слои металлов. Последовательным погружением металлов в раствор КОН и царскую водку были изготовлены фольги из золота и алюминия толщиной в несколько тысяч атомных слоев. Такие фольги оказались



Р и с. 17. Схема установки для изучения дифракции электронов (по работе [35])

1 — вольфрамовая нить; 2 — электронная пушка; 3 — зона ускорения электронов; 4 — диафрагмы; 5 — кристалл; 6 — кварц; 7 — подвижный коллектор; 8 — градуированная шкала; 9 — ось вращения кристалла.

прозрачными для электронов. Аналогично тому, как рентгеновские лучи дифрагируют на мельчайших кристаллах, электроны дифрагируют в фольге, через которую они проходят. Более того, получаемая дифракционная картина показывает, что электроны в самом деле ведут себя так, как если бы они были волнами с длиной волны, соответствующей уравнению де-Бройля. На рис. 18 показана дифракционная картина, полученная для золотой фольги. Для того чтобы эти результаты можно было считать неопровержимым подтверждением теории де-Бройля, следовало бы показать, что эти дифракционные картины вызваны самими электронами, а не рентгеновским излучением, которое они могут вызывать. Этот вопрос можно было решить опытным путем, приложив внешнее магнитное поле, которое изменяет траекторию движения электронов, но не в состоянии изменить путь рентгеновских лучей. И действительно, оказалось, что в магнитном поле вся дифракционная картина смещается.



Р и с. 18. Дифракционные кольца, вызываемые интерференцией электронов при их прохождении через золотую фольгу (по Томсону [34]).

Первоначальные результаты были затем подтверждены и расширены огромным числом исследований. При простейшем изложении, приведенном выше, можно было получить только приближенное согласие теории с опытом. Однако не было учтено два обстоятельства: во-первых, не учитывалось изменение массы m электрона со скоростью и, во-вторых, не принималась

во внимание сложная природа отражающих поверхностей кристаллов. Если все это учесть, то соответствие теории с опытом оказывается абсолютным.

ВОЛНЫ И ЧАСТИЦЫ

Не входя в детали, стоит еще раз отметить, что такие явления, как отражение и преломление света, можно понять, если предположить, что свет состоит из отдельных корпускул, распространяющихся прямолинейно. С другой стороны, такие явления, как дифракция и интерференция света, казалось бы, можно истолковать только с точки зрения представлений о непрерывном волновом движении. Естественно, что в этой главе основное внимание уделено той группе явлений, которая подтверждает корпускулярную или квантовую природу излучения. Свет с частотой ν здесь рассматривался как нечто, обладающее энергией $h\nu$ и массой $h/\lambda\nu$. Но хорошо известные опыты по интерференции света не теряют своей убедительности, и поэтому следует считать доказанным, что свет обладает двойственным характером. В одних случаях он проявляет волновые свойства, а в других — свойства частиц. Правильность соотношения де-Бройля заставляет нас использовать такой же своеобразный подход и к материи.

ЧИСЛЕННОЕ ЗНАЧЕНИЕ ПОСТОЯННОЙ ПЛАНКА

Каждая обстоятельная теория вводит свои основные постоянные. Таковыми постоянными являются:

- N_0 в атомной теории,
- k в кинетической теории газов,
- e в электростатической теории,
- h в квантовой теории.

Не существует другого более убедительного доказательства правильности теории, чем определение этих величин на опыте из совершенно различных источников при условии, что новая теоретическая постоянная имеет действительно воспроизводимое значение. В табл. 9 приведены значения

Т а б л и ц а 9

Численное значение постоянной Планка

Метод получения исходных данных	Классическое или эмпирическое уравнение	Квантовомеханическая формула	Численное значение h , 10 ⁻²⁷ эрг·сек
Распределение термического излучения	$E_\lambda = \frac{\alpha}{\lambda^5} e^{-\beta/\lambda T}$	$\alpha = 8\pi h^3 c$ $= hc/k$	6,598
Постоянная общего излучения	$S = \sigma T^4$	$\sigma = \frac{2\pi^5 k^4}{15 h^3 c^2}$	6,605
Фотоэлектрические явления	—	$\nu = \nu_0 + \frac{e}{h} V$	6,589
Интенсивности линий в спектре комбинационного рассеяния	$I_b/I_v = A_e^{-\Delta E/kT}$	$\Delta E = h\Delta\nu = h(\nu_v - \nu_b)$	6,56
Спектр атома водорода	$\frac{1}{\lambda} = R_H \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$	$R_H = \frac{2\pi^2 e^4 \mu_H}{h^3 c}$	6,625

постоянной Планка, полученной различными путями, причем численные значения h в каждом случае были найдены совершенно независимо.

Принятое в этой книге значение постоянной Планка равно

$$h = 6,624 \cdot 10^{-27} \text{ эрг} \cdot \text{сек.}$$

Упражнения

1. Основываясь на простой теории Бора, выведите выражение для частоты света, испускаемого водородоподобным атомом. Каким образом теорию можно использовать для объяснения спектра рентгеновских лучей? Длины волн видимого спектра водорода выражаются соотношением

$$\frac{1}{\lambda} = 1,1 \cdot 10^{16} \left\{ \frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right\} \text{ см}^{-1}.$$

Оцените приближенно атомный номер элемента, если самая короткая длина волны в спектре испускаемых рентгеновских лучей элемента равна $1,0 \cdot 10^{-8}$ см.

2. Дайте объяснение некоторым опытным фактам, на которых основана волновая теория материи. Сформулируйте наиболее важные положения этой концепции для химии.

3. Опишите два метода, с помощью которых была определена величина постоянной Планка h .

4. Объясните: а) фотоэлектрическую пороговую частоту, б) туннельный эффект, в) соотношение де-Бройля.

5. Опишите в общих чертах выдвинутую Эйнштейном теорию теплоемкостей простых твердых тел и расскажите вкратце о путях развития этой теории.

6. Используя опытные данные, рассмотрите критически два метода определения: а) числа Авогадро N_0 и б) постоянной Планка h .

7. Покажите, что для атома водорода $-e$ (кинет.) = $+\frac{1}{2} e$ (потенциальн.) = $-\frac{1}{2} nh\nu$, где ν выражается уравнением (74).

ЛИТЕРАТУРА

1. Planck M., Ann. Physik, 1, 69, 1900.
2. Scientific Papers of Bureau of Standards, No. 360, 1920.
3. Lummer, Pringsheim, Verhandl. der dtsh. Physikal. Gesellschaft, 1, 288, 1899.
4. Planck M., Ann. Physik, 4, 553, 1901.
5. Einstein A., Ann. Physik, 23, 183, 1907.
6. Landolt, Börnstein, Physikalische-Chemischen Tabellen, Springer, Berlin.
- 6a. Krishnan K. S., Roy S. K., Proc. Roy. Soc., A207, 448, 1951.
7. Einstein A., Ann. Physik, 34, 170, 1911; 35, 679, 1911.
8. Sutherland W., Phil. Mag., 30, 318, 1890; Lindemann F. A., Physikal. Z., 11, 609, 1910.
9. Debye P., Ann. Physik, 39, 789, 1912.
10. Schrödinger E., Physikal. Z., 20, 452, 1919.
11. Meesom, Kok, Leiden Comm., 219d, 1932.
12. Meads, Forsythe, Giauque, J. Amer. Chem. Soc., 63, 1902, 1941.
13. Pitzer, J. Chem. Phys., 6, 68, 1938; Robertson, Fox, Martin, Proc. Roy. Soc., A157, 579, 1936.
14. Born, Kármán von, Physikal. Z., 13, 297, 1912; Blackman, Proc. Roy. Soc., A148, 365, 1935; A149, 117, 1935.
15. Hertz, Ann. Physik, 31, 983, 1887; Leonard, Ann. Physik, 8, 149, 1902.
16. Einstein A., Ann. Physik, 17, 132, 1905.

17. Hughes, Du Bridge, Photoelectric Phenomena, McGraw-Hill, 1932, p. 20.
18. Richardson, Compton, Phil. Mag., 24, 575, 1912.
19. Hughes, Phil. Trans., 212, 205, 1912.
20. Millikan, Phys. Rev., 7, 362, 1916.
21. Jain, Krishnan, Proc. Roy. Soc., A213, 143, 1952.
22. Bohr N., Phil. Mag., 26, 476, 1913; Bohr N., The Theory of Spectra and Atomic Constitution, 2nd ed., Cambridge, 1924.
23. Urey, Brickwedde, Murphy, Phys. Rev., 39, 864, 1932.
24. Ballard, White, Phys. Rev., 43, 941, 1933.
25. White, Introduction to Atomic Spectra, McGraw-Hill, 1934.
26. Sommerfeld, Ann. Physik, 51, 1, 1916.
27. Born, Atomic Physics, Blackie, 1935, p. 109.
28. Landé, Z. Physik, 5, 231, 1921.
29. Uhlenbeck, Goudsmit, Naturwiss., 13, 953, 1925.
30. Stark J., Ann. Physik, 48, 193, 1915.
31. Epstein P., Ann. Physik, 50, 489, 1916.
32. Compton, Phys. Rev., 22, 409, 1923.
33. Davisson, Germer, Phys. Rev., 30, 705, 1927.
34. Thomson G. P., Proc. Roy. Soc., A117, 600, 1928.
35. Castelfranchi, Recent Advances in Atomic Physics, 2, 296, Churchill, London, 1932.

ГЛАВА IV

МАТЕМАТИЧЕСКИЙ АППАРАТ КВАНТОВОЙ ТЕОРИИ

Из классической электромагнитной теории света известно уравнение распространения плоской гармонической волны:

$$\psi = Ae^{2\pi i(\pm kx - vt)} \quad (1)$$

Движение названо плоским потому, что оно относится к зависимости ψ только от одной координаты x ; гармоническим — поскольку ψ изменяется периодически при изменении как x , так и t . Уравнение (1) описывает систему волн, так как оно имеет бесконечное число решений, отвечающих различным значениям постоянной A . Двукратное дифференцирование по x и t дает известные уравнения простого гармонического движения:

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} = -4\pi^2 k^2 \psi \quad (2)$$

и

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial t^2} = -4\pi^2 v^2 \psi. \quad (3)$$

Величина ψ приобретает исходное значение A при условии

$$kx = vt. \quad (4)$$

Но x/t есть скорость распространения волн, поэтому

$$c = \frac{v}{k} = v\lambda. \quad (5)$$

Основное предположение волновой механики состоит в следующем. Подобно тому как для света измеряемые на опыте свойства (частота, длина волны, скорость) определяются периодическими изменениями ψ , так и для всех материальных систем (таких, как кванты света, электроны, ионы, атомы и молекулы) предполагается, что измеряемые на опыте свойства (энергия, импульс, устойчивость) также определяются периодической функцией ψ , характеризующей свойства системы. Основная задача современной квантовой теории заключается в нахождении функции ψ для рассматриваемых систем и вычислении с ее помощью наблюдаемых на опыте свойств. В благоприятном для теории случае результаты такого расчета должны совпадать с опытными данными. Во всех случаях решение этой задачи начинается однотипно — с рассмотрения уравнения Шредингера. Ход рассуждений при выводе этого уравнения может быть следующим.

Поскольку уравнение де-Бройля подтверждается во всех случаях, доступных опытной проверке, можно предположить, что для всех материальных систем сохраняется то же соотношение между импульсом частицы mv и вол-

новым числом k для волны, связанной с частицей:

$$k = \frac{1}{\lambda} = \frac{mv}{h}, \quad (\text{III}, 116)$$

Подставляя это выражение в уравнение (2), получим

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} = -4\pi^2 \left(\frac{mv}{h} \right)^2 \psi = -\frac{8\pi^2 m}{h^2} \left(\frac{1}{2} mv^2 \right) \psi. \quad (6)$$

Если заменить кинетическую энергию разностью между полной и потенциальной энергией

$$T = \frac{1}{2} mv^2 = E - V, \quad (7)$$

то уравнение примет вид

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E - V) \psi = 0. \quad (8)$$

Это уравнение и называется уравнением Шредингера. Распространение волны в трехмерном пространстве описывается уравнением

$$\psi = Ae^{2\pi i (k_x x + k_y y + k_z z - vt)}, \quad (9)$$

дифференцирование которого приводит к выражениям

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial^2 \psi}{\partial t^2} &= -4\pi^2 v^2 \psi; & \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} &= -4\pi^2 k_x^2 \psi; \\ \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} &= -4\pi^2 k_y^2 \psi; & \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} &= -4\pi^2 k_z^2 \psi. \end{aligned} \right\} \quad (10)$$

Отсюда

$$T = \frac{h^2}{2m} [k_x^2 + k_y^2 + k_z^2] = E - V, \quad (11)$$

Следовательно, в общем случае уравнение Шредингера имеет вид

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E - V) \psi = 0. \quad (12)$$

Как и все дифференциальные уравнения, это уравнение имеет бесконечное число решений для заданного значения потенциальной энергии*. Подходящие решения отбираются из этого множества решений, если учесть, что ψ и ее первая производная $d\psi/dx$ должны быть непрерывными, конечными и однозначными функциями. Функции ψ , удовлетворяющие этим условиям, называют собственными функциями. Подлинная причина появления этих ограничений и методы решения дифференциальных уравнений с учетом такого рода условий станут понятнее при рассмотрении конкретных задач. Например, если поведение материальной частицы определяется видом функции ψ , соответствующей граничным условиям, то (поскольку каждой собственной функции ψ отвечает заданный уровень энергии) можно сразу же объяснить причину появления стационарных энергетических уровней, непонятную в раннем варианте квантовой теории. Формальная квантовая теория дает также объяснение вероятности переходов атомов и молекул от одного энергетического уровня к другому. Находит объяснение, например, известное явление, что P -термы в атомных спектрах (см. гл. III и V) комбинируют только с S - и D -термами или, в общем, что атомы изменяют свое элект-

* Дифференциальное уравнение для скорости мономолекулярной химической реакции, например, также имеет бесконечное число решений. Однако мы выбираем из них «подходящее», накладывая «граничное» условие $x=0$ при $t=0$.

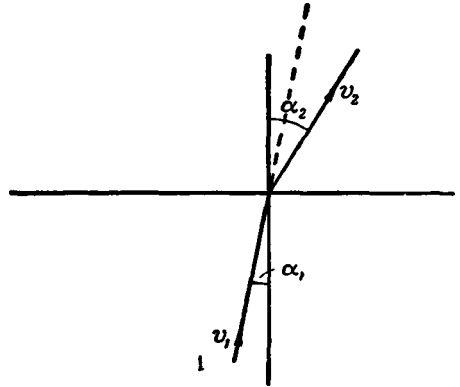
ровное состояние только тогда, когда квантовое число k изменяется на единицу или совсем не изменяется. Из опыта известно, что вероятность перехода молекул ортоводорода в параводород настолько мала, что с экспериментальной точки зрения ею можно всегда пренебречь, за исключением тех случаев, когда присутствуют сильные магнитные поля. Эти факты также можно объяснить методами математической квантовой теории, называемой иногда волновой механикой. Из задач, связанных с вероятностями переходов, здесь будет рассмотрен только вопрос о вероятности радиоактивного распада атомов. Однако прежде всего методами волновой механики стоит рассмотреть описанные в гл. II явления, анализ которых привел к разработке квантовой теории.

Прежде чем перейти к рассмотрению всех этих вопросов, остановимся коротко на явлениях преломления и отражения света.

ЯВЛЕНИЕ ОТРАЖЕНИЯ И ПРЕЛОМЛЕНИЯ СВЕТА

Рассмотрим вопрос о прохождении пучка света из более плотной в менее плотную среду (рис. 1). Согласно корпускулярной теории, световые корпускулы распространяются прямолинейно в первой среде пока они не достигнут поверхности, к которой они подходят под действием силы, направленной по нормали к поверхности. При этом изменится компонента скорости, нормальная к поверхности: она может уменьшиться до нуля или даже изменить свой знак. Компонента скорости, тангенциальная к поверхности, не изменяется. Согласно закону сохранения энергии и импульса,

$$\left. \begin{aligned} \frac{1}{2} m v_1^2 + V_1 &= \frac{1}{2} m v_2^2 + V_2 \\ v_1 \sin \alpha_1 &= v_2 \sin \alpha_2, \end{aligned} \right\} \quad (13)$$



Р и с. 1. Преломление света.

где v — скорость, а V — потенциальная энергия. Отношение коэффициентов преломления для более плотной и менее плотной сред по закону Снелла равно

$$n = \frac{\sin \alpha_2}{\sin \alpha_1}. \quad (14)$$

Поэтому, согласно корпускулярной теории света,

$$n = \frac{v_1}{v_2}. \quad (15)$$

Исключая v_2 , получим следующее выражение для коэффициента преломления:

$$\frac{1}{n^2} = 1 - \frac{V_2 - V_1}{\frac{1}{2} m v_1^2}. \quad (16)$$

Световые корпускулы перейдут из первой среды во вторую, если компонента кинетической энергии, перпендикулярная разделяющей поверхности, окажется больше потенциальной энергии, которая расходуется при таком переходе:

$$\frac{1}{2} m (v_1 \cos \alpha_1)^2 > (V_2 - V_1). \quad (17)$$

Это неравенство можно представить в виде

$$\sin^2 \alpha_1 < 1 - \frac{V_2 - V_1}{\frac{1}{2} m v_1^2}.$$

Из уравнения (16) следует, что правая часть неравенства представляет собой $1/n^2$. Поэтому условие перехода имеет вид

$$\sin \alpha_1 < (1/n). \quad (18)$$

Критическое условие соответствует $\sin \alpha_1 = (1/n)$ или $\alpha_2 = \pi/2$. При

$$\sin \alpha_1 > (1/n)$$

частицы отражаются, а не переходят из одной среды в другую. Таким образом, корпускулярная теория света позволяет объяснить как полный переход света из одной среды в другую, так и его полное отражение, но она не в состоянии описать наблюдаемое на опыте одновременное и неполное отражение и переход света из одной среды в другую. Из опыта известно, что, когда α_1 меньше критического значения, некоторая часть света все же отражается; в то же время, когда α превосходит это критическое значение, свет частично переходит во вторую среду, хотя и с относительно небольшой интенсивностью, быстро падающей с глубиной проникновения.

Эти общеизвестные и легко наблюдаемые факты объяснены в волновой теории света. Для коэффициента преломления волновая теория дает выражение

$$n = \frac{\sin \alpha_2}{\sin \alpha_1} = \frac{\omega_2}{\omega_1}, \quad (19)$$

где ω_1 и ω_2 — скорости распространения волн. Опыты Физо по определению скорости света в различных средах доказали правильность этого уравнения. Следует отметить, что корпускулярные представления Ньютона можно сохранить и совместить с волновыми представлениями, если

$$v_1 \omega_1 = v_2 \omega_2 = \text{const.}$$

Пусть первая среда материальна, а второй средой является вакуум, в котором скорости прямолинейного распространения корпускул и волн, по определению, совпадают (они равны c). Поэтому для материальной среды

$$v \omega = c^2. \quad (20)$$

Следовательно, скорость света оказывается средним геометрическим скорости движения корпускул v и скорости распространения волн ω .

Однако ни корпускулярная, ни волновая теория света не в состоянии объяснить явления фотоэффекта или законы излучения, рассмотренные в гл. III.

Используя уравнения Шредингера, все эти явления с единой точки зрения можно рассмотреть в квантовой теории. Налагая приемлемые граничные условия на величину ψ , можно в данном случае получить общее дифференциальное уравнение, пригодное для описания поведения падающего, отраженного и прошедшего луча.

Обратимся сначала к случаю $E > (V_2 - V_1)$ и ограничимся рассмотрением системы плоских волн, движущихся слева направо в направлении оси x . Согласно уравнению (1), волновая функция для падающих корпускул равна

$$\psi_1' = A_1' e^{2\pi i (k_1 x - vt)}. \quad (21)$$

Здесь ν — частота соответствующих волн, численно равная значению E/h . На границе сред происходит частичное отражение и прохождение света.

Волновая функция для отраженного луча равна

$$\psi_1'' = A_1'' e^{2\pi i(-k_1 x - \nu t)}, \quad (22)$$

так как изменилось только направление распространения света. Падающие и отраженные волны в этой среде складываются и дают полную волновую функцию

$$\psi_1 = \psi_1' + \psi_1'' = A_1' e^{2\pi i(k_1 x - \nu t)} + A_1'' e^{2\pi i(-k_1 x - \nu t)}. \quad (23)$$

Световые кванты, перешедшие во вторую среду, теряют кинетическую энергию, и поэтому им соответствует волновая функция с меньшим волновым числом k_2 . Поскольку в этой среде нет отраженного луча,

$$\psi_2 = A_2 e^{2\pi i(k_2 x - \nu t)}. \quad (24)$$

Граничные условия имеют вид

$$\psi_1 = \psi_2 \quad (\text{при } x = 0) \quad (25)$$

и

$$\frac{\partial \psi_1}{\partial x} = \frac{\partial \psi_2}{\partial x} \quad (\text{при } x = 0). \quad (26)$$

Они дают следующие соотношения между амплитудам

$$A_1' + A_1'' = A_2 \quad (27)$$

и

$$A_1' - A_1'' = \frac{k_2}{k_1} A_2. \quad (28)$$

Коэффициент отражения κ_r можно определить по отношению интенсивностей падающего и отраженного света. В свою очередь интенсивность пропорциональна квадрату амплитуды и числу волн, приходящихся на 1 см (т. е. волновому числу), а следовательно,

$$\kappa_r = \frac{(A_1'')^2 k_1}{(A_1')^2 k_1} = \left(\frac{k_1 - k_2}{k_1 + k_2} \right)^2. \quad (29)$$

Коэффициент прохождения определяется аналогично. Выражение для κ_t имеет вид

$$\kappa_t = \frac{(A_2)^2 k_2}{(A_1')^2 k_1} = \frac{4k_1 k_2}{(k_1 + k_2)^2}. \quad (30)$$

Очевидно, что сумма κ_r и κ_t равна единице. Следует, однако, отметить, что к такому выводу нельзя прийти, если принять интенсивность пропорциональной амплитуде, а не квадрату амплитуды. Продифференцировав ψ_1 и ψ_2 дважды по x и учитывая, что $\psi_1 = \psi_2$ при $x = 0$, получим

$$\frac{\partial^2 \psi_1}{\partial x^2} = -4\pi^2 k_1^2 \psi \quad (\text{для } x < 0) \quad (31)$$

и

$$\frac{\partial^2 \psi_2}{\partial x^2} = -4\pi^2 k_2^2 \psi \quad (\text{для } x > 0). \quad (32)$$

Согласно соотношению де-Бройля

$$k_1^2 = \left(\frac{mv_1}{h} \right)^2 = \frac{2m(E - V_1)}{h^2} \quad (33)$$

и

$$k_2^2 = \left(\frac{mv_2}{h} \right)^2 = \frac{2m(E - V_2)}{h^2}. \quad (34)$$

Тогда дифференциальные уравнения приобретают вид

$$\frac{\partial^2 \psi_1}{\partial x^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E - V_1) \psi = 0 \quad (\text{для } x < 0) \quad (35)$$

и

$$\frac{\partial^2 \psi_2}{\partial x^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E - V_2) \psi = 0 \quad (\text{для } x > 0). \quad (36)$$

Если через ψ и V обозначить соответственно волновую функцию и потенциальную энергию в каждой из сред, то в общем случае поведение системы можно описать уравнением

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E - V) \psi = 0 \quad (\text{для всех значений } x). \quad (8)$$

Рассмотрим теперь случай $E < (V_2 - V_1)$, т. е. когда кинетическая энергия фотонов во второй среде отрицательна, а импульсы (а следовательно, и волновые числа), определяющие их поведение в этой среде, имеют мнимые значения. Согласно классической теории, при таких условиях световые корпускулы не могут проникнуть во вторую среду. Однако в квантовой теории результат получается другим. Волновая функция, определяющая поведение частиц во второй среде, имеет вид

$$\psi_2 = A_2 e^{2\pi i (k_2 x - vt)}, \quad (37)$$

где k_2 — мнимая величина. Пусть

$$k_2 = ik'_2, \quad (38)$$

так что k'_2 — действительная величина. ψ_2 можно теперь представить в виде

$$\psi_2 = A'_2 e^{-2\pi k'_2 x} e^{-2\pi i vt}. \quad (39)$$

Таким образом, функция ψ_2 не является гармонической, а уменьшается экспоненциально при возрастании x . Благодаря этому амплитуда волновой функции во второй среде резко падает при увеличении глубины проникновения частиц. Эта картина наиболее близко отвечает «полному» отражению, допускаемому в квантовой теории. При сколь угодно больших значениях V интенсивность проходящего света можно снизить до произвольно малой величины, хотя она никогда не достигнет нуля.

Этот пример* показывает всю важность выводов, к которым можно прийти, используя соотношение де-Бройля и уравнение Шредингера. Здесь, исходя из определенного предположения о виде волновой функции, мы получили дифференциальные уравнения (35) и (36), содержащие невычисляемые потенциальные энергии V_1 и V_2 . В общем случае используется обратный путь. Обычно исходят из уравнения Шредингера для частиц, потенциальная энергия которых известна (или может быть определена) и отсюда находят вид функции ψ .

* Более полно он рассмотрен Я. И. Френкелем [4].

Следует обратить особое внимание на следующие частные случаи:

$V = 0$ — свободная частица,

$V = \frac{1}{2} f x^2$ — линейный гармонический осциллятор,

$V = \frac{1}{2} f (x^2 + y^2 + z^2)$ — трехмерный гармонический осциллятор,

$V = -Ze^2/r$ — водородоподобный атом,

$V = \text{const}$ — жесткий ротатор,

$V = -2De^{-ar} + De^{-2ar}$ — линейный ангармонический осциллятор,

$V = \frac{1}{2} f x^2 + eFx$ — линейный электронный осциллятор в однородном поле,

$V = \frac{1}{2} f x_1^2 + \frac{1}{2} f x_2^2 + \frac{2x_1 x_2 e^2}{r^3}$ — связанные электронные осцилляторы,

$V = -(Ze^2/r) + eFx$ — водородоподобный атом в однородном поле,

$V = \sum_{i,j}^6 \frac{e_i e_j}{r_{ij}}$ — молекула водорода.

СВОБОДНОЕ ДВИЖЕНИЕ ТОЧЕЧНОЙ ЧАСТИЦЫ

Частица, движущаяся вне силового поля, не имеет потенциальной энергии. В этом случае уравнение Шредингера для линейного движения записывается в виде

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{8\pi^2 m E}{h^2} \psi = 0 \quad \text{или} \quad \psi = C e^{\pm (2\pi i/h) \sqrt{2mE} x} \quad (40)$$

Сравнивая эти соотношения с простым волновым уравнением

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{4\pi^2}{\lambda_x^2} \psi = 0 \quad \text{или} \quad \psi = C e^{\pm (2\pi i/\lambda_x) x}, \quad (2)$$

легко видеть, что

$$E = \frac{h^2}{2m\lambda_x^2}. \quad (41)$$

К такому же выражению можно непосредственно прийти, если исходить из уравнения де-Бройля:

$$E = \frac{1}{2m} p_x^2 = \frac{1}{2m} \left(\frac{h}{\lambda_x} \right)^2.$$

Предположим теперь, что движение частицы ограничено прямолинейным участком протяженностью l . Условие того, что стационарные волны при длине волны λ целое число раз уложатся на отрезке l , очевидно, имеет вид

$$l = n_x \frac{\lambda}{2}, \quad (42)$$

где n_x — целое число. Отсюда

$$E = \frac{h^2}{8ml^2} n_x^2. \quad (43)$$

Для двухмерного свободного движения уравнение Шредингера имеет вид

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{8\pi^2 m E}{h^2} \psi = 0, \quad (44)$$

а энергия частицы равна

$$E = \frac{h^2}{8ml^2} (n_x^2 + n_y^2). \quad (45)$$

Для свободного трехмерного движения соответствующие уравнения имеют вид

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} + \frac{8\pi^2 m E}{h^2} \psi = 0 \quad (46)$$

и

$$E = \frac{h^2}{8ml^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2). \quad (47)$$

Условие квантования кинетической энергии понадобится нам в дальнейшем при обсуждении принципа неопределенности Гейзенберга (стр. 173), позволяющего распространить эти соотношения на частицы, не являющиеся простыми геометрическими точками, поскольку такие частицы занимают в пространстве место, сравнимое с доступными нам величинами поверхности или объема.

КВАНТОВОМЕХАНИЧЕСКИЕ ЭКВИВАЛЕНТЫ КЛАССИЧЕСКИХ ВЕЛИЧИН ИМПУЛЬСА И ЭНЕРГИИ

Известный из классической теории импульс p_x в квантовой механике заменяется оператором $-\frac{ih}{2\pi} \frac{\partial}{\partial x}$, а полная энергия E классической теории — оператором $+\frac{ih}{2\pi} \frac{\partial}{\partial t}$, действующим на функцию ψ . Таким образом, функция ψ определяет колебания во времени и пространстве. Отображение на ось времени является энергией, а три отображения по пространственным координатам являются тремя компонентами импульса. Это оказывается неизбежным следствием того, что ψ принята за основное «ключевое» свойство, а энергия и импульс — за его производные.

Применим эти теоремы к волновому уравнению (1) для системы плоских световых волн

$$\psi = Ae^{2\pi i (hx - vt)}. \quad (1)$$

В этом случае

$$-\frac{ih}{2\pi} \frac{\partial \psi}{\partial x} = kh\psi. \quad (48)$$

Но, согласно закону де-Бройля, $k = p_x/h$, следовательно,

$$p_x \psi = \left(-\frac{ih}{2\pi} \frac{\partial}{\partial x} \right) \psi, \quad (49)$$

а это иллюстрирует первую теорему.

Дифференцируя ψ по t и умножая на $ih/2\pi$, получим

$$\frac{ih}{2\pi} \frac{\partial \psi}{\partial t} = hv\psi.$$

Из опытных данных по спектрам атомов и фотоэффекту известно, что полная энергия светового кванта равна hv . Следовательно,

$$E\psi = \left(\frac{ih}{2\pi} \frac{\partial}{\partial t} \right) \psi, \quad (50)$$

а это иллюстрирует второе положение.

ФИЗИЧЕСКИЙ СМЫСЛ ψ -ФУНКЦИИ

Наиболее ясно связь между свойствами волновой функции и описываемой ею частицы была независимо показана Борном и Дарвином. Согласно выдвинутой ими концепции, вероятность нахождения частицы в заданном элементе объема dv пропорциональна величине этого объема и произведению волновой функции ψ (описывающей частицу в этом состоянии и положении) на комплексно сопряженную величину. Комплексно сопряженная величина получается при замене всех i в выражении для ψ на $-i$. Она обозначается ψ^* ; таким образом,

$$p_{dv} \propto \psi\psi^* dv. \quad (51)$$

Множитель пропорциональности находят из условия, что интеграл от p_{dv} по всему пространству равен единице:

$$\int_0^\infty p_{dv} = \int_0^\infty \psi\psi^* dv = 1. \quad (52)$$

Это равносильно утверждению, что частица всегда должна находиться где-то в пространстве. Подобный прием используется при решении всех квантовомеханических задач и называется нормировкой. Вероятность принимается пропорциональной $\psi\psi^*$, а не ψ^2 , чтобы исключить отрицательные значения.

Такое толкование функции ψ позволяет избежать представления о том, что якобы ψ каким-то образом более близка к действительности, чем сама частица. Для тех, кто работает в лаборатории, несравненно больший интерес представляют сами частицы — фотоны, электроны, атомы, ионы и молекулы, чем математический аппарат, привлекаемый для описания их свойств, установленных опытным путем.

Функция ψ обладает еще одним свойством, которое прямо следует из теории относительности Эйнштейна. Для всех частиц с массой, превышающей массу фотона, скорость w , связанная с волновой функцией, превосходит скорость света, которая является средней геометрической между скоростями распространения частицы и волны:

$$iw = c^2. \quad (53)$$

Только в случае фотонов в вакууме $v = w$. Для этих частиц

$$\varepsilon = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$$

и

$$\lambda = \frac{h}{mv} = \frac{h}{mc}, \quad \text{откуда} \quad \varepsilon = mc^2. \quad (54)$$

Это соотношение используется в химии при изучении стабильности атомных ядер, а также для определения дефекта масс или отклонения атомных весов от целых величин, постулированных Прютом.

ЛИНЕЙНЫЙ ГАРМОНИЧЕСКИЙ ОСЦИЛЛЯТОР

В соответствии с классической теорией (гл. II) энергия линейного гармонического осциллятора с приведенной массой m следующим образом связана со скоростью движения частицы v , ее смещением от положения равновесия x , силой сопротивления f , частотой колебания ν и амплитудой a :

$$E = \frac{1}{2} mv^2 + \frac{1}{2} fx^2 = \frac{1}{2} fa^2$$

или

$$E = 2(\pi\nu a)^2 m. \quad (55)$$

Подставив в уравнение Шредингера выражение для потенциальной энергии $\frac{1}{2}fx^2$, получим

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{8\pi^2m}{h^2} \left(E - \frac{1}{2}fx^2 \right) \psi = 0. \quad (56)$$

Чтобы иметь хоть какое-нибудь представление о величине ψ , найдем ее сначала для очень больших смещений x . При этих условиях можно пренебречь величиной E по сравнению с V :

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} - \frac{4\pi^2mf}{h^2} x^2\psi = 0. \quad (57)$$

Асимптотическое решение имеет вид

$$\psi_0 = Ce^{-\left(\frac{2\pi^2vm}{h}\right)x^2}, \quad (58)$$

где C — постоянная. Дифференцируя ψ дважды по x и используя соответствующее уравнение для полной энергии, находим

$$\frac{d^2\psi_0}{dx^2} + \frac{8\pi^2m}{h^2} \left(\frac{1}{2}hv + fx^2 \right) \psi_0 = 0. \quad (59)$$

Это уравнение совпадает с исходным уравнением (56) при условии, что

$$E = \frac{1}{2}hv. \quad (60)$$

Отсюда видно, что разрешенная величина энергии оказывается пропорциональной частоте колебаний, вычисленной на основании законов классической механики. Используя уравнение (55) для полной энергии, асимптотическое решение волнового уравнения можно представить в виде

$$\psi_0 = Ce^{-\frac{1}{2}\left(\frac{x}{a}\right)^2}. \quad (61)$$

Чтобы найти общее решение, величину C следует считать не постоянной, а некоторой функцией от x/a . Обозначим эту функцию через U . Удобно также ввести новый параметр s , равный отношению фактического и максимального смещений:

$$s = \frac{x}{a}. \quad (62)$$

Теперь волновая функция запишется в виде

$$\psi = U(s)e^{-(1/2)s^2}. \quad (63)$$

Два последовательных дифференцирования ψ по s дают

$$\frac{d\psi}{ds} = e^{-(1/2)s^2} \left\{ -Us + \frac{dU}{ds} \right\}$$

и

$$\frac{d^2\psi}{ds^2} = e^{-(1/2)s^2} \left\{ U(s^2 - 1) - 2s \frac{dU}{ds} + \frac{d^2U}{ds^2} \right\}.$$

Используя уравнение (63) и условие $e^{-(1/2)s^2} = \psi/U$, получим

$$\frac{d^2\psi}{ds^2} = \frac{\psi}{U} \left(\frac{d^2U}{ds^2} - 2s \frac{dU}{ds} \right) + \psi(s^2 - 1).$$

Кроме того, поскольку $x = as$,

$$dx = ads, \quad \frac{d\psi}{dx} = \frac{1}{a} \frac{d\psi}{ds} \quad \text{и} \quad \frac{d^2\psi}{dx^2} = \frac{1}{a^2} \frac{d^2\psi}{ds^2}.$$

После подстановки $d^2\psi/dx^2$ в уравнение (56) величина ψ сокращается. Умножив обе части на a^2U , получим

$$\frac{d^2U}{ds^2} - 2s \frac{dU}{ds} + \left\{ \frac{8\pi^2 ma^2}{h^2} \left(E - \frac{1}{2} fa^2 s^2 \right) + s^2 - 1 \right\} U = 0.$$

Член, заключенный в фигурные скобки, можно значительно упростить, так как сумма коэффициентов при s^2 равна нулю, а коэффициент при E равен $2/hv$. Тогда

$$\frac{d^2U}{ds^2} - 2s \frac{dU}{ds} + \left(\frac{2E}{hv} - 1 \right) U = 0. \quad (64)$$

Чтобы решить это уравнение, разложим U в ряд по степеням s :

$$U = a_0 + a_1 s + a_2 s^2 + \dots + a_{n-2} s^{n-2} + a_{n-1} s^{n-1} + a_n s^n. \quad (65)$$

Коэффициенты a_n этого ряда можно найти, вычислив dU/ds и d^2U/ds^2 и подставив их в уравнение (64), так как сумма коэффициентов при членах с одинаковыми степенями s должна быть равна нулю. Для сокращения записи обозначим $B = 2E/hv_0$ и для примера рассмотрим только последние члены ряда.

Складывая все члены, расположенные ниже горизонтальной черты, получим уравнение Шредингера:

$$\begin{aligned} U &= \dots + a_{n-3} s^{n-3} + a_{n-2} s^{n-2} + a_{n-1} s^{n-1} + a_n s^n \\ \frac{dU}{ds} &= \dots + (n-2) a_{n-2} s^{n-3} + (n-1) a_{n-1} s^{n-2} + n a_n s^{n-1} \end{aligned}$$

$$-2s \frac{dU}{ds} = \dots - 2(n-2) a_{n-2} s^{n-2} - 2(n-1) a_{n-1} s^{n-1} - 2n a_n s^n$$

$$\frac{d^2U}{ds^2} = \dots n(n-1) a_n s^{n-2},$$

$$(B-1)U = \dots + (B-1) a_{n-2} s^{n-2} + (B-1) a_{n-1} s^{n-1} + (B-1) a_n s^n.$$

Полагая равным нулю коэффициент при s^n , приходим к соотношению

$$a_n [B-1-2n] = 0. \quad (66)$$

Из этого уравнения следует, что либо $a_n = 0$, либо $B = 2n + 1$. Приравнявая нулю коэффициент при s^{n-2} , получим

$$a_{n-2} [B-1-2(n-2)] + a_n [n(n-1)] = 0$$

или

$$a_{n-2} = a_n \frac{n(n-1)}{B-1-2(n-2)}. \quad (67)$$

Таким образом, в ряду (65) коэффициент при любой заданной степени s можно выразить через коэффициент для предшествующего члена разложения. Используя приведенные выше уравнения, легко показать, что рекуррентная формула справедлива как для четных, так и для нечетных значений n . Если теперь предположить, что некоторый коэффициент a_n равен нулю, то все последующие коэффициенты также окажутся равными нулю и ряд превратится в полином. Следовательно, $B = 2n + 1$, или, поскольку $B = 2E/hv$,

$$E = \left(n + \frac{1}{2} \right) hv. \quad (68)$$

Таким образом, для уровней энергии простого линейного осциллятора получено то же выражение, как и в исходной теории Планка [уравнение (16) гл. III], с тем только отличием, что энергия каждого из уровней отличается на $\frac{1}{2}h\nu$.

При более строгом рассмотрении можно не принимать допущения, что степени s в разложении (65) являются только целыми числами. В общем случае при разложении функции U [уравнение (65)] все члены ряда умножаются на s^μ , где μ может быть дробной величиной. Нетрудно показать, что и при этом условии сохраняется рекуррентная формула. Полиномы, описываемые рекуррентной формулой (67), давно известны в математике. В общем случае их можно записать в виде

$$H_n(s) = (-1)^n e^{s^2} \frac{d^n (e^{-s^2})}{ds^n}, \quad (69)$$

где $H_n(s)$ называется полиномом Эрмита. Обозначение $\frac{d^n}{ds^n}(e^{-s^2})$ имеет тот смысл, что e^{-s^2} следует дифференцировать n раз по s . Первые пять полиномов Эрмита таковы:

$$\left. \begin{aligned} (\text{при } n=0) \quad H_0(s) &= 1, \\ (\text{» } n=1) \quad H_1(s) &= 2s, \\ (\text{» } n=2) \quad H_2(s) &= 4s^2 - 2, \\ (\text{» } n=3) \quad H_3(s) &= 8s^3 - 12s, \\ (\text{» } n=4) \quad H_4(s) &= 16s^4 - 48s^2 + 12. \end{aligned} \right\} \quad (70)$$

Из уравнения (63) следует, что волновую функцию теперь можно записать в виде

$$\psi_n = G H_n(s) e^{-(1/2)s^2}, \quad (71)$$

где новая постоянная G определяется из условий нормировки

$$\int \psi_n \psi_n^* ds = 1. \quad (72)$$

Ее величина приводится ниже перед экспоненциальным сомножителем в выражении для полной волновой функции [2]

$$\psi_n = \frac{1}{\sqrt{a}} \left(\frac{1}{2^n n! \sqrt{\pi}} \right)^{1/2} H_n \left(\frac{x}{a} \right) e^{-(1/2)(x/a)^2}. \quad (73)$$

На рис. 2 приведена зависимость ψ_n от x для малых значений n и условного значения $a=1$. Вероятность найти частицу в пределах изменения x от x до $x+dx$ равна

$$p_{dx} = \psi_n^2 dx. \quad (74)$$

На рис. 3 кривые A показывают зависимость ψ^2 от x/a_0 , где a_0 — амплитуда, характеризующая движение осциллятора на наименьшем колебательном уровне. Используя общее соотношение

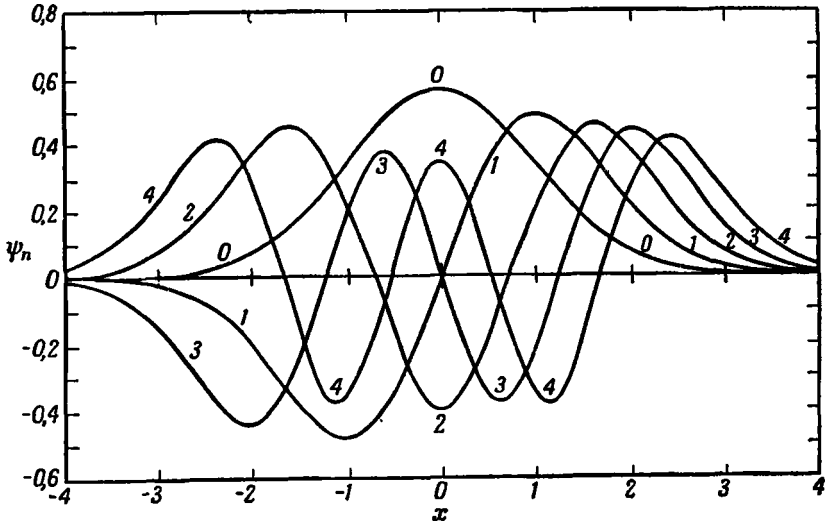
$$E_n = \frac{1}{2} f a_n^2, \quad (75)$$

можно показать, что амплитуды при $n=1, 2$ и 3 соответственно равны $a_0 \sqrt{3}$, $a_0 \sqrt{5}$ и $a_0 \sqrt{7}$. Для n -го уровня величина a_n составляет $\sqrt{h\nu/f}$. Кривые вероятности по классическим представлениям имеют совершенно другой вид; на рис. 3 они отмечены буквой B . Их можно найти, исполь-

зую уравнение классической физики

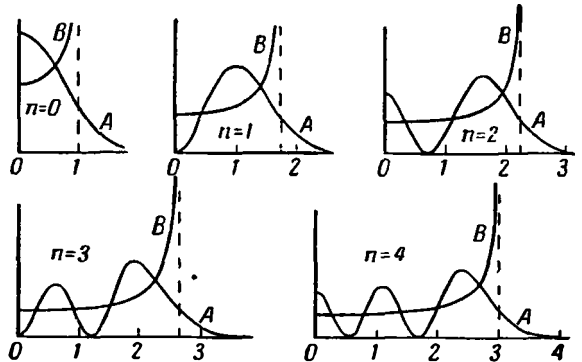
$$P_{dx} = \frac{1}{\pi \sqrt{a^2 - x^2}} dx. \tag{II,213}$$

Случай, соответствующий $n = 0$, представляет наибольший интерес; в то время как по классической теории (кривая *B*) частицу вероятнее всего найти



Р и с. 2. Нормированные волновые функции линейного гармонического осциллятора для ряда низших квантовых состояний.

в положении, отвечающем крайним фазам колебания*, согласно квантовой теории (кривая *A*), частицу с наибольшей вероятностью можно найти в положении с нулевым смещением. Более того, по классической теории вероятность найти частицу при смещениях x , больших a , равна нулю, тогда как, согласно квантовой теории, всегда сохраняется небольшая (и быстро уменьшающаяся с ростом x) вероятность найти частицу на любых расстояниях от положения равновесия. На остальных графиках рис. 3 показано, как довольно сложные кривые квантовой теории при больших значениях n сближаются с кривыми, отвечающими классической теории. И действительно, можно показать**, что квантовомеханическое выражение для $[\psi_n]^2$ при больших значениях n приближается к классическому. Квантовомеханическое поведение гармонического осциллятора



Р и с. 3. Величины ψ^2 для линейного гармонического осциллятора по квантовой теории (кривые *A*) и p по классической теории (кривые *B*) в зависимости от смещения $\frac{x}{a}$.

* Эти кривые симметричны по x как для классической, так и для квантовой теории.
 ** См. работу Коцдона и Морзе [3], откуда взяты рис. 2 и 3.

напоминает поведение классического осциллятора, если рассматривать системы с высокими значениями квантовых чисел*.

Колевательные квантовые числа обычно обозначаются буквой ν , так что

$$E_\nu = \left(\nu + \frac{1}{2} \right) h\nu, \quad (68)$$

где $\nu = 0, 1, 2, \dots$. Буквой n обычно обозначается главное квантовое число для атома водорода.

ТРЕХМЕРНЫЙ ГАРМОНИЧЕСКИЙ ОСЦИЛЛЯТОР

В этом случае потенциальная энергия равна

$$V = \frac{1}{2} f(x^2 + y^2 + z^2) = \frac{1}{2} fr^2, \quad (76)$$

а уравнение Шредингера принимает вид

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} \left(E - \frac{1}{2} fr^2 \right) \psi = 0.$$

Поскольку трехмерное колебание является радиальным движением, целесообразно преобразовать оператор к полярной системе координат. Как показано в приложении 5,

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} = \frac{\partial^2 \psi}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial \psi}{\partial r} = \frac{1}{r} \frac{\partial^2 (\psi r)}{\partial r^2}.$$

Теперь уравнение Шредингера запишется так:

$$\frac{1}{r} \frac{\partial^2 (\psi r)}{\partial r^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} \left(E - \frac{1}{2} fr^2 \right) \psi = 0. \quad (77)$$

По аналогии с предыдущим примером решение будем искать в виде

$$\psi = Ce^{-\frac{1}{2} \left(\frac{r}{a} \right)^2},$$

где C и a — постоянные величины. Умножив ψ на r и дважды продифференцировав ψr по r , получим

$$\frac{1}{r} \frac{\partial^2 (\psi r)}{\partial r^2} + \left[\frac{1}{a^2} \left(3 - \frac{r^2}{a^2} \right) \right] \psi = 0. \quad (78)$$

Сравнение с исходным уравнением показывает, что решение имеет смысл при условиях

$$\frac{8\pi^2 m E}{h^2} = \frac{3}{a^2}$$

и

$$\frac{4\pi^2 m f}{h^2} = \frac{1}{a^4}.$$

Поскольку $f = (2\pi\nu)^2 m$, эти условия эквивалентны следующим:

$$E = \frac{3}{2} h\nu \quad (79)$$

и

$$\frac{4\pi^2 m \nu}{h} = \frac{1}{a^3}. \quad (80)$$

* См. принцип соответствия Бора на стр. 114.

Мы здесь не будем искать других решений, а ограничимся только что полученным; очевидно, что

$$\psi = Ce^{-\frac{2\pi^2 m v}{h} r^2}.$$

Из условий нормировки

$$\int_0^{\infty} \psi^2 4\pi r^2 dr = 1$$

следует, что $C = \left(\frac{4\pi m v}{h}\right)^{3/4}$, и, следовательно, нормированное значение волновой функции равно

$$\psi = \left(\frac{4\pi m v}{h}\right)^{3/4} e^{-\frac{2\pi^2 m v}{h} r^2}. \quad (81)$$

Этот результат мы используем при обсуждении принципа неопределенности.

ВОДОРОДОПОДОБНЫЙ АТОМ

Потенциальная энергия V водородоподобного атома, состоящего из вращающегося электрона с зарядом $-e$ и ядра с зарядом $+Ze$, равна $-Ze^2/r$, поэтому уравнение Шредингера принимает вид

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} \left(E + \frac{Ze^2}{r} \right) \psi = 0. \quad (82)$$

Переход от декартовых координат x, y, z к полярным r, θ, φ (см. Приложение 5) приводит к выражению

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial \psi}{\partial r} + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \psi}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \varphi^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} \left(E + \frac{Ze^2}{r} \right) \psi = 0. \quad (83)$$

Здесь r — расстояние между ядром и электроном. Необходимо найти такие решения этого уравнения (т. е. такие значения ψ), которые являются повсюду непрерывными и однозначными. Таким путем можно найти набор функций ψ , причем каждой из функций соответствует определенный уровень энергии системы. Вероятность найти электрон в элементе объема dv в этом случае равна $\psi \psi^* dv$, где ψ является решением уравнения, а ψ^* — комплексно сопряженной величиной.

Исследование уравнения (83) показывает, что ψ можно представить в виде произведения двух функций, из которых $R(r)$ является функцией только расстояния, а $S(\theta, \varphi)$ — функцией только углов θ и φ :

$$\psi = R(r) S(\theta, \varphi). \quad (84)$$

Следовательно,

$$\begin{aligned} \frac{\partial \psi}{\partial r} &= S \frac{\partial R}{\partial r}, \quad \frac{\partial^2 \psi}{\partial r^2} = S \frac{\partial^2 R}{\partial r^2}, \quad \frac{\partial \psi}{\partial \theta} = R \frac{\partial S}{\partial \theta}, \\ \frac{\partial \psi}{\partial \varphi} &= R \frac{\partial S}{\partial \varphi}, \quad \frac{\partial^2 \psi}{\partial \varphi^2} = R \frac{\partial^2 S}{\partial \varphi^2}. \end{aligned}$$

Подставляя эти значения в уравнение (83) и умножая обе части равенства на $r^2/\psi = r^2/RS$, получим

$$\frac{r^2}{R} \frac{\partial^2 R}{\partial r^2} + \frac{2r}{R} \frac{\partial R}{\partial r} + \frac{1}{S \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial S}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{S \sin^2 \theta} \frac{\partial^2 S}{\partial \varphi^2} + \frac{r^2 8\pi^2 m}{h^2} \left(E + \frac{Ze^2}{r} \right) = 0. \quad (85)$$

Это уравнение имеет вид $f_1(r) + f_2(\theta, \varphi) = 0$, в связи с чем можно написать $f_1(r) = \kappa$ и $f_2(\theta, \varphi) = -\kappa$, где κ — произвольная постоянная. Поэтому

$$\frac{r^2}{R} \left\{ \frac{\partial^2 R}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial R}{\partial r} + R \frac{8\pi^2 m}{h^2} \left(E + \frac{Ze^2}{r} \right) \right\} = \kappa \quad (86)$$

и

$$\frac{1}{S} \left\{ \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial S}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2 S}{\partial \varphi^2} \right\} = -\kappa. \quad (87)$$

Лежандр* показал, что в уравнении (87) κ должна равняться $l(l+1)$, где l — положительное целое число:

$$\kappa = l(l+1), \quad l = 0, 1, 2, 3, \dots \quad (88)$$

Уравнения для радиальной и азимутальной функций можно решать независимо.

1. Определение радиальной функции

Из уравнений (86) и (88) следует, что

$$\frac{\partial^2 R}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial R}{\partial r} + \left\{ \frac{8\pi^2 m E}{h^2} + \frac{8\pi^2 m Ze^2}{h^2 r} - \frac{l(l+1)}{r^2} \right\} R = 0. \quad (89)$$

Для атома водорода полная энергия E , как известно, отрицательна, поскольку отрицательная по величине потенциальная энергия больше кинетической энергии [уравнение (53) гл. III]. В связи с этим положим

$$\frac{8\pi^2 m E}{h^2} = -\alpha^2, \quad (90)$$

где α^2 — положительная величина. Для сокращения записей примем следующее обозначение:

$$\frac{8\pi^2 m Ze^2}{h^2} = 2z. \quad (91)$$

$1/z$ — это радиус наименьшей боровской орбиты [уравнение (60) гл. III]. В этом случае радиальное уравнение имеет вид

$$\frac{\partial^2 R}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial R}{\partial r} + \left\{ -\alpha^2 - \frac{2z}{r} - \frac{l(l+1)}{r^2} \right\} R = 0. \quad (92)$$

В случае гармонического осциллятора (когда движение также является радиальным) сначала находилось асимптотическое выражение для R при больших значениях r . В данном случае это уравнение сведется к следующему:

$$\frac{\partial^2 R}{\partial r^2} = \alpha^2 R, \quad (93)$$

откуда можно найти приближенное решение

$$R = ce^{\pm \alpha r}. \quad (94)$$

Принимая во внимание, что значения ψ , а следовательно, и R повсюду должны быть конечными, в решении следует отбросить $e^{+\alpha r}$, так как иначе волновая функция не будет стремиться к нулю при r , стремящемся к бесконечности. Следовательно, $R = ce^{-\alpha r}$. Однако в общем случае постоянную c необходимо заменить на слабо меняющуюся функцию U :

$$R = U(r) e^{-\alpha r}. \quad (95)$$

* См., например, книгу Джинса [4].

Откуда

$$\frac{\partial R}{\partial r} = \frac{R}{U} \left(\frac{\partial U}{\partial r} - \alpha U \right)$$

и

$$\frac{\partial^2 R}{\partial r^2} = \frac{R}{U} \left(\alpha^2 U - 2\alpha \frac{\partial U}{\partial r} + \frac{\partial^2 U}{\partial r^2} \right).$$

Подставляя эти значения в дифференциальное уравнение (92) и умножая обе части равенства на U , получим

$$\frac{\partial^2 U}{\partial r^2} + 2 \frac{\partial U}{\partial r} \left(\frac{1}{r} - \alpha \right) + \left\{ 2 \frac{z - \alpha}{r} - \frac{l(l+1)}{r^2} \right\} U = 0. \quad (96)$$

Так же как и для гармонического осциллятора, выразим U в виде степенного ряда, коэффициенты которого определяются типом задачи. Пусть

$$U = r^\mu \sum_{\nu=0}^{\infty} a_\nu r^\nu = r^\mu \{ a_0 r^0 + a_1 r^1 + a_2 r^2 + \dots + a_\nu r^\nu + a_{\nu+1} r^{\nu+1} + \dots \}, \quad (97)$$

где ν — целое число, а μ может быть дробным. Проводя первое и второе дифференцирование U по r и подставляя их в уравнение (96), можно приравнять нулю сумму коэффициентов при одинаковых степенях r . Как и в предыдущем случае, это позволяет найти рекуррентную формулу, связывающую коэффициенты, стоящие перед членами с различными степенями r :

$$a_\nu \{ (\mu + \nu)(\mu + \nu + 1) - l(l + 1) \} = 2a_{\nu-1} \{ \alpha(\mu + \nu) - z \}. \quad (98)$$

Ряд начинается с коэффициента a_0 ; следовательно, коэффициент a_{-1} должен быть равен нулю. Поэтому в общей рекуррентной формуле положим $\nu = 0$. В этом случае правая часть уравнения равна нулю и

$$a_0 \{ \mu(\mu + 1) - l(l + 1) \} = 0.$$

Из двух значений μ , которые можно найти из этого уравнения [$\mu =$ и $\mu = -(l + 1)$], последнее следует отбросить, как несовместимое с условием, что U должно быть повсюду конечным; поэтому

$$\mu = l. \quad (99)$$

Величина μ , которая в соответствии с уравнением (97) могла быть дробной, в действительности оказалась целочисленной; поэтому

$$U = r^l \sum_{\nu=0}^{\infty} a_\nu r^\nu = a_0 r^l + a_1 r^{l+1} + a_2 r^{l+2} + \dots + a_\nu r^{l+\nu} + \dots \quad (100)$$

Рекуррентная формула теперь имеет вид

$$a_\nu \{ (l + \nu)(l + \nu + 1) - l(l + 1) \} = 2a_{\nu-1} \{ \alpha(l + \nu) - z \}. \quad (101)$$

Эта формула позволяет вычислить коэффициент при любой степени r как функцию a_0 , α , z и целых чисел l и ν . Например, при $\nu = 1$ и $\nu = 2$

$$\left. \begin{aligned} a_1 &= a_0 \left\{ \alpha - \frac{z}{l+1} \right\}, \\ a_2 &= a_1 \left\{ \frac{\alpha(l+2) - z}{l+3} \right\} = a_0 \left\{ \alpha - \frac{z}{l+1} \right\} \left\{ \frac{\alpha(l+2) - z}{l+3} \right\}, \end{aligned} \right\} \quad (102)$$

откуда первые члены ряда равны

$$U = a_0 r^l + a_0 \left\{ \frac{\alpha(l+1) - z}{l+1} \right\} r^{l+1} + a_0 \left\{ \left[\frac{\alpha(l+1) - z}{l+1} \right] \left[\frac{\alpha(l+2) - z}{l+3} \right] \right\} r^{l+2} + \dots \quad (103)$$

Покажем теперь, что этот степенной ряд не бесконечен, а обрывается на некотором значении ν . Для этого воспользуемся опять условием конечности величины ψ . Для всех значений r и a функции ψ , а следовательно, и R должны быть конечными. Рассмотрим теперь рекуррентную формулу [уравнение (98)] для больших значений a . Приближенно ее можно записать в виде

$$\frac{a_\nu}{a_{\nu-1}} \approx \frac{2a}{l+\nu+1}.$$

Эта рекуррентная формула описывает разложение в ряд e^{+2ar} , так как его можно представить следующим образом:

$$e^{+2ar} = 1 + (2ar) + \frac{(2ar)^2}{2!} + \dots + \frac{(2ar)^{l+\nu}}{(l+\nu)!} + \frac{(2ar)^{l+\nu+1}}{(l+\nu+1)!} + \dots$$

Из уравнения видно, что отношение соседних коэффициентов равно $2a/(l+\nu+1)$. Поэтому для больших значений a $U \approx e^{+2ar}$ и, следовательно, $R = Ue^{-ar} \approx e^{+ar}$. Это выражение следует отбросить по той же причине, по какой оно было исключено при анализе приближенного решения уравнения (94). Поскольку R должно быть конечным для всех значений a , функция U должна быть конечным полиномом, а не бесконечным рядом. Пусть U содержит ν членов, тогда a_ν должно быть нулем, а $a_{\nu-1}$ отлично от нуля*. Из рекуррентной формулы (101) следует, что]

$$a(l+\nu) = z. \quad (104)$$

Согласно математической теореме Лежандра, l может иметь любое значение $0, 1, 2, 3, \dots$, а, как следует из сказанного выше, ν должно быть целым числом $1, 2, 3, \dots$; отсюда $l+\nu$ также должно иметь целочисленные значения $1, 2, 3, \dots$. Пусть $l+\nu = n$. В этом случае

$$an = z; \quad n = 1, 2, 3, 4, \dots \quad (105)$$

Подставляя значения a и z из уравнений (90) и (91), получим

$$E = -\frac{2\pi^2 m Z^2 e^4}{n^2 h^2}; \quad n = 1, 2, 3, 4, \dots \quad (106)$$

Точно так же, как и в теории Бора [уравнение (59) гл. III], энергетические уровни водородоподобного атома определяются значениями целочисленного квантового числа. При этом значения энергии, вычисленные с помощью элементарных и более точных формул, совпадают.

Хотя элементарная и более строгая теория приводят к одинаковым значениям для уровней энергии, их результаты различаются в истолковании орбит, по крайней мере в части, касающейся их зависимости от параметра r . После замены a на z/n рекуррентное уравнение (101) приобретает вид

$$\frac{a_\nu}{a_{\nu-1}} = \frac{-2a(n-l-\nu)}{\nu(\nu+2l+1)}, \quad (107)$$

а для полиномов

$$U = a_0 r^l \left\{ 1 - \frac{2a(n-l-1)}{1 \cdot (2l+1)} r + \frac{(2a)^2 (n-l-1)(n-l-2)}{1 \cdot 2 \cdot (2l+2)(2l+3)} r^2 - \dots \right\}. \quad (108)$$

* Предположим, например, что в уравнении (97) сохранено три слагаемых ($\nu=3$). Последний, отличный от нуля член тогда будет $a_2 r^{l+2}$, а коэффициент a_2 при r^{l+2} и все коэффициенты при высших степенях r исчезнут.

Они являются функцией целых чисел l и n . Радиальная волновая функция имеет вид

$$R = U_n \cdot e^{-r/na}. \quad (109)$$

Из уравнения (91) следует, что z является обратной величиной боровского радиуса [см. уравнение (60) гл. III] для внутренней орбиты электрона в водородном атоме. Обозначая эту величину через a , получим

$$R = U_n \cdot e^{-r/na}.$$

Из условия нормировки следует, что $\int_0^{\infty} R^2 4\pi r^2 dr = 1$. Довольно сложные расчеты в конце концов приводят к нормированному значению радиальной волновой функции

$$R_{n,l} = \sqrt{\frac{4(n-l-1)!}{n^4 a^3 [(n+l)!]^3}} \left(\frac{2r}{na}\right)^l e^{-r/na} L_{n+l}^{2l+1} \left(\frac{2r}{na}\right). \quad (110)$$

Функции L_{n+l}^{2l+1} являются производными полиномов Лягерра и определяются следующим образом:

$$L_{n+l}^{2l+1} = \frac{\partial^{2l+1}}{\partial x^{2l+1}} \left[e^x \frac{\partial^{n+l}}{\partial x^{n+l}} (x^{n+l} e^{-x}) \right], \quad (111)$$

где x поставлено вместо $2r/na$. Например, при $n=2$

$$L_{n+l}^{2l+1} = \frac{\partial^{2l+1}}{\partial x^{2l+1}} [2 - 4x + x^2],$$

а при $l=0$

$$L_2^0 = \frac{\partial}{\partial x} [2 - 4x + x^2] = -4 + 2x = -4 + 2\left(\frac{2r}{2a}\right) = -4 + 2\frac{r}{a}.$$

Поэтому радиальная функция, соответствующая этим числам, равна

$$R(n=2, l=0) = \frac{e^{-r/2a}}{\sqrt{2} a^{3/2}} \left(1 - \frac{r}{2a}\right). \quad (112)$$

По соображениям, которые выяснятся при рассмотрении азимутальной части S полной функции ψ , значения l , большие, чем $n-1$, являются недопустимыми.

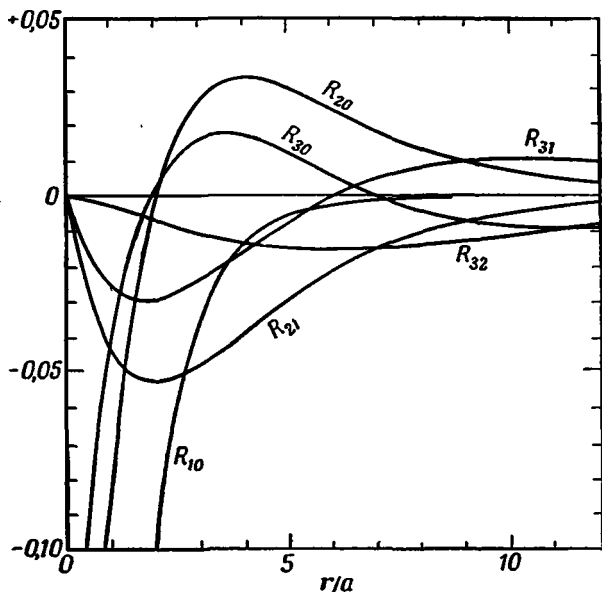
На рис. 4* приведена радиальная волновая функция $R_{n,l}$ для некоторых состояний водородоподобного атома в зависимости от r/a , т. е. в зависимости от расстояния между ядром и электроном, выраженного через наименьший боровский радиус. Между положениями максимумов (или минимумов) и целочисленными значениями r/a не наблюдается и не ожидается никакого соответствия. Единственным общим свойством для всех кривых является асимптотическое приближение функции $R_{n,l}$ к нулю при больших значениях r . Физический смысл величины $(R_{n,l})^2 \cdot 4\pi r^2 dr$ состоит в том, что она является мерой вероятности нахождения электрона в шаровом слое толщиной dr для сферы радиусом r . Эта величина является квантовомеханическим аналогом классического выражения плотности (отрицательного) электричества:

$$D dr = (R_{n,l})^2 4\pi r^2 dr. \quad (113)$$

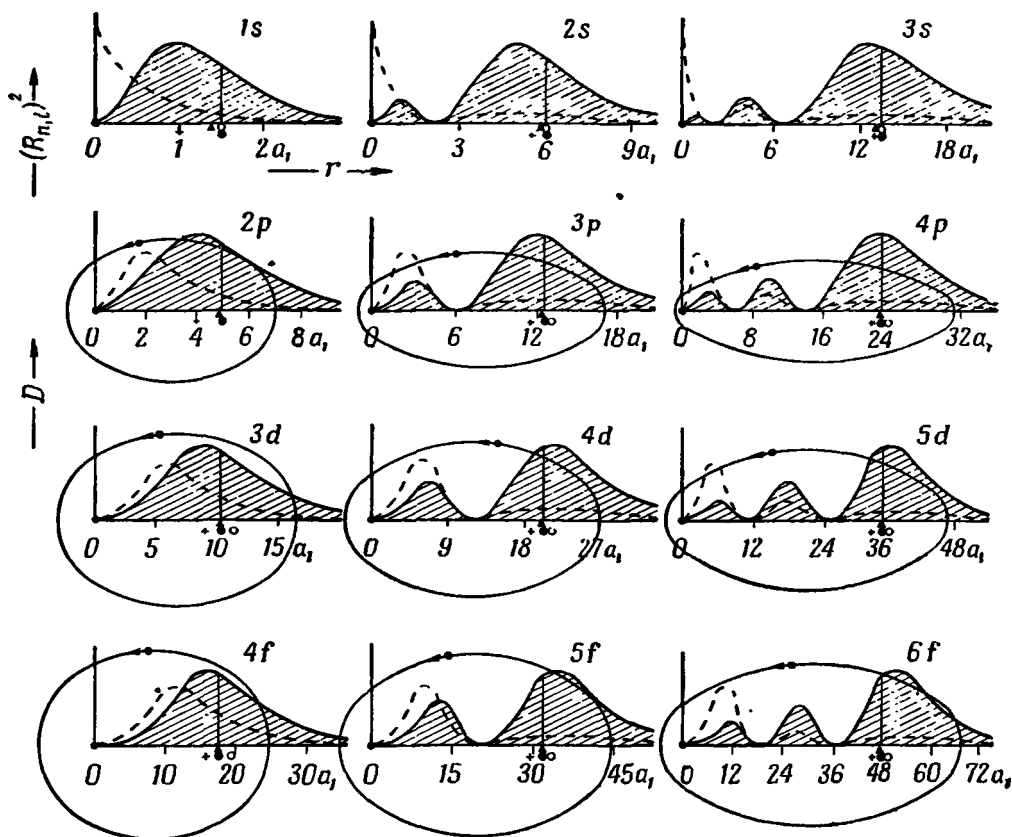
На рис. 5** приведено соотношение между этой вероятностью и расстоянием между ядром и электроном для водородоподобного атома в различных

* Рисунок взят из книги Кондона и Морзе [3], стр. 66.

** Рисунок взят из книги Уайта [5], стр. 68.



Р и с. 4. Радиальные волновые функции водородоподобного атома для ряда низших квантовых уровней.



Р и с. 5. Радиальная плотность вероятности положения электрона в водородоподобном атоме для ряда низших квантовых уровней.

квантовых состояниях. Главное квантовое число n обозначено цифрой, а буквы s , p , d и f означают, что квантовое число l равно соответственно 0, 1, 2 и 3. Приведенные на рис. 5 графические схемы отчетливо иллюстрируют правило нормирования, согласно которому для каждого состояния заштрихованная площадь (конечно, до $r = \infty$) равна единице. Естественные максимумы для состояний $1s$, $2p$, $3d$ и $4f$ отвечают соответственно значениям r , равным a , $4a$, $9a$ и $16a$; это можно показать и аналитически. Большой интерес представляет также положение минимумов. Например, для состояния $2s$ плотность вероятности D равна нулю не только при $r = 0$ и $r = \infty$, как для всех других состояний, но также и при $r = 2a$. Если эта теория верна, то, следовательно, $2s$ -электрон в водородном атоме можно найти либо внутри, либо вне сферы радиусом $2a$, но не на поверхности этой сферы. Однако эта теория не является полной, так как она не учитывает влияния спина электрона. На том же рисунке приведены эллипсы, соответствующие теории Зоммерфельда [см. уравнение (98) гл. III]; главная полуось этих эллипсов определяется только главным квантовым числом n , а для квантового числа углового момента принято значение $\frac{h}{2\pi} \sqrt{l(l+1)}$ (азимутальная волновая функция будет рассматриваться в следующем разделе). Пунктирные линии изображают плотность вероятности $(R_{n,l})^2$, т. е. они не содержат элемента объема шарового слоя $4\pi r^2 dr$.

2. Азимутальные решения

Согласно уравнениям (87) и (88), зависящая от углов часть полной волновой функции определяется уравнением

$$\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial S}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2 S}{\partial \varphi^2} + l(l+1)S = 0, \quad (114)$$

где $l=0, 1, 2, 3, \dots$ Это уравнение, хорошо известное в математической физике, имеет целый ряд интересных свойств. Любое его решение S является функцией как углов θ и φ , так и величины l . Эти решения называются сферическими гармониками. В соответствии с заданным значением l существуют $2l+1$ сферических гармоник, т. е. $2l+1$ различных значений S , удовлетворяющих этому уравнению. Например, при $l=0$ решение уравнения дает только одно значение S , при $l=1$ решение дает три различных значения S и так далее. Это полное уравнение можно разложить на два уравнения, каждое из которых относится к функции одного угла; таким образом,

$$S(\theta, \varphi) = \Theta(\theta) \Phi(\varphi), \quad (115)$$

откуда

$$\frac{\partial S}{\partial \theta} = \Phi \frac{\partial \Theta}{\partial \theta}, \quad \frac{\partial S}{\partial \varphi} = \Theta \frac{\partial \Phi}{\partial \varphi}, \quad \frac{\partial^2 S}{\partial \varphi^2} = \Theta \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \varphi^2}.$$

Подставив эти значения в уравнение (114) и умножив на $\sin^2 \theta / S = (\sin^2 \theta) / \Theta \Phi$, получим

$$\frac{\sin \theta}{\Theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \Theta}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\Phi} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \varphi^2} + l(l+1) \sin^2 \theta = 0.$$

Как и прежде, если $f_3(\theta) + f_4(\varphi) = 0$, то $f_3(\theta) = \kappa$ и $f_4(\varphi) = -\kappa$, где κ — некоторая постоянная; таким образом,

$$\frac{\sin \theta}{\Theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \Theta}{\partial \theta} \right) + l(l+1) \sin^2 \theta = \kappa \quad (116)$$

и

$$\frac{1}{\Phi} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \varphi^2} = -\kappa.$$

Последнее уравнение дает

$$\Phi = Ae^{\pm im\varphi}, \quad (117)$$

где A — постоянная, а $m^2 = \kappa$. Из постановки задачи очевидно, что системы, характеризуемые значениями r_a, θ_a, φ_a и $r_a, \theta_a, (2\pi + \varphi_a)$, неразличимы, или, другими словами, решения волнового уравнения должны иметь период 2π . Отсюда следует, что значения m должны быть целочисленными $0, 1, 2, 3, \dots$. Комплексно сопряженная величина Φ равна

$$\Phi^* = Ae^{\mp im\varphi}.$$

Чтобы найти постоянную A , можно, как и раньше, использовать условие нормировки

$$\int_0^{2\pi} \Phi\Phi^* d\varphi = 1.$$

При любых значениях параметров θ и r соответствующее значение φ должно лежать в пределах от 0 до 2π . Итак,

$$\Phi\Phi^* = A^2 e^{im\varphi(\pm 1 \mp 1)} = A^2,$$

откуда

$$\int_0^{2\pi} \Phi\Phi^* d\varphi = A^2 \int_0^{2\pi} d\varphi = A^2 \cdot 2\pi$$

и

$$A = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}.$$

Поэтому нормированная функция может быть записана в виде

$$\Phi = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\varphi}. \quad (118)$$

Можно показать, что целое число m является магнитным квантовым числом, рассмотренным в гл. III. Обозначим через p_φ момент количества движения, соответствующий движению электрона с различными значениями φ при постоянных r и θ . Таким образом, p_φ является моментом количества движения относительно одной из декартовых осей координат. Как и в случае свободно движущейся частицы, импульс p_x , определяемый классической механикой, заменяется в квантовой механике оператором $-\frac{ih}{2\pi} \frac{\partial}{\partial x}$. Следовательно, в данном случае можно написать

$$p_\varphi \psi = -\frac{ih}{2\pi} \frac{\partial \psi}{\partial \varphi}. \quad (119)$$

Учитывая, что

$$\psi = \text{const } R(r) S(\theta, \varphi) = \text{const } R(r) \Theta(\theta) \Phi(\varphi) = \text{const } R(r) \Theta(\theta) e^{\pm im\varphi},$$

можно записать

$$-\frac{ih}{2\pi} \frac{\partial \psi}{\partial \varphi} = \left(\frac{-ih}{2\pi} \right) (\pm im\psi).$$

И наконец,

$$p_\varphi \psi = \pm \frac{h}{2\pi} m\psi,$$

или

$$p_\varphi = \pm m \frac{h}{2\pi}. \quad (120)$$

Что касается m , то до сих пор только предполагалось, что m — целое число. Рассмотрение остальной части полной волновой функции показывает, что оно не может превосходить $\pm l$.

Если в уравнение (116) подставить m^2 вместо k , то функция Θ будет выражена только через угол θ и целые числа m и l .

$$\frac{1}{\Theta} \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \Theta}{\partial \theta} \right) - \frac{m^2}{\sin^2 \theta} = -l(l+1). \quad (121)$$

Известно, что решение этого уравнения имеет вид

$$\Theta = \sin^m \theta P_l^m(\cos \theta), \quad (122)$$

где P_l^m — приведенная функция Лежандра, равная

$$P_l^m(\cos \theta) = \frac{1}{2^l l!} \frac{\partial^{m+l}}{\partial \mu^{m+l}} (\mu^2 - 1)^l. \quad (123)$$

Здесь $\mu = \cos \theta$. Если до сих пор единственным ограничением было условие, что m это целое число $0, 1, 2, 3, \dots$, то теперь возникает необходимость наложения новых ограничений. В уравнении (123) выражение в скобках содержит μ в наибольшей степени (μ^{2l}). Его необходимо дифференцировать $m+l$ раз по μ . Очевидно, что при $m > l$ этот член исчезает. Благодаря этому и возникает условие, что m может равняться l , но не может превосходить l . Ясно также, что m может принимать отрицательные значения до $-l$. Функция Θ аналогично приведенным выше функциям Φ и R может быть нормирована отдельно — так обычно и поступают с системой ортогональных функций. Из условий нормировки

$$\int_0^{2\pi} [\Theta_l^m] [\Theta_l^m]^* \sin \theta d\theta = \int_0^{2\pi} [\Theta_l^m]^2 \sin \theta d\theta = 1, \quad (124)$$

для нормированной функции получим

$$\Theta_l^m = \sqrt{\frac{(2l+1)(l-m)!}{2(l+m)!}} \sin^m \theta P_l^m(\cos \theta). \quad (125)$$

В четвертом столбце табл. 1 приведены нормированные функции Θ для l от 0 до 3 и соответствующие значения m . В пятом приведены функции Φ , вычисленные по уравнению (118), а в последнем столбце приведена сферическая функция $S = \Theta\Phi$. Буквы s , p , d и f соответствуют приведенной выше спектроскопической терминологии. Они определяют состояния со значениями l , приведенными во втором столбце. По теореме Муавра

$$e^{im\varphi} = \cos m\varphi + i \sin m\varphi,$$

поэтому каждый член $e^{\pm im\varphi}$ функции Φ соответствует четырем частям, две из которых действительны (за исключением случая $m = 0$, когда $e^{\pm im\varphi} = 1$). Таким образом, для каждого значения $e^{\pm im\varphi}$ существуют два действительных решения Φ , которые в общем случае будут равны $A \sin \varphi$ и $B \cos \varphi$, где A и B — постоянные. В данном случае постоянные равны $1/\sqrt{2\pi}$, что определяется нормировкой. Величины, приведенные в последнем столбце табл. 1, ясно показывают, как при данном значении l возникает $2l+1$ различных решений волнового уравнения.

Различные значения функции Θ , приведенные в табл. 1, графически представлены на рис. 6 в виде функции от угла θ . Эти кривые не требуют пояснений; стоит лишь указать, что Θ для s -электрона не зависит от угла θ и имеет постоянное значение $1/\sqrt{2} = 0,707$.

Таблица 1

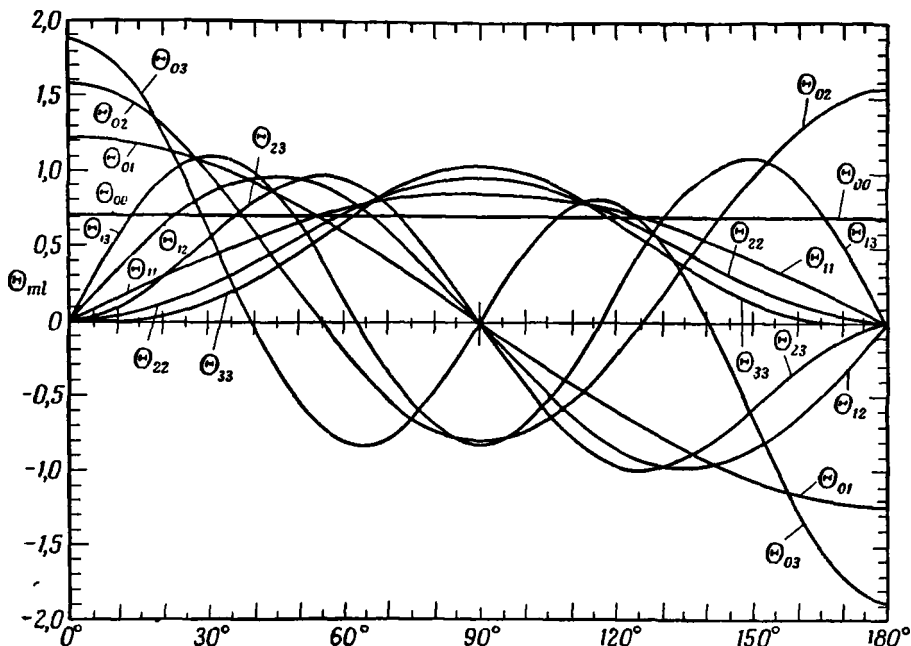
Волновые функции водородоподобного атома

Электрон	l	m	Нормированные азимутальные волновые функции		
			θ	ϕ	$\vartheta = \theta\phi$
s	0	0	$\frac{1}{\sqrt{2}}$	$\frac{1}{\sqrt{2\pi}}$	$\frac{1}{2\sqrt{\pi}}$
p	1	0	$\sqrt{\frac{3}{2}} \cos \theta$	$\frac{1}{\sqrt{2\pi}}$	$\frac{1}{2} \sqrt{\frac{3}{\pi}} \cos \theta$
		± 1	$\frac{1}{2} \sqrt{3} \sin \theta$	$\frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{\pm i\phi}$	$\frac{1}{2} \sqrt{\frac{3}{2\pi}} \sin \theta e^{\pm i\phi}$
d	2	0	$\frac{1}{2} \sqrt{\frac{5}{2}} (3 \cos^2 \theta - 1)$	$\frac{1}{\sqrt{2\pi}}$	$\frac{1}{4} \sqrt{\frac{5}{\pi}} (3 \cos^2 \theta - 1)$
		± 1	$\frac{1}{2} \sqrt{15} \sin \theta \cos \theta$	$\frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{\pm i\phi}$	$\frac{1}{2} \sqrt{\frac{15}{2\pi}} \sin \theta \cos \theta e^{\pm i\phi}$
		± 2	$\frac{1}{4} \sqrt{15} \sin^2 \theta$	$\frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{\pm 2i\phi}$	$\frac{1}{4} \sqrt{\frac{15}{2\pi}} \sin^2 \theta e^{\pm 2i\phi}$
f	3	0	$\frac{1}{2} \sqrt{21} (5 \cos^3 \theta - 3 \cos \theta)$	$\frac{1}{\sqrt{2\pi}}$	$\frac{1}{2} \sqrt{\frac{21}{2\pi}} (5 \cos^3 \theta - 3 \cos \theta)$
		± 1	$\frac{1}{4} \sqrt{\frac{21}{2}} \{\sin \theta (5 \cos^2 \theta - 1)\}$	$\frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{\pm i\phi}$	$\frac{1}{8} \sqrt{\frac{21}{\pi}} \{\sin \theta (5 \cos^2 \theta - 1)\} e^{\pm i\phi}$
		± 2	$\frac{1}{4} \sqrt{105} \sin^2 \theta \cos \theta$	$\frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{\pm 2i\phi}$	$\frac{1}{4} \sqrt{\frac{105}{2\pi}} \sin^2 \theta \cos \theta e^{\pm 2i\phi}$
		± 3	$\frac{1}{4} \sqrt{\frac{35}{2}} \sin^3 \theta$	$\frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{\pm 3i\phi}$	$\frac{1}{8} \sqrt{\frac{35}{\pi}} \sin^3 \theta e^{\pm 3i\phi}$

В тех случаях, когда положение электрона зависит от угла θ , вероятность нахождения его в области, лежащей между θ и $\theta + d\theta$, равна $\Theta^2 \sin \theta d\theta$. При заданных значениях l и m плотность вероятности определяется только величиной угла θ . Хотя сама функция Θ , как видно из рис. 6, может быть как положительной, так и отрицательной, Θ^2 всегда положительна. Из значений Θ , приведенных в табл. 1, видно, что Θ^2 для s -электронов равна $1/2$ и, следовательно, не зависит от угла θ . Однако для s -электронов $l=0$ и m также должно быть равно нулю; из уравнения (118) следует, что $\Phi^2 = \pi/2$ и, таким образом, Φ снова является постоянной, не зависящей от угла ϕ . Итак, плотность вероятности $S^2 = \Phi^2 \Theta^2$ для s -электрона не зависит от углов θ и ϕ и указывает (при постоянном значении радиальной функции) на равную вероятность нахождения электрона во всех направлениях. Таким образом, плотность заряда s -электрона является сферически симметричной относительно ядра. Эту картину можно описать, представив себе сферу, центр которой лежит в ядре, причем плотность заряда на поверхности сферы постоянна. Проекция такой сферы на плоскость, конечно, является окружностью; она показана в верхнем левом углу рис. 7. Если вероятность нахождения электронов не зависит от углов θ и ϕ , значит их движение должно быть радиальным, т. е. направленным к ядру и от него. Таким образом, движение s -электронов подобно движению маятника, хотя нет необходимости полагать, что электрон проходит через ядро или над ядром. Такими свойствами обладают s -электроны в атомах щелочных металлов и пары электро-

нов в щелочноземельных металлах, что позволяет объяснить валентность и общие химические свойства этих элементов.

Остальные схемы, приведенные на рис. 7, можно рассмотреть аналогичным образом. На этом рисунке изображены проекции на плоскость $\varphi = 0$ квадратов нормированных волновых функций (значения взяты из табл. 1), так что прямые линии, проведенные из центра к границе заштрихованной области, имеют длины, пропорциональные вероятности того, что электрон будет находиться в направлении этой линии. Трехмерные модели можно



Р и с. 6. Угловые волновые функции для водородоподобных атомов (согласно Кондогу и Морзе [3], стр. 55).

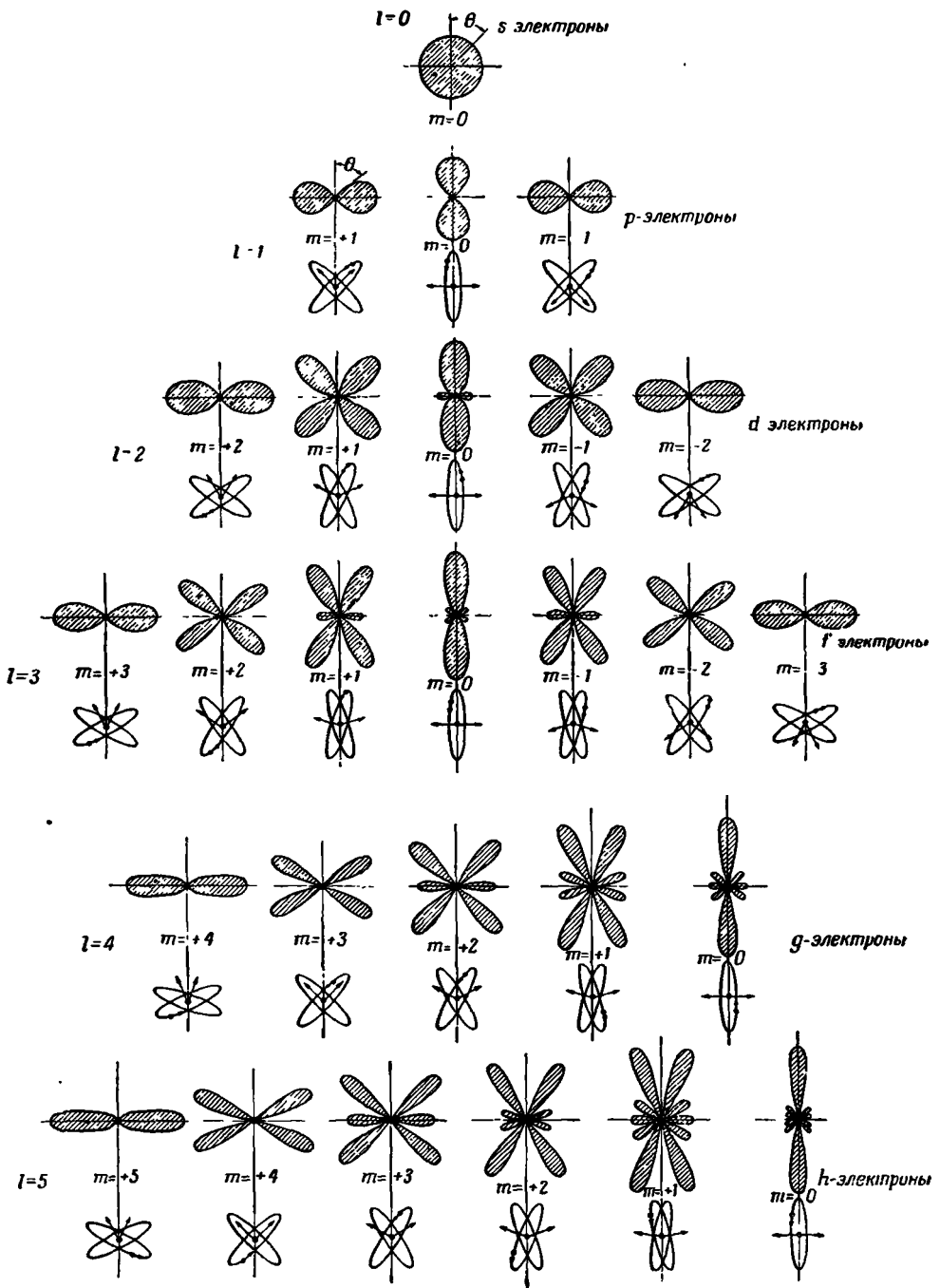
получить вращением изображенных фигур вокруг вертикальной оси. За исключением s -состояния, для всех других состояний с $m=0$ функция дает максимальную плотность в направлении полюсов ($\theta=0$ и $\theta=\pi$). Таким образом, для всех состояний, кроме s -состояний, соответствующих $l=0$, максимальные значения Θ^2 лежат вдоль экватора. При постоянном значении l изменение m от $+m$ до $-m$ не оказывает влияния на угловое распределение заряда, однако, поскольку при этом изменяется положение «полюсов» атомного магнита, две идентичные диаграммы отображают движение электрона по общей орбите, но в противоположных направлениях.

Покажем теперь, что целочисленные значения l определяют число единиц момента количества движения для состояния, описываемого этим квантовым числом. Предположим, что положение электрона определяется с помощью обычной системы декартовых координат (x , y и z), а компоненты скорости в этих направлениях обозначим через v_x , v_y и v_z . Тогда для плоскости $z=0$ момент количества движения

$$(I\omega)_1 = m x v_y - m y v_x = x p_y - y p_x, \quad (126)$$

где p_y и p_x — импульсы (линейные моменты). Подобным образом для плоскости $y=0$

$$(I\omega)_2 = m z v_x - m x v_z = z p_x - x p_z, \quad (127)$$



Р и с. 7. Плотность вероятности Θ^2 распределения электронов в зависимости от угла θ для s-, p-, d-, f- и h-электронов. Для состояний с $m=0$ масштаб равен $\frac{1}{l+1}$ по отношению к другим состояниям с той же величиной побочного квантового числа. Под каждой (заштрихованной) фигурой для каждого состояния показана классическая ориентация орбит, слегка отклоненных от истинного положения, чтобы можно было изобразить орбиты, а не прямые линии (по Уайту [5]).

и для плоскости $\tau = 0$

$$(I\omega)_3 = myv_z - mzv_y = yp_z - zp_y. \quad (128)$$

Если через p обозначить полный момент количества движения, то p^2 должно равняться сумме квадратов компонент момента количества движения

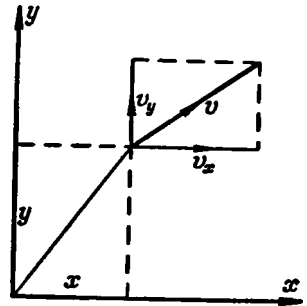
$$p^2 = (xp_y - yp_x)^2 + (zp_x - xp_z)^2 + (yp_z - zp_y)^2. \quad (129)$$

Уравнение (129) является классическим выражением для полного момента количества движения, выраженного через компоненты импульсов в декартовой системе координат. Чтобы получить квантовомеханический эквивалент уравнения (49), заменим импульсы p_x , p_y и p_z операторами

$$-\frac{ih}{2\pi} \frac{\partial}{\partial x}, \quad -\frac{ih}{2\pi} \frac{\partial}{\partial y} \quad \text{и} \quad \frac{ih}{2\pi} \frac{\partial}{\partial z}.$$

Это дает

$$p^2\psi = -\frac{h^2}{4\pi^2} \left\{ \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right)^2 + \left(z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right)^2 + \left(y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right)^2 \right\} \psi. \quad (130)$$



Р и с. 8. Компоненты вектора момента количества движения.

Если операторы, заключенные в фигурные скобки, преобразовать к полярной системе координат (как описано в Приложении 5), то получится соотношение

$$\left[\left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right)^2 + \left(z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right)^2 + \left(y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right)^2 \right] = - \left[r^2 \frac{\partial}{\partial r^2} + 2r \frac{\partial}{\partial r} - r^2 \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \right].$$

Однако [см. уравнения (82) и (83)]

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} = \frac{\partial}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2},$$

а следовательно,

$$\left[\left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right)^2 + \left(z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right)^2 + \left(y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right)^2 \right] = \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2}. \quad (131)$$

Теперь азимутальная функция выражена через l , так как

$$\left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right] S = -l(l+1)S. \quad (114)$$

Отсюда

$$\left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right] \psi = -l(l+1)\psi, \quad (132)$$

и поэтому

$$p^2\psi = -\frac{h^2}{4\pi^2} [-l(l+1)]\psi. \quad (133)$$

Следовательно,

$$p^2 = \frac{h^2}{4\pi^2} l(l+1),$$

или

$$p = \pm \frac{h}{2\pi} \sqrt{l(l+1)}. \quad (134)$$

Таким образом, s -, p -, d - и f -электроны атома водорода имеют следующие моменты количества движения:

Электрон	l	$p \times 10^{27}$, эрг·сек
s	0	0
p	1	1,282
d	2	2,554
f	3	3,611

Как уже указывалось, s -электрон не имеет момента количества движения и его энергия связана только с движением в радиальном направлении. Этот квантовомеханический вывод следует сопоставить с классическим выражением

$$p = e \sqrt{a\mu_H} \quad (III,54)$$

и сравнить с более ранним выводом теории Бора

$$p = \frac{h}{2\pi} n; \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (III,56)$$

и Зоммерфельда

$$p = \frac{h}{2\pi} k; \quad k = 1, 2, 3, \dots \quad (III,82)$$

ОБЩИЕ РЕЗУЛЬТАТЫ КВАНТОМЕХАНИЧЕСКОГО РАССМОТРЕНИЯ АТОМА ВОДОРОДА

В начале изложения мы приняли допущение, что поведение атома водорода описывается функцией ψ , различные значения которой можно найти из уравнения

$$\nabla^2 \psi + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E - V) \psi = 0, \quad (12)$$

где E — полная энергия атома, а $V(r)$ — потенциальная энергия, равная, согласно закону Кулона, $-e^2/r$. Решение задачи достигается разделением полной волновой функции на произведение ряда функций, которые в полярной системе координат имеют вид

$$\psi(x, y, z) = \psi(r, \theta, \varphi) = R(r) \Theta(\theta) \Phi(\varphi), \quad (84.115)$$

Однозначные и во всем пространстве ограниченные решения можно записать в виде

$$R(r) = f(n, l), \quad \left. \begin{array}{l} R(r) = f(n, l), \\ \Theta(\theta) = f(l, m), \\ \Phi(\varphi) = f(m), \end{array} \right\} \text{ где } \left\{ \begin{array}{l} n = 1, 2, 3, 4, \dots, \infty, \\ l = 0, 1, 2, 3, \dots, (n-1), \\ m = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots, \pm l. \end{array} \right. \quad (110)$$

$$\Theta(\theta) = f(l, m), \quad (125)$$

$$\Phi(\varphi) = f(m), \quad (118)$$

Условия нормировки применяются отдельно для каждой из функций произведение которых дает полную волновую функцию. Общее выражение,

для ψ таково

$$\psi_{n, l, m}(r, \theta, \varphi) = \sqrt{\frac{(2l+1)}{(\pi na)^3} \frac{(l-m)!}{(l+m)!} \frac{(n-l-1)!}{n[(n+l)!]^2}} e^{im\varphi} \sin^m \theta p_l^m(\cos \theta) \times \\ \times \left(\frac{2r}{na}\right)^l e^{-r/na} L_{n+l}^{2l+1}\left(\frac{2r}{na}\right). \quad (135)$$

Решения волнового уравнения сами по себе таковы, что полная энергия E , как и в теории Бора, оказывается зависящей только от главного квантового числа:

$$E = -\frac{2\pi^2 m e^4}{n^2 h^2}, \quad (106)$$

а полный момент количества движения — от азимутального квантового числа l :

$$p = \pm \frac{h}{2\pi} \sqrt{l(l+1)}. \quad (134)$$

Проекция момента количества движения на выбранную ось определяется величиной магнитного квантового числа m

$$p_\varphi = \pm m \frac{h}{2\pi}. \quad (120)$$

Для экспериментатора физико-химика, конечно, представляет интерес, явится ли волновая механика, использующая громоздкий математический аппарат, полезным орудием в его руках при изучении многоатомных молекул — основного предмета его исследования? Если волновая функция для простейшей химической частицы имеет такой сложный вид, как это показано выше, то что же будет представлять собой ψ -функция в случае молекулы средней степени сложности, такой, как, например, *n*-нитрозодиметиланилингидрохлорид? Ответ очень прост: какой будет функция, пока неизвестно. Но химия таких молекул находится на высоком уровне развития, и новые данные, сначала установленные и затем объясненные математической физикой, несомненно, помогут правильно подобрать большинство допущений, необходимых для нахождения подходящей волновой функции. Единственным, логически приемлемым для экспериментатора критерием плодотворности квантового рассмотрения является предсказание новых свойств рассматриваемой молекулы, природа и количественные характеристики которых до сих пор хотя и не были известны, но могут быть обнаружены и намерены на опыте. Без такой проверки любая теория может уклониться от правильного пути, и нечто подобное действительно имело место. Такая проверка достаточно строга и, если учитывать разницу возрастов химии и квантовой теории, применяется редко. Успех квантовой теории, достигнутый в столь короткое время, оставил неизгладимый след в науке. Только немногие из достижений квантовой механики можно рассмотреть в этой книге, но и этого достаточно, чтобы показать, что новая теория помогает глубже проникнуть в сущность материи и придала предмету химии новую большую значимость.

За исключением атома водорода и, возможно, гелия, имеется мало систем, к которым можно строго применить волновую механику. Приходится довольствоваться приближенными решениями. В этом отношении теория развивается подобно другим теориям — кинетической теории газов, электростатической теории материи, теории столкновений в химической кинетике и т. д. Например, при квантовом изучении атомов щелочных металлов основное внимание обращают на валентные электроны, которые, согласно химии и спектроскопии, обуславливают большинство свойств атомов; и считают, что движение этих электронов похоже на движение электронов в

атоме водорода. Однако заряд ядра теперь экранируется отрицательными зарядами электронов заполненных оболочек, лежащих между валентными электронами и ядром. Такая система похожа на находящийся в возбужденном состоянии атом водорода с эффективным зарядом ядра, отличным от единицы. Разница между эффективным зарядом и ожидаемым целочисленным значением называется квантовым дефектом. Величина этого дефекта, вычисленная из теории, хорошо согласуется с опытными данными, полученными спектроскопически. При квантовомеханическом изучении конденсации инертных газов внимание всегда сосредоточивается на одном из электронов, занимающем наиболее удаленную от ядра внешнюю оболочку. Постоянная Ван-дер-Ваальса в квантовой теории определяется довольно просто, при этом фактически учитываются свойства других электронов. Подобный приближенный метод используется не только для определения допустимых энергетических уровней сложных молекул, но и для определения вероятностей переходов молекул из одних состояний в другие.

ЖЕСТКИЙ РОТАТОР

Когда составные части молекулы сохраняют взаимное относительное расположение, энергия такой молекулы должна обуславливаться ее движением как целого, а не перемещением отдельных ее частей. Когда такая молекула движется вне силового поля, ее полная энергия является чисто кинетической, связанной с поступательным и вращательным движениями.

Очевидно, что квантовомеханическое рассмотрение жесткого ротатора является частным (упрощенным) случаем рассмотрения движения электрона в водородном атоме. Если $V=0$, то уравнение (85) приобретет следующий вид:

$$\frac{r^2}{R} \frac{\partial^2 R}{\partial r^2} + \frac{2r}{R} \frac{\partial R}{\partial r} + \frac{1}{S \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial S}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{S \sin^2 \theta} \frac{\partial^2 S}{\partial \varphi^2} + \frac{r^2 8\pi^2 m E}{\hbar^2} = 0. \quad (136)$$

Кроме того, поскольку r сохраняется постоянным, первые два члена в этом уравнении обращаются в нуль*. Другими словами, радиальная часть волновой функции постоянна. Умножая обе части равенства на угловую волновую функцию S и принимая во внимание, что $mr^2 = I$, где I — момент инерции, получим

$$\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial S}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2 S}{\partial \varphi^2} + \frac{8\pi^2 I E}{\hbar^2} S = 0. \quad (137)$$

Согласно теореме Лежандра, решение уравнения

$$\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial S}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2 S}{\partial \varphi^2} + \lambda S = 0 \quad (87)$$

имеет конечные и постоянные значения только при

$$\lambda = l(l+1); \quad l = 0, 1, 2, \dots \quad (88)$$

Сравнивая уравнения (87) и (88) с уравнением (137), видим, что

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

или

$$E = l(l+1) \frac{\hbar^2}{8\pi^2 I}. \quad (138)$$

* К тем же результатам приводит и предположение, что $V = \text{const}$ и не обязательно равно нулю.

В случае молекул, вообще говоря, нас больше интересует вращение ядер вокруг центра тяжести, чем вращение электронов вокруг ядер. Для молекул вращательное квантовое число обычно обозначается буквой J , поэтому

$$E_{\text{вращ.}} = J(J+1) \frac{\hbar^2}{8\pi^2 I}; \quad J = 0, 1, 2, 3, \dots \quad (139)$$

ЛИНЕЙНЫЙ АНГАРМОНИЧЕСКИЙ ОСЦИЛЛЯТОР

В этом случае необходимо решить уравнение Шредингера для случая, когда выражение для потенциальной энергии имеет вид [6]

$$V = -2De^{-ar} + De^{-2ar}, \quad (140)$$

где r — смещение ядер от положения равновесия и a — эмпирическая постоянная.

Колебания связаны только с изменением межъядерного расстояния, поэтому, как и в случае гармонического осциллятора, можно не рассматривать зависимости ψ от углов θ и ϕ , а искать только зависимость ψ от расстояния r . Уравнение Шредингера в этом случае приобретает такой же вид, как и для радиальной компоненты ψ функции атома водорода:

$$\frac{r^2}{R} \left\{ \frac{\partial^2 R}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial R}{\partial r} + R \frac{8\pi^2 \mu}{\hbar^2} (E - V) \right\} = J(J+1), \quad (89)$$

где

$$J = 0, 1, 2, 3, \dots,$$

и

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}.$$

Умножив обе части уравнения на R/r^2 и перенося все члены в левую часть уравнения, получим

$$\frac{\partial^2 R}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{dR}{dr} + \frac{8\pi^2 \mu}{\hbar^2} \left\{ (E - V) - \frac{\hbar^2 J(J+1)}{8\pi^2 \mu r^2} \right\} R = 0.$$

Подставив выражение для потенциальной энергии и заменив выражение μr^2 , равное моменту инерции I , получим

$$\frac{\partial^2 R}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial R}{\partial r} + \frac{8\pi^2 \mu}{\hbar^2} \left\{ E + 2De^{-ar} - De^{-2ar} - \frac{J(J+1)\hbar^2}{8\pi^2 I} \right\} R = 0.$$

Первое приближенное решение получается при рассмотрении частицы в нулевом вращательном состоянии ($J=0$), когда

$$\frac{\partial^2 R}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial R}{\partial r} + \frac{8\pi^2 \mu}{\hbar^2} \{ E + 2De^{-ar} - De^{-2ar} \} R = 0. \quad (141)$$

Примем обозначение $R = R'/r$, откуда

$$\frac{\partial^2 R}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial R}{\partial r} = \frac{1}{r} \frac{\partial^2 R'}{\partial r^2}$$

и, следовательно,

$$\frac{\partial^2 R'}{\partial r^2} + \frac{8\pi^2 \mu}{\hbar^2} \{ E + 2De^{-ar} - De^{-2ar} \} R' = 0.$$

Положим также $y = e^{-ar}$, тогда

$$V = -2Dy + Dy^2$$

и

$$\frac{dy}{dr} = -ay.$$

Теперь

$$\frac{\partial R'}{\partial r} = \frac{\partial y}{\partial r} \frac{\partial R'}{\partial y} = -ay \frac{\partial R'}{\partial y}$$

и

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 R'}{\partial r^2} &= \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{\partial R'}{\partial r} \right) = -ay \frac{\partial}{\partial y} \left[-ay \frac{\partial R'}{\partial y} \right] = \\ &= +a^2 \left[y^2 \frac{\partial^2 R'}{\partial y^2} + y \frac{\partial R'}{\partial y} \right]. \end{aligned}$$

Поделив на $a^2 y^2$, приведем уравнение Шредингера к виду

$$\frac{\partial^2 R'}{\partial y^2} + \frac{1}{y} \frac{\partial R'}{\partial y} + \frac{8\pi^2\mu}{h^2 a^2} \left\{ \frac{E}{y^2} + \frac{2D}{y} - D \right\} R' = 0. \quad (142)$$

Это уравнение очень похоже на соответствующее уравнение для случая водородного атома. Если положить

$$k^2 = \frac{8\pi^2\mu D}{h^2 a^2},$$

т. е.

$$k = \frac{2\pi}{ah} \sqrt{2\mu D},$$

и

$$x = 2ky,$$

это уравнение сведется к следующему:

$$\frac{\partial^2 R'}{\partial x^2} + \frac{1}{x} \frac{\partial R'}{\partial x} + \left[\frac{Ek^2}{Dx^2} + \frac{k}{x} - \frac{1}{4} \right] R' = 0. \quad (143)$$

Полученное выражение можно сравнить с известным уравнением для атома водорода:

$$\frac{\partial^2 R}{\partial x^2} + \frac{2}{x} \frac{\partial R}{\partial x} + \left[-\frac{l(l+1)}{x^2} + \frac{2z}{x} - a^2 \right] R = 0. \quad (92)$$

Аналогично предыдущему можно получить рекуррентную формулу

$$\alpha = 2k - 1 - 2n,$$

где n — целое положительное число. В этом случае допустимые значения уровней энергии

$$E = -D \left(\frac{\alpha}{2k} \right)^2 = -D \left[1 - \frac{\left(n + \frac{1}{2} \right)}{k} \right]^2.$$

Подставляя значение k , найдем

$$E = -D + \frac{ha}{\pi} \sqrt{\frac{D}{2\mu}} \left(n + \frac{1}{2} \right) - \frac{h^2 a^2}{8\pi^2 \mu} \left(n + \frac{1}{2} \right)^2.$$

Однако для малых смещений

$$v = \frac{a}{\pi} \sqrt{\frac{D}{2\mu}}, \quad (144)$$

поэтому

$$E = -D + \left(n + \frac{1}{2} \right) hv - \frac{(hv)^2}{4D} \left(n + \frac{1}{2} \right)^2. \quad (145)$$

Здесь энергия отсчитывается от нулевого уровня $E = 0$ при $r = \infty$. Переход к уровню отсчета $E = 0$ при $r = 0$ достигается прибавлением величины D . Таким образом, получается искомое соотношение

$$E = \left(n + \frac{1}{2} \right) hv - \frac{(hv)^2}{4D} \left(n + \frac{1}{2} \right)^2. \quad (146)$$

ЛИНЕЙНЫЙ ЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ ОСЦИЛЛЯТОР В ОДНОРОДНОМ ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКОМ ПОЛЕ

Рассмотрим еще раз вкратце поведение линейного осциллятора, колеблющегося гармонически в отсутствие наложенного поля. В этом случае потенциальная энергия равна $\frac{1}{2}fx^2$, где x — смещение от положения равновесия; решение уравнения Шредингера

$$\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2} + \frac{8\pi^2m}{h^2} \left(E - \frac{1}{2}fx^2 \right) \psi = 0 \quad (61)$$

дает известные уровни энергии

$$E = \left(n + \frac{1}{2} \right) h\nu, \quad (73)$$

где n — целые числа, а ν — частота, равная, согласно классической механике, $(1/2\pi)(f/m)^{1/2}$. Пусть теперь колеблющейся частицей является электрон с зарядом $-e$, где e — заряд протона. Кроме того, пусть он находится не только под действием возвращающей силы молекулярной системы (к которой принадлежит этот электрон), но также и силы внешнего поля $-Fe$ (однородного электростатического поля с напряженностью F). Потенциальная энергия в этом случае равна

$$V = \frac{1}{2}fx^2 + eFx. \quad (147)$$

Приравнявая dV/dx нулю, можно установить, что энергия достигает минимального значения $-(1/2)e^2F^2/f$ при смещении электрона от исходного состояния на $-eF/f$. Прибавляя и вычитая эту величину от правой части уравнения (147), потенциальную энергию можно выразить в виде

$$V = \frac{1}{2}f \left(x + \frac{eF}{f} \right)^2 - \frac{1}{2} \frac{e^2F^2}{f}. \quad (148)$$

Примем обозначение $\left(x + \frac{eF}{f} \right) = \xi$. Поскольку $dx = d\xi$, уравнение Шредингера принимает вид

$$\frac{\partial^2\psi}{\partial \xi^2} + \frac{8\pi^2m}{h^2} \left(E + \frac{e^2F^2}{2f} - \frac{1}{2}f\xi^2 \right) \psi = 0. \quad (149)$$

Это уравнение по форме совпадает с уравнением (56) для простого осциллятора в отсутствие внешнего поля. Решение волнового уравнения дает

$$E + \frac{e^2F^2}{2f} = \left(n + \frac{1}{2} \right) h\nu,$$

или

$$E = \left(n + \frac{1}{2} \right) h\nu - \frac{e^2F^2}{2f}. \quad (150)$$

В этом уравнении последний член связан с изменением энергии за счет внешнего поля и поэтому определяет энергию поляризации. Но, как будет показано позже (см. стр. 279), энергия поляризации равна $-\frac{1}{2}\alpha F^2$, где α — поляризуемость; поэтому

$$\frac{e^2F^2}{2f} = \frac{1}{2}\alpha F^2,$$

или

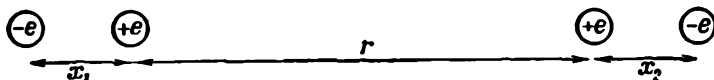
$$f = \frac{e^2}{\alpha}. \quad (151)$$

Уравнение (151) определяет силовую постоянную электрического гармонического осциллятора.

СВЯЗАННЫЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ОСЦИЛЛЯТОРЫ

Рассмотрим две химически одинаковые и электрически нейтральные молекулы, расстояние между центрами тяжести которых постоянно и равно r .

Пусть каждая молекула обладает электроном, колеблющимся гармонически в направлении линии, соединяющей центры атомов. Центры атомов



Р и с. 9. Энергия кулоновского взаимодействия линейно расположенных неподвижных диполей.

будем считать неподвижными. Пусть в некоторый момент времени электрон в первой молекуле смещается от ядра на расстояние x_1 . Это требует затраты энергии

$$u_1 = \frac{1}{2} f x_1^2, \quad (\text{II}, 202)$$

где f — силовая постоянная, равная e^2/a . Если в то же самое время электрон второй молекулы смещается на расстояние x_2 от ядра, то в этом случае затрата энергии составит

$$u_2 = \frac{1}{2} f x_2^2. \quad (\text{II}, 202)$$

Если оба смещения независимы, то каждый электрон колеблется с частотой, которая, согласно уравнениям (206) гл. II и (151) гл. IV, равна

$$v = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{f}{m}} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{e^2}{ma}}. \quad (\text{152})$$

Однако, наряду с приведенной выше энергией смещения, между двумя молекулами существует энергия электростатического взаимодействия. Ее можно учесть, добавив энергию кулоновского взаимодействия четырех зарядов. Из рис. 9 ясно, что эта энергия равна

$$u_3 = \frac{e^2}{r} + \frac{e^2}{r+x_1+x_2} - \frac{e^2}{r+x_1} - \frac{e^2}{r+x_2}.$$

Если x мало по сравнению с r , то для вычисления этих величин можно воспользоваться разложением в ряд с помощью биномиальной теоремы. Второе слагаемое будет при этом иметь вид

$$e^2 \left\{ \frac{1}{r} - \frac{x_1+x_2}{r^2} + \frac{(x_1+x_2)^2}{r^3} - \dots \right\},$$

третье

$$e^2 \left\{ \frac{1}{r} - \frac{x_1}{r^2} + \frac{x_1^2}{r^3} - \dots \right\},$$

а последнее —

$$e^2 \left\{ \frac{1}{r} - \frac{x_2}{r^2} + \frac{x_2^2}{r^3} - \dots \right\}.$$

Пренебрегая членами ряда, содержащими r в степени выше третьей, для суммы четырех слагаемых получим

$$u_3 = \frac{2e^2 x_1 x_2}{r^3}.$$

Это соотношение определяет энергию отталкивания двух диполей, расположенных на одной прямой [уравнение (18) гл. VII]. В принятой системе обозначений x_1 и x_2 считаются положительными, когда они отвечают смещениям электрона от центра тяжести системы в целом. За период полного колебания как x_1 , так и x_2 проходят через нуль и отрицательные значения. Полная потенциальная энергия равна

$$V = u_1 + u_2 + u_3 = \frac{1}{2} f (x_1^2 + x_2^2) + \frac{2e^2 x_1 x_2}{r^3}. \quad (153)$$

Следует отметить, что уровень отсчета энергии ($E = 0$) выбран для несмещенных осцилляторов ($x_1 = x_2 = 0$). Поэтому уравнение Шредингера имеет вид

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial x_2^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} \left(E - \frac{1}{2} f x_1^2 - \frac{1}{2} f x_2^2 - \frac{2e^2 x_1 x_2}{r^3} \right) \psi = 0,$$

где ψ и E — соответственно волновая функция и полная энергия системы в целом. Прибавив кинетическую энергию двух колебаний, полную энергию можно записать в виде

$$E = \frac{1}{2m} (p_1^2 + p_2^2) + \frac{e^2}{2\alpha} (x_1^2 + x_2^2) + \frac{2e^2 x_1 x_2}{r^3}.$$

Теперь преобразуем координаты, приняв следующие обозначения:

$$x_s = \frac{1}{\sqrt{2}} (x_1 + x_2), \quad x_s^2 = \frac{1}{2} (x_1^2 + 2x_1 x_2 + x_2^2),$$

и

$$x_a = \frac{1}{\sqrt{2}} (x_1 - x_2), \quad x_a^2 = \frac{1}{2} (x_1^2 - 2x_1 x_2 + x_2^2).$$

Складывая, находим, что

$$x_1^2 + x_2^2 = x_s^2 + x_a^2,$$

а вычитая, получаем

$$x_1 x_2 = \frac{1}{2} (x_s^2 - x_a^2).$$

Таким образом, потенциальную энергию можно выразить так:

$$\begin{aligned} V &= \frac{e^2}{2\alpha} (x_s^2 + x_a^2) + \frac{e^2}{r^3} (x_s^2 - x_a^2) = \frac{e^2}{2\alpha} \left(1 + \frac{2\alpha}{r^3} \right) x_s^2 + \frac{e^2}{2\alpha} \left(1 - \frac{2\alpha}{r^3} \right) x_a^2 = \\ &= \frac{1}{2} f_s x_s^2 + \frac{1}{2} f_a x_a^2, \end{aligned}$$

где

$$f_s = f \left(1 + \frac{2\alpha}{r^3} \right)$$

и

$$f_a = f \left(1 - \frac{2\alpha}{r^3} \right).$$

Кроме того, поскольку, по определению, импульс $p = m(dx/dt)$,

$$p_s = \frac{m}{\sqrt{2}} \left\{ \frac{\partial x_1}{\partial t} + \frac{\partial x_2}{\partial t} \right\} = \frac{1}{\sqrt{2}} (p_1 + p_2).$$

Аналогично

$$p_a = \frac{1}{\sqrt{2}}(p_1 - p_2)$$

и

$$p_1^2 + p_2^2 = \frac{1}{2} [(p_1 + p_2)^2 + (p_1 - p_2)^2] = p_a^2 + p_s^2.$$

Полную энергию, выраженную через эти новые переменные, можно записать в виде

$$E = \left(\frac{1}{2m} p_s^2 + \frac{1}{2} f_s x_s^2 \right) + \left(\frac{1}{2m} p_a^2 + \frac{1}{2} f_a x_a^2 \right). \quad (154)$$

То же значение можно получить из классической теории для полной энергии двух независимых гармонических осцилляторов, колеблющихся с частотами

$$\nu_s = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{f_s}{m}} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{f}{m} \left(1 + \frac{2\alpha}{r^3} \right)} = \nu \left(1 + \frac{2\alpha}{r^3} \right)^{1/2}$$

и

$$\nu_a = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{f_a}{m}} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{f}{m} \left(1 - \frac{2\alpha}{r^3} \right)} = \nu \left(1 - \frac{2\alpha}{r^3} \right)^{1/2}.$$

Согласно классической теории, E может иметь любое значение от нуля до бесконечности. Однако, согласно квантовой теории, полная энергия E определяется из решения уравнения Шредингера. Выраженное через новые переменные, это уравнение примет вид

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x_s^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial x_a^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} \left(E - \frac{1}{2} f_s x_s^2 - \frac{1}{2} f_a x_a^2 \right) \psi = 0.$$

Допустимые уровни энергии, как и в случае изолированных линейных осцилляторов, равны

$$E = \left(n_s + \frac{1}{2} \right) h\nu_s + \left(n_a + \frac{1}{2} \right) h\nu_a, \quad (155)$$

где n_s и n_a — целые числа. Самое низкое значение энергии, которым может обладать система, достигается в основном состоянии, когда n_s и n_a равны нулю. В этом случае

$$E_0 = \frac{1}{2} h(\nu_s + \nu_a).$$

Но минимальная энергия двух независимо колеблющихся электронов равна $2 \left(\frac{1}{2} h\nu \right)$, где ν — частота колебания изолированного осциллятора. Следовательно, выигрыш энергии, получаемый за счет взаимодействия или связи двух колебаний, равен

$$u = \frac{1}{2} h(\nu_s + \nu_a) - h\nu.$$

Используя приведенные выше формулы для ν_s и ν_a , получим

$$u = \frac{1}{2} h\nu \left[\left(1 + \frac{2\alpha}{r^3} \right)^{1/2} + \left(1 - \frac{2\alpha}{r^3} \right)^{1/2} - 2 \right].$$

Разложив это выражение в ряд и пренебрегая членами $2\alpha/r^3$ в степени выше второй, получим

$$u = -\frac{h\nu\alpha^2}{2r^6}. \quad (156)$$

Поскольку все молекулы содержат колеблющиеся электроны, постольку между ними всегда действуют силы притяжения, изменяющиеся обратно пропорционально шестой степени межмолекулярного расстояния. Этот результат, полученный Лондоном [7], широко используется в физической химии. Его можно легко сопоставить с опытом, поскольку экспериментальные данные по скрытым теплотам испарения дают надежные сведения о зависимости потенциальной энергии молекул от межмолекулярных расстояний, а данные по дисперсии света дают значения поляризуемости молекул α и частоты электрических колебаний ν (см. гл. IX). Межмолекулярные силы, вызванные связью квантованных электрических осцилляторов, изменяются обратно пропорционально седьмой степени расстояния; эти силы часто называются лондоновскими или дисперсионными силами. Вольно и менее точно их называют силами Ван-дер-Ваальса главным образом потому, что они дают объяснение сил притяжения, действующих между неполярными газовыми молекулами. Однако следует учесть, что в уравнении состояния Ван-дер-Ваальса принимается, что силы взаимодействия молекул изменяются обратно пропорционально четвертой степени межмолекулярного расстояния.

Если каждый осциллятор совершает колебания по трем направлениям, то задача решается совершенно аналогично; решение включает преобразование координат с помощью соотношений

$$\begin{aligned}x_s &= \frac{1}{\sqrt{2}}(x_1 + x_2), & x_a &= \frac{1}{\sqrt{2}}(x_1 - x_2), \\y_s &= \frac{1}{\sqrt{2}}(y_1 + y_2), & y_a &= \frac{1}{\sqrt{2}}(y_1 - y_2), \\z_s &= \frac{1}{\sqrt{2}}(z_1 + z_2), & z_a &= \frac{1}{\sqrt{2}}(z_1 - z_2).\end{aligned}$$

В этом случае энергия связанной системы в низшем состоянии получается равной

$$E_0 = 3 \left(h\nu - \frac{1}{4} \frac{\alpha^2}{r^6} \right). \quad (157)$$

В правой части уравнения первое слагаемое представляет собой сумму шести составляющих нулевой энергии (каждая $\frac{1}{2} h\nu$) для каждого из колебаний. Энергия притяжения равна

$$u = -\frac{3}{4} \frac{h\nu\alpha^2}{r^6}. \quad (158)$$

Множитель $\frac{3}{4}$ вместо $\frac{3}{2}$ появился в связи с тем, что из шести частот, описывающих движение связанных осцилляторов, каждые две имеют одни и те же значения.

Энергия взаимодействия двух неодинаковых молекул, выраженная через частоты и поляризуемости отдельных молекул, равна

$$u = -\frac{3}{2} \frac{h}{r^6} \left(\frac{\nu_1\nu_2}{\nu_1 + \nu_2} \right) \alpha_1\alpha_2. \quad (159)$$

Энергия взаимодействия двух одинаковых молекул за счет взаимодействия s -электронных осцилляторов равна [8]

$$u = -\frac{3}{4} \frac{h\nu\alpha^2}{r^6} \sqrt{s} \quad (160)$$

или после подстановки значения ν , из уравнения (152),

$$u = -\frac{3hec\alpha^{3/2}}{8\pi r^6} \sqrt{\frac{s}{m}}. \quad (161)$$

**РЕШЕНИЕ УРАВНЕНИЯ ШРЕДИНГЕРА
ДЛЯ ВОДОРОДОПОДОБНОГО АТОМА, НАХОДЯЩЕГОСЯ
В ОДНОРОДНОМ ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ПОЛЕ**

Потенциальная энергия электрона, расположенного на расстоянии r от положительно заряженного ядра Ze в поле с напряженностью F , равна

$$V = -\frac{Ze^2}{r} + eFx, \quad (162)$$

где x — расстояние от электрона до исходной точки. Подставляя это выражение в уравнение Шредингера и переходя к параболическим координатам, Эпштейн [9] нашел, что уровни энергии такой системы получаются из уровней невозмущенной системы за счет добавления слагаемых, пропорциональных силе поля в целочисленной степени. Приведем здесь только результаты расчетов для первого и второго слагаемых

$$\Delta_1 E = \left(\frac{3\hbar^2}{8\pi^2 m_e Z e} \right) n m F \quad (163)$$

и

$$\Delta_2 E = - \left(\frac{1}{16Z^4 m_e^3} \right) \left(\frac{\hbar}{2\pi e} \right)^6 n^4 [17n^2 - 3m_1^2 - 9m_2^2 + 19] F^2, \quad (164)$$

где m_e — приведенная масса системы, фактически равная массе электрона, а

$$n = 1, 2, 3, \dots,$$

$$m_1 = n_1 - n_2,$$

$$m_2 = n - (n_1 + n_2 + 1),$$

причем n_1 и n_2 имеют целочисленные значения, изменяющиеся от 0 до $n - 1$. Эти результаты были использованы для объяснения второго порядка эффекта Штарка и в общих чертах уже рассматривались в предыдущей главе. Возрастание энергии, вызванное наличием поля, происходит пропорционально квадрату силы поля, и поэтому общее соотношение между энергией и поляризуемостью имеет вид

$$\Delta_2 E = -\frac{1}{2} \alpha F^2. \quad (\text{VII}, 20)$$

Приведенные выше решения позволяют найти поляризуемость, обусловленную наличием электрона с заданными квантовыми числами:

$$\alpha = \left(\frac{1}{8Z^4 m_e^3} \right) \left(\frac{\hbar}{2\pi e} \right)^6 n^4 [17n^2 - 3m_1^2 - 9m_2^2 + 19]. \quad (165)$$

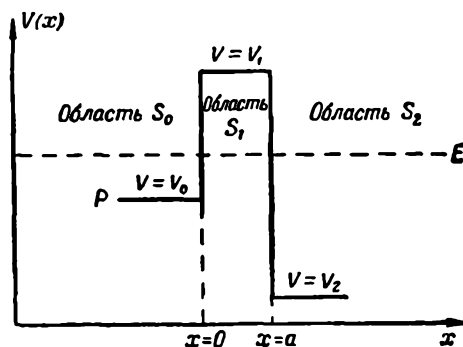
Это уравнение является исходным при изучении поляризуемости многоэлектронных атомов и ионов.

ТУННЕЛЬНЫЙ ЭФФЕКТ

Подробное рассмотрение методов, используемых в квантовой механике для определения вероятности перехода из одного стационарного состояния в другое, завело бы нас слишком далеко. Однако для химиков представляет большой интерес краткое рассмотрение элементарного решения этого вопроса.

Ранее уже говорилось о том, что по классической корпускулярной теории пучок света, падающий на поверхность раздела двух сред, или полностью отражается, или полностью проходит в зависимости от соотношения [см. уравнение (18)] между углом падения и отношением показате-

лей преломления обеих сред. В действительности всегда имеют место (хотя и в различной мере) оба явления. Аналогичное положение наблюдается и в том случае, когда материальные частицы, например электроны и ядра гелия, ударяются о поверхность с изменением своей потенциальной энергии. Рассмотрим состояние частиц в ядре тяжелого элемента. Опытные данные свидетельствуют о том, что в ядре содержатся различные частицы, такие, как электроны, протоны и альфа-частицы. Согласно классической теории, эти частицы должны всегда находиться внутри ядра, если их кинетическая энергия меньше потенциальной энергии, необходимой для того, чтобы покинуть атом. Если соотношение этих величин обратно, то ядро окажется нестабильным. Ядро в целом, согласно классической теории, может быть либо абсолютно стабильным, либо абсолютно нестабильным. Как будет показано в гл. V, ядра всех тяжелых атомов, а также ядра некоторых легких элементов (таких, как калий) способны одновременно существовать стабильно и претерпевать распад. Это противоречие классической теории было следующим образом разрешено в квантовой механике.



Р и с. 10. Ход потенциала для искусственного прямоугольного энергетического барьера.

Поскольку точный вид кривой потенциальной энергии на малых расстояниях от поверхности ядра (радиус составляет около 10^{-13} см) неизвестен, примем, что потенциальная кривая имеет вид, показанный на рис. 10. Точка P соответствует центру ядра. В целом кривая $V(x)$ является симметричной относительно этой точки. Частице внутри ядра мы припишем потенциальную энергию V_0 ; частице, расположенной «на краю», — потенциальную энергию V_1 , а частице вне ядра — потенциальную энергию V_2 . Полная энергия E постоянна и не зависит от положения частицы. Она больше V_0 , но меньше V_1 . Поэтому, согласно классической теории, частицы никогда не смогут покинуть потенциальную яму (половина которой в разрезе показана на рис. 10). В квантовой механике принимается постулятивно, что существует отличная от нуля вероятность (пропорциональная $\psi\psi^*$) нахождения частицы в любой из трех указанных областей. В общем случае

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E - V) \psi = 0, \tag{8}$$

или

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \alpha_2 \psi = 0, \tag{10}$$

где

$$\alpha = \frac{2\pi}{h} \sqrt{2m(E - V)}, \tag{166}$$

и поэтому

$$\psi = Ae^{\pm i\alpha x}. \tag{167}$$

В частности,

$$\alpha_0 = \frac{2\pi}{h} \sqrt{2m(E - V_0)}, \tag{168}$$

$$\alpha_1 = \frac{2\pi}{h} \sqrt{2m(E - V_1)} \tag{169}$$

и

$$\alpha_2 = \frac{2\pi}{h} \sqrt{2m(E - V_2)}. \quad (170)$$

Поскольку α_1 — мнимая величина, положим

$$\alpha_1 = i\beta, \quad (171)$$

откуда

$$\psi_0 \sim e^{\pm i\alpha_0 x}, \quad \psi_1 \sim e^{\pm \beta x}, \quad \psi_2 \sim e^{\pm i\alpha_2 x}.$$

Совокупность падающей и отраженной волн в области S_0 дает

$$\psi_0 = A'_0 e^{i\alpha_0 x} + A''_0 e^{-i\alpha_0 x}. \quad (172)$$

Аналогично в области S_1

$$\psi_1 = A'_1 e^{\beta x} + A''_1 e^{-\beta x}. \quad (173)$$

Волна, прошедшая вне ядра атома, не отражается, поэтому

$$\psi_2 = A_2 e^{i\alpha_2 x}. \quad (174)$$

Теперь необходимо наложить четыре граничных условия, а именно:

$$\psi_0 = \psi_1 \quad (\text{при } x = 0), \quad (175)$$

$$\psi_1 = \psi_2 \quad (\text{при } x = a), \quad (176)$$

$$\frac{\partial \psi_0}{\partial x} = \frac{\partial \psi_1}{\partial x} \quad (\text{при } x = 0) \quad (177)$$

и

$$\frac{\partial \psi_1}{\partial x} = \frac{\partial \psi_2}{\partial x} \quad (\text{при } x = a), \quad (178)$$

которые в свою очередь налагают следующие условия на соотношения амплитуд A , волновых функций и постоянных α_1 , α_2 и β :

$$A'_1 + A''_1 = A'_0 + A''_0, \quad (179)$$

$$A'_1 e^{\beta a} + A''_1 e^{-\beta a} = A_2 e^{i\alpha_2 a}, \quad (180)$$

$$A'_1 - A''_1 = \frac{i\alpha_0}{\beta} (A'_0 - A''_0) \quad (181)$$

и

$$A'_1 e^{\beta a} - A''_1 e^{-\beta a} = \frac{i\alpha_2}{\beta} A_2 e^{i\alpha_2 a}. \quad (182)$$

Исключив A''_0 , A'_1 и A''_1 и проведя преобразование, описанное в Приложении 6, получаем

$$\frac{A'_0}{A_2} = \frac{1}{2} e^{i\alpha_2 a} \left\{ \left(1 + \frac{\alpha_2}{\alpha_0} \right) \text{ch } a\beta - i \left(\frac{\alpha_2}{\beta} - \frac{\beta}{\alpha_0} \right) \text{sh } a\beta \right\}. \quad (183)$$

Как и для случая отражения и преломления света, здесь получается коэффициент прохождения

$$\kappa_t = \frac{|A_2|^2}{|A'_0|^2} \frac{\alpha_2}{\alpha_0}. \quad (184)$$

Входящее в это уравнение выражение $|A|^2$ означает, что вместо квадрата амплитуды A^2 стоит произведение AA^* , где A^* — комплексно сопряженная величина A . Отсюда

$$\kappa_t = \frac{4\alpha_0 \alpha_2}{(\alpha_0 + \alpha_2)^2 \text{ch}^2 a\beta + \left(\beta - \frac{\alpha_0 \alpha_2}{\beta} \right)^2 \text{sh}^2 a\beta}. \quad (185)$$

При $\beta = 0$ $\text{ch } \beta = 1$ и $\text{sh } \beta = 0$, так что выражение сводится к следующему:

$$\kappa_t = \frac{4\alpha_0\alpha_2}{(\alpha_0 + \alpha_2)^2},$$

что вполне совпадает с уравнением, найденным для более простого случая [уравнение (30)].

Применяя эту формулу для описания процесса радиоактивного распада, можно принять, что β велико при большой величине задерживающего потенциала $(V_1 - V_0)$ потенциальной ямы ядра. В этом случае

$$\text{ch } a\beta \approx \frac{1}{2} e^{a\beta} \text{ и } \text{sh } a\beta \approx \frac{1}{2} e^{a\beta},$$

откуда

$$\kappa_t = \frac{16\alpha_0\alpha_2}{(\alpha_0 + \alpha_2)^2 + \left(\beta - \frac{\alpha_0\alpha_2}{\beta}\right)^2} e^{-2\beta a}.$$

Для симметричной задачи, когда $V_0 = V_2$ (и поэтому $\alpha_0 = \alpha_2 = \alpha_1$), это уравнение приобретает вид

$$\kappa_t = \left(\frac{4\alpha\beta}{\alpha^2 + \beta^2}\right)^2 e^{-(4\pi a/h)[2m(V_1 - E)]^{1/2}}. \quad (186)$$

Из этих соотношений видно, что коэффициент прохождения имеет действительное и конечное значение даже в том случае, если $V_1 - E$ больше нуля. Скорость распада атомного ядра должна быть пропорциональной коэффициенту прохождения. Поэтому для прохождения различных частиц через одинаковый потенциальный барьер константа скорости распада должна увеличиваться при уменьшении массы проходящих частиц. В дальнейшем мы увидим (табл. 4 гл. V), что для первых членов радиоактивных рядов, начинающихся с урана, актиния и тория, константа скорости испускания электронов примерно в 10^{10} раз больше константы скорости испускания α -частиц (ядер гелия). Заметим, что в случае проникновения частиц заданной массы через различные потенциальные барьеры коэффициент прохождения быстро падает по мере увеличения ширины барьера a и его высоты (зависящей от V_1). Таким образом, стабильность большинства химических элементов соответствует относительно большой глубине потенциальной ямы.

Вероятность того, что частица покинет ядро в 1 сек, пропорциональна произведению числа столкновений частицы со стенками потенциальной ямы и вероятности выйти из нее при одном соударении. Чтобы определить порядок величины частоты ν , можно рассмотреть движение частицы с постоянной скоростью v внутри потенциальной ямы с длиной $2a$, при этом $\nu = v/2a$. В свою очередь порядок величины ν можно грубо оценить, предположив, что размер потенциальной ямы определяется половиной длины волны де Бройля для волновой функции частицы, т. е. что $4a = \lambda = h/mv$, откуда

$$\nu = \frac{h}{8ma^2}. \quad (187)$$

Вероятность k того, что за секунду произойдет испускание частицы, равна

$$k = \nu \kappa_t = \frac{2h}{ma^2} \left(\frac{\alpha\beta}{\alpha^2 + \beta^2}\right)^2 e^{-\frac{2\pi}{v}[2(V_1 - E)/m]^{1/2}}. \quad (188)$$

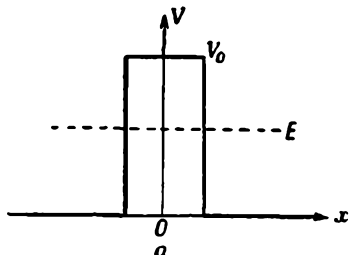
Очевидно, что k представляет собой константу скорости мономолекулярного процесса распада [уравнение (1) гл. XXII]. Этот вывод нельзя сопоставить с экспериментальными данными до тех пор, пока неизвестен вид функции потенциальной энергии. Приняв, например, что для α -распада ядер с атомным номером Z

$$U(x) = \frac{2e(z-2)e}{x} \quad (x > a), \quad (189)$$

Гамов [10] и независимо Кондон и Герни [11] смогли приближенно объяснить эмпирический закон Гейгера—Натолла для α -распада*.

ПОТЕНЦИАЛЬНЫЕ БАРЬЕРЫ РАЗЛИЧНОГО ВИДА

Вообще говоря, коэффициент прохождения для частицы с массой m и полной энергией E можно вычислить для любого барьера, если известна зависимость потенциальной энергии V от пространственных координат. Проницаемость ряда барьеров рассчитал Эккарт в 1930 г. Некоторые, геометрически наиболее простые барьеры можно рассматривать, используя для коэффициента прохождения общее уравнение Гамова



$$\kappa_t = \exp \left\{ -2 \int_{x_1}^{x_2} \left[\frac{8\pi^2 m}{h^2} (V - E) \right]^{1/2} dx \right\}, \quad (190)$$

где x_1 — расстояние от частицы до центра барьера, когда частица входит в барьер, а x_2 — соответствующее расстояние для выходящей частицы.

1) *Прямоугольный барьер.* В этом случае V равно нулю при $x < x_1$ и $x > x_2$ (рис. 11). При промежуточных значениях V имеет постоянное значение V_0 , равное высоте барьера. Тогда проницаемость барьера определяется уравнением

$$\kappa_t = \exp \left\{ -\frac{4\pi l}{h} [2m(V_0 - E)]^{1/2} \right\}, \quad (191)$$

где l — толщина барьера [см. уравнение (188)].

2) *Треугольный барьер.* Потенциальная энергия теперь выражается функцией $V = V_0 + Kx$, когда x отрицательно и больше $-V_0/K$, и функцией $V = V_0 - Kx$ для области, где x положительно, но меньше V_0/K . В точке проникновения в барьер $E = V_0 + Kx_1$, а в точке выхода из него $E = V_0 - Kx_2$. Складывая, находим, что

$$l = x_2 - x_1 = \frac{2}{K} (V_0 - E).$$

Интеграл в уравнении Гамова равен

$$\begin{aligned} \int_{x_1}^{x_2} (V - E)^{1/2} dx &= \int_{x_1}^0 (V - E)^{1/2} dx + \int_0^{x_2} (V - E)^{1/2} dx = \int_{x_1}^0 (V_0 + Kx - E)^{1/2} dx + \\ &+ \int_0^{x_2} (V_0 - Kx - E)^{1/2} dx = \frac{2}{3K} [(V_0 + Kx - E)^{3/2}]_{x_1}^0 - \frac{2}{3K} [(V_0 - Kx - E)^{3/2}]_0^{x_2} = \\ &= \frac{2}{3K} (V_0 - E)^{3/2} + \frac{2}{3K} (V_0 - E)^{3/2}, \end{aligned}$$

Рис. 11. Некоторые виды гипотетических потенциальных барьеров.

a — прямоугольный; b — треугольный; δ — параболический.

толщина барьера на уровне энергии проникающей частицы составит

* Более подробно см., например, в работах Я. И. Френкеля [1] или Борна [11].

так как на нижнем пределе в первом интеграле $E = V_0 + Kx_1$, а на верхнем пределе во втором интеграле $E = V_0 - Kx_2$. Поэтому проницаемость определяется уравнением

$$\kappa_t = \exp \{ - (8\pi l / 3h) [2m(V_0 - E)]^{1/2} \}. \quad (192)$$

Таким образом, показатель экспоненты здесь составляет только $2/3$ от величины, найденной для прямоугольного барьера. Другими словами, при прочих равных условиях треугольный барьер легче проницаем, чем прямоугольный [12].

3) *Параболический барьер.* В этом случае

$$V = V_0 - \frac{1}{2} Kx^2$$

и соответствующий интеграл равен

$$\int_{x_1}^{x_2} (V - E)^{1/2} dx = \int_{x_1}^{x_2} (V_0 - E - Kx^2)^{1/2} dx = \left(\frac{K}{2} \right)^{1/2} \int_{x_1}^{x_2} (a^2 - x^2)^{1/2} dx,$$

где $a^2 = 2(V_0 - E)/K$. Положительные и отрицательные значения a соответственно отвечают x_2 и x_1 . Поскольку барьер симметричен

$$\int_{x_1}^{x_2} (a^2 - x^2)^{1/2} dx = 2 \int_0^a (a^2 - x^2)^{1/2} dx = [a^2 \sin^{-1}(x/a) + x(a^2 - x^2)^{1/2}]_0^a.$$

Второе слагаемое равно нулю на обоих пределах. Поскольку $l = 2a$, проницаемость определится уравнением

$$\kappa_t = \exp \{ - (\pi^2 l / h) [2m(V_0 - E)]^{1/2} \}. \quad (193)$$

Из близости численных множителей для рассмотренных случаев (показатели экспоненты отличаются как 4π , $\frac{8\pi}{3}$ и π^2) следует, что проницаемость барьера мало чувствительна к его форме и в основном определяется его высотой и толщиной.

Из уравнения (193) следует, что для барьера толщиной 2 \AA и высотой 20 ккал/моль коэффициент проникновения для электрона равен $0,15$, а для атома водорода $0,028$. Мотт и Снеддон [12] считают вероятным, что этим способом электроны переходят из одного металла в другой и с электрода в раствор.

Вообще говоря, туннельный эффект может оказаться осложняющим фактором при расчете скоростей обычных химических реакций. Однако оценочные расчеты, приводимые в гл. XXII, показывают, что «просачивание» под барьером весьма незначительно даже для водородных атомов при обычных температурах. Для достаточно крупных молекул этим эффектом можно полностью пренебречь, однако он может приобрести значение для легких молекул при низких температурах.

ПРИНЦИП НЕОПРЕДЕЛЕННОСТИ ГЕЙЗЕНБЕРГА

В классической механике допускается (см. гл. II), что пространственная координата q и сопряженный с ней импульс p могут изменяться независимо и что величины dq и dp могут быть взяты сколь угодно малы. Теперь известно, что оба эти допущения неправильны. Наименьшее значение произведения $dq \cdot dp$, которое имеет определенный физический смысл, равно постоянной Планка h . Другими словами, фазовое пространство не является математическим континуумом; образно его можно сравнить с зернистой

икрой, размер зернышка которой равен h , возведенной в целую степень. Предел изменения p и q при одновременном изменении этих величин приближенно определяется равенством

$$\Delta q \Delta p \approx h. \quad (194)$$

Это уравнение является простейшей формулировкой общей теории, высказанной Гейзенбергом [13]. Она иногда называется принципом неопределенности. Бор сформулировал этот закон следующим образом: « h представляет собой абсолютный предел одновременного измерения координаты и импульса, предел которого в наиболее благоприятных случаях можно достичь, но который нельзя перейти». Он применим к любой паре переменных, для которых размерностью произведения является «действие» (размерность h). В связи с этим

$$\Delta \varepsilon \Delta t \approx h, \quad (195)$$

где $\Delta \varepsilon$ — изменение энергии, происходящее за время Δt . Отсюда видно, что:

Точное определение	положения	заключает	в	себе	неопределенность	импульса
»	»	импульса	»	»	»	положения
»	»	энергии	»	»	»	времени
»	»	времени	»	»	»	энергии

Точный вид соотношения неопределенности зависит от особенностей изучаемой проблемы. Для линейного осциллятора в основном колебательном состоянии его можно получить следующим образом. Мы видели, что асимптотическое решение дает волновую функцию

$$\psi_0 = C e^{-\left(\frac{2\pi^2\nu m}{h}\right)x^2}. \quad (58)$$

Условие нормировки

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \psi_0^2 dx = 1 \quad (52)$$

позволяет определить значение постоянной C , которое оказывается равным $(4\pi\nu m/h)^{1/4}$. Таким образом, нормированная волновая функция имеет вид

$$\psi_0 = \left(\frac{4\pi\nu m}{h}\right)^{1/4} e^{-\left(\frac{2\pi^2\nu m}{h}\right)x^2}. \quad (196)$$

Среднее значение квадрата смещения равно

$$\bar{x}^2 = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} \psi_0^2 x^2 dx}{\int_{-\infty}^{+\infty} \psi_0^2 dx} = \frac{h}{8\pi^2\nu m}.$$

Поскольку энергия осциллятора равна

$$\varepsilon = \frac{1}{2} f x^2 + \frac{1}{2m} p^2, \quad (\text{II}, 209)$$

среднее значение энергии составит

$$\bar{\varepsilon} = \frac{1}{2} f \bar{x}^2 + \frac{1}{2m} \bar{p}^2.$$

Подставляя $(1/2)h\nu$ вместо $\bar{\varepsilon}$ в приведенное выше выражение для \bar{x}^2 , получим

$$\bar{p}^2 = \frac{1}{2} h\nu m.$$

Следовательно,

$$\overline{x^2} \cdot \overline{p^2} = \frac{h^2}{16\pi^2}.$$

Если теперь заменить $\sqrt{\overline{x^2}}$ на Δx и $\sqrt{\overline{p^2}}$ на Δp , принцип неопределенности математически запишется в виде

$$\Delta x \Delta p = \frac{h}{4\pi}. \quad (197)$$

Это и есть точное уравнение для гармонического осциллятора*.

Иной результат получается для трехмерного гармонического осциллятора, нормированная волновая функция которого для основного состояния имеет вид

$$\psi_0 = \left(\frac{4\pi m v}{h} \right)^{3/4} e^{-\left(\frac{2\pi^2 m v}{h} \right) r^2}. \quad (81)$$

Среднее значение квадрата радиального смещения равно

$$\overline{r^2} = \frac{\int_0^\infty \psi_0^2 \cdot 4\pi r^4 dr}{\int_0^\infty \psi_0^2 \cdot 4\pi r^2 dr} = \frac{3h}{8\pi^2 m v}. \quad (198)$$

Оно в три раза больше $\overline{x^2}$. Из уравнения для энергии

$$\bar{\epsilon} = \frac{1}{2} \overline{fr^2} + \frac{1}{2m} \overline{p_r^2}$$

путем подстановки в него $\frac{3}{2} h v$ вместо $\overline{\epsilon}$ получаем, учитывая равенство средней кинетической и потенциальной энергий,

$$\overline{p_r^2} = \frac{3}{2} h v m. \quad (199)$$

Следовательно,

$$\overline{r^2} \cdot \overline{p_r^2} = (3h/4\pi)^2.$$

Используя те же обозначения, что и в предыдущем примере, можно написать

$$\Delta r \Delta p_r = 3h/4\pi. \quad (200)$$

Поучительно рассмотреть некоторые количественные соотношения физической химии в свете принципа неопределенности Гейзенберга. Остановимся на двух примерах.

1. Рассмотрим, например, молекулу, свободно движущуюся вдоль отрезка длиной 1 см. Согласно классической теории, она может обладать любым импульсом от нуля до ∞ . Согласно квантовой теории, минимальное значение импульса должно быть равным $6,624 \cdot 10^{-27}$ г·см/сек. В случае молекулы хлора Cl_2 , для которой $m = 1,177 \cdot 10^{-23}$ г, наименьшая скорость, которую может иметь при данных условиях молекула, равна 0,3862 см/сутки.

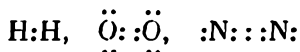
2. Предположим, что мы обладаем способностью видеть отдельный атом натрия благодаря свету, который он испускает. Это даст возможность определить положение атома на x см от некоторой начальной точки с ошибкой, которую можно вычислить следующим образом. Испускаемые атомом кванты света с длиной волны 5893 Å обладают импульсом $mv = h/\lambda = 1,111 \cdot 10^{-22}$ г·см/сек. Атом, испускающий такой квант, должен испытывать отдачу

* См. работу Борна [11].

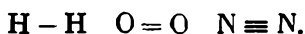
так же, как испытывает артиллерийское орудие при выстреле. Следовательно, атом натрия удаляется со скоростью $2,106 \text{ см/сек}$. Если атом находится на расстоянии 15 см от нашего глаза или регистрирующего инструмента, то, чтобы свет достиг их, необходимо $5 \cdot 10^{-10} \text{ сек}$. За это время атом удалится на расстояние $1,053 \cdot 10^{-9} \text{ см}$, что и является искомой неопределенностью.

МОЛЕКУЛА ВОДОРОДА; КОВАЛЕНТНАЯ СВЯЗЬ

В гл. VII показано, что при взаимодействии атомов, ионов и молекул приходится рассматривать большое число совершенно различных сил притяжения, причем эти силы в сочетании с силами отталкивания образуют множество различных типов связей. Самый простой тип связи обусловлен силами притяжения, являющимся следствием кулоновского взаимодействия между положительно и отрицательно заряженными ионами, и дополнительными силами электростатической индукции. В этом случае общее поведение высокополярных молекул типа KCl в газообразном и кристаллическом состояниях можно установить, зная электростатические свойства ионов, образующих такого рода молекулы; связь между ионами называется ионной или электрорвалентной. Примером связи противоположного типа является связь между атомами в молекуле водорода. В рассматриваемом случае полярные свойства отсутствуют и связь осуществляется двумя электронами, по одному от каждого атома. Такие связи Ленгмюр назвал ковалентными. Если электроны на внешних орбитах обозначить точками, то электронное описание трех типичных двухатомных молекул, построенных из одинаковых атомов, будет иметь вид



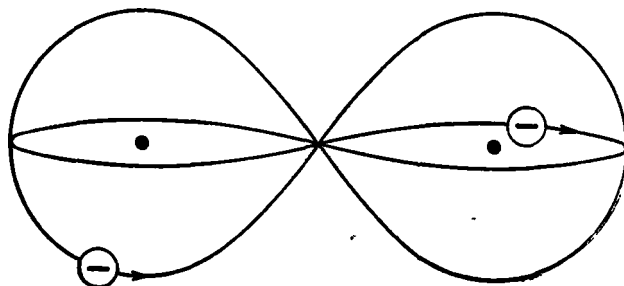
Эти структуры можно представить и так:



Буквы, связанные черточками, обозначают атомы без связывающих электронов на внешних оболочках. Связывающие электроны, число которых, согласно оптическим данным, равно 2, 4 или 6 (см. гл. IX), в равной мере можно отнести к каждому из ядер. Поэтому при подсчете числа электронов, «относящихся» к каждому атому, два электрона можно отнести к каждому из атомов в молекуле водорода и по восемь к каждому атому в молекулах кислорода и азота. Как впервые указал Льюис, стабильные молекулярные структуры аналогично стабильным атомным структурам образованы симметричными или замкнутыми группировками из 2, 8, 18 и 32 электронов (правило «октетов»). Более того, если к молекулярным системам применить принцип Паули, то двум электронам молекулы водорода, находящейся в основном состоянии, придется приписать различные квантовые числа. Этими числами могут быть только спиновые квантовые числа, равные для одного связывающего электрона $s = +(\frac{1}{2})$, а для другого $s = -(\frac{1}{2})$. Рассмотрение ковалентной связи мы начнем с того, что отметим найденный на опыте факт: в двухатомных молекулах, построенных из одинаковых атомов, однократная, или простая, связь осуществляется парой электронов (по одному от каждого атома) с противоположными спинами, а двойная и тройная связи осуществляются соответственно двумя и тремя парами электронов, причем их движение не делает молекулу полярной.

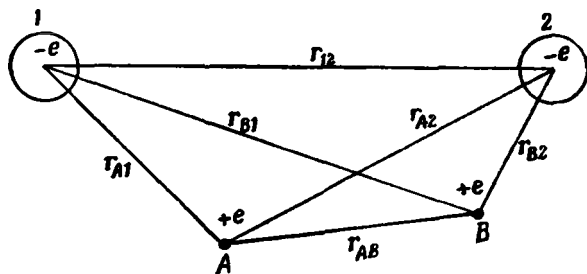
Было сделано много предположений о возможном виде орбит двух электронов в молекуле водорода. Предполагалось, например, что каждый электрон движется около ядер по орбите, напоминающей цифру восемь [14]. Кроме того, принималось, что два электрона, как это видно из рис. 12, движутся в плоскостях, расположенных под прямым углом друг к другу [15].

Однако, согласно волновой механике, вопрос о точном пути электрона в атоме или молекуле решить нельзя. Мы должны удовлетвориться нахождением волновой функции ψ и пропорциональной ψ^2 вероятности того, что электрон будет находиться в заданной области атома или молекулы. Как было уже показано при рассмотрении радиальной волновой функции для электрона в основном состоянии атома водорода, эта вероятность имеет



Р и с. 12. Модель молекулы водорода (1923 г.).

наибольшее значение на расстоянии, соответствующем радиусу орбиты Бора, но вероятность имеет действительные значения и на других расстояниях. Поэтому химик, основываясь на современных достижениях науки, должен отказаться от представления о дискретном, компактном, корпускулярном электроне, движущемся по определенной траектории, и принять представление об облаке отрицательного электричества переменной плотности. Однако, как впервые показали Гейтлер и Лондон [16], квантовая механика, затруднив понимание физической картины математическими выкладками, дает описание ковалентной связи лучшее, чем может дать классическая теория. Ван Флек и Шерман [17] тщательно систематизировали теорию Гейтлера — Лондона и сопоставили ее с другими теориями. Концепция Ван Флека и Шермана сохранена и в приводимом здесь изложении вопроса.



Р и с. 13. Кулоновские взаимодействия в молекуле водорода.

Первое приближение, используемое при вычислении кинетической энергии четырех частиц в молекуле водорода, состоит в том, что пренебрегают слагаемыми, обусловленными движением ядер. Правомочность такого приближения можно проверить только после сопоставления теории с опытом. Следовательно, ядра в этой модели, расположенные на расстоянии r_{AB} (рис. 13), считаются покоящимися. Потенциальная энергия системы определяется суммой шести кулоновских взаимодействий:

$$V = \frac{e^2}{r_{AB}} + \frac{e^2}{r_{12}} - \frac{e^2}{r_{A1}} - \frac{e^2}{r_{A2}} - \frac{e^2}{r_{B1}} - \frac{e^2}{r_{B2}}. \quad (201)$$

Поскольку кинетическая энергия ядер не рассматривается, волновое уравнение принимает вид

$$\nabla_1^2 \Psi + \nabla_2^2 \Psi + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E - V) \Psi = 0, \quad (202)$$

где Ψ — волновая функция всей молекулы, m — масса электрона, E — полная энергия молекулы, ∇_1^2 обозначает оператор Лапласа $\frac{\partial^2}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_1^2}$ (где x_1, y_1, z_1 — координаты первого электрона), ∇_2^2 — соответствующий оператор для второго электрона. Задача состоит теперь в правильном подборе подходящего вида волновой функции. Начнем с рассмотрения изолированного атома водорода в основном состоянии, для которого, как мы видели, $\psi_1 = Ce^{-r/a_0}$, где r — расстояние электрона от ядра, а a_0 — наименьшее значение радиуса орбиты в теории Бора [уравнение (94)]. Используя условие нормировки $\int_0^\infty \psi_1^2 4\pi r^2 dr = 1$, найдем, что $C = (\pi a_0^3)^{-1/2}$, откуда $\psi_1 = (\pi a_0^3)^{-1/2} e^{-r/a_0}$.

Аналогичная волновая функция ψ_2 определяет поведение второго изолированного водородного атома. Поэтому для двух атомов водорода, находящихся на бесконечно большом расстоянии, волновая функция системы $\Psi = \psi_1 \psi_2$, так как для двух невзаимодействующих атомов энергия E системы равна $2E_H$, где E_H — энергия изолированного атома. Это выражение для Ψ справедливо, когда электрон 1 связан с ядром A , а электрон 2 с ядром B . Более точно его можно записать в виде $\Psi_1 = \psi_A(1) \psi_B(2)$. Представим себе теперь, что атомы сначала соединяются, образуя молекулу водорода, а затем снова диссоциируют, причем электроны меняются местами. Для пары изолированных атомов волновая функция теперь будет $\Psi_2 = \psi_A(2) \psi_B(1)$. Обе эти функции в равной мере пригодны для описания поведения системы, состоящей из двух бесконечно удаленных атомов водорода; они представляют собой частные решения, справедливые для предельных состояний. Затем предполагается, что для реальной системы, даже когда атомы взаимодействуют друг с другом, Ψ имеет тот же вид, что Ψ_1 или Ψ_2 , к которым Ψ сводится в предельных случаях. Легко проверяемое свойство уравнения Шредингера состоит в том, что если Ψ_1 и Ψ_2 являются частными решениями уравнения, то и линейная комбинация этих функций является решением уравнения

$$\Psi = a\psi_A(1)\psi_B(2) + b\psi_A(2)\psi_B(1), \quad (203)$$

где a и b — постоянные. С математической точки зрения они могут быть произвольными, но с физической точки зрения их подбирают так, чтобы энергия системы, к которой относится функция Ψ , имела минимальное значение. Подставив это выражение в уравнение Шредингера и решив его для таких значений Ψ , которые удовлетворяют условию минимума энергии, для разрешенных уровней энергии системы получим уравнение

$$E = 2E_H + \frac{K \pm J}{1 \pm T}, \quad (204)$$

где E_H — энергия изолированного атома водорода. Общим уровнем отсчета для молекулы и для свободных атомов является состояние с нулевой энергией, когда два протона и два электрона удалены на бесконечные расстояния. Следовательно, разность $E - 2E_H$ равна энергии связи. Величины K , J и T , условно называемые соответственно кулоновским интегралом, обменным интегралом и интегралом перекрытия, равны

$$\begin{aligned} K &= \frac{e^2}{r_{AB}} - 2e^2 \iiint \frac{\psi_A^2(1)}{r_{B1}} dv_1 + e_2 \int \dots \int \frac{\psi_A^2(1) \psi_B^2(1)}{r_{12}} dv_1 dv_2, \\ J &= \frac{e^2 T^2}{r_{AB}} - 2Te^2 \iiint \frac{\psi_A(1) \psi_B(1)}{r_{B1}} dv + \\ &+ e^2 \int \dots \int \frac{\psi_A(1) \psi_B(2) \psi_A(2) \psi_B(1)}{r_{12}} dv_1 dv_2, \\ T &= \iiint \psi_A(1) \psi_B(1) dv_1. \end{aligned} \quad (205)$$

Все интегралы можно вычислить точно, за исключением тех, которые содержат r_{12} . Для вычисления последних применяется разложение в ряды. J имеет отрицательное значение. Два уравнения для избыточной энергии молекулы водорода по сравнению с изолированными атомами имеют вид

$$E_{\alpha} = E - 2E_H = \frac{K+J}{1+T^2} \quad (206)$$

и

$$E_{\beta} = E - 2E_H = \frac{K-J}{1-T^2}. \quad (207)$$

Выражаемая ими зависимость E_{α} и E_{β} от r/a_0 приведена на рис. 14. Кривая E_{β} описывает молекулу водорода, для которой энергия положительна при всех межъядерных расстояниях. Такая молекула является нестабильной. Однако ее существование не вымышлено, а подтверждается некоторыми непрерывными спектрами испускания электронно-возбужденных молекул водорода. Энергия стабильной молекулы водорода в зависимости от r/a_0 приведена на нижней кривой E_{α} рис. 13. Форма этой кривой как раз такова, что она может объяснить основные особенности стабильной молекулы. Найдено, что минимум энергии соответствует $r/a_0 = 3/2$, так что значение r оказывается равным 0,792 Å. Эта величина удивительно точно совпадает с найденным на опыте межатомным расстоянием 0,749 Å. Однако глубина минимума потенциальной энергии составляет лишь 2,4 эв, или 55 ккал/моль, что равно только половине найденного на опыте значения. Средняя кривая на рис. 13 определяет энергию системы двух водородных атомов, если при решении уравнения Шредингера взять Ψ_1 или Ψ_2 , но не использовать линейной комбинации этих величин. Эта кривая имеет настолько мелкий минимум и настолько далека от описания истинного поведения системы, что она приведена Гейтлером и Лондоном только с целью показать ее непригодность.

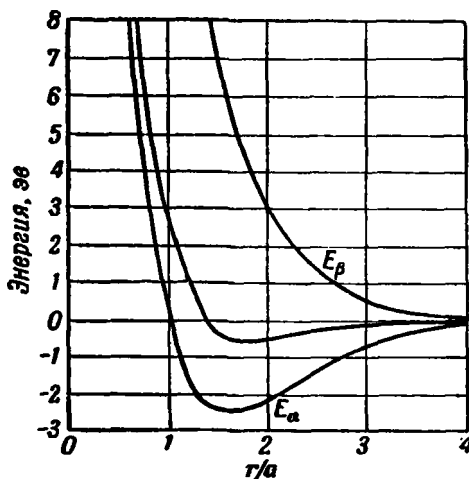


Рис. 14. Потенциальная энергия двух нейтральных атомов водорода (по Гейтлеру и Лондону).

E_{α} — гомеопольярное притяжение; E_{β} — упругое отталкивание.

Нет никаких сомнений в том, что стабильность ковалентной связи правильно истолкована в теории Гейтлера и Лондона. Эта теория была усовершенствована и распространена на другие случаи многими исследователями, особенно Полингом и Слейтером [18]. Сущность их работы состоит в доказательстве того, что, согласно волновой механике, стабильность молекулы связана с самим фактом обобществления электрона между двумя атомами, так что каждый электрон в равной мере относится к обоим атомам*.

Сравнивая исходное статическое выражение для потенциальной энергии V со средним значением потенциальной энергии, входящим в уравнение Шредингера, можно заметить, что величина e^2/r_{AB} входит в оба эти выражения и что корпускулярное взаимодействие, выраженное уравнением (201), в квантовой теории заменяется уравнением (205), описывающим

* По этому вопросу см. сборник «Состояние теории химического строения в органической химии», М., Изд-во АН СССР, 1954. — *Прим. ред.*

среднее взаимодействие двух облаков отрицательно заряженного электричества друг с другом и с двумя ядрами.

Мы уже указывали, что суть теории Гейтлера и Лондона состоит в использовании линейной комбинации волновых функций, относящихся к системам $A, 1, B, 2$ и $A, 2, B, 1$. Как изменится этот результат, если включить в молекулярную модель состояния $1, 2, A, B$ и $A, B, 1, 2$, когда оба электрона относятся соответственно к атому A или B , чему отвечает возникновение полярных молекул $H_A^+ \cdot H_B^+$ и $H_A^- \cdot H_B^-$? Выражение для Ψ в этом случае будет содержать по меньшей мере четыре слагаемых с дополнительными, кроме a и b , параметрами c и d . Такая возможность была учтена еще Гейтлером и Лондоном, показавшими, что вклад новых волновых функций в полную волновую функцию настолько мал, что им можно пренебречь. Другая формулировка того же вывода состоит в том, что вероятность самопроизвольного перехода двух электронов к одному протону пренебрежимо мала. Укажем на аналогию из лабораторной практики. Пусть экспериментатору предложено измерить мольную теплоемкость жидкого брома при 300°K и указано, что самые чистые образцы брома, которые он сможет приготовить, будут содержать наряду с молекулами Br_2 атомы Br . Однако каждый компетентный экспериментатор знает, что при условиях опыта число свободных атомов настолько мало, что их вкладом в теплоемкость можно пренебречь. Так же обстоит дело и с двумя полярными молекулами водорода. Однако, как мы увидим дальше, при рассмотрении электронных структур молекул типа CO и N_2O это имеет место не всегда.

Развитая Гейтлером, Лондоном, Слейтером и Полингом волномеханическая трактовка строения молекул известна под названием теории гомеополярной связи. Другой метод был независимо предложен Леннард-Джонсом, Хундом, Герцбергом и Мулликеном. Он называется методом молекулярных орбит. Этот метод основан на предложенном Хартри способе рассмотрения движения электронов в атомах, содержащих многие электроны (подробнее см. гл. XII, в которой излагается вопрос о дифракции рентгеновских лучей и электронов). Основное допущение, которое при этом принимается, состоит в том, что волновая функция, описывающая поведение молекулы, содержащей n электронов, может быть построена как произведение n волновых функций или молекулярных орбит, каждая из которых описывает поведение одного из электронов так, что

$$\Psi = \psi_1(x_1, y_1, z_1) \psi_2(x_2, y_2, z_2) \dots \psi_n(x_n, y_n, z_n).$$

Для двух электронов двухатомной молекулы AB волновая функция имеет вид

$$\Psi = [a\psi_A(x_1, y_1, z_1) + b\psi_B(x_1, y_1, z_1)] \times [a\psi_A(x_2, y_2, z_2) + b\psi_B(x_2, y_2, z_2)].$$

Нормируем обе атомные орбиты к единице:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \psi_A^2 dv = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \psi_B^2 dv = 1.$$

После аналогичного нормирования двух молекулярных орбит, получим

$$a^2 + b^2 + 2abT = 1,$$

где T определяется из уравнения (205). В случае, когда происходит очень слабое перекрытие волновых функций атомов, T близко к нулю и для волновой функции, определяющей поведение всей молекулы, можно записать

$$\Psi = a^2\psi_A(1)\psi_A(2) + b^2\psi_B(1)\psi_B(2) + ab[\psi_A(1)\psi_B(2) + \psi_A(2)\psi_B(1)].$$

Первое слагаемое этого уравнения описывает случай, когда два электрона принадлежат атому A ; второе — случай, когда оба электрона находятся у атома B ; третье слагаемое — когда электрон 1 находится у атома A , а элек-

трон 2 у атома B ; четвертый случай является обратным третьему. Если $a^2 = b^2$, то два первых слагаемых, относящихся к ионам, определяют равную вероятность существования молекул A^+B^- и A^-B^+ , так что в результате молекула AB оказывается неполярной. Приписывая различные значения величинам a^2 и b^2 , можно описать все степени полярности молекулы.

КВАНТОМЕХАНИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ НАПРАВЛЕННОЙ ВАЛЕНТНОСТИ

Волновая функция s -электрона является сферически симметричной (см. табл. 1). Такой же должна быть плотность облака отрицательного электричества, которую описывает эта функция. Если стабильное соединение двух атомов, содержащих s -электроны, связывается с взаимным проникновением таких облаков, то образующаяся связь будет одинаковой при любой ориентации атомов, входящих в молекулу. Однако волновая функция ψ для p -электрона зависит от углов θ и φ . Если стабильное соединение двух атомов определяется взаимным проникновением облаков электричества, обусловленных s -электроном в первом атоме и p -электроном во втором атоме, то обменные интегралы, а следовательно и обменная энергия, достигнут наибольшего значения именно тогда, когда волновые функции перекроются в наибольшей степени, т. е. когда центр облака электричества, обусловленного s -электроном одного атома, лежит на оси, перпендикулярной оси симметрии для облака электричества, обусловленного p -электроном второго атома. Можно показать, что облака электричества, соответствующие p -электрону, в действительности группируются по направлениям осей x , y и z декартовой системы координат. Отсюда следует, что обусловленные ими валентные силы должны быть направлены под прямыми углами.

Полная волновая функция получается из нормированных азимутальных функций p -электронов, приведенных в табл. 1, и радиальной волновой функции $R(r)$. Мы видели, что из трех полных волновых функций одна является действительной и две мнимыми. Так как все эти функции являются решениями уравнения Шредингера, их линейная комбинация также будет решением этого уравнения. Поэтому вместо двух мнимых значений ψ возьмем их сумму и разность, что, согласно теореме Муавра, даёт действительную величину. Хотя такой метод исключает из рассмотрения слагаемые, играющие роль при рассмотрении вопросов теории магнетизма, это не влияет на результаты теории валентности. Таким образом, три действительные, нормированные, полные волновые функции для p -электронов имеют вид

$$\psi(l=1, m=0) = R(r) \cdot \frac{1}{2} \sqrt{\frac{3}{\pi}} \cos \theta = f(r) \cos \theta,$$

$$\psi(l=1, m=1) = R(r) \cdot \frac{1}{2} \sqrt{\frac{3}{2\pi}} \sin \theta \cdot e^{i\varphi} = f(r) \sin \theta (\cos \varphi + i \sin \varphi),$$

$$\psi(l=1, m=-1) = R(r) \cdot \frac{1}{2} \sqrt{\frac{3}{2\pi}} \sin \theta \cdot e^{-i\varphi} = f(r) \sin \theta (\cos \varphi - i \sin \varphi).$$

Удобнее оперировать с линейными комбинациями этих функций

$$\psi_{1,0} (1/\sqrt{2}) (\psi_{1,1} + \psi_{1,-1}) \text{ и } (1/i\sqrt{2}) (\psi_{1,1} - \psi_{1,-1}).$$

В Приложении 4 показано, что эти функции прямо пропорциональны x , y , z , так как

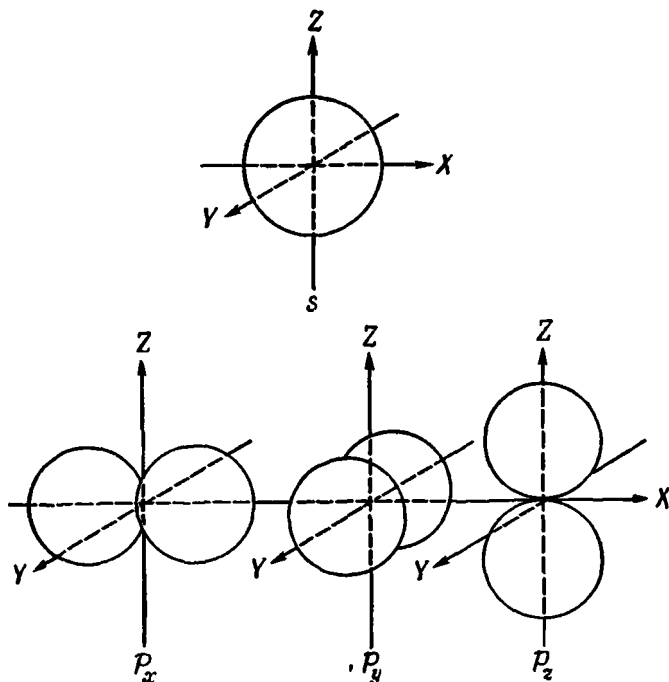
$$\psi_{1,0} = \frac{f(r)}{r} z = \psi(p_z),$$

$$\psi_{1,1} = \frac{f(r)}{r} y = \psi(p_y)$$

II

$$\psi_{1,-1} = \frac{f(r)}{r} x = \psi(p_x).$$

Таким образом, $\psi(p_x)$, например, равно нулю в плоскости $x=0$. Справа и слева этой плоскости $\psi(p_x)$ имеет действительное значение и изменяется симметрично относительно оси z . Три волновые функции для p -электрона представлены на рис. 15; они воспроизведены по монографии Полинга и Вильсона [18]. Аналогичный вид имеет плотность отрицательного электричества, или плотность вероятности нахождения электрона, пропорциональная ψ^2 . Эта вероятность равна нулю в начале координат и повсюду изменяется симметрично



Р и с. 15.

относительно трех осей декартовой системы координат. ψ^2 определяет поверхность, на которой, вероятнее всего, находится электрон. По виду этих поверхностей орбиты p -электронов иногда называют гантелями, цифрой восемь. Однако более близко их действительную поверхность напоминают старинные песочные часы. Конечно, несущественно, которая из трех орбит обозначена p_x , p_y или p_z , важным является только то, что эти орбиты расположены под прямыми углами. Эти существенные для теории выводы были сделаны независимо и почти одновременно Слейтером и Полингом в 1931 г.

Если устойчивое соединение двух атомов водорода с атомом кислорода определяется взаимным проникновением облаков электричества двух s -электронов атомов водорода и двух электронов в p -состоянии атома кислорода, то можно ожидать, что молекула воды окажется прямоугольной. Однако в действительности валентные углы равны 105° (см. гл. XI). Если молекула аммиака образуется аналогичным путем, то, поскольку p_x , p_y -и p_z -орбиты электронов для атома азота определяют валентные углы, можно думать, что угол между соседними N—H-связями составит 90° , а молекула NH_3 будет пирамидальной, причем каждая связь N—H будет наклонена к главной оси

молекулы под углом $54^{\circ}42'$. Действительно, молекула аммиака пирамидальна, однако угол наклона составляет 67° (см. гл. XII). Как и во многих других случаях, теория Слейтера — Полинга объясняет только основные черты явления. То, что валентные углы несколько больше предполагавшихся, можно объяснить тем, что связи не вполне ковалентны, а частично сохраняют ионный характер. Если бы молекулы воды и аммиака образовались из ионов кислорода O^{2-} , азота N^{3-} и двух (соответственно трех) протонов H^+ , то, поскольку электрическое поле сферически симметрично, молекула воды оказалась бы линейной, а молекула аммиака — плоской.

В заключение рассмотрим атом углерода. Электронную конфигурацию свободного атома можно записать в виде $1s^2 2s^2 2p^2$. Два $1s$ -электрона на первой или K -оболочке взаимно насыщаются так же, как и $2s$ -электроны на второй или L -оболочке. Только два $2p$ -электрона могут дать валентные связи с другими атомами. Если бы в действительности осуществлялась эта конфигурация, углерод оказался бы двухвалентным. Хорошо известно, однако, что углерод четырехвалентен. Чтобы объяснить этот факт, представим себе, что один из $2s$ -электронов перешел на уровень $2p$, благодаря чему возникло состояние $1s^2 2s^1 2p^3$. Теперь атом углерода может обладать четырьмя простыми связями, три из которых обусловлены p -электронами и расположены под прямыми углами, а четвертая, обусловленная $2s$ -электроном, безразлична к выбору направления. Эта модель, хотя она и лучше первой, все же неверна, так как противоречит хорошо известному из органической химии алифатических углеводородов факту абсолютной эквивалентности четырех валентных связей в метане. Истолкование этого явления методами волновой механики дано Полингом. При этом не учитывается разница энергий $2s$ - и $2p$ -электронов. В основе объяснения лежит факт, что если $\psi(2s)$, $\psi(2p_x)$, $\psi(2p_y)$ и $\psi(2p_z)$ являются волновыми функциями для четырех электронов, то любая их линейная комбинация также является законным решением уравнения Шредингера для атома углерода. Найдя коэффициенты, аналогичные a и b в уравнении (203), и используя условие, что энергия молекулы должна быть минимальной, можно показать [18]*, что четыре валентности атома углерода должны быть одинаковыми и расположенными под углом α , определяемым уравнением $\cos \alpha = 1/3$. Как показано в гл. XII, это как раз угол, необходимый для построения правильного тетраэдра.

Мы преднамеренно отказались от утверждения, что Полинг доказал, что метан обладает структурой правильного тетраэдра. Можно сказать лишь, что, используя математические приемы, необходимые для интерпретации спектров свободных атомов, Полинг сделал два простых предположения, при использовании которых тот же самый математический аппарат смог описать силу и направление валентных связей. Сделанный шаг оказался верным, существенно важным и ведущим к многочисленным следствиям, рассмотрение которых не укладывается в рамки данной книги.

Упражнения

1. Если молекула получает энергию $\Delta\epsilon$ за промежуток времени Δt и после этого быстро распадается, можно ли мономолекулярную константу скорости выразить в виде $k_1 = (1/\Delta t) \exp(-\Delta\epsilon/kT) = (\Delta\epsilon/h) \exp(-\Delta\epsilon/kT)$, как это предложил Дэшман (см. [20])?
2. Имеет ли спектральная линия ширину? Если нет, то почему она оказывается видимой? Если имеет, то какова эта ширина?
3. Охарактеризуйте кратко основные представления, введенные в химию волновой теорией, и опишите их влияние на развитие экспериментальной химии.

* Более простое изложение приведено в работе Полинга [19]

4. Расскажите о природе простой связи ковалентного типа, перечислите факторы, которые ведут к усилению и ослаблению связи.

5. Опишите использованное Гейтлером и Лондоном приближение для волновой функции молекулы H_2 . Каким образом общие положения этой теории можно использовать для объяснения свойств более сложных молекул? Может ли она дать адекватное объяснение заторможенному вращению этана?

6. Оцените стабильность положительно заряженной молекулы водорода H_2^+ , предполагая, что она линейна и что ее энергия содержит кулоновский член плюс «неопределенность» кинетической энергии электрона.

Если обозначить расстояния от электрона до протонов через r_1 и r_2 , то потенциальная энергия линейной системы равна $\varphi = e^2/(r_1+r_2) - e^2/r_1 - e^2/r_2 + h^2/8m(r_1+r_2)^2$. Наиболее стабильную конфигурацию системы можно определить, приравняв $d\varphi/dr_1$ и $d\varphi/dr_2$ нулю. Затем находим $r_1=r_2=h^2/12me^2=1,736 \text{ \AA}=r_e$ и $\varphi_e = -h^2/8mr_e^2 = -285,2 \text{ ккал/моль}$. Истинная величина, полученная Бюро методами волновой механики, равна -374 .

Следовательно, мы имеем $H_2^+ \rightarrow 2H^+ + e^-$; $\Delta E = 374$. Вычитая уравнение $H \rightarrow H^+ + e^-$ ($\Delta E = 313$), для процесса $H_2^+ \rightarrow H + H^+$ найдем ($\Delta E = 61$). Отсюда отношение энергии связи в заряженной молекуле водорода—ионе H_2^+ и обычной молекуле водорода составляет $61/103 = 0,59$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Френкель Я. И., Волновая механика, Гостехтеоретиздат, 1934.
2. Schrödinger E., Ann. Physik, 79, 361, 1926.
3. Condon, Morse, Quantum Mechanics, McGraw-Hill, 1929, p. 52.
4. Jeans, The Mathematical Theory of Electricity and Magnetism, 5th. ed. Cambridge, 1925, p. 206.
5. White, Introduction to Atomic Spectra, McGraw-Hill, 1934, p. 68.
6. Morse, Phys. Rev., 34, 57, 1929.
7. London, Z. Physik, 63, 245, 1930.
8. Slater, Kirkwood, Phys. Rev., 37, 682, 1931.
9. Epstein P., Phys. Rev., 28, 695, 1926.
10. Galloway, Z. Physik, 51, 204, 1928.
11. Condon, Gurney, Phys. Rev., 33, 127, 1929; Born, Z. Physik., 58, 306, 1929; Atomic Physics, p. 322, Blackie, 1935.
12. Mott, Sneddon, Wave Mechanics and its Applications, Oxford, 1948.
13. Heisenberg, Z. Physik, 43, 172, 1927.
14. Campbell N. R., Nature, 111, 569, 1923.
15. Lewis W. C. McC, A System of Physical Chemistry, Longman, 3rd. ed. 1924, vol. II, p. 138.
16. Heitler W., London F., Z. Physik., 44, 455, 1927; Heitler W., Elementary Wave Mechanics, 2nd ed., Oxford, 1955; Coulson C. A., Valence, Oxford, 1952.
17. Vleck J. H., van, Sherman A., Rev. Mod. Phys., 7, 167, 1935.
18. Pauling L., Wilson E. B., Introduction to Quantum Mechanics, McGraw-Hill, New-York, 1935.
19. Полинг Л., Природа химической связи, Госхимиздат, 1947.
20. Rodebusch, J. Amer. Chem., 45, 606, 1923.

ГЛАВА V

ХИМИЧЕСКИЕ ЭЛЕМЕНТЫ

ПЕРИОДИЧНОСТЬ ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ

Элементы, расположенные в порядке возрастания атомных весов, проявляют закономерное изменение химических свойств. Если взять первые два и затем последующие восемь элементов, то эти изменения сводятся к периодическому убыванию и возрастанию соответствующих свойств элементов [1]. Такая картина повторяется в дальнейшем аналогичным образом. Элементы распределяются по девяти группам и семи периодам, последний из которых, очевидно, незакончен (табл. 1). Из рассмотрения химических свойств следует, что расположение в порядке возрастания атомных весов нарушается в случае аргона и калия, кобальта и никеля, теллура и йода, тория и протактиния. Менделеев первый составил современную таблицу элементов, и она указывала на отсутствие значительного числа элементов; подлинным триумфом периодического закона было предсказание Менделеевым свойств недостающих элементов, которые были вскоре открыты. Более того, целая группа элементов, открытая Рамзаем (нулевая группа), уложилась в первоначальную систему. Необходимо отметить, что число элементов в законченных периодах равно 2, 8, 8, 18, 18 и 32 или $2 \times n^2$, где n последовательно принимает значения 1, 2, 3 и 4. Из табл. 1 и 2 видно, что лишь немногие элементы имеют целочисленные атомные веса по отношению к кислороду, атомный вес которого был принят за 16,0000*, хотя для легких элементов отклонения от целочисленных значений часто очень невелики. Не только сами атомные веса, но и их отклонения от целочисленных величин имеют большое теоретическое значение.

При обсуждении вопроса об образовании более тяжелых элементов из элементарных частиц мы в дальнейшем увидим, что с возрастанием атомного веса периодически изменяются только те свойства, которые определяются способом расположения внешних электронов, например химические свойства. Свойства, зависящие только от полного числа электронов, например рентгеновские спектры, не показывают таких изменений. Более точное и подробное описание периодичности химических свойств является предметом неорганической химии. Здесь следует отметить только наиболее важные факты. Из девяти групп периодической системы элементов семь подразделяются на подгруппы *A* и *B* (табл. 1). Благодаря этому достигается наиболее удобная форма периодической классификации. Полезность такого подразделения групп можно лучше всего показать на примерах. Во второй группе разница свойств

* В 1961 г. принята новая шкала атомных весов, по которой атомный вес наиболее легкого изотопа углерода C^{12} принят равным 12,0000. Атомные веса, основанные на новой единице, равны старым, умноженным на 0,99996. В огромном большинстве случаев эта разница не имеет значения. В данной книге сохранены атомные веса, основанные на $O=16,0000$. — *Прим. ред.*

Таблица 1

Периодическая система элементов *

Группа Период	I		II		III		IV		V		VI		VII		VIII			0				
	A	Б	A	Б	A	Б	A	Б	A	Б	A	Б	A	Б								
1	1 H 1,0080																	2 He 4,003				
2	3 Li 6,940		4 Be 9,013		5 B 10,82		6 C 12,011		7 N 14,008		8 O 16,0000		9 F 19,00					10 Ne 20,183				
3	11 Na 22,991		12 Mg 24,32		13 Al 26,98		14 Si 28,09		15 P 30,975		16 S 32,066		17 Cl 35,457					18 Ar 39,944				
4	19 K 39,110		20 Ca 40,08		21 Sc 44,96		22 Ti 47,90		23 V 50,95		24 Cr 52,01		25 Mn 54,94		26 Fe 55,85		27 Co 58,94		28 Ni 58,69			
	29 Cu 63,54		30 Zn 65,38		31 Ga 69,72		32 Ge 72,60		33 As 74,91		34 Se 78,96		35 Br 79,916					36 Kr 83,80				
5	37 Rb 85,48		38 Sr 87,63		39 Y 88,92		40 Zr 91,22		41 Nb 92,91		42 Mo 95,95		43 Tc [99]		44 Ru 101,1		45 Rb 102,91		46 Pd 106,7			
	47 Ag 107,880		48 Cd 112,41		49 In 114,76		50 Sn 118,70		51 Sb 121,76		52 Te 127,61		53 J 126,91					54 Xe 131,3				
6	55 Cs 132,91		56 Ba 137,36		57 La 138,92		72 Hf 178,6		73 Ta 180,95		74 W 183,92		75 Re 186,31		76 Os 190,2		77 Ir 192,2		78 Pt 195,23			
	79 Au 197,0		80 Hg 200,61		81 Tl 204,39		82 Pb 207,21		83 Bi 209,00		84 Po 210		85 At [210]					86 Rn 222				
7	87 Fr [223]		88 Ra 226,05		89 Ac 227		90 Th 232,05		91 Pa 231		92 U 238,07		93 Np 237		94 Pu 242		95 Am 243		96 Cm 245			

Лантаниды (располагаются между 57 La и 72 Hf)

58 Ce 140,13	59 Pr 140,92	60 Nd 144,27	61 Pm [145]	62 Sm 150,43	63 Eu 152,0	64 Gd 156,9	65 Tb 158,93	66 Dy 162,46	67 Ho 164,94	68 Er 167,2	69 Tm 168,94	70 Yb 173,04	71 Lu 174,99
-----------------	-----------------	-----------------	----------------	-----------------	----------------	----------------	-----------------	-----------------	-----------------	----------------	-----------------	-----------------	-----------------

Актиниды (располагаются после 90 Th)

91 Pa 231	92 U 238,07	93 Np [237]	94 Pu [242]	95 Am [243]	96 Cm [245]	97 Bk [245]	98 Cf [248]	99 Es [253]	100 Fm [254]	101 Md [256]
--------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	-----------------	-----------------

* Величины, заключенные в квадратные скобки, являются массовыми числами изотопов с наибольшим периодом полураспада.

элементов в двух подгруппах меньше, чем для первой группы, но все же она очень заметна. Особенность периодической системы состоит в том, что разница между свойствами элементов в подгруппах проявляется наиболее сильно для первых и последних групп. Для выбранной подгруппы все элементы имеют общие свойства, причем эти свойства постепенно изменяются с атомным весом. Например, в подгруппе IIА с ростом атомного веса растет стабильность перекисей и скорость поглощения водорода металлами. Аналогичным образом возрастает стабильность карбонатов, измеряемая их устойчивостью к диссоциации. Способность образовывать комплексные соединения и химическая активность падают с увеличением атомного веса. Элементы подгруппы IIБ — цинк, кадмий и ртуть — по сравнению со щелочноземельными металлами имеют пониженную восстановительную способность и в общем случае проявляют больше индивидуальных различий. Примером может служить ртуть с ее тенденцией образовывать валентную группу из четырех электронов. Увеличение способности к комплексообразованию при увеличении атомного веса для подгруппы IIБ противоположно свойствам элементов подгруппы IIIА.

Но не все свойства элементов в подгруппах различаются таким образом. Например, по растворимости сульфатов и некоторым другим свойствам цинк можно расположить между магнием и кадмием. Изменение химических свойств родственных элементов, разобранные на примере второй группы, легко можно проследить и для других групп. Например, для подгруппы IA все фториды изоморфны, а для группы VIIБ аналогичное соответствие можно установить для галогенидов калия. Таблица Менделеева показывает также периодическое изменение свойств элементов. Так, элементы I и II групп имеют резко выраженный электроположительный характер и от элементов VI и VII групп, имеющих резко выраженный электроотрицательный характер, они отделены элементами с промежуточными свойствами. Из таких элементов наибольшего внимания заслуживает углерод из-за своей неограниченной способности образовывать углерод-углеродные связи и соединяться с большинством элементов своего периода. Заметим также, что в любом периоде валентность по отношению к водороду проходит через максимум, что можно показать на примере гидридов элементов второго и третьего периодов:

Гидрид	LiH	BeH ₂	BH ₃	CH ₄	NH ₃	OH ₂	FH
	NaH	MgH ₂	AlH ₃	SiH ₄	PH ₃	SH ₂	ClH
Валентность	1	2	3	4	3	2	1

Благородные газы (нулевая группа) химически инертны. Их можно кипятить с дымящей азотной кислотой или обрабатывать едкими щелочами, и они не претерпевают никакого химического изменения. Они имеют валентность, равную нулю.

Аналогичной, но не столь резко выраженной инертностью характеризуются так называемые благородные металлы, особенно платина и палладий. Благодаря своей индифферентности к внешним условиям они находят широкое применение при конструировании физических и химических приборов. Однако и они поддаются химическому воздействию и образуют устойчивые соли.

Редкоземельные элементы образуют особую группу. Это — редко встречающиеся элементы с аналогичными свойствами. По мере возрастания атомных весов элементов плотности их окислов общего типа X₂O₃ будут возрастать; будет также возрастать и растворимость смешанных сульфатов типа XK(SO₄)₂. Магнитная восприимчивость лантана равна нулю, но уже в случае празеодима значительна. Для последующих элементов магнитная восприим-

к физическим свойствам элементов. Графики зависимости между атомными весами и температурами плавления, температурами кипения, коэффициентами расширения и магнитной восприимчивости, молярными объемами, частотами колебаний и потенциалами ионизации показывают периодические возрастания и убывания. Некоторые из таких данных приведены в табл. 2. Температуры плавления взяты из таблиц Ландольта — Бернштейна. Атомные объемы, использованные в работе Лотара Мейера, установившего их периодичность, были в дальнейшем пересмотрены Бауром [2], по данным которого построен приведенный на рис. 1 график. Периодичность изменения свойств сжимаемости элементов впервые была обнаружена Ричардсом [3], и некоторые из его данных приведены в табл. 2. Использованные им величины, как правило, относились к температуре $293,1^{\circ}\text{K}$ и были выражены в обратных мегабарах. Более точные величины получены Бриджменом [4] для температуры $303,1^{\circ}\text{K}$, причем в качестве единиц измерения он использовал $(\text{кг}/\text{см}^2)^{-1}$. Данные Бриджмена относятся к бесконечно малым давлениям, и они получены экстраполяцией сжимаемостей, измеренных при различных давлениях. За исключением водорода, азота, кислорода, галогенов и редких газов, атомные объемы и сжимаемости приведены для элементов в твердом состоянии.

Таблица 2

Некоторые физико-химические свойства наиболее распространенных элементов

Атомный номер	Элемент	Атомный вес	Температура плавления, $^{\circ}\text{K}$	Атомный объем при температуре плавления, $\text{см}^3/\text{г-атом}$	Сжимаемость $\times 10^6, \text{см}^2/\text{кг}$ при $293,1^{\circ}\text{K}$ — $303,1^{\circ}\text{K}$
1	H	1,0080	13,96	13,21	29
2	He	4,003	1	26,0	—
3	Li	6,940	456	11,76	8,979
4	Be	9,013	1551	5,26	0,784
5	B	10,82	2523	4,49	0,3
6	C { Графит Алмаз	12,011	3920	5,63	3,0
7		N	14,008	62,68	13,65
8	O	16,0000	54,7	11,22	—
9	F	19,00	50	16,66	—
10	Ne	20,183	24,5	—	—
11	Na	22,991	370,7	22,85	15,6
12	Mg	24,32	923	13,98	2,953
13	Al	26,98	931,5	10,19	1,338
14	Si	28,09	1724	11,37	0,325
15	P (красный)	30,975	903	13,26	9,0
16	S (ромбическая)	32,066	385,9	15,28	12,5
17	Cl	35,457	171,9	21,36	95
18	Ar	39,944	83,8	28,02	—
19	K	39,110	336,1	45,3	31,5
20	Ca	40,08	1077	25,22	5,885
22	Ti	47,90	2098	>10	0,797
23	V	50,95	>1970	8,80	—
24	Cr	52,01	1788	7,72	0,606
25	Mn	54,94	1518	7,43	0,791

Продолжение табл. 2

Атомный номер	Элемент	Атомный вес	Температура плавления, °К	Атомный объем при температуре плавления, см ³ /г-атом	Сжимаемость $\times 10^6$, см ³ /кг при 293,1—303,1° К
26	Fe	55,85	1806	7,11	0,606
27	Co	58,94	1762,9	6,76	0,557
28	Ni	58,69	1725,4	6,59	0,542
29	Cu	63,54	1356	7,12	0,54
30	Zn	65,38	692,5	9,17	1,76
31	Ga	69,72	302,85	11,75	2,0±0,4
32	Ge	72,60	1231	13,25	1,423
33	As	74,91	1087,6	14,76	3,16
34	Se	78,96	493,3	16,50	12,0
35	Br	79,916	265,83	25,08	55,1
36	Kr	83,80	116	38,5	—
37	Rb	85,48	312,1	56,2	40,5
38	Sr	87,63	1050	32,56	—
40	Zr	91,22	1805	14,17	—
41	Nb	92,91	2223	12,69	0,358
42	Mo	95,95	2500	10,65	0,26
44	Ru	101,1	2225	8,29	0,342
45	Rh	102,91	2240	8,50	0,3606
46	Pd	106,7	1822,3	8,97	0,536
47	Ag	107,880	1235	10,28	1,02
48	Cd	112,41	594,0	12,99	2,27
49	In	114,76	428	15,12	—
50	Su	118,70	505,02	16,35	2,017
51	Sb	121,76	903,3	18,17	2,43
52	Te	127,61	725,6	20,40	—
53	J	126,91	386,6	25,93	13,2
54	Xc	131,3	133	37,0	—
55	Cs	132,91	301,55	70,4	61
56	Ba	137,36	1120	36,34	—
57	La	138,92	1083	22,6	—
58	Ce	140,13	896	19,9	3,692
59	Pr	140,92	2037	21,7	—
60	Nd	144,27	1113	20,6	—
73	Ta	180,95	2824	10,90	0,495
74	W	183,92	3462	9,83	0,303
76	Os	190,2	2770	8,49	—
77	Ir	192,2	2620	8,61	—
78	Pt	195,23	2037	8,66	0,372
79	Au	197,0	1337	10,21	0,603
80	Hg	200,61	234,21	13,91	4,00
81	Tl	204,39	576,8	17,21	2,45
82	Pb	207,21	600,56	18,28	2,381
83	Bi	209,00	544,1	21,26	3,04
86	Ru	222	202	—	—
88	Ra	226,05	973	—	—
90	Th	232,05	>1980	19,11	—
92	U	238,07	1620±50	12,76	—

Периодические изменения атомных объемов показаны на рис. 1, построенном по данным, приведенным в работе [2]. Однако вместо атомного объема, использованного Лотаром Мейером, здесь приведены логарифмы атомных объемов. Следовательно, в твердом состоянии наиболее «объемистыми» атомами являются атомы группы I.A (щелочные металлы), а наиболее компактными оказались углерод и элементы восьмой группы. Объемы, занимаемые атомами редких газов в твердом состоянии (или, точнее, в жидком состоянии при температуре плавления), лежат между объемами, занимаемыми их соседями — щелочными металлами и галогенами. Большому химическому сходству редкоземельных металлов соответствует близость их атомных объемов.

Поскольку атомные объемы и сжимаемости изменяются периодически, возникает периодичность и в изменении частот атомных колебаний элементов в твердом состоянии [5].

Подобно атомным объемам периодический характер имеет и изменение атомных «радиусов» (см. табл. 5 гл. I), а также в значительной мере и тип кристаллической решетки элемента в твердом состоянии. В гл. XIII показано, что все щелочные металлы обладают объемноцентрированной кубической решеткой, а элементы подгруппы IB образуют гранецентрированные кубы. Элементы нулевой группы, возможно, за исключением гелия, обладают гранецентрированными решетками, а элементы четвертой группы, за исключением свинца, дают кристаллы со структурой алмаза. Точность определения атомных констант позволяет особенно убедительно подтвердить «химическое» расположение элементов в периодической системе. Закономерное изменение свойств наблюдается даже в таких деталях, как дублетное расщепление в атомных спектрах, что видно, например, из следующих данных:

Атом	Li,	Na	K	Rb	Cs
Дублетное расщепление (см^{-1})	0,338	17,2	57,9	137,7	554,0

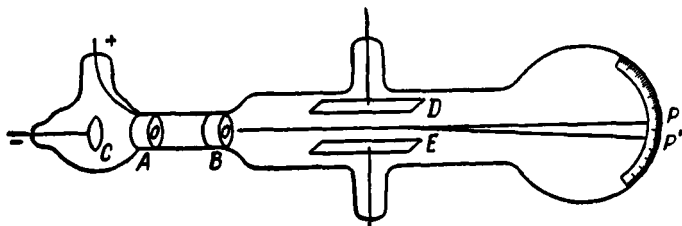
Вместе с тем были найдены два чрезвычайно важных свойства элементов, которые вместо соответствующего попеременного увеличения и уменьшения своей величины с ростом атомного веса элемента показали плавный рост в области от наиболее легкого до наиболее тяжелого атома. Это рентгеновские спектры элементов и заряды ядер. Однако, прежде чем переходить к рассмотрению работ Мозли и Резерфорда, нам следует познакомиться с некоторыми опытами, которые в начале этого века позволили внести столь существенные изменения в теорию строения атома.

КАТОДНЫЕ ЛУЧИ

Если между электродами (на рис. 2 [6] они помечены знаками плюс и минус) в атмосфере разреженного газа проходит электрический разряд, то от катода в направлении, перпендикулярном к его поверхности, прямолинейно распространяются лучи. Они вызывают сильную люминесценцию дальнего конца трубки или любого предмета, помещенного внутри трубки на их пути. Свечение является голубым на калиевом стекле и зеленым на натриевом стекле. Эти лучи отклоняются в магнитном поле так, как этого следовало бы ожидать для потока отрицательно заряженных частиц. Крукс предположил, что лучи представляют собой поток отрицательно заряженных частиц, движущихся с большой скоростью и составляющих «новое, четвертое состояние материи». Если такое заключение верно, то лучи должны отклоняться также и приложенным извне электрическим полем. Впервые это было показано Дж. Дж. Томсоном [7]. Катодные лучи, генерируемые на электроде C, проходили через диафрагмы A и B, а затем между двумя параллельными изолированными пластинами D и E, находящимися друг от друга на расстоянии d см. Между этими пластинами создавалась разность потенциа-

лов V . Таким образом, напряженность электрического поля равна $V/d=X$. В отсутствие поля катодные лучи падают на стенку в точке P , а при наличии поля (когда E положительно) путь лучей отклоняется до P' .

Если в направлении, параллельном поверхности пластинок и перпендикулярном к направлению распространения лучей, приложить однородное магнитное поле так, что направления электрического и магнитного полей окажутся противоположными друг другу, то можно добиться, чтобы лучи



Р и с. 2. Получение катодных лучей.

достигали стенки в исходной точке P . В этом случае отклоняющие действия магнитного и электрического полей в точности равны друг другу. Если H — напряженность магнитного поля, а u — скорость движения частиц, то условие такой компенсации запишется в виде

$$Heu = Xe, \quad (1)$$

или

$$u = X/H. \quad (2)$$

Найденная на опыте скорость u оказалась непостоянной. Она зависит от разности потенциалов между электродами, от давления и природы остаточного газа в трубке и колеблется от 10^9 до 10^{10} см/сек. Таким образом, эта скорость несравненно больше скорости даже самых легких молекул газа, и только световые лучи распространяются с большей скоростью, чем катодные.

Для определения отношения e/m необходимо изучить движение заряженных частиц отдельно в электрическом или магнитном поле. Рассмотрим последний случай. Частица с зарядом e , движущаяся со скоростью u , эквивалентна току eu , на который в магнитном поле с напряженностью H действует сила Heu . Эта сила оказывает действие в направлении, перпендикулярном вектору скорости и направлению магнитного поля. За счет этой силы частица отклоняется от своего первоначального направления движения и начинает двигаться по кривой с радиусом кривизны r . Механическая сила (центробежная), действующая на частицу, равна mu^2/r , следовательно, $Heu = mu^2/r$, или

$$e/m = u/Hr. \quad (3)$$

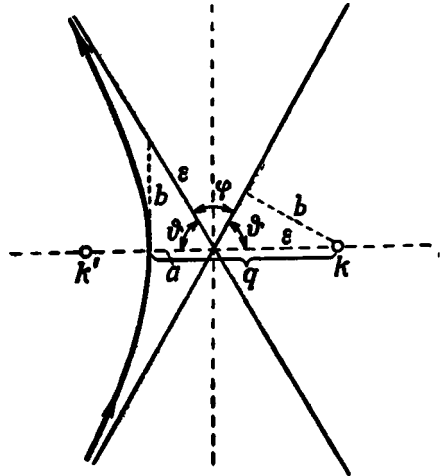
Если направление движения частиц с направлением поля образует угол θ , то сила, действующая на частицы, будет $Heu \sin \theta$. Как и прежде, она уравновешивается силой mu^2/r ; следовательно, общий путь частицы представляет собой спираль, как бы «начерченную» на цилиндре с радиусом $r = mu/He \sin \theta$, причем ось цилиндра лежит в направлении поля. Когда частица движется в направлении, перпендикулярном направлению поля (т. е. когда $\theta = \frac{1}{2}\pi$), выполняется наиболее простое соотношение (3). Найденная на опыте величина e/m в 1837 раз больше соответствующего отношения для иона водорода. До открытия катодных лучей атом водорода был самым легким из известных составных частей вещества. Полученные данные позволяли сделать один из двух выводов о природе частиц катодных лучей: или они имеют ту же массу, что и атом водорода, но их электрический заряд в 1837 раз больше, или они

имеют заряд той же величины, что и элементарный «химический» заряд, но соответственно меньшую массу. Дж. Дж. Томсон со свойственной ему проницательностью принял второе предположение, несмотря на тот важный факт, что среди всех *положительно* заряженных частиц, которые к тому времени были изучены, не было найдено ни одной имеющей массу, меньшую, чем у иона водорода. То же значение для отношения e/m было найдено Дж. Дж. Томсоном для отрицательных частиц, испускаемых цинком под действием ультрафиолетового света (фотоэлектрический эффект), и для частиц, испускаемых раскаленной угольной нитью (термоэлектронная эмиссия). Эти опыты и их более детальная и точная проверка другими исследователями полностью подтвердили тот вывод, что все атомы содержат одинаковые по своей природе электроны, но число этих электронов и энергии их связи с остальной частью атома различны.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЗАРЯДА ЯДРА

Поскольку атомы электрически нейтральны, несмотря на то что содержат отрицательно заряженные электроны, они должны также содержать положительно заряженный остаток. Определение заряда, который в атомах несут положительные частицы, стало возможным из опытов по рассеянию α -частиц твердыми телами.

α -Частицы, свойства которых рассматриваются в этой главе несколько позже, имеют массу, примерно равную 4, если за 1 принять массу атома водорода. Их заряд равен +2, если принять, что заряд электрона равен -1. После захвата электронов α -частицы оказываются спектроскопически идентичными с атомами гелия; следовательно, сама α -частица представляет собой атом гелия, лишенный двух электронов. Можно получить α -частицы с громадной кинетической энергией. По рассеянию α -частиц атомными ядрами оказалось возможным определить заряды ядер.



Р и с. 3. Столкновение α -частицы и атомного ядра.

Для двух частиц, подчиняющихся закону Кулона, замкнутая траектория движения представляет собой эллипс, частным случаем которого является окружность в теории атома Бора. Незамкнутая траектория представляет собой гиперболу, в фокусе которой располагается более тяжелая частица. Пусть точка k на рис. 3 [8] определяет положение ядра тяжелого атома, который можно считать покоящимся по сравнению с быстро движущейся и относительно легкой α -частицей. Гиперболический путь α -частицы на рис. 3 показан линией со стрелкой. Между α -частицей с зарядом $+E$ и ядром с зарядом $+Ze$ действует сила отталкивания ZeE/r^2 . Если частицы бесконечно удалены, эта сила равна нулю и направление движения при сближении частиц лежит приближенно вдоль одной из асимптот. Однако после «столкновения» частица отклоняется от первоначального направления на угол ϕ , равный $\pi - 2\theta$. Хорошо известным свойством гиперболы является то, что для нее расстояния b и q связаны следующим соотношением:

$$\frac{b}{q} = \frac{\sin \theta}{1 + \cos \theta} \quad (4)$$

где b — расстояние по нормали между фокусом k и асимптотой, а q — расстояние между фокусом k и вершиной гиперболы. Предположим теперь, что α -частица, находящаяся на бесконечно большом расстоянии от ядра, имела скорость v и что при наибольшем приближении к ядру (т. е. при пересечении линии kk' , соединяющей фокусы) эта скорость стала равной v_0 . Тогда по закону сохранения момента количества движения получим

$$Mvb = Mv_0q, \quad (5)$$

где M — масса α -частицы.

Из уравнений (4) и (5) следует

$$\frac{v_0}{v} = \frac{\sin \theta}{1 + \cos \theta}; \quad (6)$$

и, следовательно,

$$\left(\frac{v_0}{v}\right)^2 = \frac{\sin^2 \theta}{(1 + \cos \theta)^2} = \frac{1 - \cos^2 \theta}{(1 + \cos \theta)^2} = \frac{1 - \cos \theta}{1 + \cos \theta}. \quad (7)$$

Закон сохранения энергии для процесса «столкновения» имеет вид

$$\frac{1}{2} Mv^2 = \frac{1}{2} Mv_0^2 + \frac{ZeE}{q}, \quad (8)$$

где левая часть равенства выражает кинетическую энергию, а правая часть — энергию частицы, проходящей вблизи рассеивающего ядра. Эта энергия частично кинетическая и частично потенциальная. Поделив обе части уравнения на $\frac{1}{2} Mv^2$, получим

$$\left(\frac{v_0}{v}\right)^2 = 1 - \frac{2ZeE}{qMv^2}. \quad (9)$$

Введя геометрическое выражение для q и, обозначив $k = ZeE/Mv^2$, найдем

$$\left(\frac{v_0}{v}\right)^2 = 1 - \frac{2k}{b} \frac{\sin \theta}{1 + \cos \theta}. \quad (10)$$

Исключив $(v_0/v)^2$ из уравнений (7) и (10), получим

$$\frac{b}{k} = \frac{\sin \theta}{\cos \theta} = \operatorname{tg} \theta.$$

Теперь $\varphi = \pi - 2\theta$, или $\theta = \frac{1}{2} \pi - \frac{1}{2} \varphi$, и, так как $\operatorname{tg} \left(\frac{1}{2} \pi - x\right) = \operatorname{ctg} x$,

$$b = k \operatorname{ctg} \frac{\varphi}{2}. \quad (11)$$

Это уравнение определяет угол отклонения α -частицы в зависимости от величины b — расстояния по нормали между ядром и исходным направлением движения частицы — и атомных констант ZeE/Mv^2 . Практически рассеяние определяется путем подсчета числа α -частиц, падающих на единицу поверхности при постоянном расстоянии от источника излучения. Пусть на рис. 4 плоскость в левой части рисунка перпендикулярна направлению первоначального пути α -частиц. Примем, что число α -частиц, падающих в секунду на 1 см^2 этой плоскости, равно Q ; это число определяется путем подсчета частиц в отдельном опыте. Оно является мерой интенсивности исходного пучка α -частиц. Допустим, что на относительно больших расстояниях от этой плоскости (например, можно считать, что эта плоскость расположена на диафрагме вблизи источника излучения) помещен рассеивающий материал K . Ясно, что число частиц, испытывающих отклонение на угол, лежащий между φ и $\varphi + d\varphi$, равно числу частиц, пересекающих кольцо площадью $2\pi b db$.

Число таких частиц в секунду составит

$$dn = Q \cdot 2\pi b db. \tag{12}$$

Но по уравнению (11)

$$db = k d \left(\operatorname{ctg} \frac{1}{2} \varphi \right) = - \frac{k d \varphi}{2 \sin^2 \frac{1}{2} \varphi};$$

следовательно,

$$|dn| = Q\pi k^2 \frac{\operatorname{ctg} \frac{1}{2} \varphi}{\sin^2 \frac{1}{2} \varphi} |d\varphi| = Q\pi k^2 \frac{\cos \frac{1}{2} \varphi}{\sin^3 \frac{1}{2} \varphi} |d\varphi|. \tag{13}$$

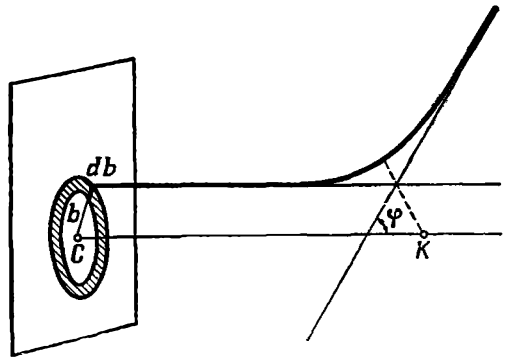
Это число частиц распределено по площади $2\pi r^2 \sin \varphi d\varphi$, где r — расстояние между рассеивающей пластиной и экраном. Поскольку $\sin \varphi = 2 \sin \frac{1}{2} \varphi \cos \frac{1}{2} \varphi$, то число частиц, ударяющихся об единицу площади поверхности экрана, равно

$$n = \frac{1}{4} \frac{Qk^2}{r^2} \frac{1}{\sin^4 \frac{1}{2} \varphi},$$

или

$$n = \frac{Q}{r^2} \left(\frac{ZeE}{2Mv^2} \right)^2 \operatorname{cosec}^4 \frac{1}{2} \varphi. \tag{14}$$

Это — закон рассеяния Резерфорда, который был тщательно проверен на опыте. Число частиц n , попадающих на единицу площади экрана, прямо пропорционально четвертой степени coseканса угла отклонения и обратно пропорционально четвертой степени начальной скорости. Различные радиоактивные вещества испускают α -частицы с различными скоростями, так что второй из этих выводов был проверен при использовании различных источников α -частиц. Остальные величины, r , Q и φ , можно измерить непосредственно. Учитывая приведенные выше данные о массе M и заряде α -частицы (равном $E = +2e$), формулу Резерфорда можно использовать для определения заряда ядра Ze . Основное открытие, сделанное в этих опытах, состоит в том, что заряд ядра Z в единицах заряда протона совпадает с атомным числом рассеивающего элемента. В табл. 1 эти числа приведены перед химическими символами элементов. Например, при помощи этого соотношения Чэдвик нашел для меди величину 29,3, для серебра — 46,3 и для платины — 77,4 (атомные номера этих элементов соответственно равны 29, 47 и 78)*.



Р и с. 4. Отклонение траектории α -частицы атомными ядрами.

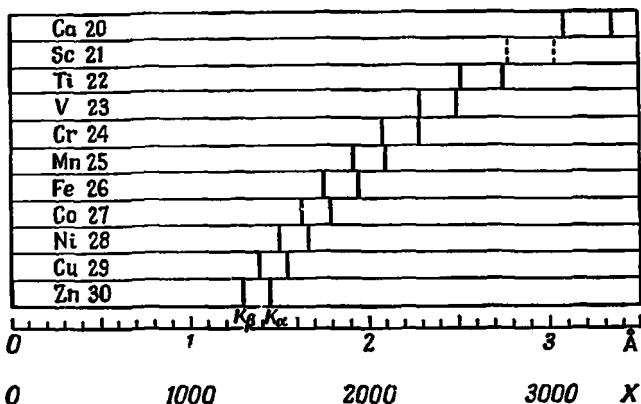
РЕНТГЕНОВСКИЕ СПЕКТРЫ ЭЛЕМЕНТОВ

Из табл. 1 видно, что химические элементы имеют ядра с положительным зарядом, изменяющимся от единицы для атома водорода до 101 для менделевия. Помимо самих атомных весов, заряд ядра является одним из тех немногих свойств, которые непрерывно увеличиваются в периодической системе элементов. Все другие свойства, как физические, так и химические, являются

* Подробнее см. [9].

периодической функцией атомного веса. Естественно предположить, что большинство периодических свойств должны быть некоторым образом связаны с электронами, которые в различных атомах в свою очередь должны располагаться так, чтобы они образовывали повторяющийся узор. У элементов имеется еще одно свойство, которое изменяется не периодически, а монотонно — квадратный корень из частоты рентгеновского излучения, характерного для каждого элемента. Изучение этих частот дало первые сведения о расположении электронов в оболочках более тяжелых атомов.

В классических опытах с катодными лучами предметом изучения была природа самих лучей и их поведение в электрическом и магнитном полях. Ничего не было сказано о судьбе этих лучей после того, как они пройдут трубку и достигнут антикатада. Здесь следует уточнить этот вопрос, сказав,



Р и с. 5. Рентгеновские спектры некоторых металлов, занимающих соседние положения при классификации атомов.

что при этом возникает рентгеновское излучение*. На каждом антикатаде образуется два вида рентгеновского излучения: K , или «жесткое», излучение и L , или «мягкое», излучение. При изучении интерференции лучей на кристаллических решетках была доказана их электромагнитная природа, а также измерена длина волны. Для любого элемента K -линия отвечает более короткой, чем L -линия, длине волны. Используя кристалл $K_4Fe(CN)_6$ (постоянная решетки $d=8,408 \text{ \AA}$), Мозли [10] произвел систематическое изучение длин волн K - и L -линий различных элементов. На рис. 5 приведены длины волн K -линий для элементов с атомными номерами от 20 до 30. На рис. 6 приведена зависимость квадратного корня из частот линий $K_{\alpha,1}$ и $K_{\beta,1}$ от атомного номера. Эта зависимость линейна и называется законом Мозли. Общее эмпирическое уравнение Мозли для частот ν рентгеновских лучей элементов или для их волновых чисел ν/c имеет вид

$$\nu/c = R(Z - \sigma)^2 K, \quad (15)$$

где σ и K — постоянные, одинаковые для всех элементов, но имеющие различные значения для разных линий $K_{\alpha,1}$, $K_{\alpha,2}$, $K_{\beta,1}$, $K_{\beta,2}$ и т. д.; Z — атомный номер; R — постоянная Ридберга [уравнение (47) гл. III]. Для K_{α} -линий разных атомов $\sigma = 1$ и $K = \frac{3}{4}$. По аналогии с формулой Лаймана [уравне-

* Еще до установления истинной природы рентгеновских лучей (названных так в честь открывшего их ученого, который из скромности переименовал их в X -лучи) они использовались в медицине благодаря их способности селективно проникать через различные формы вещества.

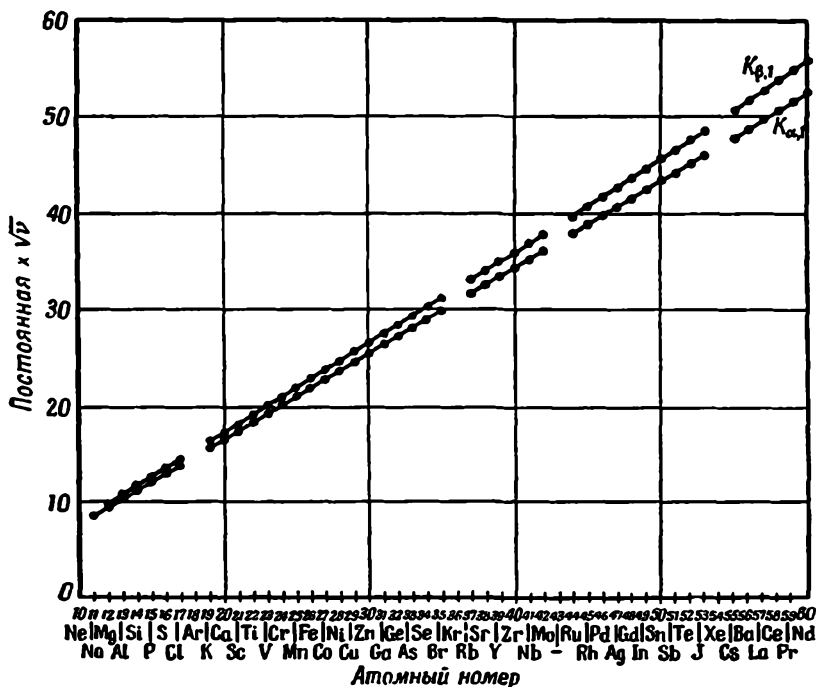
ние (48) гл. III] для спектра атома водорода Мозли написал

$$\nu/c = R(Z - 1)^2 \left\{ \frac{1}{1^2} - \frac{1}{2^2} \right\}. \quad (16)$$

Подобным образом для $L_{\beta, 1}$ -линии элементов на опыте найдено, что $\sigma = 7,4$ и $K = \frac{5}{36}$. Следовательно, используя аналогию из теории атомных спектров, можно записать общее уравнение в виде

$$\nu/c = R(Z - 7,4)^2 \left\{ \frac{1}{2^2} - \frac{1}{3^2} \right\}. \quad (17)$$

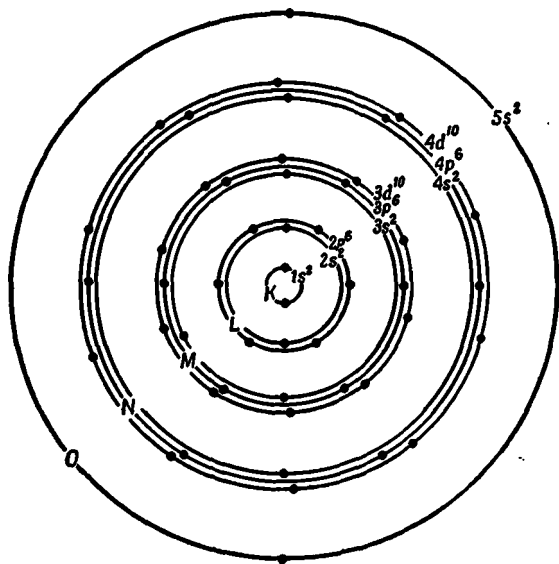
В дальнейшем были обнаружены так называемые M - и N -излучения [11] и излучения с большими длинами волн, которые также подчиняются закону Мозли.



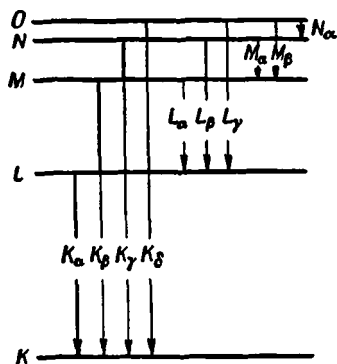
Р и с. 6. Графическая иллюстрация закона Мозли.

Теория атома водорода по Бору достаточна для объяснения основных закономерностей в рентгеновских спектрах элементов. Применимость комбинационного принципа Ритца указывает на то, что электроны в атомах, содержащих большое число электронов, находятся на орбитах с постоянной энергией. Испускание или поглощение рентгеновских лучей, как и других электромагнитных волн, соответствует переходу электрона с одной орбиты на другую. Предположим, что электроны в атоме расположены около ядра на некоторых оболочках, причем самую внутреннюю оболочку мы обозначим буквой K , а остальные оболочки — следующими буквами латинского алфавита. Например, расположение электронов в атоме кадмия можно схематически представить так, как это показано на рис. 7 [12]. Пренебрегая разницей между энергией электронов в пределах одной оболочки, уровни энергии электронов на различных оболочках по аналогии с атомом водорода

можно представить в виде системы термов, изображенной на рис. 8 [28]. Частоты линий спектра поглощения или испускания здесь соответствуют разнице уровней энергии. Можно предполагать, что, когда катодные лучи в вакуумной трубке с достаточной силой ударяют об антикатод, они вырывают электрон из так называемой K -оболочки атома твердого тела. Такой электрон может перейти на любую другую оболочку, но его выход из K -оболочки приводит к неустойчивости атома; возвращение этого или другого



Р и с. 7. Схематическое изображение орбит различных электронов в атоме кадмия.



Р и с. 8. Система термов, показывающая происхождение рентгеновских спектров элементов.

электрона на K -оболочку сопровождается испусканием излучения какой-либо из K -линий — $K_{\alpha,1}$, $K_{\alpha,2}$, $K_{\beta,1}$ и т. д.

Большое сходство рентгеновских спектров различных атомов со спектром атома водорода указывает на то, что электрон, с которым связано возникновение рентгеновских лучей, движется по законам, весьма сходным с законами движения электрона в атоме водорода. Другими словами, движение этого электрона главным образом определяется притяжением ядра, и на это движение существенно не влияет присутствие других внеядерных электронов. Таким образом, множитель σ , называемый константой экранирования, получает изящное истолкование. Как мы увидим из табл. 14, число электронов на K -оболочке для любого атома равно 2. Если один из этих электронов перебрасывается на другую орбиту и некоторое время остается на ней, то можно предположить, что остальные, вращающиеся вокруг ядра электроны не оказывают на него большого влияния.

Этот электрон в основном притягивается ядром с зарядом $+Ze$, которое, однако, частично «экранировано» оставшимися на K -оболочке электроном с зарядом $-e$. Таким образом, эффективный заряд ядра окажется равным $(Z+1)e$, что и следует из формулы Мозли для K -линий [уравнение (16)]. Такое же истолкование пригодно и для более высоких значений фактора экранирования, найденных для L -линий. В этом случае ядро экранируется в основном семью оставшимися электронами L -оболочки.

Следует отметить, что работы Мозли впервые дали возможность независимым методом установить последовательность расположения химических элементов в периодической таблице. Разрывы на прямых линиях рис. 8 соответствовали пробелам в периодической таблице. Как и при химической классификации, согласно закону Мозли, аргон следовало расположить перед калием, кобальт — перед никелем, теллур — перед иодом и торий — перед протактинием.

При изучении рассеивания α -частиц ядрами атомов и рассмотрении испускания рентгеновских лучей атомами различных элементов предполагалось, что сами ядра являются стабильными и при любых процессах, сопровождающих обычные химические превращения, в них не наблюдается никаких изменений. Однако исследования, которые исторически предшествовали работам по рассеиванию α -частиц, а также известным опытам Мозли, показали, что ядра тяжелых атомов (а в какой-то мере также и легких атомов) в действительности не являются стабильными. Распад ядер мы сейчас вкратце и рассмотрим.

РАДИОАКТИВНОСТЬ

Вещества, самопроизвольно испускающие радиацию, называются радиоактивными. Молекулы этих веществ содержат атомы элементов, для которых найдено, что они обладают указанным свойством. Переходы радиоактивных элементов и их отношение к стабильным элементам периодической таблицы установлены из рассмотрения излучений, которые они испускают, и по свойствам вновь образующихся атомов. Изучением излучения занимается физика; рассмотрение остатков ядер является областью химии; способ исследования, использованный при изучении скоростей радиоактивного распада атомов, отражает возможности и методы физической химии.

Существует три вида излучений, испускаемых радиоактивными веществами. Они различаются по степени проникновения в твердые вещества или газы и по поведению в магнитном и электрическом полях. Во-первых, это α -лучи, которые легко поглощаются тонкой металлической фольгой и слоем воздуха в несколько сантиметров. Эти лучи отклоняются в сильных магнитных и электрических полях, причем отклонение по своей величине мало по сравнению с тем отклонением, которое наблюдается для катодных лучей в полях той же силы. α -Лучи состоят из двухзарядных атомов гелия, движущихся со скоростью, примерно в 15 раз меньшей скорости света. Во-вторых, это β -лучи, обладающие более высокой проникающей способностью и совпадающие во всех отношениях, кроме скорости, с катодными лучами. Эти лучи представляют собой поток электронов. Третий вид излучения — это наиболее сильно проникающие γ -лучи; они не отклоняются магнитными или электрическими полями. γ -Лучи представляют собой электромагнитное излучение, аналогичное обычному свету или рентгеновским лучам, но с большими частотами — это ультрарентгеновские лучи. Обычно β - и γ -излучения появляются вместе.

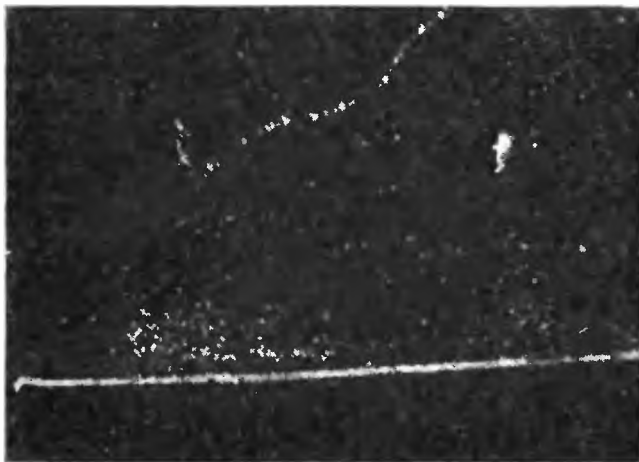
Метод, измерения длин волн γ -лучей кратко описан в гл. I и более подробно рассматривается в гл. XIII. Что касается β -лучей, которые изучались методом Дж. Дж. Томсона (стр. 193), то установлено не только различие в скорости движения электронов, полученных из различных источников, но и отношение e/m . Поскольку заряд электрона e остается постоянным, то отсюда следует, что наблюдаемая или кажущаяся масса электрона m должна зависеть от скорости его движения. Действительно, опыты полностью подтвердили уравнение Лорентца [уравнение (102), гл. III].

На рассмотрении свойств α -лучей следует остановиться более подробно, поскольку в данном случае мы впервые сталкиваемся с процессами взаимного превращения элементов.

α-ЧАСТИЦЫ

Для счета α-частиц, испускаемых радиоактивными источниками, широко используются три метода.

1. Метод сцинтилляций (метод Крукса [14]), основанный на том, что каждая α-частица, ударяющаяся об экран, равномерно покрытый сульфидом цинка, дает достаточно интенсивную вспышку, чтобы в темном помещении ее можно было заметить невооруженным глазом. Впервые этот метод использовался при проверке закона рассеяния Резерфорда.



Р и с. 9. Путь α-частицы, сфотографированный в камере Вильсона.

2. Метод Вильсона [15], основанный на том, что α-частицы являются мощными ионизирующими агентами, а также на том факте, что пересыщенный пар легко конденсируется на образовавшихся ионах. В воздухе при комнатной температуре и обычном давлении одна α-частица в зависимости от источника дает от $1,3 \cdot 10^5$ до $2,9 \cdot 10^5$ ионов. Каждый из этих ионов образует центр конденсации молекул воды из пересыщенного пара. Возникающую цепочку капель можно сделать видимой и сфотографировать. Камера Вильсона сконструирована так, что одновременно осуществляются следующие операции: водяной пар пересыщается путем резкого расширения*, поднимается затвор, позволяющий α-лучам попасть в камеру, а вся система освещается и фотографируется. Таким образом, делается видимым след движения отдельной α-частицы (рис. 9). К настоящему времени фотографический метод значительно усовершенствован и сильно упрощен [16].

3. Электрометрический метод Гейгера [17] также основан на ионизирующем действии α-частиц.

Три метода обнаружения α-частиц дают результаты, согласующиеся между собой. Они показывают, что одна α-частица вызывает одну вспышку на экране Крукса, один след в камере Вильсона и один разряд в счетчике Гейгера. Любой из этих методов можно использовать для определения числа α-частиц a , испускаемых за 1 сек данным количеством радиоактивного материала. Если площадь отверстия, через которое проходят α-частицы, равна A ,

* Предположим, что исходный водяной пар близок к насыщению. Резкое расширение является адиабатическим и охлаждает пар. Следовательно, при новой более низкой температуре система является пересыщенной и метастабильной. Центры конденсации — частицы пыли или ионы — способствуют изменению фазового состава системы.

а расстояние его от источника радиоактивного излучения равно r , то, предполагая, что частицы испускаются равномерно по всем направлениям, получим следующее выражение для полного числа частиц, испускаемых за секунду:

$$-\frac{dn}{dt} = a \frac{4\pi r^2}{A}. \quad (18)$$

На опыте найдено, что скорость испускания частиц dn/dt не зависит ни от каких внешних условий и прямо пропорциональна числу атомов радиоактивного элемента. Важно отметить, что эмиссия является свойством отдельного ядра и, следовательно, одинакова для эквивалентных количеств всех соединений, содержащих данный радиоактивный элемент. Следовательно, можно ввести истинную константу скорости первого порядка k , которая определяется уравнением

$$-\frac{dn}{dt} = kn \quad (\text{XXII}, 1)$$

и называется постоянной распада данного элемента. Резерфорд и Гейгер нашли, что число α -частиц, испускаемых за 1 сек источником, содержащим 1 г радия, равно $3,4 \cdot 10^{10}$. 1 г радия содержит $6,06 \cdot 10^{23}/226 = 2,70 \cdot 10^{21}$ атомов; следовательно, $k = 1,26 \cdot 10^{-11} \text{ сек}^{-1}$. Позднее М. Кюри получила более точное значение, равное $1,38 \cdot 10^{-11} \text{ сек}^{-1}$.

Поскольку число α -частиц можно непосредственно сосчитать, заряд, который несет каждая из них, можно определить по количеству электричества, перенесенного потоком частиц. Это эквивалентно проходящему электрическому току, который и измерялся на опыте после устранения ряда осложняющих явлений, связанных с прохождением пучка α -частиц. Полученные результаты показывают, что каждая α -частица несет две единицы положительного электричества.

Опыты по отклонению частиц в магнитном поле позволяют найти отношение e/m . Поскольку e известно, можно найти m . Масса α -частицы по водородной шкале ($H=1$) близка к 4. Это еще раз свидетельствует о том, что α -частицы похожи на атомы гелия. Прямой экспериментальный анализ α -частиц произвели Резерфорд и Ройдс, которые нашли, что после прохождения через стенки тонкого стеклянного сосуда α -частицы теряют заряд и дают полный спектр гелия.

СКОРОСТЬ РАДИОАКТИВНОГО РАСПАДА

На опыте найдено, что процесс распада всех радиоактивных веществ описывается простым кинетическим законом мономолекулярной реакции независимо от характера радиоактивного распада. После интегрирования дифференциального уравнения получим

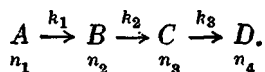
$$n_t = n_0 e^{-kt}, \quad (\text{XXII}, 3)$$

где n_0 — исходное число радиоактивных атомов в произвольно выбранный момент времени, а n_t — число атомов, остающихся после разложения за время t сек. Подставив $n_t = \frac{1}{2}n_0$, получим, что

$$k = \frac{\ln 2}{\tau_{1/2}} = \frac{0,69315}{\tau_{1/2}},$$

где $\tau_{1/2}$ — время, необходимое для того, чтобы число радиоактивных атомов уменьшилось до половины исходного количества. Чтобы рассчитать k или $\tau_{1/2}$, нет необходимости знать абсолютные значения n_0 или n_t , а достаточно найти их отношение. Для этого через определенные интервалы времени достаточно произвести измерение любого свойства — ионизации или

тока насыщения, которые прямо пропорциональны числу радиоактивных атомов. У всех встречающихся в природе радиоактивных элементов, за исключением трех, продукты радиоактивного распада также являются радиоактивными. Таким образом, в большинстве случаев мы имеем дело с распадом активного элемента, который сам образуется из другого радиоактивного элемента и при своем распаде дает третий активный элемент. Основное предположение, необходимое для истолкования обнаруженных на опыте довольно сложных явлений, состоит в том, что каждый процесс распада имеет характерную для него константу скорости, на которую не влияет протекание других процессов, предшествующих данному процессу или следующему за ним. Предположим, например, что элемент A разлагается, давая элемент B , который в свою очередь дает элемент C и т. д. Последовательность изменений можно представить схемой:



Буква k над стрелкой обозначает константу скорости первого порядка для описываемого процесса. Например, k_2 — это константа скорости превращения элемента B в элемент C . Для распада A получаем

$$-\frac{dn_1}{dt} = k_1 n_1 \text{ и, следовательно, } n_1 = n_0 e^{-k_1 t}.$$

Подобным образом для распада B получается выражение

$$-\frac{dn_2}{dt} = k_2 n_2 - k_1 n_1 = k_2 n_2 - k_1 n_0 e^{-k_1 t},$$

которое после интегрирования дает

$$n_2 = n_0 \frac{k_1}{k_2 - k_1} \{e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}\}. \quad (\text{XXIV}, 2)$$

Атомы C также образуются в одном процессе и уничтожаются в другом:

$$-\frac{dn_3}{dt} = k_3 n_3 - k_2 n_2 = k_3 n_3 - n_0 \frac{k_1 k_2}{k_2 - k_1} \{e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}\}. \quad (19)$$

Интегрирование дает

$$n_3 = n_0 \{a e^{-k_1 t} + b e^{-k_2 t} + c e^{-k_3 t}\}, \quad (20)$$

где

$$a = k_1 k_2 / (k_2 - k_1) (k_3 - k_1),$$

$$b = k_1 k_2 / (k_1 - k_2) (k_3 - k_2),$$

$$c = k_1 k_2 / (k_1 - k_3) (k_2 - k_3).$$

В общем можно показать [19], что число атомов n -го продукта в момент времени t равно

$$n_n(t) = c_1 e^{-k_1 t} + c_2 e^{-k_2 t} + c_3 e^{-k_3 t} + \dots, \quad (21)$$

где

$$c_1 = n_0 k_1 k_2 \dots k_{n-1} / (k_2 - k_1) (k_3 - k_1) \dots (k_n - k_1),$$

$$c_2 = n_0 k_1 k_2 \dots k_{n-1} / (k_1 - k_2) (k_3 - k_2) \dots (k_n - k_2)$$

и т. д.

Опытные данные по распаду радиоактивных элементов приведены в табл. 3, где показано, как все радиоактивные превращения делятся на четыре серии. В столбцах 1, 3, 5 и 7 записаны стадии радиоактивного распада

Таблица 3

Радиоактивные ряды элементов и величины постоянных радиоактивного распада (в сек⁻¹)

Ряд тория		Ряд нептуния		Ряд урана		Ряд актиния	
переход	постоянная скорости распада	переход	постоянная скорости распада	переход	постоянная скорости распада	переход	постоянная скорости распада
1	2	3	4	5	6	7	8
Th $\xrightarrow{\alpha}$ MsTh ₁	1,58 · 10 ⁻¹⁸	Pu $\xrightarrow{\beta}$ Am	8,8 · 10 ⁻¹³	U _I $\xrightarrow{\alpha}$ UX ₁	5,0 · 10 ⁻¹⁸	AcU $\xrightarrow{\alpha}$ UY	3,11 · 10 ⁻¹⁷
MsTh ₁ $\xrightarrow{\beta}$ MsTh ₂	3,2 · 10 ⁻⁹	Am $\xrightarrow{\alpha}$ Np	4,38 · 10 ⁻¹¹	UX ₁ $\xrightarrow{\beta}$ UX ₂	3,27 · 10 ⁻⁷	UY $\xrightarrow{\beta}$ Pa	7,8 · 10 ⁻⁶
MsTh ₂ $\xrightarrow{\beta}$ RdTh	3,14 · 10 ⁻⁵	Np $\xrightarrow{\alpha}$ Pa	9,8 · 10 ⁻¹⁵	UX ₂ $\xrightarrow{\beta}$ UH	1,01 · 10 ⁻²	Pa $\xrightarrow{\alpha}$ Ac	6,9 · 10 ⁻¹³
RdTh $\xrightarrow{\alpha}$ ThX	1,16 · 10 ⁻⁸	Pa $\xrightarrow{\beta}$ l	2,91 · 10 ⁻⁷	UH $\xrightarrow{\alpha}$ Io	9,4 · 10 ⁻¹⁴	Ac $\xrightarrow[98,8\%]{\beta}$ RdAc	1,63 · 10 ⁻⁹
ThX $\xrightarrow{\alpha}$ Tn	2,21 · 10 ⁻⁶	l $\xrightarrow{\alpha}$ Th	1,35 · 10 ⁻¹³	Io $\xrightarrow{\alpha}$ Ra	2,6 · 10 ⁻¹³	Ac $\xrightarrow[1,2\%]{\alpha}$ AcK	1,63 · 10 ⁻⁹
Tn $\xrightarrow{\alpha}$ ThA	1,27 · 10 ⁻²	Th $\xrightarrow{\alpha}$ Ra	3,1 · 10 ⁻¹²	Ra $\xrightarrow{\alpha}$ Rn	1,381 · 10 ⁻¹¹	RdAc $\xrightarrow{\alpha}$ AcX	4,26 · 10 ⁻⁷
ThA $\xrightarrow[N 100\%]{\alpha}$ ThB	4,38	Ra $\xrightarrow{\beta}$ Ac	5,4 · 10 ⁻⁷	Rn $\xrightarrow{\alpha}$ RaA	2,09 · 10 ⁻⁶	AcK $\xrightarrow{\beta}$ AcX	5,5 · 10 ⁻⁴
ThA $\xrightarrow[0,013\%]{\beta}$ At	4,38	Ac $\xrightarrow{\alpha}$ Fr	8,0 · 10 ⁻⁷	RaA $\xrightarrow[99,97\%]{\alpha}$ RaB	3,79 · 10 ⁻³	AcX $\xrightarrow{\alpha}$ An	7,2 · 10 ⁻⁷
ThB $\xrightarrow{\beta}$ ThC	1,81 · 10 ⁻⁵	Fr $\xrightarrow{\alpha}$ At	2,4 · 10 ⁻³	RaA $\xrightarrow[0,03\%]{\beta}$ At	3,79 · 10 ⁻³	An $\xrightarrow{\alpha}$ AcA	1,77 · 10 ⁻¹
At $\xrightarrow{\alpha}$ ThC	2,3 · 10 ³	At $\xrightarrow{\alpha}$ Bi	35	RaB $\xrightarrow{\beta}$ RaC	4,33 · 10 ⁻⁴	AcA $\xrightarrow[\sim 100\%]{\alpha}$ AcB	3,79 · 10 ²
ThC $\xrightarrow[66\%]{\beta}$ ThC'	1,91 · 10 ⁻⁴	Bi $\xrightarrow[98\%]{\beta}$ Po	2,5 · 10 ⁻⁴	At $\xrightarrow{\alpha}$ RaC	~ 6,9 · 10 ⁻²	AcA $\xrightarrow[5 \cdot 10^{-4}\%]{\beta}$ At	3,79 · 10 ²

Ряд тория		Ряд нептуния		Ряд урана		Ряд актиния	
переход	постоянная скорости распада	переход	постоянная скорости распада	переход	постоянная скорости распада	переход	постоянная скорости распада
1	2	3	4	5	6	7	8
$\text{ThC} \xrightarrow[34\%]{\alpha} \text{ThC}''$	$1,91 \cdot 10^{-4}$	$\text{Bi} \xrightarrow[2\%]{\alpha} \text{Tl}$	$2,5 \cdot 10^{-4}$	$\text{RaC} \xrightarrow[99,96\%]{\beta} \text{RaC}'$	$5,9 \cdot 10^{-4}$	$\text{AcB} \xrightarrow{\beta} \text{AcC}$	$3,21 \cdot 10^{-4}$
$\text{ThC}' \xrightarrow{\alpha} \text{ThD}$	$2,3 \cdot 10^6$	$\text{Po} \xrightarrow{\alpha} \text{Pb}$	$6,9 \cdot 10^6$	$\text{RaC} \xrightarrow[0,04\%]{\alpha} \text{RaC}''$	$5,9 \cdot 10^{-4}$	$\text{At} \xrightarrow{\alpha} \text{AcC}$	$6,9 \cdot 10^3$
$\text{ThC}'' \xrightarrow{\beta} \text{ThD}$	$3,7 \cdot 10^{-3}$	$\text{Tl} \xrightarrow{\beta} \text{Pb}$	$5,2 \cdot 10^{-3}$	$\text{RaC}' \xrightarrow{\alpha} \text{RaD}$	$4,6 \cdot 10^3$	$\text{AcC} \xrightarrow[0,32\%]{\beta} \text{AcC}'$	$5,33 \cdot 10^{-3}$
ThD	0	$\text{Pb} \xrightarrow{\beta} \text{Bi}$	$5,8 \cdot 10^{-6}$	$\text{RaC}'' \xrightarrow{\beta} \text{RaD}$	$8,8 \cdot 10^{-3}$	$\text{AcC} \xrightarrow[99,68\%]{\alpha} \text{AcC}''$	$5,33 \cdot 10^{-3}$
		Bi	0	$\text{RaD} \xrightarrow{\beta} \text{RaE}$	$1,0 \cdot 10^{-9}$	$\text{AcC}' \xrightarrow{\alpha} \text{AcD}$	$1,4 \cdot 10^2$
				$\text{RaE} \xrightarrow[N 100\%]{\beta} \text{Po}$	$1,6 \cdot 10^{-6}$	$\text{AcC}'' \xrightarrow{\beta} \text{AcD}$	$2,42 \cdot 10^{-3}$
				$\text{RaE} \xrightarrow[5 \cdot 10^{-6}\%]{\alpha} \text{RaE}''$	$1,6 \cdot 10^{-6}$	AcD	0
				$\text{Po} \xrightarrow{\alpha} \text{RaG}$	$5,7 \cdot 10^{-8}$		
				$\text{RaE}'' \xrightarrow{\beta} \text{RaG}$	$3,66 \cdot 10^{-3}$		
				RaG	0		

для четырех серий элементов, а в столбцах 2, 4, 6 и 8 приведены соответствующие константы скорости распада k , выраженные в сек^{-1} . Значение $k=0$ для четырех последних элементов указывает на то, что они являются стабильными. Отношение констант скорости распада для наиболее и наименее активных веществ, испускающих α -частицы, составляет $1,5 \cdot 10^{24}$. Следовательно, за одинаковый промежуток времени можно получить одну α -частицу как от отдельного атома ThC' , так и от целого грамм-атома тория. Напомним статистическое истолкование константы скорости для процесса первого порядка. По определению, это просто число атомов, распадающихся за 1 сек, в расчете на систему, которая содержит только один атом. Другими словами, k — это статистическая мера вероятности того, что выбранный наугад атом претерпит радиоактивное превращение за 1 сек. Конечно, если бы мы могли выделить отдельный атом и наблюдать за его распадом как за индивидуальным событием, он мог бы разложиться и более быстро и более медленно, чем это соответствует константе распада. Но если усреднить вероятность распада по большому числу таких событий, мы должны получить найденное на опыте значение k^* . Для β -распада отношение максимальной и минимальной констант скоростей относительно невелико. Оно равно $1,1 \cdot 10^{10}$ ($k=1,0 \cdot 10^{-2}$ для Ux_2 ; $k=8,8 \cdot 10^{-13}$ для Pu). Константы скорости такого порядка часто наблюдаются для химических реакций в растворах при обычных температурах. Для очень медленных или очень быстрых процессов константы должны оцениваться косвенными методами. Рассмотрим коротко два из них.

Примем кинетическую схему, приведенную в начале этого параграфа, и ограничимся тремя веществами $A \rightarrow B \rightarrow C$. Из уравнения (2) гл. XXIV следует, что скорость накопления в системе атомов B равна скорости разложения A за вычетом скорости распада B . Если все атомы A , B и C присутствуют в системе достаточно долго, то достигается стационарная концентрация атомов B , т. е. она не зависит от времени в той мере, в какой не зависят от времени концентрации A и C . В этом случае

$$-\frac{dn_2}{dt} = k_2 n_2 - k_1 n_1 = 0 \quad (22)$$

и, следовательно,

$$\frac{k_1}{k_2} = \left(\frac{n_2}{n_1} \right)_{\text{стационар}} \quad (23)$$

Таким образом, стационарные концентрации атомов A и B обратно пропорциональны константам скорости их распада. Легко показать, что это соотношение является общим. Как и следовало ожидать, к настоящему моменту выяснилось, что радиоактивные элементы в природе встречаются совместно. Таким образом, если найден образец радиоактивной руды, который достаточно долго не подвергался внешним воздействиям и в нем могло установиться стационарное состояние, то химическим анализом можно определить отношение констант скоростей распада. Хорошим примером могут служить руды, содержащие уран и радий. Отклонение содержания этих двух элементов, хотя немного и изменяется в зависимости от источника и предьстории руды, согласно анализу, равно примерно $(n_{\text{Ra}}/n_{\text{U}})_{\text{стационар}} = 3,4 \cdot 10^{-7}$. Константа скорости распада радия определена непосредственным подсчетом числа испускаемых α -частиц [уравнение (18)]; $k_{\text{Ra}} = 1,381 \cdot 10^{-11} \text{сек}^{-1}$. Следовательно, $k_{\text{U}} = 4,70 \times 10^{18} \text{сек}^{-1}$. Однако, принимая во внимание некоторую неопределенность отношения стационарных концентраций радия и урана, для константы скоро-

* Математически это выражается в простой форме при помощи положений статистики, которые проверены на опыте. Закон в данном случае гласит, что для веществ с малой скоростью разложения среднее число частиц, распадающихся за 1 сек, равно среднему значению квадрата отклонения скорости от ее среднего значения.

сти распада урана М. Кюри [20] принимает значение $5 \cdot 10^{18} \text{ сек}^{-1}$. Эта цифра соответствует времени полураспада урана приблизительно $4,4 \cdot 10^9$ лет, что позволяет довольно точно установить возраст Земли.

Второй метод косвенного определения константы скорости распада зависит от закона природы, который сам по себе чрезвычайно интересен.

ДЛИНА ПРОБЕГА α -ЧАСТИЦ

Как мы уже видели, α -частицы способны проникать на некоторое расстояние в вещество при любых его агрегатных состояниях. Глубина этого проникновения для многих материалов определялась различными методами. Результаты принято выражать через расстояние (в см), которое частицы проходят в воздухе при атмосферном давлении и комнатной температуре. Предположим, например, что α -частицы, вылетающие из радиоактивного источника, обнаруживают свое присутствие в воздухе на расстоянии 6 см от источника. Поставим на их пути твердый экран. Если при этом длина пробега частиц уменьшится до 4 см, то говорят, что твердое вещество характеризуется тормозящей способностью в 2 см. Из методов, используемых для определения длины пробега α -частиц в воздухе, можно упомянуть три: 1) Метод сцинтилляций (вспышек). Он состоит в том, что экран, покрытый сульфидом цинка, постепенно отодвигается от активного источника до тех пор, пока не перестанут обнаруживаться вспышки. 2) Метод, основанный на измерении тока ионизации на различных расстояниях от радиоактивного материала. 3) Третий метод основан на следующем. α -Частицы испытывают множество соударений с молекулами газа, прежде чем получают от молекул электроны и превратятся в нейтральные атомы гелия. Судьба α -частиц аналогична судьбе активных радикалов в цепных реакциях. В обоих случаях расстояние, проходимое активными частицами, обратно пропорционально плотности газа, через который они движутся [см. уравнение (96) гл. II]. Следовательно, длина пробега частицы пропорциональна T/P . В методе Гейгера и Натолла радиоактивное вещество на некотором держателе помещают в центр сферического сосуда радиусом 8 см. Потенциал этого держателя измеряют при различных давлениях воздуха в сосуде. Найдено, что V пропорционально p при низких давлениях и не зависит от p после достижения некоторой предельной величины. Длины пробега α -частиц для различных радиоактивных элементов приведены в табл. 4. Из этой таблицы видно, что все α -частицы, испускаемые чистыми источниками, имеют примерно одинаковую скорость (Брэгг), которая пропорциональна длине их пробега, возведенной в небольшую дробную степень. Гейгер и Натолл [18] установили следующее соотношение между константой скорости распада радиоактивного элемента k и R_0 — длиной пробега α -частицы в стандартных условиях:

$$k = AR_0^B, \quad (24)$$

где $B=53,9$ и $A=2 \cdot 10^{-38}$ ($\text{сек}^{-1} \text{ см}^{53,9}$). В логарифмическом виде

$$\lg k = -37,7 + 53,9 \lg R_0. \quad (25)$$

Поскольку R_0 зависит от скорости, то отсюда следует, что вероятность превращения увеличивается с возрастанием кинетической энергии испускаемой α -частицы. Поэтому можно считать, что ядро обладает избытком энергии, а эмпирическое соотношение между k и v указывает на то, что чем больше энергия, которую должно выделить ядро, тем больше вероятность его распада. Истолкование этих данных трудно провести методами классической теории, но они являются понятными в свете квантовой теории. Допустим, что α -частицы в ядрах удерживаются высоким потенциальным барьером. Согласно классической механике, через барьер могут пройти только те частицы,

Таблица 4

Свойства α -частиц, допускаемых различными радиоактивными элементами

	Длина пробега, см		Скорость α -частицы, см/сек $\times 10^{-9}$	Импульс α -частицы $\times 10^{14}$	Кинетическая энергия, эрг $\times 10^5$	Полное число произведенных ионов $\times 10^5$
	при 0° С	при 15° С				
Уран I	2,37	2,50	1,45	0,89	0,645	1,26
Уран II	2,75	2,90	1,53	0,94	0,72	1,37
Поний	2,84	3,00	1,56	0,956	0,746	1,40
Радий	3,13	3,30	1,61	0,987	0,794	1,50
Радон	3,94	4,16	1,73	1,06	0,915	1,74
Радий А	4,50	4,75	1,82	1,11	1,01	1,88
Радий С	6,57	6,94	2,06	1,26	1,31	2,37
Полоний	3,58	3,77	1,68	1,03	0,866	1,63
Торий	2,58	2,72	1,50	0,920	0,690	1,32
Радиоактивный торий	3,67	3,87	1,70	1,04	0,886	1,66
Торий X	5,4	5,7	1,94	1,19	1,15	2,1
Торон	5,2	5,5	1,90	1,16	1,10	2,0
Торий А	5,6	5,9	1,97	1,21	1,19	2,2
Торий С'	4,73	5,0	1,85	1,13	1,05	1,9
Радиоактивный акти- ний	4,55	4,80	1,83	1,12	1,02	1,89
Активный X	4,17	4,40	1,76	1,07	0,94	1,79
Актинон	5,40	5,70	1,94	1,19	1,15	2,10
Активный А	6,16	6,50	2,02	1,24	1,25	2,27
Активный С	5,12	5,40	1,89	1,16	1,10	2,02

кинетическая энергия которых больше потенциальной энергии барьера. Согласно квантовой теории, все частицы независимо от высоты барьера с определенной вероятностью могут пройти через барьер. Чтобы вычислить эту вероятность, нужно знать форму барьера потенциальной энергии, которая просто подбирается для решения задачи. Как указывалось в гл. IV, квантовая механика ставит перед собой две общие задачи: определение дискретных уровней энергии, при которых может стационарно существовать атомная система, и нахождение вероятностей перехода между состояниями с различными уровнями энергии. Последняя задача даже в простейших случаях представляет большие математические трудности. В нашем случае эти трудности увеличиваются еще больше, так как необходимо найти вероятность перехода от квантованных состояний внутри ядра к внешним неквантованным состояниям. Однако приближенное решение вопроса уже описано раньше [уравнение (186) гл. IV].

Наконец, данные табл. 4 показывают, что α -частицы обладают огромными кинетическими энергиями. Представим себе картину прохождения α -частицы через воздух. Несмотря на то что по общему признанию эта модель является упрощенной, она может служить для иллюстрации происходящих при этом энергетических изменений. Наиболее медленная α -частица покидает ядро с энергией приблизительно $6 \cdot 10^6$ эрг и при стандартных условиях до своей гибели ионизирует около $1,2 \cdot 10^5$ молекул. Если предположить, что α -частица отдает свою энергию ионизируемым молекулам последовательно равными порциями, то каждая из них получит $5 \cdot 10^{-11}$ эрг/молекула, или

724 000 кал/г-моль. Энергию, необходимую для ионизации молекул в воздухе, можно найти, сложив энергии диссоциации молекул (табл. 6, гл. X) с энергией ионизации атомов (см. табл. 16):



Следовательно, одна α -частица обладает кинетической энергией, более чем достаточной для того, чтобы осуществить все эти процессы ионизации. Возможно, что истинный механизм ионизации отличается от схематически описанного здесь, но все приведенные рассуждения энергетически обоснованы и, кажется, приводят к правильным количественным результатам.

РАДИОАКТИВНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ

Методы работы с соединениями радиоактивных элементов на всех стадиях их обнаружения, выделения и очистки существенно не отличаются от методов, применяемых при работе с обычными элементами. Исключением является только то, что для быстро распадающихся элементов процессы анализа должны быть ускорены. Поэтому можно будет ограничиться описанием методов работы с одним или двумя типичными радиоактивными элементами.

Радий по своим химическим свойствам напоминает кальций, стронций и барий. Его сульфат не растворим, а хлористый радий растворим в воде, но слабее, чем BaCl_2 . При осаждении из растворимой соли радия его карбонат или сульфат выпадает в осадок вместе с солями бария. Радий в виде бромидов можно почти полностью отделить от бария методом фракционированной кристаллизации (достаточно семи таких операций). Растворимость галогенидов металлов второй группы уменьшается с ростом атомного веса металла, а абсолютная растворимость бромида радия минимальна для этой группы периодической таблицы. Эквивалентный вес радия (113,025) определялся добавлением избытка нитрата серебра к определенной навеске хлорида радия. Валентность радия, равная двум, найдена по коэффициенту диффузии иона радия в воде (см. табл. 5). Это также подтверждается изоморфностью галогенидов радия с галогенидами других двухвалентных металлов. Таким образом, установлено, что атомный вес радия составляет 226,05. Поскольку превращение урана в радий сопровождается испусканием трех α -частиц, атомный вес урана должен составлять около 238.

Металлический радий получают электролизом расплавленного хлорида радия на ртутном катоде. При нагревании амальгамы пары ртути улетучиваются и остается белый металл, который плавится при 973°K . Эти данные позволяют определить положение радия в периодической системе. Окончательные подтверждения правильности сделанного вывода дает изучение эмиссионных спектров.

После того как атом радия испустит α -частицу, возникает новый атом, отличающийся по всем своим химическим свойствам. Этот новый элемент — радон является газом, который по своей химической инертности во всех отношениях, кроме радиоактивности, напоминает инертные газы нулевой группы. Агрегатное состояние, в котором при данных условиях существует тот или иной элемент, определяется главным образом отношением силковых постоянных отталкивания и притяжения. Как было показано в гл. IV, это отношение в свою очередь зависит от поляризуемости электронного облака и от прочности связи электронов с ядрами. Таким образом, при превращении радия в радон изменяется не только ядро, но и способ расположения внешних электронов и прочность их связи с ядром. Такое заключение можно количественно проверить по спектрам этих элементов. Когда распадается

радий (твердые соединения), радон в основном окклюдируется кристаллической решеткой. Вторичными поляризационными силами он удерживается поверхностью кристаллов и в микротрещинах. Чтобы добиться выделения свободного газа, раствор соли радия целесообразно прокипятить. Конечно, скорость образования радона не зависит от температуры. Кипячение только удаляет уже образовавшийся радон. Молекулярный вес радона впервые был определен прямым взвешиванием известного объема газа. Работая с количеством менее 10^{-6} г, Рамзай и Грэй нашли плотность радона, которая для одноатомного газа соответствует атомному весу 223. Это значение достаточно хорошо совпадает с величиной, ожидаемой, исходя из атомных весов радия (226) и α -частицы (4). Критическая температура радона равна $377,5^\circ \text{K}$ (см. табл. 6 гл. VII). Скрытая теплота испарения L_T при 159°K составляет 3270 кал/г-моль . Это значение соответствует величине, ожидаемой для последнего элемента нулевой группы.

Аналогично изучались и другие радиоактивные элементы. Общий для всех элементов метод определения валентности показывает, что каждое радиоактивное превращение сопровождается изменением валентности. Метод основан на измерении подвижности и коэффициента диффузии радиоактивного иона в водном растворе. Если соответствующие коэффициенты выразить через коэффициент вязкостного сопротивления $C=6\pi\eta r$, то можно получить следующие соотношения:

$$D = kT/C \quad (I,32)$$

и

$$u^0 = ze/C, \quad (\text{XVIII},35)$$

где z — валентность иона, а e — заряд протона. Исключив C , для валентности получим

$$z = \frac{kT}{e} \frac{u^0}{D}. \quad (26)$$

При 20°C kT/e равно $8,43 \cdot 10^{-5}$. Если D выразить в $\text{см}^2/\text{сутки}$ (что часто предпочтительнее, чем $\text{см}^2/\text{сек}$), а в качестве единицы напряженности поля взять в/см , а не величину в системе CGSE, то приведенное выражение следует умножить на переходный множитель $2,59 \cdot 10^7$. Следовательно, при 20°C

$$z = 2,184 \cdot 10^8 \cdot \frac{u^0}{D}. \quad (27)$$

Из данных, приведенных в табл. 5, можно найти, что для радия z равно 1,85. Измерения u и D проведены для подкисленного водного раствора, содержащего 0,01 м соляной кислоты на литр [21]. Ближайшее целочисленное значение z равно 2. Как мы уже

видели, положение элемента в периодической системе определяется его основными химическими свойствами: валентностью и атомным весом. Следовательно, радиоактивные превращения, сопровождающиеся изменениями валентности, влекут за собой исчезновение элемента из одной группы периодической системы и появление другого элемента в другой группе. Но положение в перио-

Таблица 5

Определение валентностей радиоактивных почв в водном растворе

Элемент	$u^0 \times 10^4$, (см/сек) (в/см) ⁻¹	D , см ² /сутки	z
Ra	5,7	0,67	2
RaD	6,2	0,65	2
RaE	6,2	0,45	3
RaF	6,9	0,76	2
ThX	5,8	0,66	2
ThB	5,5	0,67	2
ThC	5,4	0,50	3
AcX	5,6	0,66	2

Периодическая таблица радиоактивных элементов

Группа	IIIб	IVб	Vб	VIб	VIIб	0	Ia	IIa	IIIa	IVa					
Ряд тория									MsTh ₁ ← Th						
									MsTh ₂						
				ThB ← ThA ← Tn ← ThX ← RdTh											
			ThC'' ← ThC ← At												
			ThD ← ThC'												
Ряд нептуния										Pu → Am					
									Pa ← Np ← Am						
									Ra ← Th ← U'						
			Tl ← Bi ← At ← Fr ← Ac												
			Pb ← Po												
			Bi												
Ряд урана										UX ₁ ← UI					
										UX ₂					
										UII					
			RaB ← RaA ← Rn ← Ra ← Io ← UII												
			RaC'' ← RaC ← At												
			RaD ← RaC'												
			RaE'' ← RaE												
			RaG ← Po												
Ряд актиния										UY ← AcU					
										AcK ← Ac ← Pa					
										RdAC					
			AcB ← AcA ← An ← AcX ← RdAC												
			AcC'' ← AcC ← At												
			AcD ← AcC'												
Атомный номер	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90	91	92	93	94	95

дической таблице определяется атомным номером элемента, который также должен изменяться при радиоактивном распаде. Этот вывод и следовало ожидать, если принять, как это сделано в теории Резерфорда и Содди, что из ядра вылетают α - или β -частицы. При потере одной α -частицы атомный номер уменьшается на две единицы; потеря одной β -частицы сопровождается увеличением атомного номера на единицу. В первом случае новый элемент передвигается в периодической таблице на два места назад, во втором — на одно место вперед. Этот закон называется законом смещения Содди и Фаянса [22]. Он обобщает результаты химических превращений, происходящих при распаде радиоактивных элементов. Из табл. 6 [23], например, видно, что существуют атомы семи видов с атомным номером 84. В обычную периодическую таблицу включен только один, наиболее стабильный из них (полоний, $k=5,7 \cdot 10^{-8}$ сек⁻¹). Длинная горизонтальная стрелка в табл. 6 обозначает испускание α -частицы, а короткая наклонная стрелка — испускание β -частицы. Все элементы в каждом из столбцов табл. 6 химически неразличимы, и, поскольку они занимают одно и то же место в периодической таблице элементов, они называются изотопами (Содди). Таким образом, у свинца есть восемь изотопов, четыре из которых стабильны; у радона есть три изотопа и ни один из них не является стабильным. Табл. 6 дает периодическую классификацию радиоактивных элементов. Второй из четырех содержащихся в ней рядов — ряд нептуния — включает искусственные элементы и начинается с плутония, который не встречается в природе. Остальные три ряда содержат природные элементы.

ИЗОТОПЫ

Исходя из атомной теории Дальтона, Праут высказал гипотезу, что все атомы построены из атомов водорода. Однако в дальнейшем оказалось, что атомные веса не равны целым числам, умноженным на атомный вес водорода. Позднее идея Праута была частично согласована [24, 25] с установленным на опыте фактом нецелочисленности атомных весов элементов. Это достигалось за счет дополнительной идеи об изотопной природе элементов. Таким образом, определяемый химическими методами атомный вес зависит от соотношения изотопов, в котором они встречаются в природе; он складывается из атомных весов двух или более изотопов, различающихся по массе, но обладающих одинаковыми химическими свойствами. Все элементы имеют изотопы. Выше рассмотрены свойства радиоактивных изотопов. Нерадиоактивные изотопы лучше изучать масс-спектрометрическим методом Астона [25].

Мы уже говорили, что при прохождении электрического разряда в разреженных газах электроны, вылетающие из катода в направлении антикатода, обладают свойствами, не зависящими от природы катода. Иначе дело обстоит с потоком частиц, которые (как показал Гольдштейн [26]) одновременно испускаются с другой стороны катода, если в нем сделаны отверстия. Скорость их движения меньше, чем у электронов, а направление движения противоположное. Позже их последовательно называли канальными лучами, лучами отдачи и положительными лучами. Как следует из последнего названия, они несут заряд, противоположный по знаку заряду электрона. Кроме того, они имеют массу, отвечающую атомному весу материала катода или газа, в котором проводится разряд. Лучи можно сделать однородными по свойствам частиц, если их пропустить через длинную узкую щель. Их можно анализировать, наблюдая за отклонениями потока частиц в электрическом и магнитном полях. В отсутствие внешних полей лучи распространяются прямолинейно, и их можно зарегистрировать на фотографической пластинке или экране, покрытом виллемитом (их присутствие обнаруживается по

слабому зеленому свечению экрана). В электрическом поле с напряженностью X они смещаются на расстояние $x = k_1(Xe/mv^2)$, в магнитном поле с напряженностью H они смещаются в перпендикулярном направлении. Это смещение равно $y = k_2(He/mv)$. В данной формуле k_1 и k_2 — постоянные, зависящие от конструкции прибора. Их можно вычислить теоретически. Если точку попадания лучей в отсутствие внешних полей принять за начало координат, то за счет электрического и магнитного отклонений частица будет попадать на экран в точку (x, y) , лежащую на параболу

$$\frac{y^2}{x} = \frac{k_2^2 H^2 e}{k_1 X} \frac{e}{m}. \quad (28)$$

Величина e всегда должна быть целым числом, умноженным на заряд электрона; следовательно, для каждого типа заряженных частиц с данной массой m на экране должна наблюдаться одна парабола. Опыты Астона с сотрудниками показали, что все химически чистые элементы дают более чем одну параболу и, таким образом, представляют собой смесь атомов с различными массами.

На практике не обязательно знать точные значения постоянных k_1 и k_2 в уравнении (28), так как прибор можно предварительно прокалибровать. Исследуемое вещество смешивается с кислородом (атомный вес 16,000) или с каким-либо соединением углерода (атомный вес 12,011), и парабола неизвестного вещества сравнивается с параболой принятого за эталон атома с известной массой. В масс-спектрометрических работах в качестве эталонных значений m/e (заряд электрона принимается за единицу, а масса атома кислорода O за 16,000) чаще всего используются $12(C^+)$, $16(O^+)$, $28(CO^+)$ и $44(CO_2^+)$. Так, аргон в присутствии двуокиси углерода, кроме числа, характерного для CO_2 , дает для наиболее интенсивной линии 40 и значения 20 и 13,33 для линий соответственно второго и третьего порядков.

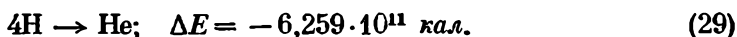
Разделение изотопической смеси химически чистых элементов наиболее эффективно проводится в газовой фазе методом Клузуса. Элемент в газообразном состоянии или в виде одного из своих летучих соединений пропускается через ряд стеклянных трубок, стенки которых поддерживаются при низкой температуре, а по оси каждой из них протянута нагреваемая током проволока. Объединенное действие конвекции и диффузии в конце концов приводит к разделению изотопов в этой весьма простой установке, известной под названием колонки Клузуса. Однако для водорода, который обычно содержит одну часть изотопа ${}_1H^2$ на 6000 частей изотопа ${}_1H^1$, используется метод электролиза подкисленной воды с применением никелевых электродов и тока высокой плотности. Обогащенный дейтерием водяной пар конденсируют и снова подвергают электролизу до тех пор, пока не получится тяжелая вода с постоянной плотностью. Затем ее разлагают на поверхности раскаленного вольфрама и, наконец, очищают медленной диффузией через палладий.

Изотопы обычных элементов имеют одинаковый атомный объем, и поэтому они должны различаться по плотности. Следовательно, для разделения изотопов можно использовать обычную диффузию газов и зависимость стационарной концентрации от высоты в поле силы тяжести или в поле центробежных сил (в центрифуге). В последнее время было показано, что эффективными являются методы разделения, основанные на диффузии, в сочетании с другими методами, например с электромагнитным разделением, перегонкой и ионным обменом.

Гипотеза Праута снова представилась в благоприятном свете, так как, по-видимому, все атомы имеют близкие к целочисленным атомные веса, если кислород принят за 16. Можно полагать, что дробные атомные веса элементов обусловлены наличием изотопов с целочисленными атомными весами.

Однако в случае гелия возникло затруднение, поскольку наличие небольшой доли ${}^3\text{He}$ не объясняет атомного веса 4,003. Эта величина значительно меньше умноженного на 4 атомного веса водорода: $4\text{H} - 1\text{He} = 0,02912$. Согласно теории относительности Эйнштейна, масса и энергии могут взаимно превращаться друг в друга. Исчезновение массы вещества m сопровождается появлением энергии излучения в количестве mc^2 , где c — скорость света [уравнение (54) гл. IV].

В рассматриваемом примере уменьшение (дефект) массы в атоме гелия соответствует энергии $0,02912 \cdot (2,998 \cdot 10^{10})^2 \text{ эрг/г-моль} = 6,259 \cdot 10^{11} \text{ кал/г-моль}$. Ядерную реакцию, следовательно, можно записать в виде



Таким образом, чтобы разделить атом гелия на 4 атома водорода, необходимо затратить энергию, эквивалентную 27 Мэв. Присутствие гелия на Солнце, где, как напоминает нам его название, он и был впервые обнаружен, дает ясный намек относительно происхождения солнечной энергии. Прежде чем перейти к более подробному рассмотрению энергетических изменений, сопровождающих ядерные превращения, познакомимся с другими частицами, входящими в состав ядра.

НЕЙТРОНЫ, ПОЗИТРОНЫ И ДРУГИЕ СУБАТОМНЫЕ ЧАСТИЦЫ

Элементы, не обладающие естественной радиоактивностью, могут ее приобрести в результате бомбардировки их α -частицами, испускаемыми радиоактивными атомами. Такие легкие атомы, как литий и бериллий, в этих условиях приобретают «наведенную» радиоактивность. В возникающих при этом вторичных лучах Чэдвик обнаружил частицы с массой, очень близкой к массе атома водорода, но с зарядом, равным нулю. Они отличаются большой проникающей способностью и поглощаются только при прямом соударении с ядром.

Многочисленные и разнообразные опыты по индуцированным радиоактивным превращениям показали, что эти частицы (названные нейтронами) являются составными частями ядра, общими для всех элементов. Нейтрон обозначается символом n^1 , нижний индекс обозначает нулевой заряд, а верхний индекс — единичную массу.

Известно, что газ, помещенный в ионизационную камеру, никогда не удается полностью защитить от ионизации. Ионизирующее действие, обусловленное случайным ионизирующим влиянием, не вызвано земными радиоактивными веществами; оно не зависит от времени дня, поэтому нельзя думать, что его источником является Солнце. Это излучение увеличивается с высотой над уровнем моря. Поэтому можно прийти к заключению, что оно имеет космическое происхождение. Это излучение называют космическими лучами. Андерсон и Блэккет показали, что они содержат частицы с массой, равной массе электрона, но с положительным зарядом. Существование таких положительных электронов, или позитронов, было теоретически предсказано Дираком.

Ферми и Паули, также исходя из теоретических соображений, предсказали существование нейтрино — частиц с очень малой массой и не несущих заряда.

Наконец, еще одна составная часть ядра — мезон — была теоретически предсказана Юкава. Мезон в 300 раз тяжелее электрона и может быть заряжен как положительно, так и отрицательно. Существование этих и многих других составляющих ядра было подтверждено на опыте, причем были исследованы реакции между ними. Установлено, например, что мезон распадается на электрон и два нейтрино.

НАВЕДЕННЫЕ ЯДЕРНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ

Когда атомы с большими атомными весами подвергаются естественному распаду, то этот процесс сопровождается выделением очень больших количеств энергии, которые можно определить по кинетической энергии α -частиц или электронов и длине волны γ -лучей. В то же время при построении тяжелых атомов из более легких должны быть затрачены громадные количества энергии. Поэтому стабильные атомы с малыми атомными весами следует бомбардировать частицами с высокой энергией. В качестве таких частиц используются нейтроны, получаемые при ядерных реакциях, например в атомном реакторе. Используются также протоны, дейтроны и α -частицы, полученные естественным или искусственным путем и ускоренные в сильных электростатических полях с напряженностью до миллиона вольт. Так были синтезированы тяжелые атомы из легких и возникла новая химия элементарных ядер. Ниже приводятся несколько примеров исследований, проведенных в важной области искусственного или управляемого превращения элементов.

Таблица 7

Реакции нейтрона с ядрами некоторых легких элементов

Ядерная реакция	Период полураспада образующегося изотопа
${}_0^1n + {}_1^1\text{H}^1 \rightarrow {}_1^2\text{H}^2 + \gamma$	
${}_0^1n + {}_3^6\text{Li}^6 \rightarrow {}_2^4\text{He}^4 + {}_1^3\text{H}^3$	
${}_0^1n + {}_5^{10}\text{B}^{10} \rightarrow {}_2^4\text{He}^4 + {}_3^6\text{Li}^6$	
${}_0^1n + {}_7^{14}\text{N}^{14} \rightarrow {}_2^4\text{He}^4 + {}_5^{11}\text{B}^{11}$	
${}_0^1n + {}_9^{19}\text{F}^{19} \rightarrow {}_1^1\text{H}^1 + {}_8^{18}\text{O}^{18} \rightarrow {}_1^1\text{H}^1 + {}_9^{19}\text{F}^{19} + e^-$	29,4 сек
${}_0^1n + {}_{10}^{20}\text{Ne}^{20} \rightarrow {}_2^4\text{He}^4 + {}_7^{16}\text{N}^{16} \rightarrow {}_2^4\text{He}^4 + {}_8^{16}\text{O}^{16} + e^-$	7,35 »
${}_0^1n + {}_{10}^{20}\text{Ne}^{20} \rightarrow {}_2^4\text{He}^4 + {}_8^{17}\text{O}^{17}$	
${}_0^1n + {}_{11}^{23}\text{Na}^{23} \rightarrow {}_{11}^{24}\text{Na}^{24} \rightarrow {}_{12}^{24}\text{Mg}^{24} + e^-$	15,0 час
${}_0^1n + {}_{11}^{23}\text{Na}^{23} \rightarrow {}_1^1\text{H}^1 + {}_{10}^{23}\text{Ne}^{23} \rightarrow {}_1^1\text{H}^1 + {}_{11}^{23}\text{Na}^{23} + e^-$	37,6 сек
${}_0^1n + {}_{12}^{24}\text{Mg}^{24} \rightarrow {}_1^1\text{H}^1 + {}_{11}^{24}\text{Na}^{24} \rightarrow {}_1^1\text{H}^1 + {}_{12}^{24}\text{Mg}^{24} + e^-$	15,0 час
${}_0^1n + {}_{12}^{24}\text{Mg}^{24} \rightarrow {}_{12}^{27}\text{Mg}^{27} \rightarrow {}_{13}^{27}\text{Al}^{27} + e^-$	—
${}_0^1n + {}_{12}^{26}\text{Mg}^{26} \rightarrow {}_2^4\text{He}^4 + {}_{10}^{23}\text{Ne}^{23} \rightarrow {}_2^4\text{He}^4 + {}_{11}^{23}\text{Na}^{23} + e^-$	37,6 сек
${}_0^1n + {}_{13}^{27}\text{Al}^{27} \rightarrow {}_{13}^{28}\text{Al}^{28} \rightarrow {}_{14}^{28}\text{Si}^{28} + e^-$	2,27 мин
${}_0^1n + {}_{13}^{27}\text{Al}^{27} \rightarrow {}_1^1\text{H}^1 + {}_{12}^{27}\text{Mg}^{27} \rightarrow {}_1^1\text{H}^1 + {}_{13}^{27}\text{Al}^{27} + e^-$	9,45 »
${}_0^1n + {}_{13}^{27}\text{Al}^{27} \rightarrow {}_2^4\text{He}^4 + {}_{11}^{24}\text{Na}^{24} \rightarrow {}_2^4\text{He}^4 + {}_{12}^{24}\text{Mg}^{24} + e^-$	15,0 »

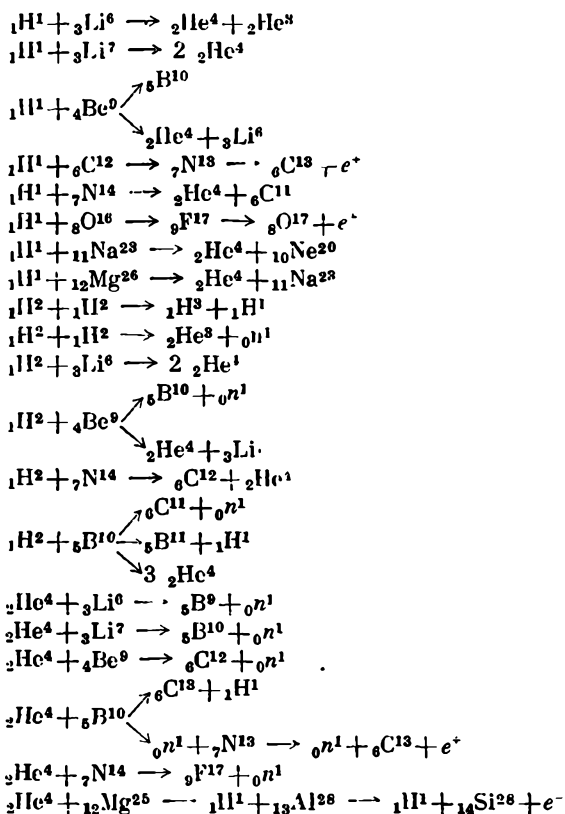
При облучении нейтронами протон (${}_1^1\text{H}^1$) может превратиться в дейтрон (${}_1^2\text{H}^2$). Большинство ядер, занимающих последующие места в периодической таблице, при таком облучении могут быть расщеплены. Так (см. табл. 7), ядро атома алюминия может или соединиться с нейтроном и образовать ядро следующего за ним элемента кремния, или образовать ядра магния и гелия. Как и в случае обычных химических превращений, при ядерных реакциях число одновременных (побочных) и последовательных реакций увеличивается по мере перехода к более сложным реагирующим веществам. Как и на первых стадиях развития молекулярной химии, здесь также оказалось невозможным предсказать ход или вероятность реакции. Продукты индуцированных радиоактивных превращений обнаруживают химическими

методами, нестабильные продукты — физическими методами и исходя из общих представлений.

В табл. 8 [27] приведена сводка некоторых превращений, вызываемых протонами, дейтронами и α -частицами. При описании ядерных изменений следует руководствоваться законом сохранения энергии в его современной

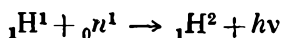
Таблица 8

Реакции ядер некоторых легких элементов с протонами (${}_1\text{H}^1$), дейтронами (${}_1\text{H}^2$) и α -частицами (${}_2\text{He}^4$)



формулировке, отражающей эквивалентность массы и энергии. Благодаря большим изменениям энергии, происходящим при ядерных превращениях, происходит также изменение массы. Следовательно, гипотеза Праута не является вполне точной. Бете [28], приняв атомный вес кислорода за 16,0000 и учитывая изменения энергии, сопровождающие ядерные превращения, вычислил приведенные в табл. 9 атомные веса ряда частиц и элементов.

Эти цифры хорошо согласуются с данными Астона (массы протона, дейтрона и α -частицы равны соответственно 1,0081, 2,0148 и 4,0041). Из этих данных можно вычислить изменение энергии при любых реакциях, в которых участвуют указанные ядра. При взаимодействии протона и нейтрона с образованием дейтрона и γ -излучения



масса, соответствующая освобожденной энергии, равна

$$1,0081 + 1,0085 - 2,0142 = 0,0024 \text{ г.}$$

Это отвечает энергии $3,558 \cdot 10^{-6}$ эрг на ядро или частоте колебаний $5,434 \times 10^{20}$ сек⁻¹. Таким образом, длина волны γ -излучения должна быть равной 0,00552 Å, или 5,52X, где $X=10^{-8}$ Å.

Таблица 9

Массы ядер, вычисленные из данных по радиоактивным превращениям

Частица	Масса	Частица	Масса
1_0n	1,0085	${}^{10}_5B$	10,0146
1_1H	1,0081	${}^{11}_5B$	11,0111
2_1H	2,0142	${}^{12}_6C$	12,0037
3_1H	3,0161	${}^{13}_6C$	13,0069
4_2He	4,0034	${}^{14}_7N$	14,0076
6_3Li	6,0161	${}^{15}_7N$	15,0053
7_3Li	7,0169	${}^{16}_8O$	16,0000
9_4Be	9,0135	${}^{17}_8O$	17,0040

Принципы использования энергии ядерных превращений, о которых говорилось в этом разделе, разрабатывались в военных целях, а сейчас они начинают находить применение и в мирных целях. Можно полагать, что так называемая «атомная» энергия сможет вскоре начать конкурировать или даже заменить энергию, получаемую за счет сжигания угля или нефти.

АТОМНЫЕ СПЕКТРЫ

До сих пор мы сосредоточивали свое внимание главным образом на ядрах и внутренних электронах. Заряд ядер определялся по рассеянию α -частиц, по стабильности ядер, по их составу в опытах с радиоактивными превращениями элементов или по их массе в опытах по отклонению частиц в полях. Сведения относительно некоторых электронов, расположенных вблизи ядра, получались из рентгеновских спектров. Чтобы завершить эту картину, необходимо более детально рассмотреть свойства остальных электронов, расположенных на внешних оболочках. Эти сведения можно получить при изучении оптических спектров атомов.

Спектры простейших атомов и их изотопов уже описаны в гл. III. Изучение спектров более сложных элементов периодической системы, как и для водорода, начинается с установления эмпирических закономерностей.

Из ранних работ в этой области наиболее важные выполнены Кирхгофом [29], Хартли [30] и Ридбергом. Согласно закону Кирхгофа, любое вещество обладает способностью поглощать тот свет, который оно испускает. Этим объясняется, почему обычно употребляют как термин спектр поглощения, так и термин спектр испускания, заменяя их один другим.

Закон Хартли гласит, что если в атомных спектрах появляются дублеты и триплеты, то расстояние между линиями, измеренное в волновых числах, одинаково для всех дублетов или триплетов данной серии. Закон Ридберга рассматривался ранее. Успех при описании спектров атома водорода оправдывает попытки его использования для других элементов. Ридберг предложил общее выражение для волновых чисел линий, составляющих атомные

спектры:

$$\nu_n = \nu_\infty - \frac{R}{(n+\mu)^2}; \quad n = 2, 3, 4, 5, \dots, \infty, \quad (30)$$

где ν_∞ — предел, к которому сходятся линии в серии при n , равном бесконечности, R — постоянная Ридберга, а μ — некоторая постоянная, являющаяся часто небольшим дробным числом. В этом уравнении, для того чтобы воспользоваться исходным значением постоянной Ридберга R , частота ν приводится не в сек^{-1} , а в виде волнового числа, измеряемого в см^{-1} . Оба выражения в правой части являются оптическими «термами», разность которых дает волновые числа спектральных линий. Уравнение (30) формально согласуется с соотношением частот Бора [уравнение (61) гл. III]:

$$\nu = T_a - T_b, \quad (31)$$

так как термы T равны E/hc . Линии в спектрах других элементов, как и в спектре водорода, распадаются на отдельные серии, характеризующиеся различными интенсивностями. Можно ожидать, что для любого элемента будут наблюдаться серии: резкая, главная, диффузная, побочная и фундаментальная (или серия Бергмана). Опыт показывает, что их можно описать уравнениями:

$$\left. \begin{aligned} \text{резкая серия } \nu_n^s &= \nu_\infty^s - \frac{R}{(n+S)^2}, \\ \text{главная серия } \nu_n^p &= \nu_\infty^p - \frac{R}{(n+P)^2}, \\ \text{диффузная серия } \nu_n^d &= \nu_\infty^d - \frac{R}{(n+D)^2}, \\ \text{фундаментальная серия } \nu_n^f &= \nu_\infty^f - \frac{R}{(n+F)^2}, \end{aligned} \right\} n = 2, 3, 4, 5, \dots, \infty. \quad (32)$$

Для атома водорода предел серии и отдельные линии в ней могли быть вычислены чисто теоретически (гл. III), но для атомов, содержащих много электронов, эта задача оказывается слишком трудной и приходится эмпирически подбирать константы, входящие в приведенные выше уравнения. Ридберг нашел, что предел для любой из этих четырех серий термов связан с постоянной в последующих членах одной из остающихся серий, а точные соотношения имеют вид

$$\nu_n^s = \frac{R}{(1+P)^2} - \frac{R}{(n+S)^2}, \quad (33)$$

$$\nu_n^p = \frac{R}{(1+S)^2} - \frac{R}{(n+P)^2}, \quad (34)$$

$$\nu_n^d = \frac{R}{(1+P)^2} - \frac{R}{(n+D)^2}, \quad (35)$$

$$\nu_n^f = \frac{R}{(2+D)^2} - \frac{R}{(n+F)^2}. \quad (36)$$

Эти арифметические соотношения можно проверить, обратившись к данным для атомного спектра лития, для которого резкая, главная и диффузная серии точно описываются формулами:

$$\nu_n^s = 28\,601,6 - \frac{109\,721,6}{(n+0,5951)^2}, \quad (37)$$

$$\nu_n^p = 43\,487,7 - \frac{109\,721,6}{(n+0,9596)^2}, \quad (38)$$

$$\nu_n^d = 28\,598,5 - \frac{109\,721,6}{(n+0,9974)^2}. \quad (39)$$

Таким образом, главная серия сходится к пределу $43\,487,7 \text{ см}^{-1}$, а реакая и диффузная серии сходятся к общему пределу, составляющему приблизительно $28\,600 \text{ см}^{-1}$.

Результаты опыта описываются с несколько большей точностью, если в знаменатель ввести вторую постоянную, зависящую от n [31]:

$$\nu_n = A - \frac{R}{(n+a+b/n)^2}. \quad (40)$$

В табл. 10 приведены полученные Бэджем значения этих постоянных для щелочных металлов. Но какая бы формула ни использовалась, члены в сериях принято выражать следующей символической записью:

Таблица 10

Значения постоянных a и b
в уравнении (40)

Элемент	a	b
Li	0,047	0,026
Na	0,144	0,133
K	0,287	0,221
Rb	0,345	0,266
Cs	0,412	0,333

$$\nu_n^s = 1P - nS, \quad (41)$$

$$\nu_n^p = 1S - nP, \quad (42)$$

$$\nu_n^d = 1P - nD, \quad (43)$$

$$\nu_n^f = 2D - nF, \quad (44)$$

где $1P$ символически заменяет $R/(1+P)^2$ [уравнение (33)]; $2D$ заменяет $R(2+D)^2$ [уравнение (36)]; $nP = R/(n+P)^2$ и так далее. Из уравнений (33)–(36) и (41)–(44) для спектра лития и аналогичного спектра натрия (уравнения с другими численными значениями постоянных) Пашен и Гетц [32] вычислили приве-

денные в табл. 11 термы для всех четырех серий лития и натрия. Анализ материала, помещенного в этой таблице, помогает понять, как производится описание электронных состояний атомов. Напомним, что под термами подразумеваются волновые числа, подобранные из опытных данных так, что разница между двумя термами дает волновое число линии в спектре и что заглавные буквы S , P , D и F являются только символами, связывающими все линии в одну серию. Это дополняет эмпирические сведения по атомным спектрам, приведенные в табл. 11. Данный спектр обусловлен возбуждением атома этого щелочного металла, что в свою очередь влияет главным образом на наиболее слабо связанный электрон — внешний или валентный электрон атома. Следовательно, здесь буквы s , p , d и f используются для описания состояния валентного электрона. Подобно заглавным буквам, которым они соответствуют, они пока просто являются символами. Теоретическое рассмотрение используется при сравнении эмпирически найденных термов для спектров щелочных металлов с термами, вычисленными для атома водорода. Последние хорошо согласуются с опытными данными, что оправдывает сопоставление каждого терма с квантовым числом n . По уравнению (62) гл. III терм водорода для $n=4$ равен $6854,8 \text{ см}^{-1}$. Система термов лития содержит терм $6855,5 \text{ см}^{-1}$ (табл. 11), который поразительно близок к приведенной выше величине для атома водорода при $n=4$. Этот терм в действительности относится к электрону в атоме лития с полным квантовым числом 4. Подобным образом, терм $4388,6 \text{ см}^{-1}$ в спектре натрия настолько близок к терму, найденному для водорода ($4387,1$) при $n=5$, что снова можно принять равенство полных квантовых чисел в двух атомах. Эти факты свидетельствуют об аналогии электронных структур атомов водорода, лития и натрия. В первом случае известно, что ядро имеет заряд $+1$, во втором случае

оно имеет заряд $+3$, частично компенсированный двумя внутренними электронами, в случае натрия ядро имеет заряд $+11$, частично компенсированный десятью электронами. Таким образом, периферический электрон в щелочных

Таблица 11

Термы лития

Терм	Электрон	$n=2$	$n=3$	$n=4$	$n=5$	$n=6$	$n=7$	l
<i>S</i>	<i>s</i>	43 484,4	16 280,5	8474,1	5186,9	3499,6	2535,3	0
<i>P</i>	<i>p</i>	28 581,4	12 559,9	7017,0	4472,8	3094,4	2268,9	1
<i>D</i>	<i>d</i>	—	12 202,5	6862,5	4389,2	3046,9	2239,4	2
<i>F</i>	<i>f</i>	—	—	6855,5	4381,2	3031,0	—	3
Водород		27 419,4	12 186,4	6854,8	4387,1	3046,6	2238,3	

Термы натрия

Терм	Электрон	$n=3$	$n=4$	$n=5$	$n=6$	$n=7$	$n=8$	l
<i>S</i>	<i>s</i>	41 444,9	15 706,5	8245,6	5073,7	3434,9	2481,9	0
<i>P</i>	<i>p</i>	24 492,7	11 181,9	6408,9	4152,9	2908,9	2150,7	1
<i>D</i>	<i>d</i>	12 274,4	6 897,5	4411,6	3059,8	2245,0	1720,1	2
<i>F</i>	<i>f</i>	—	6 858,6	4388,6	3039,7	2231,0	1708,2	3
Водород		12 186,4	6 854,8	4387,1	3046,6	2238,0	1713,7	

металлах, особенно для высших возбужденных состояний, так взаимодействует с остальной частью атома, как электрон в атоме водорода со своим несэкранированным ядром. Данные, приведенные в табл. 11, позволяют сделать и другие выводы. Наивысший терм в спектре лития ($43\,484,4\text{ см}^{-1}$) соответствует $n=2$, а для натрия ($41\,444,9\text{ см}^{-1}$) $n=3$. Это указывает на то, что два остающихся электрона в атоме лития характеризуются квантовым числом $n=1$ и что 10 остающихся электронов в атоме натрия обладают квантовыми числами $n=1$ и $n=2$. Это согласуется с рассмотренными в теории рентгеновских спектров представлениями об электронных оболочках, содержащих замкнутые группы электронов, число которых равно атомным номерам соответствующих инертных газов.

ОБОЗНАЧЕНИЯ, ИСПОЛЬЗУЕМЫЕ ПРИ ОПИСАНИИ ЭЛЕКТРОНОВ В АТОМАХ

Состояние электрона в атоме полностью определено, если для него известны четыре квантовых числа. Они обозначаются: n — полное или главное квантовое число, l — побочное или азимутальное квантовое число, m — магнитное квантовое число и s — спиновое квантовое число. Во многих случаях при описании состояния нескольких электронов в данном атоме достаточно знать только значения n и l для каждого электрона. Значения n обозначаются непосредственно числами 1, 2, 3, ..., а l скорее по историческим,

чем по логическим соображениям принято выражать буквами s, p, d, f, g, h, \dots , что соответствует значениям $l=0, l=1, l=2, l=3, \dots$. Таким образом, символ $1s$ относится к электрону с главным квантовым числом $n=1$ и побочным, или азимутальным, квантовым числом $l=0$. Символ $3d$ относится к электрону с главным квантовым числом $n=3$ и побочным квантовым числом $l=2$.

Число электронов с данным набором квантовых чисел отмечают верхним индексом после буквы. Таким образом, выражение $1s^2$ обозначает два электрона типа $1s$; $3p^5$ — пять электронов типа $3p$; $5d^{10}$ — десять электронов типа $5d$ (для каждого электрона $n=5$ и $l=2$).

При описании электронной структуры атома первыми записываются электроны с меньшими квантовыми числами. Таким образом, символ $1s^2 2s^2 2p^6 3s$ описывает атом натрия в его стабильном состоянии. Он показывает, что атом содержит два электрона $1s$, два электрона $2s$, шесть электронов $2p$ и один электрон $3s$. Последний электрон является валентным.

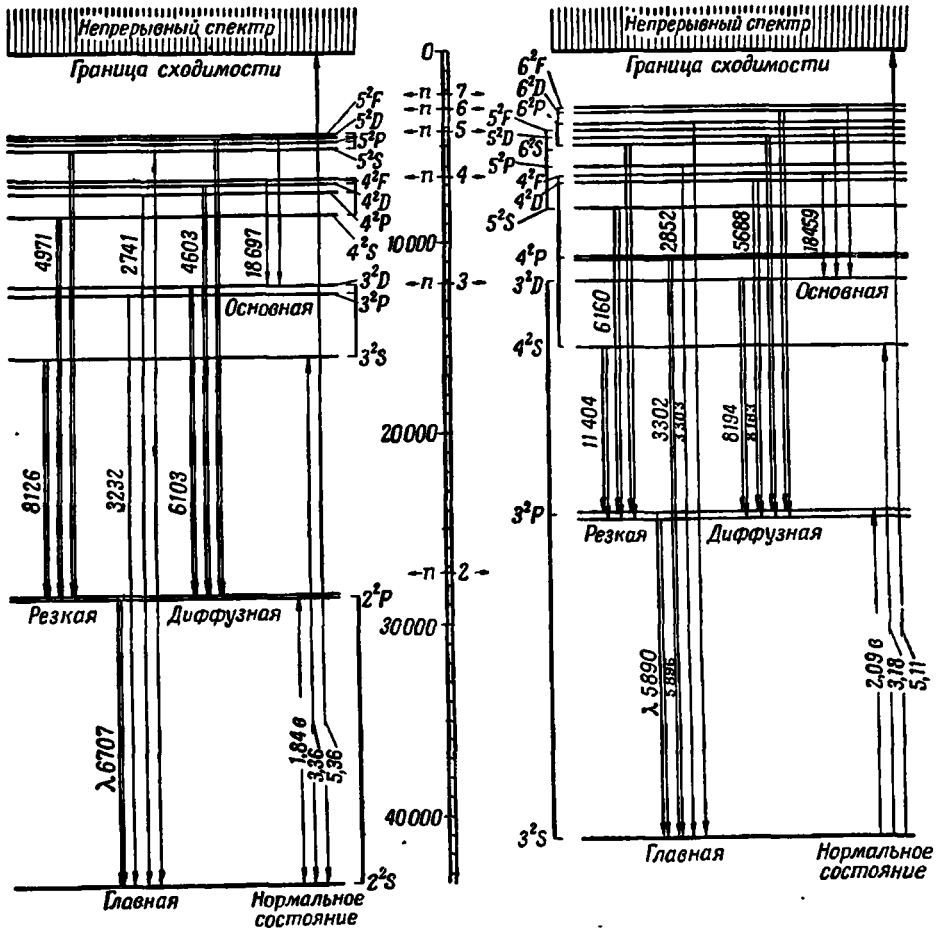
Такой метод обозначения электронов может показаться странным для тех, кто привык к простоте химических формул; но эти обозначения являются общепринятыми и их следует изучить.

ОПИСАНИЕ СОСТОЯНИЙ АТОМОВ

На рис. 10 приведены системы термов или уровней энергии для атомов лития и натрия. Для сравнения (на линейке, изображенной посередине) приведена также система термов для атома водорода. Данные для лития можно сравнить с вычисленными по уравнениям (37) — (39). Термы приведены в волновых числах (в см^{-1}), и их легко перевести в эрг или электрон-вольты на молекулу. Наибольший терм в этом спектре равен $43\,487,7 \text{ см}^{-1}$, что составляет $5,37 \text{ эв}$ и совпадает с потенциалом ионизации лития, найденным методом электронного удара (см. табл. 8 гл. III). Разница между наибольшим и следующим за ним термом составляет $43\,487,7 - 28\,600 = 14\,887,7 \text{ см}^{-1}$, или $1,84 \text{ эв}$, что согласуется с первым резонансным потенциалом атома лития. Следовательно, уровни энергии, найденные спектроскопически для возбужденных состояний атомов, подтверждаются опытными данными, не связанными с оптическими изменениями.

Обратимся теперь к обозначению термов, используемому для описания энергетических уровней атома. Большие цифры (2, 3, 4 и 5 — на схеме термов для лития и 3, 4, 5 и 6 — на схеме термов для натрия) обозначают главные квантовые числа оптических электронов. Выше указывалось, что заглавные буквы S, P, D и F соответствуют значениям 0, 1, 2 и 3 для побочного квантового числа l этого электрона. Линии в спектре щелочных металлов являются дублетами, или парами, линий, лежащих близко друг от друга. Согласно закону Хартли, они характеризуются постоянным разделением. Чтобы отметить это, все буквы, относящиеся к термам щелочных спектров, имеют верхний индекс 2. Следовательно, уровни энергии атомов щелочных металлов должны располагаться парами. Символ 5^2F означает, что атом находится в дублетном состоянии с полным квантовым числом, равным 5, и побочным квантовым числом, равным 3. В спектрах других атомов мы встречаемся с триплетами, квартетами и линиями большей мультиплетности. И здесь для обозначения мультиплетности используются соответствующие индексы. Найдено, что мультиплетность является нечетной, если число электронов четно, и четной, если число электронов нечетно. Она просто равна $2s+1$, где s — эффективное спиновое квантовое число валентных электронов. Переходы между состояниями с различной мультиплетностью не происходят. Наконец, символ, описывающий состояние атома, снабжается индексом, обозначающим внутреннее квантовое число, которое является векторной суммой побочного и спинowego квантовых чисел. Члены мультиплетности имеют

несколько отличающихся энергии в зависимости от величины внутренних квантовых чисел, или, другими словами, в зависимости от степени и природы взаимодействия между спиновым и орбитальным моментом количества движения. В табл. 12 приведены обозначения, принятые для состояний с низшей



Р и с. 10. Диаграмма термов для атомов лития (слева) и натрия (справа) (по Уайту [17], стр. 77).

мультиплетностью. Если энергия компонентов мультиплетета располагается в обратном порядке, то принято говорить, что терм является обращенным и состояние атома также называют обращенным.

Детальное описание различных электронных состояний даже для изолированных атомов является очень трудной задачей. Существенную помощь в ее решении оказывает химическая классификация элементов. В конечном счете спектральные данные полностью подтвердили классическое расположение элементов. Основные состояния атомов наиболее распространенных элементов приведены в табл. 13, а для всех остальных элементов они приведены в последнем столбце табл. 14. Атомы элементов 0 и II групп на основном уровне находятся в синглетном состоянии, атомы элементов I, III и VII групп — в дублетном, атомы элементов IV и VI групп — в триплетном, а V группы — в квартетном состоянии. Суммарный момент, величина которого при символической записи отмечается соответствующим индексом, для атомов

Таблица 12

Обозначения атомных термов

Серия	Символ			
Синглет	1S_0	1P_1	1D_2	1F_3
Дублет	$^2S_{1/2}$	$^2P_{1/2}$	$^2D_{1^{1/2}}$	$^2F_{2^{1/2}}$
		$^2P_{1^{1/2}}$	$^2D_{2^{1/2}}$	$^2F_{3^{1/2}}$
Триплет	3S_1	3P_2	3D_3	3F_4
		3P_1	3D_2	3F_3
		3P_0	3D_1	3F_2

инертных газов равен нулю. Например, для гелия, хотя каждый из двух электронов обладает определенным угловым и спиновым моментом, их векторная сумма равна нулю. Систематическая классификация мультиплетностей термов атомных спектров послужила одним из экспериментальных оснований для заключения о наличии в атомах замкнутых электронных оболочек.

Таблица 13

Нормальные (или основные) электронные состояния наиболее часто встречающихся элементов

Группа периодической системы	Элементы	Основное состояние	Вырожденность
I	H, Li, Na, K, Rb, Cs; Cu, Ag, Au	$^2S_{1/2}$	2
II	Be, Mg, Ca, Sr, Ba; Zn, Cd, Hg	1S_0	1
III	B, Al, Ga, In, Tl	$^2P_{1/2}$	2
IV	C, Si, Ge, Sn, Pb	3P_0	3
V	N, P, As, Sb, Bi	$^4S_{1^{1/2}}$	4
VI	O, S, Se, Te, Po	3P_2	3
VII	F, Cl, Br, I	$^2P_{1^{1/2}}$	2
0	He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn	1S_0	1

РАСПОЛОЖЕНИЕ ЭЛЕКТРОНОВ В АТОМАХ

Мы уже упоминали, что атом имеет массивное ядро с зарядом, величина которого колеблется от $+1$ для водорода до значений, превосходящих 100. Электрическая нейтральность атомов говорит о том, что число внеядерных электронов также должно увеличиваться от 1 для водорода до величины, превосходящей 100, для последних элементов в периодической таблице Менделеева. Нам теперь предстоит рассмотреть детальные электронные конфигурации для различных атомов в их наиболее стабильных состояниях. Бором и Стопером [33] использован следующий интересный прием. Представим себе, что мы располагаем ядрами элементов и достаточным числом электронов для нейтрализации положительных зарядов ядра. Начнем с протона, или ядра атома водорода, и добавим один электрон, чтобы

получить нейтральный атом водорода. К ядру гелия добавляется сначала один электрон. Как известно, он занимает положение, подобное тому, которое занимает электрон в атоме водорода, но здесь он располагается ближе к ядру из-за большей величины заряда ядра. К однократно ионизированному гелию затем добавляется второй электрон, необходимый для того, чтобы сделать атом нейтральным. При переходе к ядру лития предполагается, что два первых электрона имеют те же свойства, что и пара электронов в атоме гелия, а третий электрон должен обладать свойствами электрона в атоме водорода. Подобная операция кажется очень простой. Три условия облегчают определение состояния электронов: 1) качественные и количественные данные, полученные из атомных спектров и касающиеся энергии атомов; 2) тот факт, что энергия атома должна иметь наименьшее значение при данном типе ядра и взятом числе электронов, и 3) принцип Паули, согласно которому в атоме не может быть двух электронов с четырьмя одинаковыми квантовыми числами. Таким образом, для полного описания состояния любого из электронов нужно знать четыре квантовых числа:

- n — главное квантовое число, которое может принимать любое значение от 1, 2, 3, 4, ... до ∞ ;
- l — азимутальное квантовое число, которое может принимать значение от 0, 1, 2, 3, ... до $n-1$;
- m — магнитное квантовое число, которое может принимать значение от $-l, -l+1, -l+2, \dots, 0, 1, 2, \dots$ до $l-1, l$;
- s — спиновое квантовое число, которое может принимать одно из двух значений $+\frac{1}{2}$ или $-\frac{1}{2}$.

Теперь возвратимся к упомянутому выше принципу Бора и Стонера, начав с протона и электрона. По указанному второму условию электрон занимает состояние с $n=1$, находясь в состоянии с наименьшей энергией. Единственные возможные значения l и m это нуль. Однако s может быть равным $+\frac{1}{2}$ или $-\frac{1}{2}$. При рассмотрении ядра гелия те же замечания относятся к добавлению первого электрона. Обозначим его состояние $n=1, l=0, m=0$ и $s=+\frac{1}{2}$. У следующего электрона по крайней мере одно из его квантовых чисел должно отличаться от этих четырех величин. Условие 2 указывает на то, что изменить следует s , и, таким образом, для второго электрона получится $n=1, l=0, m=0$ и $s=-\frac{1}{2}$. При $n=1$ какие-либо дальнейшие вариации квантовых чисел невозможны и электронная оболочка в атоме гелия с двумя электронами является замкнутой. Для $n=2$ квантовые числа могут различаться не более чем для восьми электронов, как это показано на следующей схеме:

$$\left. \begin{array}{l} \\ \\ \\ \\ \end{array} \right\} n=2 \left\{ \begin{array}{l} l=0 \\ \\ l=1 \\ \\ \end{array} \right. \left\{ \begin{array}{l} m=0 \\ \\ m=0 \\ \\ m=-1 \end{array} \right. \left\{ \begin{array}{l} s=+\frac{1}{2} \\ s=-\frac{1}{2} \\ s=+\frac{1}{2} \\ s=-\frac{1}{2} \\ s=+\frac{1}{2} \\ s=-\frac{1}{2} \end{array} \right.$$

Электронные конфигурации элементов

Оболочка	K n=1		L n=2			M n=3			N n=4				O n=5			Потенциал ионизации, эВ	Основное состояние
	Подоболочка	1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f	5s	5p	5d			
1 H		1													13,59	$^2S_{1/2}$	
2 He		2													24,45	1S_0	
3 Li		2	1												5,37	$^2S_{1/2}$	
4 Be		2	2												9,48	1S_0	
5 B		2	2	1											8,25	$^2S_{1/2}$	
6 C		2	2	2											11,22	2P_0	
7 N		2	2	3											14,47	$^4S_{11/2}$	
8 O		2	2	4											13,56	3P_2	
9 F		2	2	5											18,6	$^2P_{11/2}$	
10 Ne		2	2	6											21,47	1S_0	
11 Na		2	2	6	1										5,12	$^2S_{1/2}$	
12 Mg					2										7,61	1S_0	
13 Al					2	1									5,96	$^2P_{1/2}$	
14 Si		Как у неона			2	2									7,39	3P_0	
15 P					2	3									10,3	$^4S_{11/2}$	
16 S					2	4									10,31	3P_2	
17 Cl					2	5									12,96	$^2P_{11/2}$	
18 Ar					2	6									15,96	1S_0	
19 K		2	2	6	2	6	1								4,32	$^2S_{1/2}$	
20 Ca							2								6,09	1S_0	
21 Sc							1	2							6,59	$^2D_{11/2}$	
22 Ti							2	2							6,80	3F_2	
23 V							3	2							6,76	$^4F_{11/2}$	
24 Cr		Как у аргона				5	1								6,74	7S_3	
25 Mn						5	2								7,40	$^6S_{21/2}$	
26 Fe						6	2								7,83	5D_4	
27 Co						7	2								7,81	$^4F_{41/2}$	
28 Ni						8	2								7,61	3F_4	
29 Cu		2	2	6	2	6	10	1							7,69	$^2S_{1/2}$	
30 Zn								2							9,35	1S_0	
31 Ga								2	1						5,97	$^2P_{1/2}$	
32 Ge								2	2						7,85	2P_0	
33 As		Как у меди					2	3							9,4	$^4S_{11/2}$	
34 Se								2	4						9,70	3P_2	
35 Br								2	5						11,80	$^2P_{11/2}$	
36 Kr								2	6						13,94	1S_0	

Оболочка	K n=1		L n=2			M n=3			N n=4				O n=5			Потенциал ионизации, эВ	Основное состояние
	Подоб- лочка	1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f	5s	5p	5d			
37 Rb	2	2	6	2	6	10	2	6		1					4,16	$^2S_{1/2}$	
38 Sr										2					5,67	1S_0	
39 Y									1	2					6,5	$^3D_{11/2}$	
40 Zr									2	2					6,92	2F_2	
41 Nb									4	1						$^6D_{1/2}$	
42 Mo				Как у криптона							5	1			7,35	7S_3	
43 Tc									6	1						$^6D_{41/2}$	
44 Ru									7	1					7,7	5F_6	
45 Rh									8	1					7,7	$^4F_{41/2}$	
46 Pd									10						8,5	1S_0	

Оболочка	K n=1		L n=2			M n=3			N n=4				O n=5				P n=6		Q n=7	Потен- циал иони- зации, эВ	Основ- ное со- стоя- ние
	Подоб- лочка	1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f	5s	5p	5d	5f	6s	6p	6d			
47 Ag	2	2	6	2	6	10	2	6	10		1									7,54	$^2S_{1/2}$
48 Cd											2									8,95	1S_0
49 In											2	1								5,76	$^2P_{1/2}$
50 Sn											2	2								7,37	3P_0
51 Sb				Как у серебра							2	3								8,35	$^4S_{11/2}$
52 Te											2	4								8,96	3P_2
53 I											2	5								10,44	$^2P_{11/2}$
54 Xe											2	6								12,08	1S_0

55 Cs	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	6				1				3,88	$^2S_{1/2}$
56 Ba				Как у ксенона												2				5,19	1S_0
57 La													1			2					$^2D_{11/2}$

58 Ce	2	2	6	2	6	10	2	6	10	1	2	6	1		2						3H_4
59 Pr										2		6	1		2						$^4K_{51/2}$
60 Nd										3			1		2						5L_6
61 Pm										4			1		2						$^6L_{41/2}$
62 Sm										5			1		2						7K_4
63 Eu										6			1		2						$^8H_{11/2}$
64 Gd										7			1		2						9D_2
65 Tb										8			1		2						$^8H_{81/2}$
66 Dy										9			1		2						$^7K_{10}$
67 Ho										10			1		2						$^6K_{91/2}$
68 Er										11			1		2						$^5L_{10}$

Оболочка	K n=1		L n=2			M n=3			N n=4				O n=5				P n=6			Q n=7	Потенциал ионизации, эв	Основное состояние
Подоболочка	1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f	5s	5p	5d	5f	6s	6p	6d	7s				
69 Tu										12											$4K_{81/2}$	
70 Yb										13											$5H_6$	
71 Lu										14											$2D_{11/2}$	
72 Hf	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	2		2						$3F_2$	
73 Ta															3						$4F_{11/2}$	
74 W															4						$5D_0$	
75 Re	Как у гафния												5						$6S_{21/2}$			
76 Os															6						$5D_4$	
77 Ir															9						$2D_{21/2}$	
78 Pt															9						$3D_3$	
79 Au	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		1					9,20	$2S_{1/2}$	
80 Hg															2					10,39	$1S_0$	
81 Tl															2	1				6,08	$2P_{1/2}$	
82 Pb															2	2				7,39	$3P_0$	
83 Bi	Как у золота												2					8,0	$4S_{11/2}$			
84 Po															2	4					$3P_2$	
85 At															2	5					$2P_{11/2}$	
86 Rn															2	6				10,69	$1S_0$	
87 Fr	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	6			1			
88 Ra	Как у радона																	2				
89 Ac																			1	2		
90 Th															1				1	2		
91 Pa															2				1	2		
92 U															3				1	2		
93 Np															4				1	2		
94 Pu															5				1	2		
95 Am															6				1	2		
96 Cm															7				1	2		

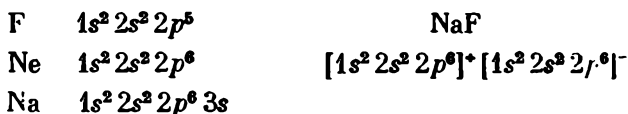
Из спектральных данных известно что третий электрон в атоме лития является s-электроном, следовательно, вторая электронная оболочка, соответствующая второму периоду в периодической таблице элементов, начинается с электронной конфигурации $1s^2 2s$. Остальные элементы в этом периоде построены так, как это показано в табл. 14, т. е. путем добавления электронов на L-оболочку, причем сначала происходит заполнение подоболочки двумя s-электронами и затем подоболочки шесть p-электронами. Следовательно, неон имеет электронную структуру $1s^2 2s^2 2p^6$. Теперь построение электронных оболочек остальных атомов можно проводить аналогично, пока мы не дойдем до калия

с зарядом ядра, равным 19. Согласно принципу Паули, в третьей подоболочке *M* может расположиться не более 10 электронов. Однако по спектральным данным последний электрон, добавляемый при образовании атома калия, является не *d*-электроном, а *s*-электроном. Поэтому мы сталкиваемся с тем положением, что здесь определяющим фактором является принцип минимальности энергии. Для структуры аргона ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$) с избыточным зарядом ядра $4s$ -электроны удерживаются более прочно, чем $3d$ -электроны. Третья подоболочка *M* заполняется, только начиная со скандия ($Z=21$). Эта оболочка не совсем правильно заполняется электронами по мере продвижения в ряду элементов. Она окончательно заполнена только у меди ($Z=29$).

Такое же положение наблюдается и в последнем периоде периодической системы, где вплоть до церия ($Z=58$) не происходит заполнения четвертой подоболочки *N*, после чего заполнение $4f$ -подоболочки происходит в группе редкоземельных элементов [от церия ($Z=58$) до лютеция ($Z=71$)], которые характеризуются одинаковыми внешними электронными конфигурациями: 11 электронов на *O*- и *P*-оболочках — и отличаются только числом электронов на четвертой подоболочке *N* (т. е. отличаются числом $4f$ -электронов).

Опытные данные неорганической химии, частично рассмотренные в начале этой главы, в течение долгого времени оставались необъясненными, и можно даже сказать, что они получили свое полное истолкование только в свете таблицы электронных структур атомов. Это касается химической инертности, обусловленной законченностью или симметричностью электронной конфигурации, что с наибольшей отчетливостью проявляется в существовании инертных газов, а также в свойствах палладия и платины.

Химическая активность обусловлена электронами с наивысшим значением главного квантового числа, т. е. электронами, расположенными на наиболее удаленной от ядра внешней оболочке. Эти электроны называются валентными. Периодичность химических свойств обусловлена повторением электронных конфигураций в атомах. Химическое сродство определяется главным образом тенденцией к образованию заполненных оболочек типа оболочек атомов инертных газов. Таким образом, соединение атомов фтора и натрия легко идет при передаче $3s$ -электронов от металла к галогену:

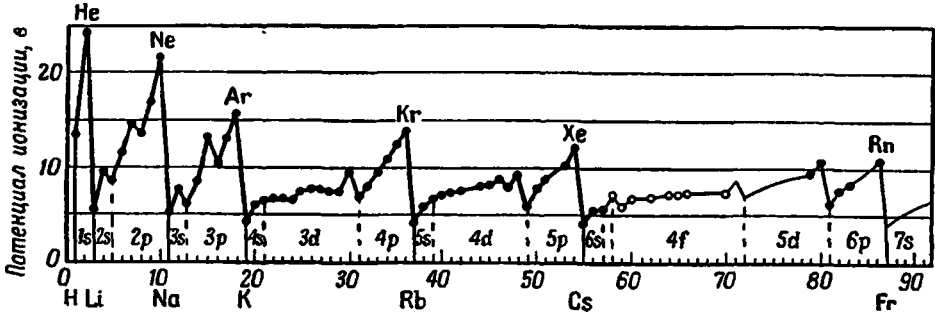


Образовавшаяся молекула фтористого натрия имеет две заполненные оболочки типа неона и отличается от пары сближенных атомов неона только тем, что здесь одна половина молекулы имеет положительный, а другая половина — отрицательный заряд. Химическая валентность определяется числом и характером внешних электронов.

Следует заметить (см. рис. 11 [32]), что потенциалы ионизации, являющиеся мерой прочности связи с ядром внешних электронов (см. предпоследний столбец в табл. 14), показывают ту же периодичность, что и химические и физические свойства, использованные при построении периодической таблицы.

Элементы, стоящие после урана, особенно интенсивно изучались за последние 15 лет. Сиборг и его сотрудники [34] показали, что трансураниевые элементы составляют особую группу элементов, в которой заполняется $5f$ -подоболочка. Подтверждения этой гипотезы становились все более убедительными с открытием каждого нового элемента и изучением его физических и химических свойств [35]. Точное место, где начинается заполнение $5f$ -подоболочки, пока установить трудно из-за сложности анализа электрон-

ных конфигураций атомов тяжелых элементов. Полагают, что группа трансурановых элементов начинается с тория. По этой причине конец табл. 14 следует считать не вполне точным, и по тем же соображениям в таблицу не включены элементы, следующие за кюрием.



Р и с. 11. Потенциалы ионизации химических элементов как функция их атомного номера.

СПЕКТРЫ МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА [36—38]

Потенциальная энергия магнитного момента M в однородном магнитном поле с напряженностью H равна

$$u = -MH \cos \theta, \quad (\text{VII}, 11)$$

где θ — угол наклона магнитной оси к направлению поля. Максимальное и минимальное значения потенциальной энергии u составляют соответственно MH и $-MH$, что отвечает полному изменению энергии на $2MH$. Согласно классической механике, все эти состояния являются разрешенными. Однако, согласно квантовой теории, число допустимых уровней энергии здесь равно $(2I+1)$, где I — спиновое квантовое число. Поэтому разность энергий для двух соседних уровней составляет $2MH/2I = MH/I$. Если систему, содержащую магнетики такого рода, поместить в электромагнитное поле с частотой ν , то наблюдается сильное поглощение, или резонанс, если величина $h\nu$ окажется равной этой энергии, т. е. при

$$h\nu = MH/I. \quad (45)$$

Известно, что для электрона M равно $9,268 \cdot 10^{-21}$ эрг/гс и I (обычно обозначаемое через s) равно $\frac{1}{2}$. В связи с этим частота, необходимая для того, чтобы наблюдался электронный магнитный резонанс, составит $2MH/h = 2,798 \times 10^6 H \text{ сек}^{-1}$, что в поле с напряженностью $H = 10^4$ гс даст частоту, лежащую в микроволновой области спектра. Для протона I также равно $\frac{1}{2}$, но M примерно в 2000 раз меньше, чем для электрона, и частота, необходимая для резонансного поглощения в магнитном поле той же силы, составит около 10^7 сек^{-1} , т. е. будет лежать в области радиочастот. Электромагнитное излучение в микроволновой и радиочастотной областях спектра можно получить с высокой степенью точности, и поэтому точное значение M/I , выражаемое уравнением (45), определяется точностью измерения величины H . Опыты обычно проводятся с постоянной величиной ν , а напряженность поля H изменяется таким образом, чтобы получить оба пика поглощения. В табл. 15 приведены некоторые из данных, содержащихся в работе Виффена [38]. Спиновые квантовые числа можно рассматривать либо как следствие квантовой теории, либо как эмпирические постоянные, необходимые для истолкования сверхтонкой структуры атомных спектров.

Переход энергии фотона $h\nu$ в магнитную энергию MH/I не является простым процессом, он напоминает поглощение видимого излучения; механизм этого процесса рассматривается в гл. XXIII. Однако при магнитном резонансном поглощении пренебрегают самопроизвольным излучением радиации для высоких энергетических уровней и учитывают только вынужденное испускание. Суммарным эффектом явится поглощение радиации частицами, находящимися на нижних энергетических уровнях, и вынужденное испускание радиации частицами на верхних уровнях. Если N_r — число частиц, богатых энергией, равно N_p — числу частиц, бедных энергией, то суммарного поглощения не произойдет. Однако, согласно закону Больцмана,

$$\frac{N_p - N_r}{N_p + N_r} = \text{th} \frac{\epsilon_r - \epsilon_p}{2kT}. \quad (46)$$

Поскольку $N_r + N_p = N$, где N — полное число поглощающих частиц, а $\epsilon_r - \epsilon_p = MH/I$, получим

$$\frac{N_p - N_r}{N} = \text{th} \frac{MH}{2IkT}. \quad (47)$$

Таблица 15
Магнитные моменты некоторых частиц

Частица	Спиновое квантовое число, I	Магнитный момент $M \times 10^{24}$, эрг/ес
Электрон	$1/2$	-9270
^1H	$1/2$	+14,1
$^2\text{H(D)}$	1	+4,3
^4He	0	0
^{12}C	0	0
^{13}C	$1/2$	+3,5
^{14}N	1	+2,0
^{16}O	0	0
^{17}O	$5/2$	-9,6
^{19}F	$1/2$	+12,8
^{32}S	0	0
^{35}Cl	$3/2$	+4,1
^{37}Cl	$3/2$	+3,4

Для рассматриваемых магнитных полей величина MH/I для атомных ядер имеет порядок величины 10^{-20} эрг, что является весьма малой долей kT ($\sim 10^{-14}$ эрг). Поэтому с достаточной степенью точности можно написать

$$\frac{N_p - N_r}{N} = \frac{MH}{2IkT}. \quad (48)$$

Если бы уравнение (45) было вполне точным, спектр поглощения состоял бы из единственной линии. Однако на опыте даже в простейших случаях спектр состоит из узкой полосы, что указывает на некоторое отклонение от идеальной модели. Частично это вызвано магнитным эффектом, возникающим за счет молекулярных колебаний в решетке, а частично зависит от способа проведения эксперимента, который состоит в использовании постоянного магнитного поля, приложенного к системе в одном направлении, и испускания радиации под прямым углом к этому направлению. Излучение, связанное с магнитным полем внешнего излучения, слегка искажает равновесное распределение, выражаемое уравнением (46) и изменяет $N_p - N_r$ до величины $N'_p - N'_r$. При снятии радиочастотного поля равновесие вновь устанавливается по механизму обратимого процесса первого порядка (см. гл. XXIII) с константами скоростей k_p и k_r . Фотографируя облик полосы поглощения, можно измерить скорости, с которыми они суживаются, и определить $(k_p + k_r)$. Обратная величина этой суммы называется временем спин-решеточной релаксации τ_1 . Для воды при 293°K эта величина равна 2,33 сек, а для хлористого аммония при 90°K составляет около 100 сек. Если эти значения подставить в уравнение неопределенности Гейзенберга [уравнение (191) гл. IV], то получится пренебрежимо малая неопределенность энергии ΔE , которой нельзя объяснить ширину полос поглощения. Однако необходимо учесть, что каждый ядерный магнит взаимодействует не только с приложенным статическим

магнитным полем и колеблющимся полем приложенной радиации, но также и со статическим и периодически изменяющимся полем соседних ядер. Этот эффектом вызвано расширение линий спектра ядерного магнитного резонанса веществ, содержащих протон. Эту величину можно связать с полем, действующим на магнит, расположенный на расстоянии r от его центра, которое равно $(M/r^3)(1-3\cos^2\theta)$ в направлении магнитной оси и $-(3M/r^3)\sin\theta\cos\theta$ в направлении, перпендикулярном этой оси (гл. VII). Полный анализ спектра магнитного резонанса основан на измерении высоты, ширины, резкости и уширения линий поглощения. Если степень поглощения A отложить как функцию H , то на графике выявится максимум; найдены также подмаксимумы, дающие тонкую структуру спектров. Ширина каждой из полос определяется как расстояние (выраженное в гауссах) между двумя точками, расположенными с обеих сторон пика, где dA/dH имеет свое максимальное значение. Эти и другие детали спектров поглощения дают ценные сведения о строении молекул.

Электронный магнитный резонанс имеет более ограниченную область применения, чем ядерный магнитный резонанс, так как для большинства молекул компенсируются магнитные моменты, связанные с движением орбитальных электронов. Большинство электронов спарено и не показывает магнитного резонанса. Электронный магнитный резонанс характерен для всех молекул, содержащих неспаренные или неполностью спаренные электроны. Свободные радикалы и молекулы в триплетном состоянии были широко изучены методом электронного магнитного резонанса. Этим путем было установлено присутствие свободных радикалов в кристаллах, подвергнутых действию рентгеновского излучения или гамма-излучения, а их концентрация была оценена по площади под кривой поглощения. Изучение этим методом жидкой серы, содержащей молекулы S_8 , сгруппированные в кольцеобразные структуры, в которых электроны спарены, и цепные молекулы S_n с неспаренными электронами на концах, показало, что длина цепи n имеет порядок $1,5 \cdot 10^6$.

Методом ядерного магнитного резонанса изучался спектр кристаллического хлористого аммония и было найдено, что длина связи N—H в ионе аммония равна $1,025 \pm 0,005 \text{ \AA}$; это находится в соответствии с результатом, полученным при дифракции нейтронов. По температурной зависимости эффективного времени релаксации были сделаны оценки высоты энергетического барьера, затормаживающего свободное вращение иона аммония в кристаллических галогенидах аммония, молекул воды в различных гидратах и метильной группы в таких соединениях, как CH_3CCl_3 и CH_3NO_2 . Метод ядерного магнитного резонанса подтвердил также структуру, приписываемую на основании данных, полученных другими методами, иону гидроксония в таких кристаллах, как $[\text{H}_3\text{O}]^+[\text{NO}_3]^-$ и $[\text{H}_3\text{O}]^+[\text{ClO}_4]^-$, которые раньше записывались, как $\text{HNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{HClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Упражнения

1. Опишите построение периодической таблицы с точки зрения современных представлений о структуре атома.
2. Подробно расскажите, как можно определить эквивалентный вес двух из трех следующих элементов: водород, барий, серебро.
3. Расскажите, как теория водородного атома Резерфорда—Бора согласуется с опытными данными по термам спектральных серий и какие сведения она дает об электронных уровнях более сложных атомов.
4. Используя электронные структуры, объясните периодические изменения атомного объема в зависимости от заряда ядра; ясно сформулируйте основной применяемый при этом принцип.

5. Напишите электронные структуры для атомов углерода, азота и кислорода в их нормальных состояниях и отметьте основные положения, использованные для их определения.

Путем рассмотрения электронных структур опишите валентные состояния этих атомов в их соединениях с кремнием, фосфором и серой.

6. Опишите спектр атомарного водорода и атома типичного щелочного металла; в общих чертах объясните, почему спектр щелочного металла более сложен, чем спектр атома водорода. Укажите принципы, используемые при анализе таких спектров.

Почему *D*-линия натрия (возникающая в результате испускания при переходе $3P \rightarrow 3S$) является дублетом?

ЛИТЕРАТУРА

1. Менделеев Д. И., ЖРФХО, стр. 60, 1869.
2. Bauer, Z. physikal. Chem., 76, 572, 1911.
3. Richards T. W., Z. physikal. Chem., 61, 197, 1908; см. также Grüneisen, Ann. Physik, 25, 825, 1908.
4. Bridgman, Phys. Review, 38, 182, 1931.
5. Biltz, Z. Elektrochem., 17, 676, 1911; Bloom, Ann. Physik, 42, 1408, 1913.
6. См. Rutherford, Radioactive Substances and their Radiations, Cambridge, 1913, p. 77.
7. Thomson J. J., Phil. Mag., 44, 293, 1897; подробнее см. Thomson J. J., Thomson G. P., The Condition of Electricity in Gases, 3rd ed. Cambridge, 1928.
8. См. Born, Atomik Physics, 1935, p. 274.
9. Rutherford, Chadwick, Radiations from Radioactive Substances, Cambridge, 1930.
10. Moseley, Phil. Mag., 26, 1024, 1913.
11. Siegbahn, Compt. rend., 162, 787, 1916; Dolejšek, Z. Physik, 10, 236, 1922.
12. См. [50], стр. 309.
13. См. [8], стр. 113.
14. Crookes, Proc. Roy. Soc., A71, 405, 1903.
15. Wilson, Proc. Roy. Soc., A85, 285, 1911.
16. Powell C. F., Occhialini L. P. S., Nuclear Physics in Photographs, Oxford, 1947.
17. Rutherford, Geiger, Proc. Roy. Soc., A81, 141, 1908.
18. Geiger, Nuttall, Phil. Mag., 22, 613, 1911.
19. Bateman, Proc. Camb. Phil. Soc., 15, 423, 1910.
20. Radioactivité, p. 525 (Hermann et Cie, Paris, 1935).
21. Hevesy, цит. по книге M. Curie, Radioactivité, 1935, p. 414.
22. Soddy, Chem. News, 107, 97, 1913; Fajans, Ber., 35, 240, 1913.
23. См. Moeller T., Inorganic Chemistry, Wiley, New York, 1954, p. 64—65.
24. Crookes, Nature, 34, 423, 1886.
25. Aston, Isotopes, 1st ed., Arnold, 1922.
26. Goldstein, Ber. deutsch., 39, 691, 1886.
27. Braddick, Ann. Reports of Chemical Society, 1935.
28. Bethe, Phys. Review, 47, 633, 1935.
29. Kirchhoff G., Pogg. Annalen, 109, 275, 1860.
30. Hartley W. N., J. Chem. Soc., 43, 390, 1883.
31. Birge, Astrophys. J., 32, 112, 1910.
32. См. White, Introduction to Atomic Spectra, p. 88, McGraw-Hill, 1934.
33. Bohr, Stoner, Phil. Mag., 48, 719, 1924.
34. Seaborg, Katz, The Actinide Element, McGraw-Hill, New York, 1954.
35. Chem. Eng. News, 33, 1956, 1955.
36. Smith J. A. S., Quart. Rev., 7, 279, 1953.
37. Andrew E. R., Nuclear Magnetic Resonance, Cambridge, 1955.
38. Whiffen D. H., Quart. Rev., 12, 250, 1958.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА

Термодинамика изучает взаимные переходы различных форм энергии, не ограничиваясь только рассмотрением соотношений между теплотой и механической работой, как можно было бы ожидать, если судить по названию этой науки. Термодинамика основана на трех законах природы, сформулированных без всяких ссылок на структуру атомов и молекул или механизм химических превращений. Благодаря этому ее выводы обладают общностью и не зависят от статистической теории, как классической, так и квантовой. В этом состоят одновременно сила и слабость, преимущество и ограниченность термодинамики. В этой главе приводятся формулировки трех законов термодинамики и рассматриваются некоторые их следствия. Законы применяются к системам, представляющим физико-химический интерес. Формально система определяется как некоторая часть объективного мира, которая подвергается термодинамическому изучению. Практически систему можно описать проще, сказав, например, что она состоит из некоторого числа граммов хлористого натрия, растворенного в соответствующем количестве воды при атмосферном давлении в сосуде Дьюара. Говорят, что система является гомогенной, если ее свойства повсюду одинаковы, и гетерогенной, если она состоит из двух или большего числа физически различных и механически разделенных гомогенных частей. Краткое изложение, приведенное в этой главе, можно пополнить, обратившись к специальным курсам [1].

ПЕРВЫЙ ЗАКОН

Первый закон термодинамики это закон сохранения энергии. «Энергия мира остается постоянной» (Клаузиус). Поэтому если некоторая система теряет энергию, то в окружающей среде должно наблюдаться соответствующее увеличение ее. Кроме того, когда энергия одного вида превращается в энергию другого вида, должно существовать количественное соотношение между этими величинами, независимое от систем и определяемое только формами превращающейся энергии. Известные опыты Джоуля и Роуленда ставились, чтобы подтвердить полное превращение механической энергии в тепло в адиабатической системе, т. е. в системе, которая не может обмениваться теплом с окружающей средой. Единицей работы является эрг, т. е. работа, совершаемая силой в 1 *дин* на пути в 1 *см*. Единица тепла, используемая в химической термодинамике, называется калорией; она равна $4,1840 \cdot 10^7$ эрг.

Чтобы выразить первый закон в математическом виде, рассмотрим некоторую систему, содержащую определенное количество вещества — твердого, жидкого или газообразного. Система может быть гомогенной или гетерогенной и подвергаться или не подвергаться химическому изменению. С изменением состояния системы в общем связаны следующие изменения энергии:

1. Энергия системы E может возрастать или убывать. Возрастание энергии системы обозначается через dE , если оно бесконечно мало, и через ΔE , если его можно непосредственно измерить.

2. Система может поглотить из окружающей среды некоторое количество тепла или отдать его в окружающую среду. Первый закон применим в равной мере к тем случаям, когда поглощение тепла вызывает повышение температуры (например, когда кристалл поглощает теплоту при нагревании ниже точки плавления), так и к тем случаям, когда температура остается постоянной (например, при нагревании кристалла в точке плавления). Бесконечно малое количество тепла, поглощаемого системой, обозначается через dq .

3. Система может совершать работу над окружающей средой или окружающая среда над системой. Бесконечно малая работа, совершаемая системой над окружающей средой, обозначается через dw . Для системы с постоянной массой первый закон термодинамики можно, следовательно, записать в виде

$$dE = dq - dw, \quad (1)$$

где dq и dw — неполные дифференциалы. Работа dw может складываться из работ различного типа. Все задачи в этой книге рассматриваются с учетом четырех видов работы: механической, электрической, гравитационной и поверхностной. Здесь мы ограничимся учетом только механической работы. Если система при давлении P увеличивает свой объем на бесконечно малую величину dV , то работа, совершенная системой над окружающей средой, равна PdV . Поэтому для любого изменения в системе с постоянной массой при отсутствии электрического, гравитационного и поверхностного изменений dw равно PdV и первый закон записывается просто в виде

$$dE = dq - PdV. \quad (2)$$

E часто называют «внутренней» энергией.

ВТОРОЙ ЗАКОН

В отличие от первого закона, применимого ко всем явлениям, второй закон применим только к обратимым процессам. Этот закон гласит, что если количество тепла q поглощается путем обратимого процесса при температуре T , то энтропия S системы возрастает на величину

$$dS = dq/T. \quad (3)$$

Обратимым называется такой процесс, при котором система на всех стадиях процесса лишь бесконечно мало отклоняется от состояния равновесия. Примерами обратимых процессов могут служить процессы плавления твердых тел, растворения солей и испарения жидкостей при равновесных условиях.

Поглощение некоторого количества тепла вызывает плавление определенного количества твердого вещества, растворение соли или испарение жидкости; при обратном процессе выделится то же количество тепла (при затвердевании расплава, выпадении соли из раствора или при конденсации пара). Другим примером является осаждение или растворение металла в электрическом элементе, работающем при равновесных условиях; уравновесив внутреннюю разность потенциалов элемента с помощью разности потенциалов, приложенной извне, можно добиться того, чтобы сила тока, протекающего в обоих направлениях, была настолько малой, насколько это позволяет установить применяемый гальванометр. Еще одним примером обратимого процесса может служить движение поршня в цилиндре, содержащем жидкость в равновесии с паром, при условии, что давления снаружи и внутри цилиндра отличаются на бесконечно малую величину. Соответствующее сжа-

тие и расширение под действием бесконечно малой силы, действующей на площадь поверхности поршня, потребует затраты бесконечно большого времени, но время не является термодинамической переменной, и при термодинамическом анализе достаточно того, что процесс принципиально реализуем. Поскольку поглощение тепла системой влечет за собой соответствующую потерю тепла окружающей средой, то, если бы все изменения были обратимыми, повышение энтропии системы в точности возмещалось бы потерей энтропии окружающей среды и общая сумма космической энтропии, как и энергии, оставалась бы постоянной. Однако повседневный опыт показывает, что все естественные или самопроизвольные процессы протекают необратимо. Наиболее известными примерами самопроизвольных необратимых явлений могут служить распространение тепла от нагретого докрасна конца кочерги, пока оно не распространится по всей длине, и растворение сиропа в воде, пока он в результате диффузии не распределится равномерно во всем объеме стакана. Не известен обратный ход этих процессов. Возрастание энтропии системы, подвергающейся необратимому изменению, больше величины q/T . В связи с этим Клаузиус следующим образом сформулировал второй закон термодинамики и противопоставил его первому закону: энергия в мире остается постоянной, энтропия мира стремится к максимуму*. При изложении термодинамики с применением методов статистической теории (см. гл. VIII) показано, что энтропия системы является мерой неупорядоченности ее состояния.

Широко распространено мнение, что понятие энергии является более доходчивым, чем энтропии, хотя обе эти величины определяются из одних и тех же экспериментальных данных; поэтому полезно вернуться к первому и второму закону термодинамики, чтобы подчеркнуть этот аспект изложения. Каждая система обладает некоторым свойством, называемым энергией E , причем возрастание энергии dE при изменении состояния системы можно найти, измеряя поглощенное при этом тепло и вычитая совершенную системой работу. Каждая система также обладает некоторым свойством, называемым энтропией S , причем возрастание энтропии dS можно найти, измерив тепло, поглощенное системой при обратимом процессе, и разделив его на температуру T , при которой происходит поглощение или выделение тепла.

ТРЕТИЙ ЗАКОН

Энтропия каждого чистого кристаллического вещества при температуре абсолютного нуля равна нулю:

$$S_0 = 0. \quad (4)$$

Подчеркнем, что перед словом «вещество» необходимо ставить прилагательное «кристаллическое», чтобы исключить такие системы, как жидкий гелий при атмосферном давлении. Дело в том, что жидкий гелий не находится в состоянии полной упорядоченности даже при абсолютном нуле. Приведенная здесь простая формулировка третьего закона термодинамики принадлежит Планку. Из нее следует, что изменение энтропии для кристаллических веществ при всех процессах, происходящих при абсолютном нуле, также равно нулю. Именно в этой формулировке третий закон был экспериментально установлен Нернстом.

Первый и второй законы термодинамики оперируют с изменениями энергии и энтропии, третий закон — с их абсолютными значениями. Ни одна

* Эта формулировка второго закона является наименее удачной из всех существующих. Развитие подобной концепции привело Клаузиуса к отвергнутой сейчас «теории тепловой смерти» вселенной. Наиболее полно вопросы обоснования начал термодинамики рассмотрены А. А. Гухманом в книге «Об основаниях термодинамики». — *Прим. перев.*

система не может обладать отрицательной энтропией. Содержание третьего закона термодинамики более глубоко раскрывается с помощью статистической теории и представлений о строении вещества.

В гл. VIII показано, что система, обладающая нулевой энтропией, является наиболее упорядоченной и что с возрастанием энтропии системы растет ее разупорядоченность.

Энтропия имеет размерность теплоемкости, т. е. *кал/моль·град* или *эрг/молекула·град*.

НЕКОТОРЫЕ СЛЕДСТВИЯ ПЕРВОГО И ВТОРОГО ЗАКОНОВ ТЕРМОДИНАМИКИ

Исключив dq из уравнений (2) и (3), получаем соотношение

$$dE = T dS - P dV, \quad (5)$$

справедливое для всех изменений, происходящих в системе с постоянной массой при отсутствии влияния гравитационных, электрических и поверхностных сил. Поскольку при выводе этого соотношения был использован второй закон, можно подумать, что справедливость уравнения (5) ограничена обратимыми процессами. Однако энтропия, энергия и объем системы зависят только от настоящего состояния системы, а не от того, каким образом это состояние достигнуто, точно так же как потенциальная энергия частицы заданной массы в поле земного притяжения зависит только от высоты нахождения частицы над поверхностью земли и не зависит от того, была ли частица опущена на эту высоту сверху или поднята снизу. Дифференциалы dE , dS и dV являются полными дифференциалами.

Полагая поочередно дифференциалы dE , dS и dV равными нулю и отмечая постоянные нижним индексом E , S и T , получим

$$\left(\frac{dS}{dV}\right)_E = \frac{P}{T}, \quad (6)$$

$$\left(\frac{dE}{dV}\right)_S = -P, \quad (7)$$

$$\left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_V = T. \quad (8)$$

Последнее уравнение является термодинамическим определением температуры. Оно уже использовалось при выводе закона Больцмана. Уравнение (6) можно применить к изотермическому расширению или сжатию идеального газа, энергия которого, согласно кинетической теории, равна

$$E = \frac{3}{2} NkT.$$

Для такого газа постоянство энергии при изменении состояния, очевидно, эквивалентно постоянству температуры. В этом случае

$$\left(\frac{dS}{dV}\right)_T = \frac{P}{T}$$

или, поскольку $P = NkT/V$,

$$dS_T = Nk d \ln V_T.$$

Интегрируя между соответствующими предельными значениями, можно получить следующее соотношение для изменения энтропии:

$$\Delta S = S_2 - S_1 = Nk \ln \frac{V_2}{V_1} = Nk \ln \frac{P_1}{P_2}. \quad (9)$$

Таким образом, энтропия идеального газа при изотермическом сжатии уменьшается, и это уменьшение определяется только пределами изменения давления.

Из уравнения (5) следует, что при абсолютном нуле

$$P_{T=0} = - \left(\frac{dE}{dV} \right)_{T=0}. \quad (10)$$

Изотермическая сжимаемость системы определяется уравнением

$$\beta = - \frac{1}{V} \left(\frac{dV}{dP} \right)_T. \quad (11)$$

Отсюда

$$\left(\frac{d^2E}{dV^2} \right)_{T=0} = \frac{1}{(\beta V)_{T=0}}. \quad (12)$$

Это уравнение используется при изучении ионных кристаллических решеток.

СООТНОШЕНИЯ МАКСВЕЛЛА

Исходя из объединенного уравнения первого и второго начал

$$dE = TdS - PdV, \quad (5)$$

Максвелл вывел ряд важных соотношений, одно из которых рассматривается ниже. Поделив в уравнении (5) каждое слагаемое на dT , можно получить соотношение

$$\frac{dE}{dT} = T \frac{dS}{dT} - P \frac{dV}{dT}.$$

Для изменений, происходящих при постоянном объеме,

$$\left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V. \quad (13)$$

Разделив уравнение (5) на dV и ограничившись рассмотрением изменений при постоянной температуре, получим

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T - P. \quad (14)$$

Поскольку V и T — независимые переменные, $\partial V / \partial T$ равно нулю и

$$\frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V = \frac{\partial^2 E}{\partial V \partial T} = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T.$$

Продифференцируем теперь уравнение (13) по V при постоянной температуре, а уравнение (14) по T при постоянном объеме. Это дает

$$\frac{\partial^2 E}{\partial T \partial V} = T \frac{\partial^2 S}{\partial T \partial V}$$

и

$$\frac{\partial^2 E}{\partial V \partial T} = T \frac{\partial^2 S}{\partial V \partial T} + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T - \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V.$$

Отсюда следует, что

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V. \quad (15)$$

Это уравнение является одним из соотношений Максвелла, более простой вывод которых приводится ниже.

Исключив $(\partial S/\partial V)_T$ из уравнений (14) и (15), можно получить соотношение

$$P = T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V - \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T. \quad (16)$$

Таким образом, для любой системы давление как бы складывается из двух слагаемых, из которых одно называется кинетическим давлением, а другое — статическим. Первое вызвано тепловым движением молекул и всегда положительно. Последнее обусловлено межмолекулярными силами и может быть как положительным, так и отрицательным. В случае идеального газа оно равно нулю.

ТЕПЛОСОДЕРЖАНИЕ, СВОБОДНАЯ ЭНЕРГИЯ, УРАВНЕНИЕ ГИББСА — ГЕЛЬМГОЛЬЦА *

До сих пор использовались переменные P , V , T , E и S ; через них можно ввести три новые переменные. Теплосодержание H определяется уравнением

$$H = E + PV, \quad (17)$$

а бесконечно малое изменение H равно

$$dH = dE + PdV + VdP. \quad (18)$$

Согласно первому закону, $dE + PdV = dq$, откуда

$$dH = dq + VdP. \quad (19)$$

Отсюда, в частности, следует, что увеличение теплосодержания при постоянном давлении равно теплоте, поглощенной при постоянном давлении:

$$dH_P = dq_P. \quad (20)$$

Для 1 г-моля чистого вещества теплоемкость при постоянном давлении определяется уравнением

$$C_P = \frac{dq_P}{dT} = \left(\frac{dH}{dT} \right)_P. \quad (21)$$

Эти соотношения аналогичны соотношению, которое непосредственно вытекает из первого закона:

$$dE_V = dq_V, \quad (22)$$

и определению теплоемкости при постоянном объеме:

$$C_V = \frac{dq_V}{dT} = \left(\frac{dE}{dT} \right)_V. \quad (23)$$

Из уравнений (18) и (5) следует, что

$$dH = TdS + VdP, \quad (24)$$

откуда, между прочим, получается второе термодинамическое определение T :

$$\left(\frac{dH}{dS} \right)_P = T. \quad (25)$$

Другие две важные переменные — это свободная энергия Гельмгольца A и свободная энергия Гиббса G . Они определяются аналогичными соотноше-

* При переводе по возможности сохранена терминология автора, хотя она и не всегда является общепринятой. Уравнение, названное автором уравнением Кельвина — Гельмгольца, принято называть уравнением Гиббса — Гельмгольца. — Прим. перев.

ниями

$$A = E - TS; \quad (26)$$

$$G = H - TS. \quad (27)$$

Поскольку E — полная энергия и A — свободная энергия, TS называют «связанной» энергией. Бесконечно малое изменение свободной энергии равно

$$dA = dE - TdS - SdT; \quad (28)$$

$$dG = dH - TdS - SdT. \quad (29)$$

Из уравнений (5) и (24) можно получить соотношения

$$dA = -PdV - SdT; \quad (30)$$

$$dG = VdP - SdT. \quad (31)$$

Отсюда следует, что

$$\left(\frac{dA}{dV}\right)_T = -P; \quad (32)$$

$$\left(\frac{dG}{dP}\right)_T = V. \quad (33)$$

Эти соотношения представляют собой термодинамические определения давления и объема. Аналогично

$$\left(\frac{dA}{dT}\right)_V = -S; \quad (34)$$

$$\left(\frac{dG}{dT}\right)_P = -S. \quad (35)$$

Исключив S из уравнений (34), (35) и уравнений, определяющих A и G мы получим знаменитые уравнения Гельмгольца и Гиббса, которые связывают полную энергию E и свободную энергию A или теплосодержание H и свободную энергию G :

$$E = A - T \left(\frac{dA}{dT}\right)_V = -T^2 \left[\frac{d(A/T)}{dT}\right]_V; \quad (36)$$

$$H = G - T \left(\frac{dG}{dT}\right)_P = -T^2 \left[\frac{d(G/T)}{dT}\right]_P. \quad (37)$$

Заметим, что разница между полной энергией и свободной энергией исчезает при абсолютном нуле или при условии, что $(dA/dT)_V$ равно нулю.

ДРУГОЙ ВЫВОД СООТНОШЕНИЙ МАКСВЕЛЛА

Из уравнений (32) и (34) для P и S следует, что

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_V = -\frac{\partial}{\partial T_V} \left(\frac{dA}{dV}\right)_T = -\frac{\partial^2 A}{\partial T \partial V}$$

и

$$\left(\frac{dS}{dV}\right)_T = -\frac{\partial}{\partial V_T} \left(\frac{dA}{dT}\right)_V = -\frac{\partial^2 A}{\partial V \partial T}.$$

Поскольку порядок дифференцирования не играет роли,

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_V = \left(\frac{dS}{dV}\right)_T. \quad (15)$$

Совершенно аналогично из уравнений (33) и (35) для S и V можно получить

$$\left(\frac{dV}{dT}\right)_P = \frac{\partial}{\partial T_P} \left(\frac{dG}{dP}\right)_T = \frac{\partial^2 G}{\partial T \partial P}$$

и

$$\left(\frac{dS}{dP}\right)_T = -\frac{\partial}{\partial P_T} \left(\frac{dG}{dT}\right)_P = -\frac{\partial^2 G}{\partial P \partial T},$$

откуда

$$\left(\frac{dV}{dT}\right)_P = -\left(\frac{dS}{dP}\right)_T. \quad (64)$$

СООТНОШЕНИЕ МЕЖДУ ТЕПЛОЕМКОСТЯМИ C_P И C_V

Большинство опытов производится при постоянном давлении, а большинство теоретических исследований относятся к системам при постоянном объеме. Поэтому часто приходится приводить в соответствие данные о теплоемкостях, определенных при различных условиях.

Будем исходить из соотношения

$$dH = dE + P dV + V dP, \quad (18)$$

рассматривая температуру T как независимую переменную. Обозначая постоянство P при помощи нижнего индекса, можно записать

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_P + P \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P. \quad (38)$$

Энергия системы E является функцией температуры и объема:

$$E = f(T, V).$$

отсюда

$$dE = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T dV,$$

или

$$\frac{dE}{dT} = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V + \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T \frac{dV}{dT}.$$

Если ограничиться рассмотрением изменений, происходящих при постоянном давлении, то придем к следующему соотношению

$$\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V + \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P, \quad (39)$$

откуда

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V + \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P + P \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P,$$

или

$$C_P - C_V = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \left[P + \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T \right]. \quad (40)$$

Из уравнения (16) следует, что член, заключенный в квадратные скобки, равен $T(\partial P/\partial T)_V$, откуда

$$C_P - C_V = T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V. \quad (41)$$

Поскольку величина $(\partial P/\partial T)_V$ не всегда известна, мы заменим ее другой, получающейся при рассмотрении объема как функции давления и температуры,

$$V = f(P, T).$$

Будем считать V независимой переменной. Если система изменяет свое состояние и переходит от температуры T и давления P к температуре $T + dT$ и давлению $P + dP$, бесконечно малое изменение объема составит

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP.$$

Если изменение объема равно нулю ($dV = 0$), то

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P / \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T. \quad (42)$$

Подставляя это значение $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$ в уравнение (41), получим

$$C_P - C_V = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P^2 / \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T. \quad (43)$$

Обозначая коэффициент изобарического расширения через α и принимая, что

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P, \quad (44)$$

а также выражая коэффициент сжимаемости β по уравнению (11), мы получим соотношение

$$C_P - C_V = \frac{\alpha^2 V T}{\beta}, \quad (45)$$

которое и является искомым уравнением. Это уравнение — типичное термодинамическое уравнение, которое ничего не говорит об абсолютной величине всех шести входящих в него переменных, но показывает, как вычислить шестую, если известны остальные пять.

ОДНОКОМПОНЕНТНЫЕ СИСТЕМЫ

Применим теперь полученные соотношения к простым системам, начав с определения теплосодержания, энтропии и свободной энергии чистых соединений. Логически это, казалось, должно бы явиться первым шагом, однако исторически оно было последним.

ТЕПЛОСОДЕРЖАНИЕ, ЭНТРОПИЯ И СВОБОДНАЯ ЭНЕРГИЯ ТВЕРДЫХ ТЕЛ

В процессе нагревания чистого вещества при постоянном давлении поглощенное тепло dq_P идет на увеличение теплосодержания dH . Если не происходит химических превращений и изменений агрегатных состояний, то поглощенное тепло полностью расходуется на повышение температуры. Поэтому из уравнений (20) и (21) следует, что

$$dq_P = dH = C_P dT; \quad (20, 21)$$

после интегрирования получается

$$H_T = H_0 + \int_0^T C_P dT. \quad (46)$$

Согласно второму закону, увеличение энтропии при этом равно

$$dS = \frac{dH}{T} = C_P d \ln T. \quad (47)$$

Третий закон позволяет записать соотношение

$$S_T = \int_0^T C_p d \ln T. \quad (48)$$

Таким образом, если известна теплоемкость C_p , то можно вычислить разность теплосодержаний вещества при температуре T и при абсолютном нуле, т. е. найти разность $H_T - H_0$. Можно также найти абсолютную энтропию при температуре T . Величину $H_T - H_0$ проще всего определить, построив кривую зависимости C_p от T и вычислив площадь, ограниченную этой кривой и осью T ; S_T определяется аналогично: надо построить график зависимости C_p от $\ln T$ и найти соответствующую площадь под кривой. Измерение теплоемкости при низких температурах имеет большое значение. Оно было впервые проведено Нернстом, а затем Эйкенем, Клузиусом, Джиоком, Латимером и многими другими исследователями, которые значительно улучшили первоначальную методику эксперимента. Эта методика схематически выглядит так: твердое тело после охлаждения до низкой температуры медленно нагревают электрическим током. Если через проволоку с сопротивлением R пропускается постоянный электрический ток I , то за время t выделится тепло $q_p = I^2 R t / J$. Поскольку $I t = Q$, где Q — количество пропущенного электричества, и $I R = E$, где E — электродвижущая сила, вычисленная по закону Ома, то $q_p = Q E / J$. Затем используется соотношение $C_p = dq_p / dT$. Нагреваемая током проволока, электрически изолированная от калориметра, служит также термометром сопротивления после предварительной калибровки по водородному термометру. В принципе эти измерения являются простыми, но практически их проведение сопряжено с большими техническими трудностями, которые к настоящему времени успешно преодолены. Достоверные результаты, полученные для большого числа соединений, позволили химической термодинамике встать на путь точных расчетов.

Таблица 1

Некоторые термодинамические параметры кристаллического $N(CH_3)_4J$

T, K	$C_p,$ кал/моль·град	$H - H_0,$ кал/моль	$S,$ кал/моль·град	$G - H_0,$ кал/моль
0	0	0	0	0
50	12,28	265	9,15	-192,5
100	19,19	1060	19,91	-931
150	24,75	2161	28,82	-2162
200	29,82	3526	36,675	-3809
250	34,25	5129	43,825	-5827
300	38,78	6954	50,495	-8194

В качестве примера рассмотрим теплоемкость при атмосферном давлении кристаллического тетраметиламмонийиодида в температурном интервале от 14°K примерно до 300°K . Эти данные [2] графически представлены на рис. 1. По описанному методу получены результаты, приведенные в табл. 1. На рис. 2 показаны также теплосодержание и свободная энергия этого соединения. Недостаточная изученность области от абсолютного нуля до 15°K не сказывается заметно на значениях теплосодержания и энтропии, изменение которых в этой области очень невелико. Оно может быть

вычислено в общем случае при помощи уравнения (33) или (44) гл. III. Практически проще воспользоваться последним из них:

$$C_V = 233,78R (T/\theta)^3. \quad (\text{III},44)$$

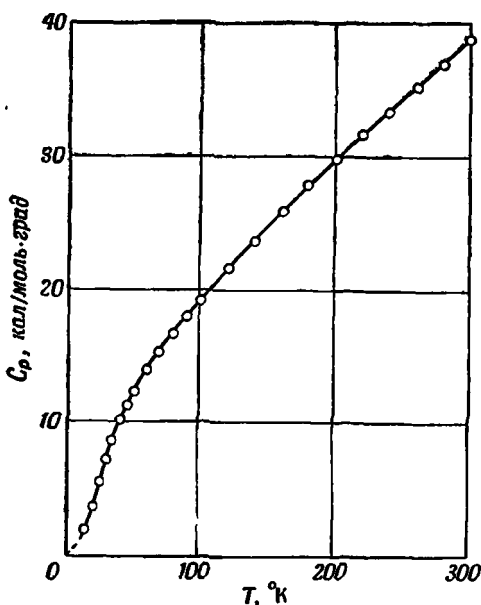
Из этого уравнения, пренебрегая разницей между C_P и C_V , получим

$$H_T - H_0 = (58,445R/\theta^3) T^4$$

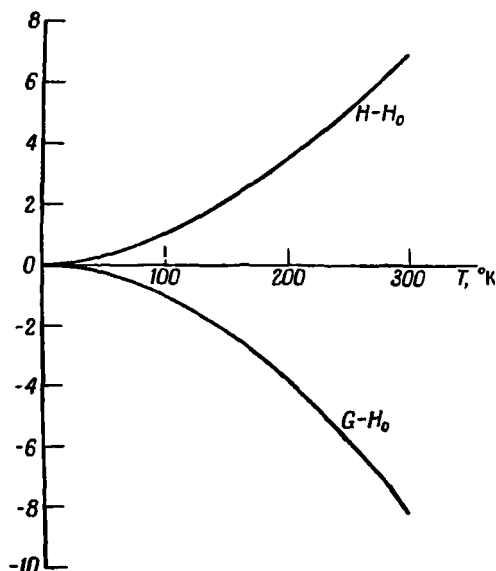
и

$$S_T = (77,927R/\theta^3) T^3.$$

В данном случае при $\theta = 111^\circ$ теплосодержание при 15°K равно $4,30 \text{ кал}$ и энтропия $0,38 \text{ кал/моль}\cdot\text{град}$.



Р и с. 1. Теплоемкость кристаллического $[N(CH_3)_4]J$ (по данным работы [2]).



Р и с. 2. Мольное теплосодержание и свободная энергия (в ккал) кристаллического $[N(CH_3)_4]J$ при атмосферном давлении.

ПЛАВЛЕНИЕ; ТЕПЛОСОДЕРЖАНИЕ, ЭНТРОПИЯ И СВОБОДНАЯ ЭНЕРГИЯ ЖИДКОСТИ

В процессе нагревания твердого тела при постоянном давлении можно достичь температуры, при которой происходит плавление, причем температура сохраняется постоянной. Все подводимое тепло используется на изменения состояния системы, и дальнейшего повышения температуры не происходит до тех пор, пока твердое тело полностью не расплавится. Температура, при которой происходит этот процесс, зависит от давления. Если давление равно 1 атм , эта температура называется точкой плавления; если давление таково, что система жидкость — твердое тело находится в равновесии с собственным паром, то температура называется тройной точкой. Применяя первый закон термодинамики к процессам плавления при постоянном давлении, можно видеть, что поглощенное тепло q_P служит непосредственной мерой увеличения теплосодержания системы. Для 1 г-моль

$$q_P = \Delta H_{\text{пл}} = H_{\text{жидк}} - H_{\text{тв}} = L_{\text{пл}}, \quad (49)$$

Таблица 2

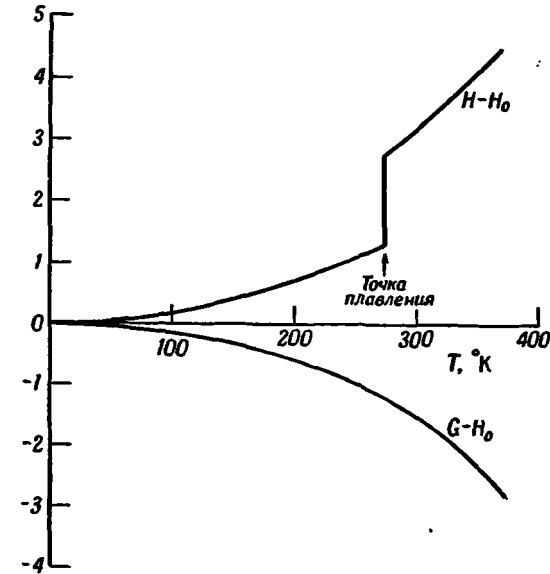
Увеличение мольного теплосодержания и энтропии
при плавлении в тройной точке

Вещество	Тройная точка, °К	Скрытая теплота плавления, кал/моль	$\Delta S = \Delta H/T$, кал/моль·град
Na	370,7	610	1,65
K	336,1	550	1,61
Rb	312	520	1,67
Cs	301,8	520,1	1,724
Cu	1356	2700	1,99
Ag	1235	2700	2,19
Hg	234,34	551,5	2,35
Pb	600,56	1168	1,93
Ne	24,57	80	3,26
Ar	83,78	280,8	3,25
Kr	115,95	390,7	3,26
Xe	161,36	548,5	3,40
H ₂	13,95	28	2,01
CO	68,10	200,6	2,95
N ₂	63,14	171,6	2,72
O ₂	54,32	106,75	1,97
F ₂	55,2	372	6,74
Cl ₂	172,12	1531	8,90
Br ₂	265,8	2580	9,71
I ₂	386,8	3720	9,62
HCl	159,34	501,1	3,15
HBr	186,24	575,1	3,09
HJ	222,31	683,6	3,08
(CN) ₂	245,3	1938	7,90
HCN	259,9	2009	7,73
CO ₂	216,9	1928	8,89
CS ₂	161,1	1049	6,51
COS	134,31	1130	8,41
H ₂ O	273,16	1435,7	5,253
H ₂ S	187,61	568	3,03
SO ₂	197,64	1769	8,95
NH ₃	195,3	1424	7,30
PH ₃	139,4	268,2	1,92
CH ₄	90,5	225,5	2,49
n-C ₃ H ₈	85,45	842,2	9,86
n-C ₇ H ₁₆	182,52	3355,8	18,39
CCl ₄	250,14	577,2	2,31
C ₂ H ₄	103,8	800,8	7,71
C ₂ H ₂	90	683	7,59
C ₃ H ₆	87,87	717,6	8,17
C ₆ H ₆	278,5	2348	8,43
(CH ₃) ₃ N	156	1564	10,02
C ₁₀ H ₈	353,2	4550	12,88

где $L_{\text{пл}}$ — скрытая теплота плавления. Применяя второй закон термодинамики, можно вывести уравнение, позволяющее определить увеличение энтропии при плавлении; оно имеет следующий вид:

$$\Delta S_{\text{пл}} = S_{\text{жидк}} - S_{\text{тв}} = \frac{\Delta H_{\text{пл}}}{T_{\text{пл}}} = \frac{L_{\text{пл}}}{T_{\text{пл}}}, \quad (50)$$

где $T_{\text{пл}}$ — температура плавления. В дальнейшем будет показано, что скрытую теплоту плавления можно найти и другими способами, отличающимися



Р и с. 3. Мольное теплосодержание и свободная энергия H_2O в интервале температур от абсолютного нуля до точки кипения (по Симону).

следует учесть изменение теплосодержания $\Delta H_{\text{пл}}$ и энтропии $\Delta S_{\text{пл}}$ при плавлении и, во-вторых, учесть увеличение H и S за счет нагревания жидкости. Последние величины равны

$$\Delta H = \int_{T_{\text{пл}}}^T C_{P_{\text{жидк}}} dT$$

и

$$\Delta S = \int_{T_{\text{пл}}}^T C_{P_{\text{жидк}}} d \ln T.$$

Здесь интегрирование проведено от температуры плавления до искомой температуры. Из уравнения (31) видно, что при плавлении не происходит изменения свободной энергии Гиббса; другими словами, твердое тело и жидкость, находящаяся с ним в равновесии, имеют одинаковые мольные свободные энергии. На рис. 3, построенном по данным Симона [3], графически представлены мольное теплосодержание и свободная энергия льда в температурном интервале $0-273^\circ \text{K}$ и те же данные для воды от точки плавления до точки кипения.

от рассмотренного здесь прямого калориметрического метода. Из данных, приведенных в табл. 2, видно, что увеличение энтропии при плавлении, выраженное в $\text{кал/моль} \cdot \text{град}$, равно в среднем 1,64 для щелочных металлов; для меди, серебра, водорода, кислорода и фосфора оно составляет около 2; для окиси углерода, азота, галогеноводородов и сероводорода — около 3; для инертных газов — около 3,3. В общем случае, чем более сложным является твердое тело и чем больший объем оно занимает, тем большим будет увеличение энтропии при плавлении. Чтобы найти теплосодержание и энтропию жидкости при заданной температуре, нужно добавить два слагаемых к значениям H и S для твердого тела при температуре плавления. Во-первых,

**ИСПАРЕНИЕ; ТЕПЛОСОДЕРЖАНИЕ, ЭНТРОПИЯ
И СВОБОДНАЯ ЭНЕРГИЯ ПАРА ИЛИ ГАЗА**

В процессе нагревания чистой жидкости при постоянном давлении достигается температура, при которой жидкость полностью переходит в пар. Эта температура зависит от давления. Она называется температурой или точкой кипения, если давление равно 1 атм. В точке кипения все поглощенное тепло используется для изменения состояния системы и не происходит увеличения температуры до тех пор, пока жидкость полностью не испарится. В этом отношении испарение аналогично плавлению, и законы термодинамики [уравнение (20)] можно применять к этим процессам, если они протекают обратимо, изотермически и при постоянном давлении. Обозначив через q_p теплоту, поглощенную при испарении 1 моля жидкости при постоянных давлении и температуре, можно записать

$$q_p = \Delta H_{\text{исп}} = H_{\text{пар}} - H_{\text{жидк}} = L_{\text{исп}}, \quad (51)$$

где H — молярное теплосодержание и $L_{\text{исп}}$ — молярная теплота испарения. Увеличение энтропии равно

$$\Delta S_{\text{исп}} = S_{\text{пар}} - S_{\text{жидк}} = \frac{H_{\text{пар}} - H_{\text{жидк}}}{T_{\text{кип}}} = \frac{\Delta H_{\text{исп}}}{T_{\text{кип}}} = \frac{L_{\text{исп}}}{T_{\text{кип}}}. \quad (52)$$

При испарении данного вещества теплосодержание и энтропия возрастают в несколько раз больше, чем при плавлении. Согласно правилу Трутона, $\Delta S_{\text{исп}}$ имеет среднее значение 21 кал/моль·град. Из данных табл. 3 этой главы и рис. 2 гл. XVI видно, что это правило, являющееся полезным приближенным соотношением, соблюдается не строго и наблюдаются довольно большие отклонения от него. Модификации правила Трутона даны Гильдебрандом (1918 г.), Батлером (1938 г.) и другими. Этот вопрос более подробно рассматривается в гл. XVI.

Таблица 3

Увеличение молярного теплосодержания и энтропии при испарении (при нормальной температуре кипения)

Вещество	T, °K	$\Delta H = L_{\text{исп}}$, кал/моль	$\Delta S = \Delta H/T$, кал/моль·град
Na	1172	23 675	20, 19
K	1045	18 975	18, 16
Rb	934	16 850	18, 05
Hg	630, 45	14 275	22, 65
Pb	1887	45 950	24, 36
Al	2750	74 250	26, 95
Ne	27, 17	415	15, 27
Ar	87, 44	1 500	17, 16
Kr	121, 4	2 315	19, 06
Xe	164, 4	3 210	19, 53
Rn	208, 2	4 340	20, 84
H ₂	20, 39	218	10, 69
D ₂	23, 6	302	12, 79
CO	81, 61	1 444	17, 69
N ₂	77, 32	1 352	17, 48

Продолжение табл. 3

Вещество	$T, ^\circ K$	$\Delta H=L_{исп.} \text{ кал./моль}$	$\Delta S=\Delta H/T, \text{ кал./моль} \cdot \text{град}$
O ₂	90,2	1 630	18,07
F ₂	85,2	1 581	18,57
Cl ₂	239,5	4 865	20,34
Br ₂	331,8	7 280	21,95
J ₂	457,5	10 120	22,12
(CN) ₂	251,95	5 576	22,14
HF	377	6 030	16,00
HCl	189	3 538	18,72
HBr	205,5	4 158	20,23
HJ	237,4	4 948	20,84
HCN	298,8	6 055	20,27
CS ₂	319,3	6 490	20,32
COS	222,87	4 490	20,15
H ₂ O	373,16	9 705	26,01
H ₂ S	212,8	4 463	20,97
SO ₂	263,08	5 960	22,65
NH ₃	239,68	5 581	23,28
PH ₃	186,67	3 489	18,69
CH ₄	111,73	2 228	19,95
CCl ₄	348,41	7 262	20,84
SnCl ₄	387,2	7 960	20,56
C ₂ H ₆	184,1	3 612	19,61
<i>n</i> -C ₆ H ₁₂	309,2	6 383	20,64
<i>n</i> -C ₆ H ₁₄	341,9	7 198	21,05
<i>n</i> -C ₈ H ₁₈	398,7	8 612	21,62
C ₃ H ₈	225,35	4 402	19,54
CH ₃ OH	337,8	8 445	25,00
C ₂ H ₅ OH	351,4	9 970	28,37
(CH ₃) ₃ N	273,06	8 765	32,09
C ₆ H ₆	353,3	7 366	20,84
C ₁₀ H ₈	491,05	9 700	19,75

Чтобы найти величины H и S для пара в точке кипения, к значениям H и S для жидкости при данной температуре необходимо добавить $\Delta H_{исп}$ и $\Delta S_{исп}$. Если пар нагревается при постоянном давлении, то путем прибавления

$$\Delta H = \int_{T_{кип}}^T C_{P,пар} dT$$

и

$$\Delta S = \int_{T_{кип}}^T C_{P,пар} d \ln T$$

можно найти относительное теплосодержание и абсолютную энтропию пара при данном давлении. Изменение H и S при изотермическом расширении или сжатии можно найти, пользуясь соответствующими уравнениями состояния, например уравнением состояния идеального газа. В этом случае калори-

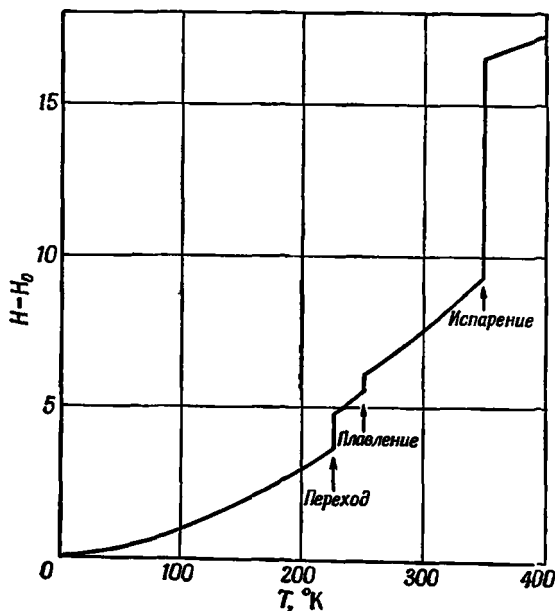
Таблица 4

Калориметрические данные по изменениям энтропии для обратимого перехода 1 г-моля кристаллических водорода и дейтерия, взятых при 0° К, в газообразное состояние при нормальных условиях (298,1° К и 1 атм)

Вещество	Процесс	Выражение, по которому рассчитывается изменение энтропии	Увеличение энтропии, кал/моль·град
H ₂	Нагревание твердого водорода от 0 до 13,95° К	$\Delta S = \int_0^{13,95} (C_P)_{тв} d \ln T \quad (\theta = 91^\circ)$	0,52
	Плавление при 13,95° К	$\Delta S = \frac{L_{пл}}{T} = \frac{28,0}{13,95}$	2,01
	Испарение при 53,8 мм рт. ст. и 13,95° К	$\Delta S = \frac{L_{исп}}{T} = \frac{217,8}{13,95}$	15,61
	Сжатие до атмосферного давления	$\Delta S = R \ln \frac{53,8}{760}$	-5,26
	Поправка на неидеальность	По уравнению Ван-дер-Ваальса, поправка равна 0,03 По уравнению Бертло, поправка равна 0,13	0,08 ± 0,05
	Нагревание газа до 298,1° К	$\Delta S = \int_{13,95}^{298,1} (C_P)_{газ} d \ln T$	16,73
$S_{298,1}^\circ (\text{газ}) = 29,69 \pm 0,05$			
D ₂	Нагревание твердого дейтерия от 0 до 12° К	$\Delta S = \int_0^{12} (C_P)_{тв} d \ln T \quad (\theta = 89^\circ)$	0,362
	Нагревание твердого дейтерия от 12 до 18,65° К	$\Delta S = \int_{12}^{18,65} (C_P)_{тв} d \ln T$	0,750
	Плавление при 18,65° К	$\Delta S = \frac{L_{пл}}{T} = \frac{47,0}{18,65}$	2,521
	Нагревание жидкости от 18,65 до 19,65° К	$\Delta S = \int_{18,65}^{19,65} (C_P)_{жидк} d \ln T$	0,261
	Испарение при 194,5 мм рт. ст. и 19,65° К	$\Delta S = \frac{L_{исп}}{T} = \frac{302,3}{19,65}$	15,384
	Сжатие от 194,5 до 760 мм рт. ст.	$\Delta S = R \ln \frac{194,5}{760}$	-2,707
	Поправка на неидеальность	По уравнению состояния	0,112
	Нагревание газа от 19,65 до 298,1° К	$\Delta S = \int_{19,65}^{298,1} (C_P)_{газ} d \ln T$	17,232
$S_{298,1}^\circ (\text{газ}) = 33,91_5$			

метрические данные позволяют вычислить H , S и G газа или пара при любых температурах и давлениях.

На рис. 4 приведена кривая, построенная по данным, взятым из разных источников [4], и показывающая зависимость мольного теплосодержания четыреххлористого углерода от температуры. Для моноклинических кристаллов CCl_4 при температуре $225,44^\circ \text{K}$ $H=3735$ кал; при этой температуре происходит изменение кристаллического состояния, переход к кубической решетке, что связано с поглощением $1080,8$ кал. Другое изотермическое поглощение



Р и с. 4. Теплосодержание $H - H_0$ в (ккал) четыреххлористого углерода в кристаллическом, жидком и газообразном состоянии при атмосферном давлении.

тепла происходит в точке плавления при температуре $250,23^\circ \text{K}$, когда поглощается $577,2$ кал. В точке кипения при $348,41^\circ \text{K}$ поглощается 7262 кал. Значение $H - H_0$ при этой температуре составляет $16\,582$ кал.

Значение абсолютных энтропий водорода [5] и дейтерия [6] приведены в табл. 4.

УРАВНЕНИЕ КЛАУЗИУСА — КЛАПЕЙРОНА

Характер взаимной зависимости P , V , T и S для системы с постоянной массой в отсутствие гравитационных, электрических и поверхностных эффектов передается соотношением Максвелла

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \quad (15)$$

Применим это уравнение к системе, содержащей чистое вещество в виде двух фаз, находящихся в равновесии. Это может быть твердое тело и жидкость, жидкость и пар или твердое тело и его пар. Таким образом, рассматриваемые изменения P , V , T и S — это те изменения, которые сопровождают процессы плавления, испарения и сублимации. Опыт показывает, что для таких систем характер изменения равновесного давления с температурой

не зависит от полного объема системы. Можно, следовательно, опустить индекс, показывающий постоянство объема, и, поскольку S и V являются экстенсивными параметрами, записать

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta S_T}{\Delta V_T}, \quad (53)$$

где ΔS_T — изменение энтропии системы при постоянной температуре при переходе определенного количества чистого вещества из одной фазы в другую, а ΔV_T — соответствующее изменение объема. Согласно второму закону термодинамики, ΔS_T равно $\Delta H_T/T$. Если мы имеем дело с превращением 1 г-моля, ΔH_T равно скрытой теплоте L_T . Отсюда

$$\frac{dP}{dT} = \frac{L_T}{T\Delta V_T}, \quad (54)$$

где ΔV_T — разность мольных объемов чистого вещества в двух фазах. Соотношение (54) представляет собой хорошо известное уравнение Клаузиуса — Клапейрона. Оно связывает четыре измеряемых величины и поэтому может быть проверено непосредственно. В то же время оно дает возможность вычислить значение четвертой величины, если известны значения остальных трех переменных.

Данные калориметрических и dilatометрических измерений позволяют записать для процесса плавления 1 г-моля льда при 273,16° К и давлении в 1 атм



Отсюда

$$dP/dT = -1,100 \cdot 10^8 \text{ дин/см}^2 \cdot \text{град},$$

или

$$dT/dP = -9,22 \cdot 10^{-8} \text{ град/атм}.$$

Точка замерзания воды понижается на 0,01° при увеличении давления на 1 атм. Этим объясняется, например, почему сплывается снег при слабом сжатии руками или почему натянутая проволока может пройти через кусок льда, не разрезав его на две части.

По данным Клаузиуса, скрытая теплота плавления дейтерия при 18,65° К равна 47,0 кал/моль, а dP/dT равно 40,5 кг/см²·град. Отсюда следует, что

$$\Delta V = \frac{L}{T} \frac{dT}{dP} = \frac{47,0 \cdot 4,1840 \cdot 10^7}{18,65} \cdot \frac{1}{40,5 \cdot 1000 \cdot 980,7}$$

и, значит,

$$V (\text{жидк.}) - V (\text{крис.}) = 2,65 \text{ см}^3.$$

Уравнение Клаузиуса — Клапейрона в форме

$$L = T\Delta V \frac{dP}{dT}$$

можно использовать для вычисления скрытых теплот плавления ртути и четыреххлористого углерода из данных, приведенных в книге Бриджмена [7]. При анализе данных, приведенных в табл. 5, их следует сопоставить с величинами, приведенными в табл. 2.

Наконец, следует обратить внимание на то, что в случае сублимации твердых тел и испарения жидкостей при таких температурах, когда равновесное давление в системе заметно не превосходит атмосферного, мольным объемом конденсированной фазы можно пренебречь по сравнению с объе-

Таблица 5

Данные пьезометрического расчета скрытой теплоты плавления

Вещество	$T, ^\circ K$	$P, \text{кг/см}^2$	$\Delta V, \text{см}^3/\text{г-моль}$	$L, \text{кал/г-моль}$
Hg	234,3	1	0,5083	542,8
	254,7	4 000	0,5039	594,8
	274,9	8 000	0,4905	627,9
	295,0	12 000	0,4593	633,3
CCl ₄	250,5	1	3,968	561,6
	348,9	3 000	2,455	631,9
	422,6	6 000	1,326	583,8
	485,0	9 000	0,8275	482,6

мом пара. В то же время к пару можно применить законы идеальных газов. В этом случае

$$\Delta V = V_{\text{пар}} - V_{\text{конденс}} \approx V_{\text{пар}} = RT/P.$$

Следовательно,

$$\frac{d \ln P}{dT} = \frac{L_T}{RT^2}. \quad (55)$$

Эта приближенная форма уравнения Клаузиуса — Клапейрона лежит в основе большинства уравнений, описывающих изменение давления пара с температурой в области низких давлений.

ДАВЛЕНИЕ ПАРА ЧИСТЫХ ТВЕРДЫХ ТЕЛ И ЖИДКОСТЕЙ В ОБЛАСТИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУР

Поскольку уравнение (46) применимо как к газообразным, так и конденсированным системам, можно записать

$$L_T = \Delta H_T = L_0 + \int_0^T [C_P(\text{пар}) - C_P(\text{конденс.})] dT. \quad (56)$$

Это соотношение является уравнением Кирхгофа. Сочетая его с уравнением Клаузиуса — Клапейрона и интегрируя, получаем выражение

$$\ln P = -\frac{L_0}{RT} \int_0^T \frac{dT}{RT^2} \int_0^T [C_P(\text{пар}) - C_P(\text{конденс.})] dT + \text{const}, \quad (57)$$

в котором остается определить постоянную интегрирования. Из кинетической теории газов известно, что величина $C_P(\text{пар})$ складывается из ряда слагаемых, в том числе R обуславливается работой против сил внешнего давления и $(3/2)R$ связано с энергией поступательного движения молекул. Если оставшуюся часть обозначить $C_P(\text{пар, внутр.})$, то, перейдя к десятичным логарифмам и выразив R в $\text{кал/моль} \cdot \text{град}$, получим

$$\lg P = -\frac{L_0}{4,5757T} + \frac{5}{2} \lg T + \frac{1}{4,5757} \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T \Delta C_{P,i} dT + j_P, \quad (58)$$

где

$$\Delta C_{P,i} = C_P(\text{пар, внутр.}) - C_P(\text{конденс.}).$$

Здесь постоянная интегрирования j_p называется постоянной упругости пара при условии, что давление P выражено в атмосферах. Из данных, приведенных в табл. 6, видно, насколько точно эта формула позволяет описать давление паров кристаллической и жидкой воды (8) при изменении давления пара в 10^6 раз.

Для интегрирования уравнения (57) необходимо знать характер изменения разности теплоемкостей с температурой. Такая температурная зависимость, вообще говоря, является сложной, и интегрирование проще провести графическим методом, что в данном случае и было сделано Эйкенем. Рассмотрим, какой вид примет уравнение (57), если для ΔC_p взять простое алгебраическое выражение. Предположим, что

$$\Delta C_p = \Delta C_{p,0} + \gamma T,$$

где γ — положительная постоянная. Если принять, что ΔC_p равно нулю при критической температуре T_c , тогда $\gamma = -\Delta C_{p,0}/T_c$, откуда

$$\Delta C_p = \Delta C_{p,0} \left(1 - \frac{T}{T_c} \right).$$

Подставляя это выражение в уравнение (57) и интегрируя, получим

$$\ln P = -\frac{L_0}{RT} + \frac{\Delta C_{p,0}}{R} \left(\ln T - \frac{1}{2} \frac{T}{T_c} \right) + \text{const}, \quad (59)$$

или

$$\ln P = a - b \ln T + \frac{b}{2} \frac{T}{T_c} - \frac{L_0}{RT},$$

где a и b — положительные постоянные, причем последняя равна $-\Delta C_{p,0}/R$. Если не учитывать температурной зависимости разности теплоемкостей, это соотношение примет вид уравнения Кирхгофа, Ренкина и Дюпре

$$\ln P = a + \left(\frac{\Delta C_p}{R} \right) \ln T - \frac{L_0}{RT}. \quad (60)$$

СООТНОШЕНИЕ МЕЖДУ ПОСТОЯННОЙ ДАВЛЕНИЯ ПАРА И ЭНТРОПИЕЙ

Складывая уравнения (48), (52) и (9), можно получить следующее выражение для разности мольной энтропии пара при температуре T и давлении P^0 и мольной энтропии кристалла при абсолютном нуле (причем пока не предполагается, что эта величина авна

Таблица 6

Экспериментально установленные значения давления паров H_2O и величины, вычисленные с помощью уравнения (58) при

$$j_p = -1,937 \text{ и } L_0 = 11\,325 \text{ кал/г-моль}$$

T, °K	lg P, атм	
	опытные данные	вычисленные значения
187,10	7,273	7,281
193,32	7,736	7,740
199,55	6,170	6,171
205,36	6,550	6,550
217,12	5,259	5,255
222,54	5,558	5,557
223,0	5,581	5,581
233,1	4,087	4,100
243,1	4,566	4,573
253,1	3,008	3,007
263,1	3,408	3,408
273,1	3,780	3,780
283,1	2,083	2,083
293,1	2,363	2,363
303,1	2,622	2,622
313,1	2,862	2,862
323,1	1,085	1,085

нулю):

$$S_T^0(\text{пар}) - S_0(\text{конденс.}) = \int_0^T C_P(\text{конденс.}) d \ln T + \frac{L_T}{T} + R \ln \frac{P}{P^0}.$$

Три слагаемых в правой части этого равенства выражают изменение энтропии за счет обратимого нагревания конденсированной фазы, изменения фазового состояния и обратимого изотермического сжатия пара от давления P до искомой величины P^0 . Если число конденсированных фаз увеличится, то, естественно, придется учесть дополнительные слагаемые. Подставив значение L_T из уравнения Кирхгофа (56) и произведя преобразования, получим

$$\ln P = \ln P^0 - \frac{L_0}{RT} - \frac{1}{R} \int_0^T C_P(\text{конденс.}) d \ln T - \frac{1}{RT} \int_0^T \Delta C_P dT + \left[\frac{S_T^0(\text{пар}) - S_0(\text{конденс.})}{R} \right],$$

Прежде чем сравнить это соотношение с уравнением (58), которое можно представить в виде

$$\ln P = -\frac{L_0}{RT} + \frac{5}{2} \ln T + \frac{1}{R} \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T \Delta C_{P,i} dT + 2,303j_P,$$

воспользуемся интегрированием по частям:

$$\int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T C_P dT = \int_0^T \frac{C_P}{T} dT - \frac{1}{T} \int_0^T C_P dT = \int_0^T C_P d \ln T - \frac{1}{T} \int_0^T C_P dT$$

и заметим, что

$$\Delta C_P = \Delta C_{P,i} + \frac{5}{2} R.$$

Уравнение (58) можно переписать следующим образом:

$$\ln P = -\frac{L_0}{RT} + \frac{5}{2} \ln T + \frac{1}{R} \int_0^T C_P(\text{пар, внутр.}) d \ln T - \frac{1}{R} \int_0^T C_P(\text{конденс.}) d \ln T - \frac{1}{RT} \int_0^T \Delta C_P dT + \frac{5}{2} + 2,303j_P.$$

Если в этом уравнении $S_T^0(\text{пар})$ отнести к одному молю пара, взятого при давлении, равном единице, т. е. при 1 атм, и сравнить два выражения для $\ln P$, то получится

$$\frac{S_T^0(\text{пар}) - S_0(\text{конденс.})}{R} = \frac{5}{2} \ln T + \frac{1}{R} \int_0^T C_P(\text{пар, внутр.}) d \ln T + \frac{5}{2} + 2,303j_P. \quad (61)$$

Для атомов теплоемкость не содержит слагаемых, зависящих от внутренних степеней свободы, и приведенное соотношение упрощается:

$$S_T^0(\text{пар}) - S_0(\text{конденс.}) = R \left[2,303 \left(j_P + \frac{5}{2} \lg T \right) + \frac{5}{2} \right]. \quad (62)$$

Величины, стоящие в левой части уравнения, можно получить в результате калориметрических измерений, а данные, стоящие в пра-

вой части уравнения, находятся по давлению пара. Сопоставление показывает, что эти данные нельзя совместить, не приняв, что S_0 (конденс.) равно нулю. Здесь, таким образом, намечается один из путей проверки третьего закона термодинамики.

РАЗНОСТЬ ТЕПЛОЕМКОСТЕЙ ВЕЩЕСТВА В ДВУХ ФАЗАХ, НАХОДЯЩИХСЯ В РАВНОВЕСИИ

Внимательный читатель мог бы при изучении материала предыдущего раздела заметить неточность, допущенную при использовании уравнения Кирхгофа. Строго говоря, уравнение (56) дает разность между увеличением мольного теплосодержания ΔH_T для испарения при температуре T и давлении P и аналогичной величиной ΔH_0 для температуры, равной нулю, но при том же давлении P . Однако обычные процессы испарения при различных температурах происходят при различных давлениях. Допущенная неточность эквивалентна неучету влияния давления на величину C_p при изменении давления на 1 атм для вещества в каждой фазе. Можно показать, что она действительно пренебрежимо мала при условиях, когда используется приведенная формула. Это можно показать следующим образом*.

Обозначим через S_1 и S_2 мольные энтропии чистого вещества в фазах 1 и 2 и допустим, что L — скрытая теплота перехода фазы 1 в фазу 2 при температуре T . Из уравнения (3) следует, что

$$\frac{L}{T} = S_2 - S_1.$$

Продифференцируем обе части этого уравнения по температуре, утя, что при этом также изменяется давление. В этом случае

$$\frac{1}{T} \frac{dL}{dT} - \frac{L}{T^2} = \left(\frac{\partial S_2}{\partial T} \right)_P + \left(\frac{\partial S_2}{\partial P} \right)_T \frac{dP}{dT} - \left(\frac{\partial S_1}{\partial T} \right)_P - \left(\frac{\partial S_1}{\partial P} \right)_T \frac{dP}{dT}.$$

Аналогичным уравнению (13) является соотношение

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P = \frac{C_p}{T}, \tag{63}$$

которое можно вывести тем же путем. Используем теперь уравнение Максвелла

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T = - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P. \tag{64}$$

Подставив в исходное уравнение эти выражения и произведя преобразования, получим

$$(C_2 - C_1)_P = \frac{dL}{dT} - \frac{L}{T} + T \left[\left(\frac{\partial V_2}{\partial T} \right)_P - \left(\frac{\partial V_1}{\partial T} \right)_P \right] \frac{dP}{dT}.$$

Здесь теплоемкости взяты при одном и том же давлении P . Величину dP/dT можно найти из уравнения Клаузиуса — Клапейрона ($dP/dT = L/T\Delta V$). После небольших преобразований получится уравнение

$$(C_2 - C_1)_P = \frac{dL}{dT} - \frac{L}{T} \left\{ 1 - \left[\frac{\partial \ln(V_2 - V_1)}{\partial \ln T} \right]_P \right\}. \tag{65}$$

В предыдущем разделе рассматривалось испарение, когда $V_2 - V_1$ примерно равно V_2 , а V_2 в свою очередь заменялось на RT/P . Для такой системы $[d \ln(V_2 - V_1)/d \ln T]_P$ равно единице и $(C_2 - C_1)_P$ равно dL/dT . Однако такое приближение нельзя использовать в случае плавления.

* См. в книге Робертса и Миллера [1], стр. 377.

ТЕРМОХИМИЯ

Если до сих пор законы термодинамики применялись только к простым физическим процессам, таким, как плавление, испарение, сублимация и сжатие чистого вещества, то следующим шагом должно стать применение этих законов к химическим процессам, таким, например, как разложение нитрата аммония:



В более общем виде химическую реакцию можно записать следующим образом:



Если мольное теплосодержание чистых веществ обозначить через H , то увеличение теплосодержания для реакции, протекающей при постоянных температуре и давлении, выразится уравнением

$$\Delta H = jH_J + lH_L - bH_B. \quad (66)$$

Несмотря на большую сложность процесса и на то, что система может оказаться многофазной, первый закон термодинамики позволяет увеличение теплосодержания ΔH приравнять теплу q_P , поглощенному при этих условиях. Калориметрия и химический анализ позволяют определить ΔH для большинства химических реакций.

Продифференцируем уравнение (66) по температуре при постоянном давлении:

$$\begin{aligned} \left[\frac{d(\Delta H)}{dT} \right]_P &= j \left(\frac{dH_J}{dT} \right)_P + l \left(\frac{dH_L}{dT} \right)_P - b \left(\frac{dH_B}{dT} \right)_P = \\ &= jC_{P,J} + lC_{P,L} - bC_{P,B} = \Delta C_P. \end{aligned} \quad (67)$$

Последний член в правой части этого уравнения выражает алгебраическую сумму произведений мольных теплоемкостей веществ на стехиометрические коэффициенты соответствующего уравнения химической реакции. Приняв обозначение $\Delta C_P = \sum \nu_i C_{P,i}$, получим уравнение Кирхгофа в применении к химическим реакциям

$$\Delta H_{T,P} = \Delta H_{0,P} + \int_0^T \Delta C_P dT. \quad (68)$$

Аналогичным образом можно получить соотношение

$$\Delta E_{T,V} = \Delta E_{0,V} + \int_0^T \Delta C_V dT. \quad (69)$$

Таким образом, если сумма теплоемкостей исходных веществ равна сумме теплоемкостей продуктов реакции, то теплота реакции не зависит от температуры. Для процессов, аналогичных диссоциации солей или ионизации аммиака в воде, теплоемкость ионного раствора сильно отличается от теплоемкости кристаллов или недиссоциированных молекул, и в этих случаях наблюдается большой температурный коэффициент теплоты ионизации.

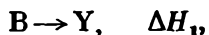
Поскольку большинство органических и неорганических реакций являются экзотермическими, теплота образования соединений в общем случае определяется как теплота, выделяемая при образовании 1 г·моля соединения из элементов, взятых в виде простых веществ при обычных температуре и давлении. Учитывая это определение, не имеет смысла вводить новые символы для теплоты образования, которая просто равна $-\Delta H$ реакции, при

которой образуются сложные соединения из элементов, взятых в виде простых веществ. Например, когда говорят, что теплота образования бромата калия равна $84,06 \text{ ккал}$ при $19 \pm 1^\circ \text{C}$ и атмосферном давлении, можно записать $\text{K (крист.)} + \frac{1}{2} \text{Br}_2 \text{ (жидк.)} + \frac{3}{2} \text{O}_2 \text{ (газ)} \rightarrow \text{KBrO}_3 \text{ (крист.)}$; $\Delta H_{298}^\circ = -84,06$.

Теплоту сгорания определяют как такое количество теплоты, которое выделяется при взаимодействии одного грамм-моля соединения с избытком кислорода при атмосферном давлении и комнатной температуре, причем продукты находятся в их естественном состоянии при указанных условиях. Следует подчеркнуть, что химический анализ является существенной частью всех термохимических исследований. Например, хлористый метил легко сгорает в воздухе, давая углекислый газ, жидкую воду и газообразный хлористый водород, который растворяется в воде с образованием соляной кислоты. Кроме того, образуется 6,5% свободного хлора; необходимо также учитывать тот факт, что на опыте очень трудно приготовить хлористый метил без примеси диметилового эфира. Иодистый метил загорается на воздухе ярким пламенем, но пламя вскоре гаснет, если не подается воздух, обогащенный кислородом; при этом иодистого водорода не образуется и весь иод в продуктах реакции обнаруживается в кристаллическом состоянии. Чтобы дать правильное объяснение термическим эффектам, сопровождающим эти реакции сгорания, надо иметь возможность совершенно точно сопоставлять калориметрические результаты с происходящими при этом химическими изменениями и такими физическими процессами, как растворение HCl в воде и сублимация иода. Огромной заслугой Томсена [9] и Бертло [10] было то, что еще в прошлом веке они точно определили теплоты образования и сгорания многих тысяч химических соединений, а также нашли теплоты процессов растворения, нейтрализации и разведения. Работая независимо и пользуясь различной аппаратурой, они достигли результатов, находящихся в замечательном взаимном соответствии. Их данные лишь с некоторыми небольшими поправками [11] до сих пор можно использовать как стандартные значения термохимических величин.

ЦИКЛИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ

Циклом называется такая последовательность процессов любой сложности, при которой система проходит через ряд состояний и в конце концов возвращается в исходное состояние. Поскольку начальное и конечное состояния системы одинаковы, сумма $\Sigma(\Delta E)$ для всех отдельных изменений энергии, связанных с проведением цикла, должна равняться нулю. Аналогично для цикла должна быть равна нулю сумма $\Sigma(\Delta H)$. Отдельные процессы в цикле могут быть как реальными, так и предполагаемыми, обратимыми или необратимыми. Так, например, для следующего цикла изменений, происходящих при постоянных температурах и давлении:

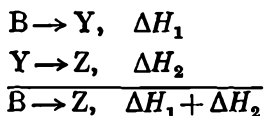


имеем

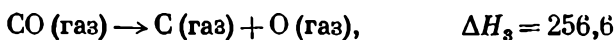
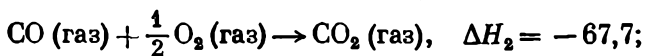
$$\Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 = 0.$$

Значение этого крайне простого следствия первого закона термодинамики состоит в том, что оно позволяет косвенным образом вычислить изменение теплосодержания при реакциях, для которых это трудно сделать путем непосредственных измерений. Если цикл складывается из s процессов, то достаточно измерить ΔH для $s-1$ процессов. Другой формой выражения этого

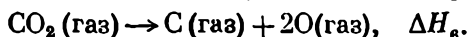
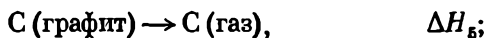
же принципа является утверждение, что величины ΔH суммируются точно так же, как химические уравнения:



Ниже приведены изменения теплосодержания (в *ккал/моль*) для ряда реакций, протекающих при комнатной температуре и атмосферном давлении:



Данные для первых двух реакций получены калориметрически по теплотам сгорания графита и окиси углерода, а для последних двух — спектроскопическими методами Морзе и Джеовнса, более подробно рассмотренными в гл. X. Из приведенных данных можно найти изменение теплосодержания для следующих процессов:



Построив соответствующий цикл, найдем теплоту сублимации графита

$$\Delta H_5 = \Delta H_1 + \Delta H_3 - (\Delta H_2 + \Delta H_4) = 171,1 \text{ ккал.}$$

Эффузионный метод Кнудсена [12] дает несколько меньшее значение — 170,4 *ккал* при абсолютном нуле. Поскольку теплота, поглощенная при переходе графита в алмаз, равна только 0,3 *ккал*, теплота сублимации углерода практически не зависит от строения кристалла [13]*. Таким же путем можно найти, что изменение теплосодержания при диссоциации двуокиси углерода в газообразном состоянии при комнатной температуре составит

$$\Delta H_6 = \Delta H_5 + 2\Delta H_4 - \Delta H_1 = 383,3 \text{ ккал.}$$

Таким образом, разрыв связи углерод — кислород в двуокиси углерода требует 191,7 *ккал*, т. е. значительно меньше, чем необходимо для разрыва связи углерод — кислород в окиси углерода 256,6 *ккал*. Отношение этих величин равно 1,339, поэтому если связи углерод — кислород в двуокиси углерода приписать «порядок» 2 (см. гл. XX), то порядок связи в окиси углерода окажется равным 2,68. Так из калориметрических данных Томсена и Бергло путем построения различных циклов можно рассчитать энергии разрыва связей различного типа.

ХИМИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ

Объединенная формула, сочетающая в себе выводы первого и второго законов термодинамики, имеет вид

$$dE = T dS - P dV. \quad (5)$$

Она применима к любому обратимому изменению состояния системы с постоянной массой при условии, что не действуют гравитационные, электри-

* В обзорной статье Керна [13] для ΔH_5 приведено значение 170,9.

ческие и поверхностные силы. Однако даже в отсутствие этих сил приобретение тепла и совершение механической работы не являются единственными путями изменения энергии системы. Энергия может измениться за счет изменения числа молекул системы, если мы отказываемся от ограничений, связанных с постоянством массы. Рассмотрим, что произойдет в системе при добавлении к ней одной молекулы типа i при постоянной энтропии и объеме. Допустим, что система содержит большое число молекул различных типов, а поэтому состав системы изменяется лишь в пределах 10^{-26} и останется постоянным. Обозначим через μ_i изменение внутренней энергии, происходящее в системе при введении одной молекулы i -го типа. При добавлении небольшого числа молекул этого типа (dN_i) изменение энергии, очевидно, равно $\mu_i dN_i$. То же самое получается для dN_j молекул j -го типа. Таким образом, если не действуют перечисленные выше силы, то все возможные обратимые изменения энергии системы можно выразить уравнением

$$dE = T dS - P dV + \sum \mu_i dN_i, \quad (70)$$

где суммирование проводится по всем видам молекул системы. Используя уравнения (18) и (28), получим аналогично

$$dA = -S dT - P dV + \sum \mu_i dN_i, \quad (71)$$

$$dH = T dS + V dP + \sum \mu_i dN_i, \quad (72)$$

$$dG = -S dT + V dP + \sum \mu_i dN_i. \quad (73)$$

Частное дифференцирование этих уравнений дает четыре эквивалентных определения величины μ_i , которая называется химическим потенциалом:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial E}{\partial N_i} \right)_{S, V, N_j \dots} = \left(\frac{\partial A}{\partial N_i} \right)_{T, V, N_j \dots} = \left(\frac{\partial H}{\partial N_i} \right)_{S, P, N_j \dots} = \left(\frac{\partial G}{\partial N_i} \right)_{T, P, N_j \dots} \quad (74)$$

Другими словами, химический потенциал молекул i -типа определяется приростом энергии системы E при добавлении к ней одной молекулы при постоянной энтропии, объеме и составе системы. Точно так же μ_i определяется как прирост свободной энергии Гельмгольца A при добавлении молекулы i -типа к системе, содержащей большое число молекул при постоянной температуре, объеме и составе системы, т. е. при постоянстве числа молекул другого типа. Величины, соответствующие добавлению 1 моля вещества в систему, содержащую огромное число молей, мы обозначим через G_i . Эту величину можно назвать мольным химическим потенциалом*, чтобы отличить от молекулярного химического потенциала μ_i . Такая двойная система обозначений не вызывает затруднений, ибо все формулы для μ содержат величину kT , где k — постоянная Больцмана; соответствующие формулы для G всегда содержат величину RT , где R — газовая постоянная. Следовательно, можно записать $G_i = N_0 \mu_i$, где N_0 — число Авогадро.

РАВНОВЕСИЕ

В гл. II при выводе закона Больцмана в качестве условия равновесия было принято, что энтропия системы имеет максимальное значение для всех возможных состояний, совместимых с условиями постоянства энергии и объема. Если энтропия системы при постоянном объеме и энергии имеет максимальное значение, система находится в равновесии и поэтому для любого отклонения от равновесного состояния dS равно нулю. Из уравнения (70)

* Введение двух величин μ_i и G_i для химического потенциала не является необходимым в термодинамике и связано только со статистическим расчетом μ_i . — Прим. перев.

следует, что условие равновесия принимает вид

$$\sum \mu_i dN_i = 0. \quad (75)$$

Отсюда с равным основанием можно заключить, что, поскольку условие минимума энергии состоит в том, что dE должно равняться нулю, критерий равновесия состоит также и в том, что E имеет минимальное значение и dE равняется нулю для всех изменений в системе, совместимых с условием постоянства энтропии и объема. Приняв другой способ записи, позволяющей отмечать виртуальное, а не просто бесконечно малое изменение, из уравнений (70)—(73) можно получить следующие эквивалентные условия равновесия:

$$(\delta E)_{S, V} = (\delta A)_{T, V} = (\delta H)_{S, P} = (\delta G)_{T, P} = 0. \quad (76)$$

Все эти соотношения приводят к уравнению (75), которое можно использовать при рассмотрении равновесия в гомогенных и гетерогенных системах.

Пусть в гомогенной среде установилось следующее химическое равновесие:



Согласно уравнению (75), условие равновесия имеет вид

$$\mu_J dN_J + \mu_L dN_L + \mu_B dN_B = 0.$$

Такие процессы всегда изучаются для системы с постоянной массой. Следовательно, здесь изменения числа молекул не являются произвольными, а связаны уравнениями

$$dN_J = \frac{j}{b} (-dN_B) \quad \text{и} \quad dN_L = \frac{l}{b} (-dN_B),$$

смысл которых состоит в том, что число образующихся молекул определяется стехиометрическими коэффициентами и числом молекул, претерпевших превращение. Подставив эти значения, получим

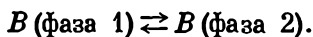
$$j\mu_J + l\mu_L = b\mu_B.$$

В общем случае условием гомогенного равновесия является то, что сумма химических потенциалов продуктов реакции должна равняться сумме химических потенциалов исходных веществ

$$\sum \nu_i \mu_i (\text{исх.}) = \sum \nu_j \mu_j (\text{конечн.}), \quad (77)$$

где ν — стехиометрические коэффициенты в уравнении реакции.

Предположим теперь, что между двумя фазами с постоянным химическим составом установилось следующее физическое равновесие:



Из уравнения (75) следует, что условие равновесия имеет вид

$$\mu_1 dN_1 + \mu_2 dN_2 = 0,$$

где μ_1 — химический потенциал вещества в первой фазе, а μ_2 — во второй. dN_1 и dN_2 — соответственно числа молекул, добавляемых к этим фазам при равновесии. Рассмотрим снова изменения в системах с постоянной общей массой, т. е. в системах, для которых можно записать $dN_1 + dN_2 = 0$.

В этом случае условие равновесия просто состоит в том, что химический потенциал чистого вещества должен быть одинаков во всех фазах:

$$\mu_1 = \mu_2. \quad (78)$$

Физико-химикам, занимающимся экспериментальной работой, вряд ли стоит напоминать, что только немногие из систем, которые в большинстве курсов термодинамики рассматриваются как равновесные, действительно

могут считаться подлинно равновесными. Так, водный раствор тростникового сахара при 25° С не совсем правильно считать равновесной системой, ибо ежесекундно претерпевает химические превращения $1,5 \cdot 10^{-11}$ часть молекул. В этих условиях водный раствор сахара является менее стабильным, чем радий (см. табл. 3 гл. V). Тем не менее термодинамический анализ таких растворов в предположении, что они являются равновесными системами, можно оправдать, принимая во внимание, что химические процессы в данном случае протекают очень медленно.

ПАРЦИАЛЬНЫЕ МОЛЬНЫЕ ВЕЛИЧИНЫ

Параметры, используемые для определения состояния системы, называются экстенсивными или интенсивными в соответствии с тем, зависят они или не зависят от количества взятого вещества. Температура T , давление P , плотность ρ , сжимаемость β и вязкость η являются примерами интенсивных свойств; объем V , энергия E , теплоемкость H , энтропия S , свободная энергия A и G — экстенсивные свойства. Для полного описания состояния системы нужно знать лишь немногие из величин, поддающихся непосредственному количественному определению. Выбор обычно падает на давление, объем, температуру (P, V, T) и числа молекул различного типа, образующих систему (N_i, N_j).

Предположим, что экстенсивное свойство системы (X) можно представить как функцию температуры, давления и состава системы:

$$X = f(T, P, N_1, N_2, \dots).$$

Для произвольного изменения X получим

$$dX = \left(\frac{\partial X}{\partial T} \right)_{P, N_1, N_2, N_3, \dots} dT + \left(\frac{\partial X}{\partial P} \right)_{T, N_1, N_2, N_3, \dots} dP + \\ + \left(\frac{\partial X}{\partial N_1} \right)_{T, P, N_2, \dots} dN_1 + \left(\frac{\partial X}{\partial N_2} \right)_{T, P, N_1, \dots} dN_2 + \dots$$

В частности, изменение X при постоянной температуре и давлении равно

$$dX_{T, P} = \left(\frac{\partial X}{\partial N_1} \right)_{T, P, N_2, N_3, N_4, \dots} dN_1 + \left(\frac{\partial X}{\partial N_2} \right)_{T, P, N_1, N_3, N_4, \dots} dN_2 + \\ + \left(\frac{\partial X}{\partial N_3} \right)_{T, P, N_1, N_2, N_4, \dots} dN_3 + \dots$$

Частные производные от X по N_i при указанных условиях можно обозначить символом X_i . Опуская индексы, но не забывая, что предполагается постоянство температуры и давления, можно написать

$$dX = X_1 dN_1 + X_2 dN_2 + X_3 dN_3 + \dots = \sum X_i dN_i. \quad (79)$$

Предположим, что при постоянных температуре и давлении необходимо построить систему, содержащую N_1 молекул типа 1, N_2 молекул типа 2 и т. д. Осуществим это путем одновременного сложения малых количеств dN_1, dN_2, \dots веществ типов 1, 2, ..., взятых в соотношении, пропорциональном требуемому. Поскольку при этом поддерживается постоянство состава, парциальные молярные величины X_1, X_2, \dots остаются постоянными. Это позволяет проинтегрировать уравнение (79) и получить выражение

$$X = X_1 N_1 + X_2 N_2 + X_3 N_3 + \dots = \sum X_i N_i. \quad (80)$$

Отсюда видно, что X_i соответствует значению X , которое следует отнести к одной молекуле i -го типа, с тем чтобы определить общую величину

ну X для системы, воспользовавшись схемой молекулярной аддитивности*. Если N_i обозначает число молей, а не число молекул, X_i называют парциальным мольным значением X для типа i . Продифференцируем теперь уравнение (80) при постоянных T и P , не налагая искусственного условия, использованного при выводе этого соотношения. Тогда получится

$$dX = X_1 dN_1 + N_1 dX_1 + X_2 dN_2 + N_2 dX_2 + \dots = \Sigma X_i dN_i + \Sigma N_i dX_i.$$

Вычитая уравнение (79), найдем

$$N_1 dX_1 + N_2 dX_2 + \dots = \Sigma N_i dX_i = 0.$$

В частном случае, когда X является величиной G ,

$$\Sigma N_i d\mu_i = 0; \quad (81)$$

это — уравнение Гиббса, Дюгема и Маргулеса.

Разделим теперь каждый член уравнения (80) на полное число молей системы, т. е. на величину $N_1 + N_2 + \dots = \Sigma N_i = N$.

В этом случае

$$\bar{X} = \frac{X}{N} = X_1 x_1 + X_2 x_2 + \dots = \Sigma X_i x_i, \quad (82)$$

где x — мольная доля, а \bar{X} — значение рассматриваемой величины, рассчитанное для системы, содержащей 1 моль вещества.

Методы определения парциальных мольных величин описаны в гл. XVII. Здесь же следует отметить, что все термодинамические формулы, выведенные для однокомпонентных систем, применимы и для соотношений между парциальными мольными величинами. Например, уравнения (24), (27), (33) и (35) приобретают вид

$$C_{P,i} = (dH_i/dT)_P; \quad G_i = H_i - TS_i; \quad V_i = (dG_i/dP)_T; \quad S_i = -(dG_i/dT)_P.$$

БОЛЕЕ ОБЩАЯ ФОРМУЛИРОВКА ПЕРВОГО И ВТОРОГО ЗАКОНОВ ТЕРМОДИНАМИКИ

Если в системе происходят химические процессы, то уравнение (1) для первого закона термодинамики следует заменить более общим соотношением

$$dE = dq - dw + \Sigma \mu_i dN_i. \quad (83)$$

Рассмотрим теперь все компоненты работы dw , представляющие физико-химический интерес. Если в системе при давлении P происходит бесконечно малое увеличение объема dV , то произведенная системой работа равна $P dV$. Таким образом, механическая составляющая работы равна $P dV$. Если при рассматриваемом изменении состояния системы количество положительного электричества de преодолевает электростатическую разность потенциалов ψ , работа, совершенная над системой, равняется ψde ; таким образом, электростатическая составляющая работы dw равна $-\psi de$. Предположим далее, что при рассматриваемом изменении некоторое число dN_i молекул с массой m_i поднимаются на высоту L_i ; в этом случае работа, совершаемая над системой, равна $m_i g L_i dN_i$, где g — ускорение поля силы тяжести. Соответствующая составляющая работы равна $-\Sigma m_i g L_i dN_i$. Наконец, предположим, что под действием силы поверхностного натяжения γ происходит изменение величины поверхности, ограничивающей систему, равное $d\Omega$. При этом работа, совершаемая над системой, равняется $\gamma d\Omega$. В таком случае

$$dw = P dV - \Sigma \psi de - \Sigma m_i g L_i dN_i - \Sigma \gamma d\Omega.$$

* Парциальные мольные величины часто обозначают также \bar{X}_i .

Если ограничиться рассмотрением обратимых процессов, то в уравнении (83) величину dq , пользуясь соотношением (3), можно заменить на TdS . Таким образом, вместо уравнений (5), (30) и (31) получатся более общие уравнения:

$$dE = T dS - P dV + \Sigma \psi de + \Sigma \gamma d\Omega + \Sigma (\mu_i + m_i g L_i) dN_i, \quad (84)$$

$$dA = -S dT - P dV + \Sigma \psi de + \Sigma \gamma d\Omega + \Sigma (\mu_i + m_i g L_i) dN_i, \quad (85)$$

$$dG = -S dT + V dP + \Sigma \psi de + \Sigma \gamma d\Omega + \Sigma (\mu_i + m_i g L_i) dN_i. \quad (86)$$

Рассмотрим кратко некоторые простые примеры использования выведенных уравнений.

Обратимое изменение свободной энергии Гельмгольца в системе при постоянном объеме, температуре и отсутствии поверхностных и электрических эффектов, согласно уравнению (85), может происходить только за счет действия гравитационных и химических сил:

$$dA_{T, V} = \Sigma (\mu_i + m_i g L_i) dN_i.$$

Но, согласно уравнению (76), для равновесной системы $dA_{T, V}$ должно равняться нулю. Рассмотрим две части однокомпонентной газовой системы, расположенные на высотах L_1 и L_2 . Поскольку газ находится в равновесии,

$$(\mu_1 + mgL_1) dN_1 + (\mu_2 + mgL_2) dN_2 = 0.$$

Однако если при этом в систему не вводится каких-либо молекул, $N_1 + N_2$ постоянно и $dN_1 = -dN_2$, а следовательно,

$$\mu_2 - \mu_1 = -mg(L_2 - L_1). \quad (87)$$

Это уравнение выражает в более общей форме закон распределения, вывод которого приведен в гл. I [см. уравнение (26)].

Рассмотрим теперь причины изменения свободной энергии Гиббса в системах, где обратимое изменение происходит при постоянных температуре и давлении и в отсутствие поверхностных и гравитационных сил. Согласно уравнению (86),

$$dG_{T, P} = \Sigma \psi de + \Sigma \mu_i dN_i.$$

Пусть рассматриваемым обратимым переходом является перенос ионов заданного вида из фазы 1 в фазу 2. Допустим также, что, как и прежде, мы имеем дело с системой, обладающей постоянной массой, благодаря чему $-dN_1 = dN_2 = dN$; таким образом,

$$\Sigma \mu_i dN_i = \mu_1 dN_1 + \mu_2 dN_2 = (\mu_2 - \mu_1) dN.$$

Переносимое количество электричества равно $de = ze dN$, где z — валентность ионов, а e — заряд протона. Отсюда

$$\Sigma \psi de = ze (\psi_2 - \psi_1) dN.$$

Условием равновесия, согласно уравнению (76), является то, что в этом случае для всех возможных изменений состояния системы dG должно равняться нулю. Отсюда следует

$$\mu_2 - \mu_1 = -ze (\psi_2 - \psi_1). \quad (88)$$

Наконец, рассмотрим вопрос о том, как может измениться свободная энергия Гиббса при обратимых изменениях в системе при постоянной температуре и давлении и отсутствии электрических и гравитационных сил. Из уравнения (86) получим

$$dG_{T, P} = \Sigma \gamma d\Omega + \Sigma \mu_i dN_i. \quad (89)$$

Для двухфазной системы с единственной поверхностью раздела оно приобретает вид

$$dG_{T,P} = \gamma d\Omega + \mu_1 dN_1 + \mu_2 dN_2.$$

По этому уравнению находят изменение свободной энергии, связанное с возникновением поверхности раздела фаз или изменением величины этой поверхности, а также переносом молекул из одной фазы в другую. Если бы можно было создавать поверхность раздела фаз или увеличивать ее площадь без переноса молекул, то этот процесс следовало бы представить себе как медленное передвижение разделяющей перегородки с нулевой толщиной между фазами, сохраняющими постоянные свойства вплоть до поверхности раздела фаз, рассматриваемой чисто математически. В этом случае — dN_1 и dN_2 равны нулю и

$$G_\sigma = \gamma\Omega, \quad (90)$$

где Ω — полная площадь созданной поверхности раздела. Опыты показывают, что вещество на поверхности раздела фаз обладает свойствами, резко отличными от свойств вещества в объемной части фазы, в связи с чем в общем случае поверхность раздела следует рассматривать не как математическую поверхность, а как тонкий слой, содержащий молекулы в новой фазе. Проинтегрируем уравнение (89) при условии, что N_1 молекул находится в фазе 1, а N_2 молекул — в фазе 2 и что фазы разделены. Это дает

$$G_{T,P} = N_1\mu_1 + N_2\mu_2,$$

где μ_1 и μ_2 — химические потенциалы вещества в объемах чистых фаз (вдали от поверхности раздела фаз). Приведем теперь в соприкосновение обе фазы при постоянных температуре и давлении и будем считать, что n_1 молекул покидают первую фазу и n_2 — вторую фазу и образуют промежуточную поверхностную фазу с общим химическим потенциалом μ_σ . Свободная энергия объединенной системы равна

$$G'_{T,P} = (N_1 - n_1)\mu_1 + (N_2 - n_2)\mu_2 + (n_1 + n_2)\mu_\sigma + \gamma\Omega.$$

Вычитая первое уравнение из второго, получим

$$G'_{T,P} - G_{T,P} = (\mu_\sigma - \mu_1)n_1 + (\mu_\sigma - \mu_2)n_2 + \gamma\Omega.$$

Но, согласно уравнению (78), члены, заключенные в скобки, равны нулю, если три фазы находятся в равновесии. Отсюда, как и прежде, получится

$$G'_{T,P} - G_{T,P} = \gamma\Omega. \quad (91)$$

Величина G_σ , которая относится к свойствам поверхности раздела, содержащей 1 моль или 1 молекулу, называется соответственно мольной или молекулярной поверхностной энергией. Она представляет собой избыток свободной энергии гетерогенной системы над суммой энергий изолированных гомогенных систем.

УРАВНЕНИЕ ДЮГЕМА — МАРГУЛЕСА

Если за экстенсивное свойство X в уравнении (79) принять свободную энергию Гиббса G , то из уравнения (74) следует

$$dG = \mu_1 dN_1 + \mu_2 dN_2 + \dots = \sum \mu_i dN_i,$$

где величины G и μ являются функциями температуры, давления и состава (G — для всей системы, а μ — для каждой компоненты). Проинтегрировав это уравнение от нуля до определенных значений $N_1, N_2 \dots$ при постоянных T, P и мольных долях, получим выражение для полной свободной энергии

системы, т. е. выигрыш энергии при постепенном образовании системы путем прибавления молекулы за молекулой при указанных условиях:

$$G = N_1\mu_1 + N_2\mu_2 + \dots = \sum N_i\mu_i. \quad (92)$$

Продифференцировав это уравнение, считая постоянными температуру и давление, получим

$$\begin{aligned} dG &= N_1 d\mu_1 + N_2 d\mu_2 + \dots + \mu_1 dN_1 + \mu_2 dN_2 + \dots \\ &= \sum N_i d\mu_i + \sum \mu_i dN_i, \end{aligned}$$

а используя исходное уравнение, найдем

$$N_1 d\mu_1 + N_2 d\mu_2 + \dots = \sum N_i d\mu_i = 0. \quad (81)$$

Как указывалось, — это уравнение Гиббса, Дюгема и Маргулеса. Если включить сюда гравитационную, электрическую и поверхностную энергию, то уравнение примет вид

$$G_{T, P} = \sum N_i \mu_i + \sum N_i m_i g L_i + \sum N_{j,z} e \psi_j + \sum \gamma_k \Omega_k, \quad (93)$$

и по тем же самым причинам

$$\sum N_i d\mu_i + \sum N_i m_i g dL_i + \sum N_{j,z} e d\psi_j + \sum \Omega_k d\gamma_k = 0. \quad (94)$$

Отсюда можно легко получить многочисленные дифференциальные формы уравнений, аналогичных уравнениям (87), (88) и др.

Чтобы проиллюстрировать характер суммирования, проводимого в уравнении (92), рассмотрим смесь идеальных газов, для которых химические потенциалы равны

$$\mu_i = -kT \ln \left[\frac{(2\pi m_i kT)^{3/2}}{h^3} \frac{kT}{P} \frac{\sum N_i}{N_i} \right] = -kT \ln [q_i (kT/P)/x_i], \quad (XX, 24)$$

где x_i — мольная доля, P — общее давление в системе. Начнем прибавлять молекулы в постоянной пропорции так, чтобы все мольные доли x_i , давление P и температура T оставались постоянными. При суммировании от нулевого до заданного количества вещества для G получится величина $\sum N_i \mu_i$, так как все переменные, которыми определяют μ_i , поддерживаются постоянными. Рассмотрим теперь образование той же самой системы при постоянном общем объеме. В этом случае начнем рассмотрение с вакуума объема V . Поскольку

$$\mu_i = -kT \ln (q_i V / N_i), \quad (XX, 7)$$

получим

$$A_{T, V} = \sum \mu_i dN_i = \sum -kT \ln (q_i V / x_i) dN_i + \sum kT (\ln \sum N_i) dN_i.$$

Легко видеть, что первое слагаемое равно $-kT \sum N_i \ln (q_i V / x_i)$, поскольку T , V и все x при суммировании поддерживаются постоянными. Последнее слагаемое равно

$$\sum kT \ln N dN_i = \sum kT \ln N_i dN_i - \sum kT \ln x_i dN_i;$$

после интегрирования при постоянных мольных долях получим

$$kT \sum (N_i \ln N_i - N_i - N_i kT \ln x_i).$$

Следовательно,

$$A_{T, V} = \sum N_i \mu_i - \sum N_i kT = \sum N_i \mu_i - PV. \quad (95)$$

это уравнение согласуется с уравнением (92) и с общим соотношением между двумя свободными энергиями

$$G = A + PV, \quad (96)$$

которое следует из уравнений (17), (26) и (27).

ПРАВИЛО ФАЗ

Рассмотрим гетерогенную систему, состоящую из c компонент, распределенных между p различными фазами. Состояние каждой фазы полностью определяется значением температуры T , давления P и количеством N_1, N_2, \dots, N_c компонент, т. е. $2+c$ переменными. Состояние каждой фазы независимо от ее размера определяется $2+(c-1)$ переменными, так как состав фазы, содержащей c компонент, полностью определяется $(c-1)$ величинами. Например, для двухфазной системы состав известен, если известна весовая или мольная доля одного компонента. Поскольку для фаз, находящихся в равновесии, T и P имеют одинаковое значение для всех p фаз, полное число переменных равно $2+(c-1)p$. Однако не все из них являются независимыми переменными. Химический потенциал каждого элемента должен быть одинаков во всех фазах, т. е.

$$\mu_i (\text{фаза } 1) = \mu_i (\text{фаза } 2) = \mu_i (\text{фаза } 3) = \dots$$

Таким образом, число независимых переменных снижается для каждого компонента до $p-1$ и до $c(p-1)$ для всей системы. Поэтому для числа независимых переменных или степеней свободы f получится

$$f = c - p + 2. \quad (97)$$

Этим уравнением выражается известное правило фаз Гиббса.

Упражнения

1. Объясните, что такое *изотермический, адиабатический и обратимый процессы*. Дайте определение теплоемкости при постоянном давлении C_p и постоянном объеме C_v . Объясните, почему они отличаются друг от друга, и покажите, что для идеального газа $C_p - C_v = R$.

В сосуде при 1 атм и температуре 0°C находится 1 г-моль идеального одноатомного газа. Рассчитайте конечную температуру и давление газа, а также работу, совершаемую при расширении газа до объема, в два раза превышающего первоначальный объем: 1) при медленном изотермическом расширении в цилиндре с поршнем,двигающимся без трения; 2) при адиабатическом расширении в аналогичных условиях и 3) при мгновенном удалении перегородки между сосудом и эвакуированным пространством того же объема. Объясните различие результатов, полученных в этих трех случаях.

2. Расскажите, каким образом на основе кинетической теории газов можно вывести закон Авогадро и рассчитать теплоемкость одноатомного газа. Какие дополнительные предположения необходимо сделать, чтобы объяснить величину теплоемкости многоатомных газов?

При реакции $\text{H}_2(\text{газ}) \rightarrow 2\text{H}(\text{газ})$ увеличение внутренней энергии (ΔE или ΔU) при 27°C составляет 103 600 кал. Сколько теплоты выделится при образовании одного моля H_2 из атомов водорода при 1027°C в случае, если реакция протекает: 1) при постоянном объеме и 2) при постоянном давлении? ($R = 2 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$; C_v для H_2 в указанном интервале температур принять равной $5 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$.)

3. Используя круговой процесс, выведите уравнение Кирхгофа для зависимости тепловых эффектов реакций от температуры.

Увеличение теплосодержания ΔH для некоторой реакции при 0°C составляет 13 500 кал, а при 50°C — 12 900 кал. Чему равна теплоемкость продуктов реакции, если теплоемкость исходных веществ составляет $18 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$?

4. Сформулируйте второй закон термодинамики.

Энтропия 1 г льда при 0° С и атмосферном давлении равна 0,5 кал/град. Определите молярную энтропию водяного пара при температуре 100° С и давлении в 1 атм, если скрытые теплоты плавления и испарения соответственно равны 80 и 582 кал/г·град. (Удельную теплоемкость жидкости принять равной 1 кал/г·град.); .

5. Объясните термины «парциальное молярное теплосодержание», «парциальная молярная теплоемкость» и «парциальная молярная свободная энергия» в применении к бинарной смеси жидкостей. Какое значение имеют эти величины при изучении термодинамики таких систем?

6. Какое значение имеет уравнение Дюгема—Маргулеса для описания двухкомпонентных жидких систем? Покажите, что это уравнение описывает поведение идеальных и регулярных растворов. Обсудите значение понятия «регулярного раствора» как приближения к свойствам реальных растворов.

7. Выведите уравнение Клаузиуса—Клапейрона и укажите случаи его применения.

8. Как определить изменение энтропии системы?

Расчитайте изменение энтропии газа (предполагая его идеальным) при следующих процессах:

а) давление и температура 3 молей гелия изменяются от 2 атм и 100° С до 1 атм и 0° С;

б) сосуды, содержащие соответственно 2 моля гелия и 3 моля аргона при 1 атм и 0° С соединяются между собой.

Выведите одно из уравнений для изменения энтропии, которое использовалось при расчетах.

9. Используйте первый и второй законы термодинамики, а также определения свободной энергии Гиббса ($G=H-TS$) и теплосодержания ($H=E+PV$) для вывода уравнения Гиббса—Гельмгольца.

Свободная энергия Гиббса для воды при 300° К равна -1566 кал/г·моль, а при 340° К -2246 кал/г·моль. Каково молярное теплосодержание воды при 320° К? Ответ $H=3534$ кал.

10. Дайте определение энтропии S и выведите общее уравнение для второго закона термодинамики, включающее химические потенциалы μ_i . Из этого уравнения получите следующие равенства, в которые входит свободная энергия G , и укажите их применение:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{p, T} ;$$

$$G = H + T \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p, n_i} .$$

11. Рассмотрите тепловую теорему Нернста с точки зрения квантовой статистической механики.

При некоторой температуре реакция $A+B \rightarrow C$ между чистыми кристаллическими фазами протекает в сторону образования C . Покажите, будет ли при этой реакции выделяться тепло, если известно, что при всех более низких температурах молярные теплоемкости A и B равны примерно трем пятым теплоемкости C .

12. Какие общие условия определяют фазовое равновесие вещества при постоянных температуре и давлении? Какие термодинамические условия должны выполняться в тройной точке простого вещества?

13. Докажите правильность термодинамического соотношения

$$T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v - p = \left(\frac{\partial U}{\partial v} \right)_T$$

и покажите, как его можно использовать для вывода уравнения состояния твердого вещества.

14. Определите изменение энтропии при смешивании 10 л гелия и 20 л водорода при нормальных условиях. Выведите использованное при расчете уравнение. Как изменение энтропии при смешении можно использовать для обоснования правильности третьего закона термодинамики?

ЛИТЕРАТУРА

1. Roberts J. K., Miller A. R., Heat and Thermodynamics, 4th ed., Blackie, London, 1951; Butler J. A. V., The Fundamental of Chemical Thermodynamics, Part II, Macmillan, London, 1934; Scatchard G., Thermodynamics and Simple Electrostatic Theory, Chapter 3; в монографии Conn, Edsall, Proteins, Aminoacids and Peptides, Reinhold, New York, 1943; Льюис Г. Н., Рендалл М., Химическая термодинамика, Химтеорет, 1936; Гиббс Дж. В., Термодинамические работы, Гостехиздат, 1950; Guggenheim E. A., Thermodynamics, An Advanced Treatment for Chemists and Physicists, Nort-Holland, Amsterdam, 1949 (есть перевод 1 изд. Гуггенгейм Э., Современная термодинамика, Госхимиздат, 1941); Zemansky M. W., Heat and Thermodynamics, McGraw-Hill, New York, 1951.
2. Coulter, Pitzer, Latimer, J. Amer. Chem. Soc., 62, 2845, 1940.
3. Handbuch der Physik, 10, 363, 1926.
4. Latimer, J. Amer. Chem. Soc., 44, 90, 1922; Williams, Daniels, *ibid.*, 46, 903, 1924, Johnson, Long, *ibid.*, 56, 31, 1934; Шанов, Журн. общей химии, 11, 471, 1941. Staveley, Hart, Турман, Faraday Soc. Discussion, 15, 130, 1953; Harrison, Moelwyn-Hughes, Proc. Roy. Soc., A239, 230, 1957.
5. Giauque, J. Amer. Chem. Soc., 52, 4808, 1930.
6. Clusius, Z. physikal. Chem., 30B, 237, 1935.
7. Bridgman, The Physics of High Pressures, 197, Bell, London, 1931.
8. Eucken, Grundriss der physikalischen Chemie, 284, Leipzig, 1934, Clusius, Z. physical. Chem., 4B, 19, 1929.
9. Thomsen J., Thermochemistry, Longmans, London, 1908.
10. Berthelot D., Thermochemie, Gauthier-Villars, Paris, 1897.
11. Bichowsky F. R., Rossini F. D., The Thermochemistry of Chemical Substances, Reinhold, New York, 1936.
12. Brewer L., Gillers P. W., Jenkins F. A., J. Chem. Phys., 16, 797, 1948.
13. Kern, J. Chem. Ed., 33, 272, 1958.

ГЛАВА VII

ЭНЕРГИЯ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

При достаточном сближении между молекулами начинают действовать по крайней мере два типа сил—силы отталкивания и силы притяжения. Понятие «молекулы» здесь охватывает как атомы, которые можно назвать простейшими молекулами, так и ионы, которые являются электрически заряженными молекулами. При отсутствии сил притяжения молекулы не могли бы образовывать конденсированных фаз, что всегда наблюдается на опыте. Если бы не было сил отталкивания, ничто бы не препятствовало слиянию молекул. Поведение молекул в значительной мере определяется соотношением сил отталкивания и притяжения.

Согласно второму закону движения Ньютона, сила X , действующая на частицу с массой m , равна произведению массы на ускорение или скорости изменения момента количества движения

$$X = m \frac{d^2x}{dt^2} = m \frac{du}{dt},$$

где x — пространственная координата, а u — скорость движения частицы в момент времени t . Можно также написать

$$X = m \frac{du}{dt} = m \frac{du}{dx} \frac{dx}{dt} = mu \frac{du}{dx},$$

откуда

$$mu \, du = X \, dx.$$

Интегрируя это выражение и учитывая, что постоянная интегрирования равна полной энергии E , получим

$$\frac{1}{2} mu^2 - \int X \, dx = E. \quad (1)$$

Второе слагаемое в левой части уравнения выражает работу, которую нужно затратить для того, чтобы заставить частицу двигаться в направлении, противоположном направлению действия силы; такая работа, следовательно, равна потенциальной энергии φ :

$$\varphi = - \int X \, dx. \quad (2)$$

Из этого уравнения, напоминающего уравнение $A = - \int P \, dV$, применявшееся в предыдущей главе, можно получить определение силы

$$X = - \frac{d\varphi}{dx}. \quad (3)$$

Изучение энергии взаимодействия и сил, действующих между молекулами, мы начнем с простейших электрических систем; при этом мы будем руководствоваться электростатическими законами, установленными Кулоном и Фарадеем.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ДВУХ ИОНОВ

С помощью известных опытов с крутильными весами Кулон нашел, что сила X , действующая между двумя электрическими зарядами e_A и e_B , расположенными на расстоянии a друг от друга, прямо пропорциональна произведению зарядов и обратно пропорциональна квадрату расстояния между ними. Таким образом, если считать, что заряды расположены в центрах частиц, и опустить множитель пропорциональности, то можно записать соотношение

$$X(a) = \frac{e_A e_B}{a^2}. \quad (4)$$

Сила в механике определяется через массу и ускорение. В качестве единицы силы можно принять такую силу, которая единичной массе сообщает единичное ускорение. Опыты Кулона показали существование сил иного типа, действующих между разделенными между собой электрическими зарядами. За единицу заряда условно приняли такое количество электричества, которое, будучи помещено на расстоянии 1 см от равного ему по величине заряда, действует на него с силой, равной единице. Определенная таким образом электростатическая единица количества электричества в $2,096 \cdot 10^9$ раз больше заряда электрона e . Электростатическая единица количества электричества аналогично единице массы в системе CGS сильно отличается от атомных значений соответствующих величин. Если оба заряда e_A и e_B положительны или оба отрицательны, то между ними действует сила отталкивания. Если e_A и e_B имеют разные знаки, то между зарядами действует сила притяжения. Отсюда следует, что

$$\varphi(a) = - \int \frac{e_A e_B}{a^2} da = \frac{e_A e_B}{a} + \text{const.}$$

Поэтому разность потенциальных энергий двух зарядов, находящихся на расстояниях a_1 и a_2 от выбранной точки, равна

$$\varphi(a_1) - \varphi(a_2) = e_A e_B \left(\frac{1}{a_1} - \frac{1}{a_2} \right).$$

Общепринятым стандартным состоянием является состояние бесконечно удаленных зарядов ($a = \infty$). По отношению к такому стандартному состоянию потенциальная энергия двух зарядов, расположенных на расстоянии a , равна

$$\varphi(a) = \int_a^{\infty} \frac{e_A e_B}{a^2} da = \frac{e_A e_B}{a}.$$

Так как e_A и e_B пропорциональны заряду протона e , то для потенциальной энергии взаимодействия двух ионов можно также написать

$$\varphi(a) = \frac{z_A e z_B e^2}{a} = \frac{z_A z_B e^2}{a}, \quad (5)$$

где z_A и z_B — валентности ионов, а $e = 4,802 \cdot 10^{-10}$ эл. ст. ед. На рис. 1 приведены некоторые типичные кривые зависимости энергии межйонного притяжения и отталкивания, построенные как функции расстояния между ионами.

Закон Кулона применим к зарядам в вакууме. Если заряды находятся в материальной среде, то к ним применим аналогичный закон, однако в дан-

ном случае действующая между зарядами сила будет в D раз меньше. Отсюда

$$X(a) = \frac{1}{D} \frac{e_A e_B}{a^2}; \quad \varphi(a) = \frac{1}{D} \frac{e_A e_B}{a}. \quad (6)$$

Фарадей нашел, что безразмерная постоянная D является свойством вещества и всегда больше единицы. Она называется диэлектрической проницаемостью. В вещественной среде электростатическая сила и энергия заряженных частиц меньше, чем в вакууме, для которого, по определению, D равна единице. Для водного раствора, например ($D=78,53$ при 25°C), потенциальная энергия притяжения двух одновалентных ионов противоположного знака, расположенных на расстоянии 7 \AA , равна $4,20 \cdot 10^{-14} \text{ эрг}$. Поскольку эту величину следует сопоставлять с kT ($4,12 \cdot 10^{-14} \text{ эрг}$), то можно сделать вывод о том, что для подобных систем кинетическая и электростатическая энергия пары ионов примерно одинаковы. Если в водном растворе ионы натрия и хлора расположить таким же образом, как в кристаллической решетке NaCl , концентрация соли будет $2,4 \text{ г-моль}$ на 1 л . В растворе, содержащем $2,4 \text{ ммоль}$ на 1 л при тех же условиях, среднее расстояние составит 70 \AA , и, следовательно, энергия электростатического взаимодействия пары ионов будет в десять раз меньше kT . Именно благодаря этому обстоятельству оказалось возможным развить электростатическую теорию сильно разбавленных водных растворов электролитов (см. гл. XVIII).

Сила, действующая на единичный положительный заряд ($e=+1$), называется напряженностью электрического поля или силой поля F . Отсюда напряженность поля, обусловленная зарядом e , расположенным в вакууме на расстоянии a , будет равна

$$F = \frac{e}{a^2}; \quad (7)$$

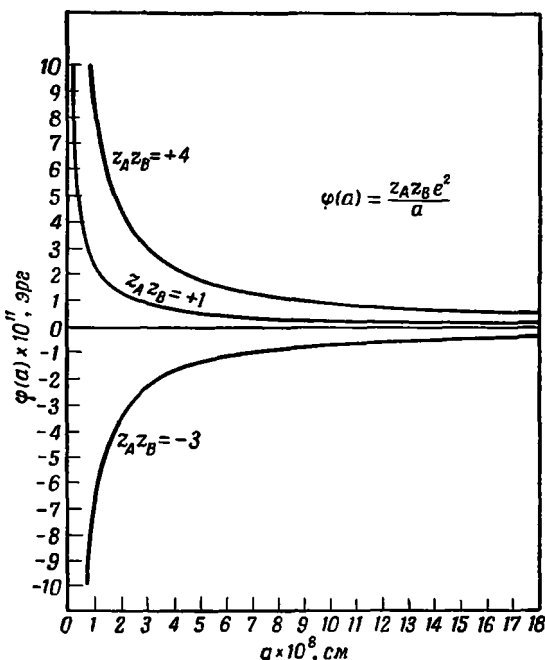
эта величина является положительной, если заряд, создающий поле, положителен.

ПОСТОЯННЫЙ ЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ ДИПОЛЬ

Если два электрических заряда e , равных по величине и противоположных по знаку, расположить на расстоянии l , то они образуют электрическую пару или диполь, момент которого, по определению, равен

$$\mu = el. \quad (8)$$

Опыт показывает, что все несимметричные молекулы обладают постоянными дипольными моментами, характер которых можно уяснить на простом примере молекулы бромистого водорода.



Р и с. 1. Кривые энергии взаимодействия ионов в зависимости от расстояния между ними.

Молекулу HBr можно построить из двух атомов H и Br или ионов H^+ и Br^- . Известно, что массы атомов или ионов сосредоточены в крайне малых ядрах, расстояния между которыми можно найти спектроскопически. В данном случае $a_e = 1,408 \text{ \AA}$. Если для ковалентных радиусов принять правило аддитивности, то молекулу HBr можно грубо представить себе так, как это показано на рис. 2, а. Из-за различия масс атомов центр тяжести молекулы лежит ближе к центру атома брома (см. рис. 8, гл. II). К этим выводам можно прийти, рассмотрев образование молекулы из атомов. Когда та же молекула образуется из ионов, то естественно считать, что центр тяжести электрических зарядов не совпадает ни с центром тяжести, ни с серединой межъядерного расстояния. Например, если предположить, что ион водорода в молекуле HBr имеет чисто протонный характер, а ион брома сохраняет свою большую заполненную симметричную 8-электронную оболочку, то молекулу



Р и с. 2. Схематическое изображение молекулы бромистого водорода.

HBr можно себе представить как облако отрицательного электричества с протоном, расположенным на его поверхности; это показано на рис. 2, б. Ни та, ни другая схема не является правильной. Молекула HBr не обладает электрической нейтральностью первой структуры и не имеет такой большой полярности, как это предполагается во второй. Точно известно лишь то, что пара электронов, образующих ковалентную связь, обладает противоположными спинами, и эти электроны сложным образом распределены между ядрами. Согласно квантовой теории, нет смысла определять точную траекторию движения электрона вокруг ядер. Следует удовлетвориться определением вероятности нахождения электрона в заданной области молекулы. На опыте найдено, что валентный электрон в среднем большую часть времени проводит около ядра брома; следовательно, молекула ведет себя, как если бы ее конец, расположенный у брома, был заряжен отрицательно, а водородный конец — положительно. Это можно условно изобразить с помощью стрелки, указывающей своим концом на положение отрицательного заряда, и плюсики, указывающего место положительного заряда; таким образом, молекулу HBr можно изобразить в виде $\overset{+}{\text{H}}\overset{-}{\text{Br}}$. Следует заметить, что нельзя найти в отдельности как положение, так и величину зарядов. Опыт дает только величину произведения $\mu = el$. Для бромистого водорода $\mu = 0,807 \cdot 10^{-18}$ эл. ст. ед. Следовательно, найденное значение дипольного момента составляет лишь 12% от величины, соответствующей чисто электростатической модели, изображенной на рисунке 2, б. Обычно дипольные моменты имеют порядок величины 10^{-18} эл. ст. ед.

Теоретическое рассмотрение дипольных моментов приведено в последующих разделах, а экспериментальные результаты собраны в гл. X—XII. Здесь мы только отметим, что симметричные молекулы не обладают дипольными моментами, так как распределение зарядов определяется симметрией молекул. Симметричные молекулы независимо от того, одноатомные они (например, аргон), двухатомные ($\text{H}-\text{H}$ и $\text{N} \equiv \text{N}$), линейные трехатомные ($\text{O}=\text{C}=\text{O}$) или тетраэдрические пятиатомные (CH_4 и CCl_4), не обладают постоянной полярностью. Всякая асимметрия, как в случае галогидоводородов, отражается в появлении дипольных моментов (табл. 1). Из теории валентности известно, что в молекулах воды и сероводорода центральные атомы обладают валентностями, направленными к атомам водорода; следовательно, асимметрия может быть вызвана только нелинейным строением трехатомной молекулы. Если бы в молекулах аммиака и фосфина трехвалентные атомы имели плоскую систему валентностей и равноценные связи, то молекулы

были бы неполярны; учитывая эквивалентность трех химических связей, приходится сделать вывод, что атомы не являются копланарными, а образуют пирамиду с тремя атомами водорода в нижних углах и многовалентным атомом в вершине пирамиды. Этан или диметил CH_3-CH_3 напоминает симметричную двухатомную молекулу. С другой стороны, диэтиловый эфир напоминает воду, и наличие дипольного момента указывает на то, что связи

Таблица 1

Дипольные моменты некоторых молекул в газовой фазе

Молекула	$\mu \cdot 10^{18}$, эд. ст. ед.	Молекула	$\mu \times 10^{18}$, эд. ст. ед.
Ag	0	NH_3	1,48
H_2	0	PH_3	0,55
N_2	0	CH_4	0
HCl	1,04 ₆	CH_3Cl	1,97
HBr	0,80 ₂	CH_2Cl_2	1,59
HJ	0,38 ₅	ClCl_3	0,95
CO_2	0	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$	0,99
H_2O	1,83	CCl_4	0
H_2S	1,02	C_2H_6	0

у атома кислорода не образуют угла 180° . Для сложных молекул дипольные моменты различных групп можно в первом приближении складывать векторно. Так, дипольный момент *n*-нитроанилина приближенно равен сумме моментов нитробензола и анилина. С другой стороны, *n*-дихлоробензол является неполярным, однако его орто- и мета-изомеры имеют постоянные моменты, которые легко оценить по дипольным моментам монозамещенных соединений. В неорганической и органической химии изучение дипольных моментов способствует выяснению структуры молекул, в физической химии — изучению химической активности и термодинамических свойств вещества.

ИОН-ДИПОЛЬНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ

Чтобы найти потенциальную энергию Φ постоянного диполя с моментом, равным μ_D , в поле, созданном ионом с зарядом e_A , или, другими словами, чтобы определить энергию взаимодействия иона и постоянного диполя, следует просто сложить кулоновские члены, выражающие взаимодействие иона с двумя полюсами диполя, заряженными $+e$ и $-e$. Пусть длина диполя равна l , а расстояние от его центра тяжести до центра иона равно a . Угол, образованный полярной осью и линией центров дипольного момента, обозначим через θ (рис. 3). Тогда

$$\Phi = \frac{e_A e}{PL} - \frac{e_A e}{PM}$$

Соответствующие геометрические построения LM показывают, что расстояния между ионом P и двумя полюсами диполя LM равны

$$PL = \left(a^2 + al \cos \theta + \frac{1}{4} l^2 \right)^{1/2} = a \left[1 + \left(\frac{l}{a} \cos \theta + \frac{l^2}{4a^2} \right) \right]^{1/2}$$

и

$$PM = \left(a^2 - al \cos \theta + \frac{1}{4} l^2 \right)^{1/2} = a \left[1 - \left(\frac{l}{a} \cos \theta - \frac{l^2}{4a^2} \right)^{1/2} \right]$$

Следовательно,

$$\varphi = -\frac{e_A e}{a} \left\{ \left[1 - \left(\frac{l}{a} \cos \theta - \frac{l^2}{4a^2} \right)^{1/2} \right] - \left[1 + \left(\frac{l}{a} \cos \theta + \frac{l^2}{4a^2} \right)^{1/2} \right] \right\}.$$

Во многих случаях можно считать, что расстояние l между полюсами диполя мало по сравнению с расстоянием a между центром тяжести диполя и ионом. Тогда полученное соотношение можно разложить в ряд по степеням l/a и не рассматривать высоких степеней l/a . В этом приближении

$$\varphi = -\frac{e_A e l \cos \theta}{a^2} \left(1 - \frac{3}{8} \frac{l^2}{a^2} \right).$$

Если l/a пренебрежимо мало, то для энергии взаимодействия получится выражение

$$\varphi = -\frac{e_A \mu_B \cos \theta}{a^2}, \quad (9)$$

поскольку $el = \mu_B$. Величина e_A/a^2 определяет напряженность электрического поля F , вызванного наличием иона на расстоянии a от диполя. Поэтому потенциальную энергию системы, состоящей из иона и диполя, можно определить из соотношения

$$\varphi = -F \mu \cos \theta. \quad (10)$$

В зависимости от знака заряда иона и величины угла θ взаимодействие постоянного диполя и иона может быть как притяжением, так и отталкиванием.

Рис. 3. Схема взаимодействия иона с постоянным диполем.

Молекулы растворителей в растворах электролитов являются высокополярными, и стабильность растворенных ионов в значительной мере определяется взаимодействием ионов с такими молекулами. Вода, аммиак, спирты, некоторые кетоны и нитросоединения—заметно ионизирующие растворители; их молекулы обладают постоянными дипольными моментами. Неионизирующие растворители, как, например, четыреххлористый углерод, представляют собой неполярные среды.

ПОЛЕ ПОСТОЯННОГО ДИПОЛЯ

Напряженность электрического поля в любой точке измеряется величиной силы, действующей на единицу положительного заряда, помещенного в эту точку. Чтобы определить поле, действующее в точке P (см. рис. 3) на расстоянии a от диполя LM , необходимо вернуться к задаче, изложенной в предыдущем разделе, и заменить ион с зарядом e_A единицей положительного электричества. Согласно закону Кулона, сила взаимодействия положительного конца диполя с единицей заряда равна $e/(PL)^2$. Компонента этой силы в направлении линии центров равна $[e/(PL)^2] \cos \alpha$; она действует в направлении OR . Сила взаимодействия отрицательного конца диполя с единицей положительного заряда равна $-e/(PM)^2$. Компонента этой силы, действующая в направлении линии центров, составляет $-[e/(PM)^2] \cos \beta$.

Результирующая сила, действующая в направлении OR , равна

$$\begin{aligned} F_1 &= \frac{e}{(PL)^2} \cos \alpha - \frac{e}{(PM)^2} \cos \beta = \frac{e}{(PL)^2} \frac{\left(a + \frac{l}{2} \cos \theta\right)}{PL} - \frac{e}{(PM)^2} \frac{\left(a - \frac{l}{2} \cos \theta\right)}{PM} = \\ &= \frac{ea}{(PL)^3} \left(1 + \frac{l}{2a} \cos \theta\right) - \frac{ea}{(PM)^3} \left(1 - \frac{l}{2a} \cos \theta\right) = \\ &= \frac{e}{a^3} \frac{\left(1 + \frac{l}{2a} \cos \theta\right)}{\left[1 + \left(\frac{l}{a} \cos \theta + \frac{l^2}{4a^2}\right)\right]^{3/2}} - \frac{e}{a^3} \frac{\left(1 - \frac{l}{2a} \cos \theta\right)}{\left[1 - \left(\frac{l}{a} \cos \theta - \frac{l^2}{4a^2}\right)\right]^{3/2}}. \end{aligned}$$

Прибегая снова к разложению в ряд и отбрасывая члены со степенями l/a выше второй, получим приближенное уравнение

$$F_1 = -\frac{2\mu \cos \theta}{a^3} \left[1 - \frac{3}{4} \frac{l^2}{a^2} \left(1 + \frac{5}{4} \cos^2 \theta\right)\right].$$

В тех случаях, когда можно пренебречь величиной l/a по сравнению с единицей,

$$F_1 = -\frac{2\mu \cos \theta}{a^3}. \quad (11)$$

Результирующая компонента сил отталкивания и притяжения в направлении, перпендикулярном линии центров, представляет собой полную силу, которая считается положительной в направлении увеличения θ :

$$\begin{aligned} F_2 &= -\left[\frac{e}{(PL)^2} \sin \alpha + \frac{e}{(PM)^2} \sin \beta\right] = \\ &= -\left[\frac{e}{(PL)^2} \frac{\left(\frac{1}{2}\right) l \sin \theta}{PL} + \frac{e}{(PM)^2} \frac{\left(\frac{1}{2}\right) l \sin \theta}{PM}\right] = \\ &= -\frac{1}{2} el \sin \theta \left[\frac{1}{(PL)^3} + \frac{1}{(PM)^3}\right]. \end{aligned}$$

Используя приведенные в предыдущем разделе выражения для PL и PM , можно получить соотношение

$$F_2 = -\frac{\mu \sin \theta}{a^3} \left[1 - \frac{3}{8} \frac{l^2}{a^2} (1 - 5 \cos^2 \theta)\right],$$

а для диполей, расположенных на больших расстояниях от заданной точки ($l/a \ll 1$),

$$F_2 = -\frac{\mu \sin \theta}{a^3}. \quad (12)$$

Приближенные уравнения (11) и (12), определяющие компоненты силы F_1 и F_2 , можно вывести и из приближенного выражения для ϕ , если взять частные производные по a и θ . Полная сила F , действующая на единицу заряда, т. е. напряженность поля в точке P , находится из уравнения для параллелограмма сил:

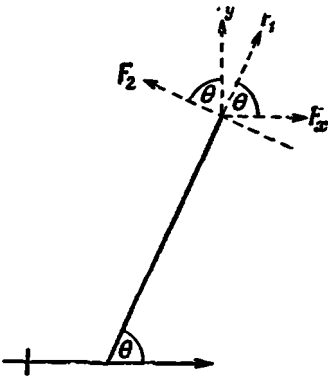
$$F^2 = F_1^2 + F_2^2.$$

Подставив приближенные значения F_1 и F_2 , вычисленные по уравнениям (11) и (12), получим

$$F^2 = \frac{\mu^2}{a^6} (1 + 3 \cos^2 \theta).$$

Сила поля, действующая при $\theta = 0$, вдвое больше силы поля, соответствующей положению $\theta = \pi/2$. Как впервые показал Гаусс, это является прямым следствием закона Кулона. Среднее значение $\cos^2 \theta$ равно $1/3$, поэтому

$$\overline{F^2} = \frac{2\mu^2}{a^6}. \quad (13)$$



Р и с. 4. Компоненты силы поля постоянного диполя.

Из рис. 4 видно, что компонента электрической силы, действующая в направлении полярной оси, равна

$$F_x = F_1 \cos \theta - F_2 \sin \theta = \frac{\mu}{a^3} (1 - 3 \cos^2 \theta),$$

а компонента силы в направлении, перпендикулярном полярной оси, равна

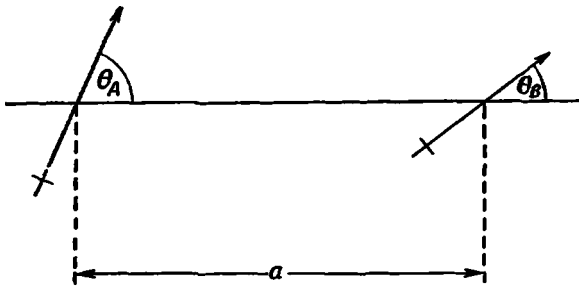
$$F_y = F_1 \sin \theta + F_2 \cos \theta = -\frac{3\mu}{a^3} \sin \theta \cos \theta.$$

Следовательно, результирующая сила направлена под углом φ к полярной оси, причем величина этого угла определяется из уравнения

$$\operatorname{tg} \varphi = \frac{\sin \theta \cos \theta}{\cos^2 \theta - (1/3)}.$$

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ДВУХ ПОСТОЯННЫХ ДИПОЛЕЙ

Энергию взаимодействия двух постоянных диполей можно найти, применив закон Кулона к четырем соответствующим зарядам. При этом используются такие же алгебраические и тригонометрические приемы, как и в преды-



Р и с. 5. Схема взаимодействия двух постоянных диполей.

дущем разделе, поэтому они здесь не приводятся. Приближенная формула для случая, когда оба диполя расположены на расстоянии a , значительно превышающем размеры самих диполей, имеет вид

$$\varphi = -\frac{\mu_A \mu_B}{a^3} [2 \cos \theta_A \cos \theta_B - \sin \theta_A \sin \theta_B \cos (\psi_A - \psi_B)]. \quad (14)$$

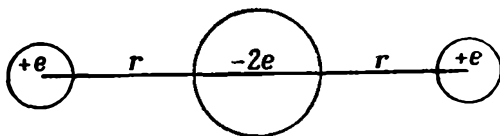
Здесь θ_A и θ_B — углы наклона полярных осей диполей к линии центров (рис. 5), а ψ_A и ψ_B — углы между полярными осями и перпендикулярами, проведенными через их центры. Максимальная энергия взаимодействия равна $+2\mu_A \mu_B / a^3$; она достигается, когда диполи расположены на одной прямой,

а одноименные заряды обращены друг к другу. Минимальная энергия равна $-2\mu_{AB}/a^3$ и достигается тогда, когда диполи расположены на одной прямой и их разноименные заряды обращены друг к другу.

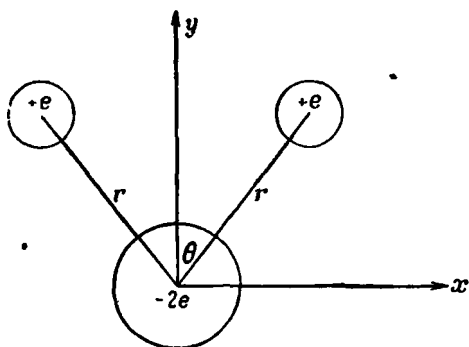
Электростатическое взаимодействие между молекулами, обладающими постоянными дипольными моментами, в значительной мере, если не полностью, объясняет стабильность двойных молекул карбоновых кислот в газообразном состоянии и растворах. Оно помогает также при истолковании изотерм адсорбции полярных молекул или описании поведения смесей таких жидкостей, как ацетон и хлороформ.

КВАДРУПОЛЬНЫЕ МОМЕНТЫ

Молекула, обладающая более чем двумя заряженными центрами, может обладать электрическим квадрупольным моментом, который формально аналогичен моменту инерции в механике. Квадрупольный момент можно определить уравнением $q = \sum e_i r_i^2$, где e_i — элемент заряда, а r_i — расстояние от некоторой точки отсчета внутри молекулы, например центра тяжести или центра заряда. Простейший квадруполь образуют точечные заряды при их симметричном линейном расположении, как показано на рис. 6. Приняв за точку отсчета центра аниона, находим, что $q = 2er^2$. Для угловой симметричной трехатомной молекулы, изображенной на рис. 7, квадрупольный момент относительно оси y равен $q = 2er^2 \sin^2 \theta$. Если пренебречь эффектами поляризации, то для такой молекулы дипольный момент равен $2er \cos \theta$. Мы уже указывали на то, что ни эксперимент, ни теория не могут дать точных значений e и r . Однако если представить себе, что элементы заряда расположены у ядер, то, принимая найденные на опыте значения дипольного момента, межатомных расстояний и валентного угла θ , можно определить e . Например, для молекулы воды $\mu = 1,834 \cdot 10^{-18}$ эл. ст. ед., $r = 0,958 \cdot 10^{-8}$ см и $\theta = 105^\circ$. Отсюда следует, что $e = 1,572 \cdot 10^{-10}$ эл. ст. ед., что составляет 0,328 от заряда электрона [1]. Квадрупольный момент составляет $1,82 \cdot 10^{-26}$ эл. ст. ед.



Р и с. 6. Линейный квадруполь.



Р и с. 7. Цилиндрично симметричный квадруполь.

Аналогичным путем можно рассмотреть и молекулу аммиака, предположив, что заряд $-3e$ находится у атома азота, а заряды $+e$ — на каждом из трех атомов водорода. Выражение для квадрупольных моментов таких молекул, которые обладают цилиндрической симметрией относительно дипольной оси, является относительно простым. Вполне симметричные молекулы типа метана обладают нулевым квадрупольным моментом.

Энергия взаимодействия иона с зарядом e_A и квадруполя с моментом q_B , расположенного на оси цилиндра, наклоненного под углом θ к линии центров, когда центры заряда и квадруполя расположены друг от друга на расстоянии a , приближенно выражается формулой

$$\varphi = -\frac{e_A q_B}{2a^3} (3 \cos^2 \theta - 1). \quad (15)$$

Силы, действующие на квадруполь в направлении линии центров и в перпендикулярном направлении, соответственно равны

$$F_1 = -\frac{3q_B}{2a^4} (3 \cos^2 \theta - 1) \quad \text{и} \quad F_2 = -\frac{3q_B}{a^4} \sin \theta \cos \theta.$$

θ , F_1 и F_2 , усредненные по всем значениям, равны нулю. Однако, как и для полей линейных диполей, среднее значение квадрата полной силы поля не равно нулю. Заметив, что среднее значение $\cos^4 \theta$ равно $1/5$, получим

$$\overline{F^2} = \frac{3q_B^2}{a^8}. \quad (16)$$

Энергия взаимодействия линейного диполя с моментом μ_A с квадрупольным моментом q_B равна

$$\varphi = -\frac{3}{2} \frac{\mu_A q_B}{a^4} f(\theta_1, \theta_2, \psi_1, \psi_2), \quad (17)$$

где f является сложной функцией четырех углов [1a].

ПОЛЯРИЗУЕМОСТЬ; ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКАЯ ИНДУКЦИЯ

Симметричный атом неона или симметричная молекула метана являются неполярными. Однако если их поместить во внешнее электрическое поле, то электроны и ядра этих частиц смещаются под действием поля и молекулы временно приобретают полярный характер. Это связано как со смещением ядра, так и со смещением электронов, однако более подвижные электроны вызывают основную часть эффекта. Схематически это показано на рис. 8. О частицах первоначально неполярных веществ, которые приобретают временную полярность, говорят, что они обладают наведенным (в отличие от постоянного) электрическим моментом. Обычно считают, что в не очень сильных полях наведенный момент прямо пропорционален напряженности поля:

$$\mu_i = \alpha F. \quad (18)$$

Р и с. 8. Электростатическая индукция в однородном поле.

Коэффициент пропорциональности α называется поляризуемостью. Найдем работу, затрачиваемую на образование наведенного момента. Сила, действующая на единицу заряда, равна напряженности поля F , а сила, действующая на заряд e , равна Fe . Работа, затрачиваемая на наведение момента, равна произведению этой силы на расстояние между зарядами; отсюда

$$w = \int_0^l Fe \, dl = \int_0^l \frac{\mu_i}{\alpha} e \, dl = e^2 \int_0^l \frac{l \, dl}{\alpha} = \frac{1}{2} \frac{e^2 l^2}{\alpha} = \frac{1}{2} \frac{\mu_i^2}{\alpha} = \frac{1}{2} \alpha F^2.$$

Очевидно, что работа w положительна и, следовательно, равна увеличению потенциальной энергии. Однако возникший диполь взаимодействует с исходным полем; энергия взаимодействия, согласно уравнению (10), равна

$$\varphi' = -F\mu_i,$$

так как ось диполя ориентирована в направлении поля. Объединяя это выражение с уравнением (18), получим

$$\varphi' = -\alpha F^2$$

Сложив ψ и φ' , получим следующее выражение для полной потенциальной энергии частицы с поляризуемостью α , помещенной в поле с напряженностью F :

$$\varphi = -\frac{1}{2}\alpha F^2. \quad (19)$$

Применим это соотношение сначала для описания взаимодействия неполярной молекулы, обладающей поляризуемостью α_A , с полем иона, заряд которого равен z_{BE} . Согласно уравнению (7), поле такого иона равно z_{BE}/a^2 . Поэтому потенциальная энергия системы, состоящей из иона и неполярной молекулы, будет равна

$$\varphi = -\frac{1}{2}\alpha_A F_B^2 = -\frac{1}{2} \frac{\alpha_A (z_{BE})^2}{a^4}. \quad (20)$$

По-видимому, именно таким взаимодействием вызвано притяжение нейтральных молекул иода к ионам иода в растворах.

Применим теперь уравнение (19) для описания взаимодействия молекул с поляризуемостью α_A с полем молекулы, обладающей постоянным моментом μ_B . Среднее поле в этом случае описывается уравнением (13), и для потенциальной энергии в среднем получится

$$\varphi_{A,B} = -\frac{1}{2}\alpha_A F_B^2 = -\alpha_A \mu_B^2/a^6.$$

Если молекула A имеет момент μ_A , а молекула B характеризуется поляризуемостью α_B , то энергия взаимодействия этих молекул равна

$$\varphi_{B,A} = -\frac{1}{2}\alpha_B F_A^2 = -\alpha_B \mu_A^2/a^6.$$

Сложив обе величины, получим следующее выражение для средней индукционной энергии пары разнородных полярных молекул:

$$\bar{\varphi} = -(\alpha_A \mu_B^2 + \alpha_B \mu_A^2)/a^6,$$

а для пары одинаковых молекул

$$\bar{\varphi} = -2\alpha\mu^2/a^6. \quad (21)$$

Наконец, рассмотрим молекулу с поляризуемостью α_A , помещенную в среднее поле, вызванное свободно вращающейся молекулой с квадрупольным моментом q_B . Из уравнений (16) и (19) следует, что средняя энергия взаимодействия равна

$$\bar{\varphi} = -\frac{3}{2} \frac{\alpha_A q_B^2}{a^8}. \quad (22)$$

ОБЩИЕ ЗАМЕЧАНИЯ ОТНОСИТЕЛЬНО ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКОЙ ЭНЕРГИИ И ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКИХ СИЛ

Потенциальная энергия взаимодействия пары ионов, иона и диполя или двух диполей соответственно изменяется обратно пропорционально первой, второй и третьей степеням расстояния между частицами. Из уравнения (3) следует, что соответствующие силы взаимодействия изменяются обратно пропорционально второй, третьей и четвертой степеням расстояния. Энергия и силы могут быть как положительными, так и отрицательными. Однако в большинстве случаев уравнения (5), (9) и (14) применяются к минимальным значениям энергии, соответствующим наиболее устойчивым положениям частиц. Чтобы сравнить порядок величины этих трех электростатических энергий взаимодействия, следует применить выведенные

уравнения к системам, состоящим из одновалентных ионов и диполей с моментами, равными $10 \cdot 10^{18}$ эл. ст. ед., расположенными в вакууме на расстояниях порядка 10^{-8} см. Эти энергии соответственно равны 330, 69 и 29 ккал.

Описанные выше три типа электростатической индукции характеризуются величинами энергии, изменяющимися обратно пропорционально четвертой, шестой и восьмой степеням расстояния и всегда отрицательными.

Все шесть типов энергии притяжения можно выразить общим уравнением

$$\varphi = - \frac{B}{a^m},$$

где B — постоянная, величину которой дает электростатическая теория; показатель степени m имеет целочисленные значения 1, 2, 3, 4, 6 или 8. В тех случаях, когда B не зависит от углов, говорят, что силы являются сферически симметричными*.

Наиболее важным является случай, когда $m=6$, а B дается уравнением (156) гл. IV. Здесь энергия притяжения определяется связью электронных осцилляторов и проявляется для каждой пары частиц, содержащих электроны.

ПОТЕНЦИАЛЬНАЯ ЭНЕРГИЯ И НЕКОТОРЫЕ ДРУГИЕ СВОЙСТВА ИЗОЛИРОВАННОЙ ПАРЫ ЧАСТИЦ

При рассмотрении сил внутреннего отталкивания, о которых, вообще говоря, известно значительно меньше, чем о силах притяжения, естественно, хотя и не обязательно, предположить, что энергию отталкивания можно записать в том же виде, как и энергию электростатического притяжения. В этом случае можно написать

$$\varphi_{\text{общ}} = \varphi_{\text{оттолк}} + \varphi_{\text{притяж}}$$

или просто

$$\varphi = Aa^{-n} - Ba^{-m}, \quad (23)$$

где A — положительная постоянная, а показатель степени n — число, большее чем m . Это уравнение применяется в ряде разделов физической химии [4]. Перед рассмотрением этого вопроса обратимся сначала к свойствам изолированной пары частиц, подчиняющихся записанному потенциальному закону.

Если энергия двух частиц достигла минимума, то сила, действующая между ними, равна нулю; отсюда

$$-\left(\frac{d\varphi}{da}\right)_{a=a_e} = 0, \quad (24)$$

где a_e — равновесное расстояние между частицами (рис. 9). Отсюда следует, что

$$a_e^{n-m} = \frac{nA}{mB} \quad (25)$$

и что энергия φ_e , соответствующая этому межатомному расстоянию, равна

$$\varphi_e = Ba_e^{-m} \left(\frac{m}{n} - 1\right) = Aa_e^{-n} \left(1 - \frac{n}{m}\right). \quad (26)$$

* Простое изложение вопроса об электростатических взаимодействиях см., например, в книге Уотерса и статье Лондона [16]; некоторые прямые следствия для химии разобраны в статье Шермана и Мелвин-Хьюза [2]. Более полные сведения можно найти в монографии Ван-Аркеля и Де-Бура [3] и работе [36].

Исключив A и B , уравнение (26), иногда называемое уравнением Ми, можно переписать в следующем виде:

$$\varphi = \varphi_e \frac{1}{(m-n)} \left[m \left(\frac{a_e}{a} \right)^n - n \left(\frac{a_e}{a} \right)^m \right]. \quad (27)$$

Из выведенного соотношения видно, что энергия диссоциации стабильной пары частиц равна

$$D_e = \varphi_{a=\infty} - \varphi_{a=a_e} = -\varphi_e \quad (28)$$

и что избыток энергии при увеличении расстояния между частицами от a_e до a составляет

$$\omega = \varphi - \varphi_e = \frac{D_e}{(n-m)} \left\{ n \left[1 - \left(\frac{a_e}{a} \right)^m \right] - m \left[1 - \left(\frac{a_e}{a} \right)^n \right] \right\}. \quad (29)$$

Чтобы определить, как изменяется энергия ω при небольших смещениях от равновесного положения частиц в молекуле, воспользуемся соотношением

$$x = \frac{a - a_e}{a_e},$$

откуда

$$\frac{a_e}{a} = \frac{1}{1+x}$$

и, следовательно,

$$\omega = \frac{D_e}{n-m} \left\{ n \left[1 - (1+x)^{-m} \right] - m \left[1 - (1+x)^{-n} \right] \right\}. \quad (29a)$$

Разлагая в ряд выражение, заключенное в круглые скобки, и пренебрегая членами, содержащими x в степени выше второй, получим (см. Приложение 4)

$$\omega = \frac{1}{2} mn D_e x^2 = \frac{1}{2} \frac{mn D_e}{a_e^2} (a - a_e)^2.$$

Таким образом, энергия смещения пропорциональна квадрату смещения, а движение оказывается простым гармоническим колебанием с частотой

$$\nu_e = \frac{1}{2\pi a_e} \sqrt{\frac{mn D_e}{\mu}}, \quad (30)$$

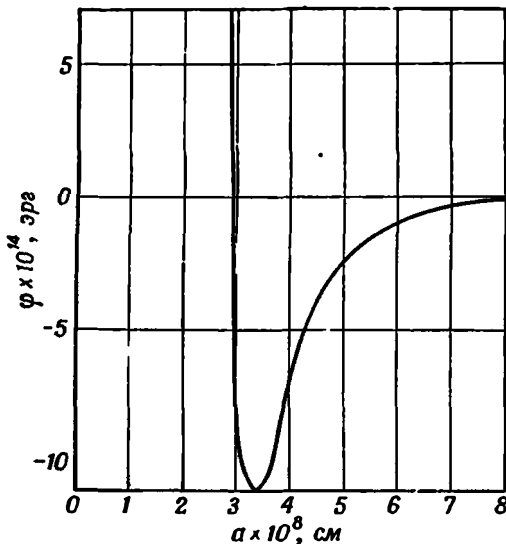
где μ — приведенная масса [5].

Можно заметить, что первые два слагаемых при разложениях в ряды функций $(1+x)^{-m}$ и e^{-mx} совпадают. При достаточно малых x , когда можно опустить члены с высшими степенями, в качестве предельного можно написать соотношение

$$(1+x)^{-m} = e^{-mx},$$

и на этом основании уравнение (29a) переписать в виде

$$\omega = \frac{D_e}{n-m} \left[n (1 - e^{-mx}) - m (1 - e^{-nx}) \right]. \quad (31)$$



Р и с. 9. Кривая зависимости потенциальной энергии пары атомов ртути от расстояния между ними.

Разлагая в ряд и пренебрегая членами со степенями x выше второй, можно получить то же самое выражение для энергии смещения. Когда x равно бесконечности, w равно D_e . Поэтому уравнение (31) можно считать одной из форм уравнения Ми. Частный случай, когда $n/m = 2$, представляет наибольший интерес, так как при этом

$$w = D_e \left[1 - e^{-\frac{m}{a_e}(a-a_e)} \right]^2; \quad (32)$$

получаемое соотношение совпадает с уравнением Морзе

$$w = D_e \left[1 - e^{-\kappa(a-a_e)} \right]^2, \quad (\text{IV}, 140)$$

при условии, что

$$\kappa = m/a_e. \quad (33)$$

Считалось общепринятым, что только эмпирическое уравнение Морзе справедливо для описания энергии атомов в двухатомной молекуле.

Таблица 2

Численные значения постоянных энергии межмолекулярного взаимодействия некоторых двухатомных молекул

Молекула	$\kappa \times 10^{-8}$, см ⁻¹	$a_e \times 10^8$, см	m	n
H ₂	1,963	0,7415	1,47	3
O ₂	2,34	1,2074	2,83	6
N ₂	2,46	1,0976	2,98	5
NO	2,55	1,1508	2,93	6

Однако нет существенных возражений и против использования для этой же цели уравнения Ми. Благодаря применению уравнения (33) и использованию значений констант в уравнении Морзе, приведенных в табл. 2 для ряда двухатомных молекул, удалось установить достаточно точные значения m и n .

Сделать выбор между степенным и экспоненциальным законами отталкивания довольно трудно, но, как показано, есть ясные теоретиче-

ские доводы в пользу степенного закона для энергии притяжения. Можно построить и соответствующую гибридную функцию с использованием экспоненциального закона для энергии отталкивания и степенного закона для притяжения:

$$\varphi = \frac{D_e}{n-m} \left[m e^{-n \left(\frac{a-a_e}{a_e} \right)} - n \left(\frac{a_e}{a} \right)^m \right]. \quad (34)$$

Борн, Кирквуд и другие долгое время для описания сил отталкивания использовали экспоненциальный закон

$$\varphi_{\text{отталк}} = b e^{-(a-a_e)/\rho}, \quad (35)$$

где b и ρ — постоянные, причем ρ соответствует выражению a_e/n в уравнении (34), а, следовательно,

$$n = a_e/\rho. \quad (36)$$

Для большинства кристаллов щелочных галогенидов, как это показано в гл. XIII, ρ примерно равно $0,345 \cdot 10^{-8}$ см, а расстояние a_e лежит в пределах от $2 \cdot 10^{-8}$ до $4 \cdot 10^{-8}$ см. В этом случае n изменяется от 5,8 до 11,6, увеличиваясь с возрастанием атомного веса. Из уравнения (34) следует, что при малых смещениях энергия смещения выражается формулой

$$w = \frac{1}{2} \frac{mnD_e}{a_e^2} \left(1 - \frac{1}{n-m} \right) (a - a_e)^2. \quad (37)$$

Этому отвечает частота гармонических колебаний, несколько меньшая, чем вычисленная по уравнению (29).

ДРУГАЯ УДОБНАЯ ФОРМА УРАВНЕНИЯ МИ

Уравнение Ми определяет потенциальную энергию ϕ изолированной пары частиц, как функцию расстояния между ними a и некоторого числа постоянных. Минимальное число их равно четырем. Чаще всего целые числа m и n можно считать известными, так что остается только выразить ϕ через a и две постоянные. В исходной работе Ми в качестве этих постоянных были выбраны A и B из уравнения (23). В ряде других работ (например, Гердцберга, Леннард-Джонса) предпочтение отдавалось постоянным ϕ_e и a_e из уравнения (27). С помощью уравнений, приведенных в предыдущем разделе, потенциальную энергию ϕ при желании можно выразить через A и ϕ_e или через B и ϕ_e . Сейчас используется другая удобная форма этого уравнения. В ней ϕ выражено через $-\phi_e$ (или D_e) и расстояние σ , при котором центры частиц сближены настолько, что энергия взаимодействия равна нулю (рис. 10). Из уравнения (27) видно, что σ определяется соотношением

$$m \left(\frac{a_e}{\sigma} \right)^n = n \left(\frac{a_e}{\sigma} \right)^m,$$

или

$$\frac{\sigma}{a_e} = \left(\frac{m}{n} \right)^{\frac{1}{n-m}}. \quad (38)$$

Исключив a_e из уравнений (27) и (38), найдем

$$\phi = \frac{D_e}{n-m} \left(\frac{n^n}{m^m} \right)^{\frac{1}{n-m}} \left[\left(\frac{\sigma}{a} \right)^n - \left(\frac{\sigma}{a} \right)^m \right]. \quad (39)$$

Для удобства введем обозначение

$$\left(\frac{n^n}{m^m} \right)^{\frac{1}{n-m}} = \gamma.$$

Если n равно 12, а m равно 6, то γ равно 24; при n , равном 9, и m , равном 6, γ равно $81/4$. Следовательно, в этих частных случаях уравнение (39) принимает вид

$$\phi = 4D_e \left[\left(\frac{\sigma}{a} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{a} \right)^6 \right] \quad (39a)$$

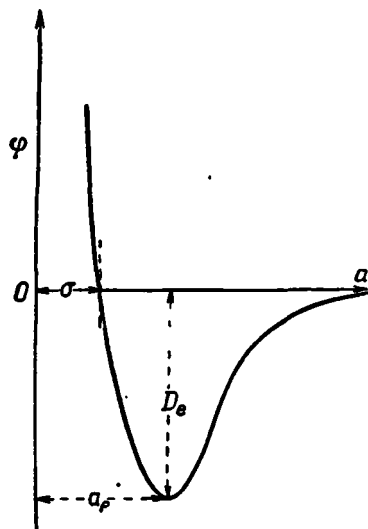
и

$$\phi = \frac{27}{4} D_e \left[\left(\frac{\sigma}{a} \right)^9 - \left(\frac{\sigma}{a} \right)^6 \right]. \quad (39b)$$

Эти выражения часто условно называют 12 : 6 и 9 : 6 потенциалами. Кроме того, уравнение (39a) часто называют потенциалом Леннард-Джонса.

ПОТЕНЦИАЛЬНАЯ ЭНЕРГИЯ СИСТЕМЫ ЧАСТИЦ

Вообще говоря, можно считать, что в системе, построенной из N частиц, любая из них образует пару с каждой из $(N-1)$ остальных частиц. Полное число таких пар равно $N(N-1)/2$, или приблизительно $1/2 N^2$, поскольку N обычно большое число. Причину возникновения множителя $1/2$ можно проиллюстрировать расположением частиц в шахматном порядке, как это показано на рис. 11. Чтобы подсчитать число пар, которые могут образовать расположенные рядом частицы, начнем с частицы, обозначенной буквой i , и проведем

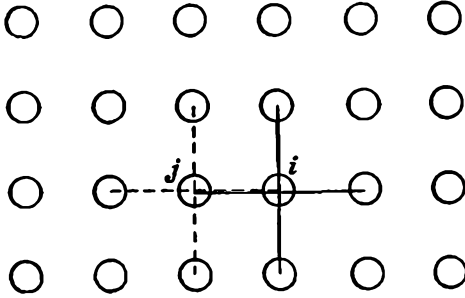


Р и с. 10. Соотношение между величинами σ и a_e .

четыре линии к ее ближайшим соседям. Повторив ту же операцию для частицы j , легко видеть, что при этом одна пара оказывается сосчитанной дважды. Число соседних пар, которые могут быть образованы из N частиц при таком плоском расположении, равно $\frac{1}{2} N \times 4$. В общем случае если число ближайших соседей в системе частиц равно c , то число пар частиц, расположенных рядом, равно $\frac{1}{2} Nc$, а полное число пар составляет $\frac{1}{2} N^2$. Таким образом, потенциальная энергия N одинаковых частиц в системе равна

$$U = \frac{1}{2} N^2 \bar{\varphi}, \quad (40)$$

где $\bar{\varphi}$ — средняя энергия, приходящаяся на пару частиц. Теперь задача



Р и с. 11. Плоское расположение молекул, иллюстрирующее «двойной подсчет».

состоит в том, чтобы вычислить $\bar{\varphi}$ для разных систем. Начнем с рассмотрения твердых тел и жидкостей в условиях, близких к тройной точке, так как при этом большая часть полной потенциальной энергии определяется непосредственным взаимодействием ближайших соседних частиц и передается уравнением

$$U = \frac{1}{2} Nc\varphi,$$

где φ — энергия взаимодействия пары изолированных частиц. Так, например, если предположить, что для отдельной пары частиц выполняется закон Ми, потенциальная энергия взаимодействия ближайших соседей равна

$$U = \frac{1}{2} Nc(Aa^{-n} - Ba^{-m}).$$

Чтобы подсчитать долю потенциальной энергии, обусловленную взаимодействием со всеми остальными частицами, лежащими вне ближайшей координатной сферы, следует ввести численную постоянную s , не сильно отличающуюся от единицы. В этом случае для полной потенциальной энергии системы, состоящей из N частиц, каждая из которых находится на расстоянии a от соседней, можно записать выражение

$$U = \frac{1}{2} Nc (s_n Aa^{-n} - s_m Ba^{-m}). \quad (41)$$

Если рассматриваемая система является кристаллом, в котором все частицы расположены в узлах пространственной решетки, то постоянную s с любой степенью точности можно определить, исходя из геометрических соображений. Так, например, в кристалле каменной соли каждую частицу окружают 6 ближайших соседних частиц, находящихся на расстоянии a , 12 соседних частиц, находящихся на расстоянии $a\sqrt{2}$, 8 — на расстоянии $a\sqrt{3}$ и т. д. Энергия отталкивания одной молекулы от всех остальных частиц в кристалле выражается уравнением

$$\varphi_{\text{отталк}} = \left(\frac{6A}{a^n} + \frac{12A}{(\sqrt{2}a)^n} + \frac{8A}{(\sqrt{3}a)^n} + \dots \right) = \frac{6A}{a^n} \left(1 + \frac{2}{2^{n/2}} + \frac{4}{3^{n/2}} + \dots \right) = \frac{cAs_n}{a^n}.$$

В табл. 3 приведены величины s , вычисленные [6] для ряда кубических решеток.

Таблица 3

Численные значения постоянных суммирования (s_n или s_m) для некоторых кубических решеток

n или m	Кубическая решетка типа решетки каменной соли ($c = 6$)	Объемноцентрированная кубическая ($c = 8$)	Гранецентрированная кубическая ($c = 12$)
6	1,4003	1,5317	1,2045
9	1,1048	1,2368	1,0410
12	1,0337	1,1394	1,0110
15	1,0115	1,0854	1,0033

Жидкости характеризуются наличием ближнего порядка и отсутствием дальнего порядка. В этом случае постоянные s вычисляются следующим образом. Энергия взаимодействия выбранной частицы с ее ближайшими соседними частицами по-прежнему равна

$$\psi_1 = c (Aa^{-n} - Ba^{-m}),$$

где c — число таких частиц. Если концентрацию, выраженную в молекулах на 1 см^3 , обозначить через n , то число частиц в шаровом слое толщиной dr , расположенном на расстоянии r от этой частицы, составит $4\pi nr^2 dr$. Таким образом, энергия взаимодействия выбранной частицы со всеми остальными частицами, лежащими за пределами первой сферы, равна

$$\psi_2 = 4\pi n \int_{r=Ka}^{r=\infty} (Ar^{-n} - Br^{-m}) r^2 dr,$$

где нижний предел по r — это радиус второй сферы, а K — безразмерный параметр. Учитывая, что $n = \frac{1}{\kappa a^3}$, где κ — также безразмерный параметр, можно записать

$$\psi_2 = \frac{4\pi}{\kappa} \left[\frac{Aa^{-n}}{(n-3)K^{n-3}} - \frac{Ba^{-m}}{(m-3)K^{m-3}} \right].$$

Принимая во внимание, что $U = (1/2)N(\psi_1 + \psi_2)$, можно после сложения записать

$$s_n = 1 + \frac{4\pi}{\kappa n (n-3) K^{n-3}}. \quad (42)$$

Аналогичное уравнение получается и для s_m . Рассматривая случай гранецентрированной кубической решетки, для которой $c = 12$, $\kappa = 1/\sqrt{2}$ и $K = \sqrt{2}$, находим значения $s_6 = 1,2198$, $s_9 = 1,0389$ и $s_{12} = 1,0092$, что не очень сильно отличается от постоянных, приведенных для кристаллов в табл. 3. Для решетки алмаза ($c = 4$, $\kappa = 8/3\sqrt{3}$, $K = 4/\sqrt{6}$) уравнение (42) дает $s_6 = 1,4495$, $s_9 = 1,1032$ и $s_{12} = 1,0574$.

После этих вводных замечаний относительно применяемых величин и методов расчета констант суммирования (точных для кристаллов и приближенных для других конденсированных систем) вернемся к выражению (41) для полной потенциальной энергии N молекул. Поделив величину энергии на N , получим среднюю потенциальную энергию, приходящуюся на одну молекулу:

$$u = \frac{1}{2}c (s_n Aa^{-n} - s_m Ba^{-m}). \quad (43)$$

Воспользовавшись условием равновесия

$$-\left(\frac{du}{da}\right)_{a=a_s} = 0, \quad (44)$$

найдем, что расстояние a_s , характеризующее систему в условиях, когда ее потенциальная энергия имеет минимальное значение, выражается соотношением

$$a_s^{n-m} = \frac{s_n n A}{s_m m B}. \quad (45)$$

Минимальную величину потенциальной энергии можно записать в двух эквивалентных формах:

$$u_s = \frac{1}{2} c s_m B a_s^{-m} \left(\frac{m}{n} - 1\right) = \frac{1}{2} c s_n A a_s^{-n} \left(1 - \frac{n}{m}\right). \quad (46)$$

Исключив A и B из уравнений (43) и (46), получим

$$u = \frac{u_s}{m-n} \left[m \left(\frac{a_s}{a}\right)^n - n \left(\frac{a_s}{a}\right)^m \right]. \quad (47)$$

Избыток потенциальной энергии при бесконечном взаимном удалении частиц по сравнению с потенциальной энергией частиц, находящихся на расстоянии a_s одна от другой, равен внутренней теплоте сублимации или испарения:

$$\lambda_1 = u_{a=\infty} - u_{a=a_s} = -u_s. \quad (48)$$

Уравнения (43) — (48) очень напоминают уравнения (23) — (28).

ЧАСТОТА КОЛЕБАНИЯ ЧАСТИЦ В КОНДЕНСИРОВАННЫХ СИСТЕМАХ

Если ψ — энергия взаимодействия частиц с окружающей средой, то сила, действующая на частицу в направлении оси x , равна

$$X = -\frac{d\psi}{dx}.$$

На основании анализа опытных данных можно предположить, что эта сила окажется квазиупругой, подчиняющейся закону Гука и, следовательно, пропорциональной смещению x :

$$X = -K_x x,$$

где K_x — постоянная возвращающей силы. Дифференцируя по x эти выражения для X и приравнявая правые части уравнений, получим

$$K_x = \frac{d^2\psi}{dx^2}.$$

В Приложении 5 показано, что если какое-нибудь свойство, такое, как в данном случае ψ , является функцией только радиального расстояния, то ее вторую производную в декартовой системе координат можно преобразовать к полярным координатам с помощью уравнения

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{d^2\psi}{dy^2} + \frac{d^2\psi}{dz^2} = \frac{d^2\psi}{da^2} + \frac{2}{a} \frac{d\psi}{da}.$$

Так как мы ищем средние значения величин, то все слагаемые в левой части этого уравнения можно считать одинаковыми. Отсюда следует, что

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = \frac{d^2\psi}{dy^2} = \frac{d^2\psi}{dz^2} = \frac{1}{3} \left(\frac{d^2\psi}{da^2} + \frac{2}{a} \frac{d\psi}{da} \right).$$

Следовательно,

$$K_x = \frac{1}{3} \left(\frac{d^2\psi}{da^2} + \frac{2}{a} \frac{d\psi}{da} \right).$$

Но, поскольку

$$\psi = 2u,$$

можно написать

$$K_x = \frac{2}{3} \left(\frac{d^2u}{da^2} + \frac{2}{a} \frac{du}{da} \right). \quad (49)$$

Энергии смещения равны соответственно

$$\omega_x = \frac{1}{3} \left(\frac{d^2u}{da^2} + \frac{2}{a} \frac{du}{da} \right) x_1^2,$$

$$\omega_y = \frac{1}{3} \left(\frac{d^2u}{da^2} + \frac{2}{a} \frac{du}{da} \right) y^2,$$

$$\omega_z = \frac{1}{3} \left(\frac{d^2u}{da^2} + \frac{2}{a} \frac{du}{da} \right) z^2,$$

$$\omega_r = \frac{1}{3} \left(\frac{d^2u}{da^2} + \frac{2}{a} \frac{du}{da} \right) r^2.$$

Таким образом, частота каждого из линейных колебаний одинакова и равна частоте радиального колебания, которая выражается уравнением (47):

$$\nu = \frac{1}{2\pi a} \left\{ \frac{2mn\mu_s}{3(m-n)\mu_s} \left[(n-1) \left(\frac{a_s}{a} \right)^n - (m-1) \left(\frac{a_s}{a} \right)^m \right] \right\}^{1/2}. \quad (50)$$

Если бы для частицы с массой m^* рассматривались только колебания относительно ближайших к ней соседних частиц, число которых равно s , то приведенная масса равнялась бы

$$\mu_s = m^* \left(\frac{c}{c+1} \right).$$

Однако колебание частицы происходит по отношению ко всей окружающей среде, и, таким образом, μ_s равно m^* — массе частицы. При $a = a_s$ получится

$$\nu_s = \frac{1}{2\pi a_s} \left[\frac{2mn| -u_s |}{3\mu} \right]^{1/2}. \quad (51)$$

Более строгий вывод этого соотношения приведен в работе Ми [4] и в Приложении 10.

Данный вопрос интересно рассмотреть с несколько иной точки зрения. Энергия взаимодействия частицы с окружающей средой равна $2u$. Разлагая уравнение (47) в ряд, можно найти, что энергия смещения пропорциональна $(a - a_s)^2$. Однако отсюда нельзя определять частоту колебаний, так как здесь предполагается, что смещения линейны, т. е. такие, которые наблюдались бы, если бы с ближайших соседних частиц, а также и все другие частицы системы действовали на выбранную частицу в одном направлении. Эту трудность можно преодолеть, если учесть, что все направления смещений равновероятны, и взять среднее значение $(a - a_s)^2$ для всех величин от нуля до r ; это дает $\frac{1}{3}r^2$. Таким путем получится тот же результат, что и прежде.

СООТНОШЕНИЕ МЕЖДУ НЕКОТОРЫМИ СВОЙСТВАМИ ИЗОЛИРОВАННОЙ ПАРЫ ЧАСТИЦ И СВОЙСТВАМИ ЧАСТИЦЫ В КОНДЕНСИРОВАННОЙ СИСТЕМЕ

Путем сопоставления уравнений (25) и (45) можно получить следующее соотношение между равновесным расстоянием a_e , разделяющим частицы в изолированной паре, и равновесным расстоянием a_s для соседних частиц

в конденсированной системе:

$$\left(\frac{a_e}{a_s}\right)^{n-m} = \frac{s_m}{s_n}. \quad (52)$$

Совершенно аналогично из двух уравнений (26) и (46) можно получить соотношение между минимальной потенциальной энергией φ_e изолированной пары и средней энергией u_s для частицы в конденсированной системе

$$\frac{u_s}{\varphi_e} = \frac{1}{2} c \frac{s_m^{n/(n-m)}}{s_n^{m/(n-m)}}. \quad (53)$$

И, наконец, сопоставление уравнений (30) и (51) при учете того, что μ_e равно половине массы изолированной частицы, а μ_s — это масса молекулы в конденсированной фазе, ведет к следующему соотношению между частотами колебаний:

$$\left(\frac{v_s}{v_e}\right)^2 = \frac{c}{6} \frac{s_m^{(n+2)/(n-m)}}{s_n^{(m+2)/(n-m)}}. \quad (54)$$

С помощью констант, приведенных в табл. 3, можно, например, найти, что для гранецентрированной кубической решетки (при m , равном 6, и n , равном 9): $a_e/a_s = 1,050$; $u_s/\varphi_e = 9,676$; $v_s/v_e = 1,806$. Для той же системы при $n=12$ получается: $a_e/a_s = 1,030$; $u_s/\varphi_e = 8,610$; $v_s/v_e = 1,744$. Таким образом, взаимодействие молекул в конденсированной системе приводит к небольшому (3—5%-ному) уменьшению равновесного межатомного расстояния, увеличению на 74—80% частоты колебания и изменению средней потенциальной энергии на 40—60%.

МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПОСТОЯННЫХ В УРАВНЕНИИ МИ

Поскольку большинство физико-химических свойств молекулярных систем связано с энергией межмолекулярного взаимодействия, существует много методов определения постоянных для различных силовых полей. Здесь будет описано лишь несколько методов, применяемых для вычисления четырех постоянных в уравнении Ми:

$$\varphi = Aa^{-n} - Ba^{-m}. \quad (23)$$

К решению задачи мы приступим так, как если бы нам ничего не было известно относительно величин A , B , n и m , хотя для большинства систем можно сделать обоснованные предположения по крайней мере относительно одной из этих величин, что значительно упрощает задачу. Например, если при вычислении стабильности ионных решеток принять, что действуют только кулоновские силы притяжения, то величину m можно считать равной единице, а B принять равной квадрату заряда иона, умноженному на постоянную Маделунга.

Как показал Борн, это предположение подтверждается совпадением результатов расчета с опытными данными (см. гл. XIII). Более трудным оказалось сделать правильные предположения относительно величины m для газов и жидкостей. Успех Ван-дер-Ваальса при выводе уравнения состояния реальных газов привел многих исследователей к решению без дальнейших проверок использовать значение $m=3$. Это же допущение принял и Ми [4] при рассмотрении вопроса о свойствах жидкостей, хотя в других отношениях его метод является общим. Однако в дальнейшем Тирер [7] показал, что если энергия притяжения двух молекул выражается уравнением вида Ba^{-m} , где m — целое число, то m не может быть меньше 4 и вероятнее

всего равно 6, если не больше. Это было принято во внимание только после того, как Лондон, пользуясь выводами квантовой механики, показал, что m равно 6 [уравнение (156) гл. IV]. Мы больше не будем предвосхищать решения вопросов и начнем наше рассмотрение, прибегая к возможно меньшему числу допущений. Только следуя этому пути, можно полностью понять или оценить степень ограниченности использованных методов.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРОИЗВЕДЕНИЯ mn ПО СЖИМАЕМОСТИ; МЕТОД БОРНА — ЛАНДЕ

В гл. VI [уравнение (12)] показано, что d^2E/dV^2 равно $1/\beta V$ для всех систем при абсолютном нуле. Более того, при $T=0$ вся энергия системы является потенциальной, т. е. $E=U$, если не учитывать небольшую энергию нулевых колебаний, равную $3/2 h\nu$. Борн, основываясь на данных термодинамики и статистики, показал, что то же условие выполняется для таких конденсированных систем, как твердые тела и жидкости при низких температурах. В качестве критерия механической стабильности конденсированных систем при умеренных температурах можно принять величину

$$\frac{d^2u}{dv^2} = \frac{1}{\beta v}, \quad (55)$$

где u — потенциальная энергия, приходящаяся на молекулу, β — сжимаемость вещества, v — молекулярный объем, связанный со структурным фактором κ и расстоянием a между ближайшими соседними молекулами по уравнению

$$v = \kappa a^3. \quad (56)$$

В данном случае

$$\frac{du}{dv} = \frac{du}{da} \frac{da}{dv} = \frac{1}{3\kappa a^2} \frac{du}{da}$$

и

$$\frac{d^2u}{dv^2} = \frac{d}{dv} \left(\frac{du}{dv} \right) = \frac{1}{3\kappa a^2} \frac{d}{da} \left(\frac{du}{da} \right).$$

Следовательно,

$$\frac{1}{\beta} = \frac{1}{9v} \left[a^2 \frac{d^2u}{da^2} - 2a \frac{du}{da} \right]. \quad (57)$$

Воспользовавшись уравнением (47) для u и ограничившись величинами a , не сильно отличающимися от равновесного значения a_s , получим

$$\frac{1}{\beta_s} = \frac{mn | -u_s |}{9v_s} = \frac{mn | -U_s |}{9V_s}. \quad (58)$$

Здесь заглавные буквы относятся к молярным величинам. Как следует из данных, приведенных в табл. 4, это уравнение, первоначально использованное только для кристаллов [8], можно применять и для более широкого круга веществ. Как указывалось, m равняется 1 для ионных взаимодействий; таким образом, произведение mn в этих случаях определяет величину n (оно равно величине n). Во втором столбце табл. 4 приведены ссылки на источники, в которых указаны данные о термодинамических величинах для рассмотренных веществ.

Вместо того чтобы экстраполировать к абсолютному нулю отдельно величины V , β и U , как это сделано в табл. 4, можно экстраполировать саму величину $9V/\beta U$. Для CCl_4 она равна 30,9 при 250° К и 24,7 при 300° К. При линейной экстраполяции находим, что $9V/\beta U$ равно 62 при $T=0$.

Таблица 4

Исходные данные для вычисления произведения $m\lambda$ и численные значения этого произведения для некоторых жидкостей и твердых тел

Вещество	Ссылка на литературу	T, °K	V_s , см ³ /моль	$\beta_s \times 10^{12}$, см ² /дин	$-U_s$, кал/моль	$m\lambda$
C	—	273,1	3,418	0,16	107 400	27,0
LiF	29	273,1	9,818	1,53	238 000	5,80
KCl	29	273,1	37,43	5,64	163 000	8,75
RbBr	29	273,1	49,23	7,95	152 000	8,76
He	30	2,71	27,7	7840	14,26	53,3
Hg	31	0	14,035	3,55	15 327	55,5
Hg	31	273,1	14,7556	3,946	15 142	53,1
CS ₂	32	0	44,72	12,4	8 444	92
CCl ₄	33	0	71,5	29±8	11 220	51±14
n-C ₆ H ₁₂	34	0	82,7	19,3	9 611	96

Если воспользоваться уравнением (56) и сравнить уравнения (51) и (58), то можно найти соотношение между частотой колебания и сжимаемостью

$$\nu_s = \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{3\kappa a_s}{2\mu\beta_s}}, \quad (59)$$

согласующееся с выводом теории Эйнштейна [уравнение (34) гл. III].

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРОИЗВЕДЕНИЯ $m\lambda$ ИЗ ТЕРМИЧЕСКИХ ДАННЫХ ДЛЯ ТВЕРДЫХ ТЕЛ

Метод, аналогичный предыдущему, основывается на уравнении (51), согласно которому

$$m\lambda = \frac{6(\pi\nu_s a_s)^2 \mu_s}{|-u_s|}. \quad (51)$$

Таблица 5

Численные значения произведения $m\lambda$, рассчитанные на основании данных для твердых тел

Вещество	Ссылка на литературу	θ , °K	$\nu_s \times 10^{-12}$, сек ⁻¹	$a_s \times 10^8$, см	$L_0 + \frac{3}{2} N_0 h \nu_s$, кал/моль	$m\lambda$
Ne	35	64	1,01	3,20	588	50,4
Ar	35	80	1,26	3,72	2 030	60,8
Kr	35	63	0,99	4,02	2 741	68,4
Xe	35	55	0,86	4,31	3 926	65,0
CO	36	79,5	1,25	3,98	2 083	47,0
CO ₂	37	140	2,20	3,97	6 513	73,0
N ₂ O	38	126,5	1,99	4,08	6 134	66,7
CCl ₄	39	85,4	1,31	5,61	11 410	109,8
C		1910	29,99	1,542	174 690	20,8

Если через λ_0 обозначить мольную теплоту испарения при абсолютном нуле, то

$$-u_s = \lambda_0 + \frac{3}{2} h\nu_s. \quad (60)$$

При переходе к мольным единицам для величины mn это дает

$$mn = \frac{6(\pi\nu_s a_s)^2 M}{L_0 + \frac{3}{2} N_0 h\nu_s}. \quad (61)$$

Среднюю частоту колебания ν_s можно получить, зная теплоемкости тел при разных температурах [эта величина определяется параметром θ в законе кубов Дебая [уравнение (41) гл. III], поскольку $\nu_s = (3k/4h)\theta$]. Величину a_s можно найти методами рентгеноструктурного анализа. Несколько примеров, иллюстрирующих этот метод, приведено в табл. 5. В ней использованы усредненные величины. Например, для N_2O величина θ равна 126° по Клузиусу и 127° по Блю и Джиоку. Для L_0 это соответственно дает величины 5815 и 5887 кал.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ η ПО ВЯЗКОСТИ ГАЗОВ; МЕТОД РЭЛЕЯ — ЧЕПМЕНА

Согласно кинетической теории, вязкость идеального газа η для сферических и вполне упругих молекул с массой m^* определяется через молекулярный диаметр σ следующим образом:

$$\eta = \frac{1}{\pi\sigma^2} \left(\frac{m^* kT}{\pi} \right)^{1/2}. \quad (II, 105)$$

Если бы σ была действительно постоянной величиной, вязкость оказалась бы прямо пропорциональной квадратному корню из абсолютной температуры. На опыте найдено, что вязкость реальных газов зависит от температуры более сильно и изменяется по эмпирическому уравнению

$$\eta = \text{const} \times T^C \quad (62)$$

или

$$\frac{d \ln \eta}{d \ln T} = C, \quad (63)$$

где C — положительная постоянная, несколько большая $1/2$ для газов и приближающаяся к единице для паров. Теперь известно, что влияние температуры на вязкость газов определяется двумя обстоятельствами. Во-первых, с ростом температуры увеличивается число столкновений молекул. Оно возрастает пропорционально $T^{1/2}$. Во-вторых, изменяется межмолекулярное расстояние σ , до которого молекулы сближаются перед обменом моментами количества движения. Если принять, что σ зависит от температуры, то, дифференцируя уравнение (105) гл. II, получим

$$\frac{d \ln \eta}{d \ln T} = \frac{1}{2} - 2 \frac{d \ln \sigma}{d \ln T}. \quad (64)$$

Природа межмолекулярных сил такова, что на малых расстояниях отталкивание всегда превышает притяжение. Поскольку момент количества движения переносится за счет соударений молекул, вязкость зависит от явлений, происходящих при столкновении молекул. В первом приближении можно не учитывать действия сил притяжения и считать, что при взаимодействии двух молекул в момент столкновения действуют только силы отталкивания. В этом случае

$$\varphi = Aa^{-n}. \quad (65)$$

Чтобы найти примерную величину межмолекулярного расстояния, до которого сближаются молекулы при столкновении, следует учитывать, что при сближении двух молекул на наиболее короткое расстояние вся их кинетическая энергия превращается в потенциальную и в этот момент их дальнейшее сближение прекращается. Принимая для средней кинетической энергии молекул величину, даваемую законом равнораспределения, получим

$$kT = A\sigma^{-n}.$$

Это соотношение графически показано на рис. 12 для двух молекул фтора при 25° С. Средний газокинетический диаметр при температуре T в этом случае равен

$$\sigma = \left(\frac{A}{kT} \right)^{1/n}.$$

Следовательно,

$$\frac{d \ln \sigma}{d \ln T} = -\frac{1}{n}.$$

Из уравнения (64) следует, что

$$\frac{d \ln \eta}{d \ln T} = \frac{1}{2} + \frac{2}{n}.$$

Рис. 12. Зависимость между энергией отталкивания двух молекул фтора и расстоянием между ними. $T=298,16^\circ$.

Сравнивая это уравнение с эмпирическим соотношением (63), легко видеть [9], что

$$n = \frac{4}{2C-1}. \quad (66)$$

Таблица 6

Величины n , найденные по изменению вязкости газов с температурой

Газ или пар	C	n
He	$0,666 \pm 0,019$	$12,2 \pm 1,4$
Ne	0,657	12,7
Ar	0,816	6,33
Hg	$0,80 \pm 0,12$	$7,9 \pm 3,1$
H ₂	0,695	10,3
D ₂	0,699	10,0
N ₂	0,756	7,81
CO	0,758	7,75
NO	0,78	7,14
O ₂	0,814	6,37

При рассмотрении данных [10], приведенных в табл. 6, можно заметить, что среднее значение n для перечисленных газов равно примерно 8,9.

Пределы изменения c и n , указанные для гелия, соответствуют данным различных исследователей. Данные, приведенные для ртути, взяты из последних обзорных работ. Среднее значение n для паров составляет 4,0.

Если учитывать как действие сил притяжения, так и действие сил отталкивания, то в общем случае задача не решается. Однако если силы притяжения относительно слабы, то

$$\eta = \frac{1}{\pi\sigma_{\infty}^2} \left(\frac{m^* kT}{\pi} \right)^{1/2} / \left[1 + \frac{S}{T^{(n-m)/n}} \right], \quad (67)$$

где σ_{∞} — молекулярный диаметр при бесконечной температуре, а S — постоянная [10].

ОПРЕДЕЛЕНИЕ A , B , n И m ПО ВИРИАЛЬНЫМ КОЭФФИЦИЕНТАМ ГАЗОВ; МЕТОД ЛЕННАРД-ДЖОНСА

Уравнение состояния реальных газов можно записать в виде

$$\frac{PV}{NkT} = 1 + \frac{K_2}{V} + \frac{K_3}{V^2} + \dots, \quad (68)$$

где K_2 , K_3 , ... — второй и третий вириальные коэффициенты. Если сравнить это уравнение с уравнением Рэлея

$$\frac{PV}{NkT} = 1 + \frac{2\pi N}{V} \int_0^{\infty} (1 - e^{-\varphi/kT}) a^2 da, \quad (\text{II}, 201)$$

то можно видеть, что теоретическое выражение для второго вириального коэффициента будет следующим:

$$K_2 = 2\pi N \int_0^{\infty} (1 - e^{-\varphi/kT}) a^2 da. \quad (69)$$

Интегрирование этого уравнения с использованием уравнения Ми для потенциала φ дает [11] сложное уравнение, сравнение которого с опытными данными позволяет в принципе определить все четыре постоянные в уравнении Ми. Однако практически положение таково, что остается значительная свобода для выбора всех четырех величин. Леннард-Джонс, воспользовавшись опытными данными Камерлинг-Оннеса для газообразного аргона и предположив, что m равно четырем, вычислил A и B при n , равном соответственно 40/3, 20 и 24. Теория дисперсионных сил Лондона [12] показала, что для инертных газов с уверенностью можно принимать $m=6$. В связи с этим были

Т а б л и ц а 7

Численные значения постоянных, входящих в уравнение
 $\varphi = Aa^{-12} - Ba^{-6}$

Газ	$A \times 10^{106}$, эрг·см ¹²	$B \times 10^{60}$, эрг·см ⁶	$a_e \times 10^8$, см	$D_e \times 10^{15}$, эрг
He	0,3605	1,17	2,917	0,950
Ne	3,545	8,32	3,049	4,881
Ar	162	103,4	3,819	16,50
H ₂	6,49	10,5	3,276	4,246
N ₂	370	140	4,174	13,24
CH ₄	620	226	4,20	20,6
CF ₄	9788	908	5,28	21,1

пересмотрены [13] данные по вириальным коэффициентам газов, и полученные при этом результаты приведены в табл. 7. Найденное значение $n=9$ также является допустимым при соответствующем исправлении величины A . Очень важным является тот факт, что величины A и B , найденные Леннард-Джонсом по вириальным коэффициентам газов, находятся в соответствии с величинами, найденными по методу Борна при классическом рассмотрении кристаллов (гл. XIII), а также отвечают квантовомеханическим уравнениям Лондона для дисперсионных явлений (гл. IV). Понятие о межмолекулярных силах охватывает все состояния материи и является одним из самых широких в науке.

Чтобы проиллюстрировать приведенный здесь метод, представим себе простейший случай, когда значение φ мало по сравнению с величиной kT . При этом φ равно бесконечности, если a меньше некоторого расстояния a_0 , и равно $-Ba^{-m}$ при $a > a_0$. Тогда интеграл можно разложить следующим образом:

$$K_2 = 2\pi N \left[\int_0^{a_0} (1 - e^{-\varphi/kT}) a^2 da + \int_{a_0}^{\infty} (1 - e^{-\varphi/kT}) a^2 da \right] = \\ = \frac{2\pi N a_0^3}{3} \left[1 - \frac{3B}{(m-3)kT a_0^{m-3}} \right].$$

Таким образом, при любом значении m , графически откладывая K_2 как функцию $1/T$, мы должны получить прямую линию, из которой a_0 определяется по отсекаемому отрезку, а B по наклону прямой. Например, если m равно 6, то

$$K_2 = \frac{2\pi N a_0^3}{3} \left(1 - \frac{B}{kT a_0^3} \right). \quad (70)$$

Однако из найденных на опыте величин K_2 видно, что они не непрерывно возрастают с температурой, а проходят через максимум (см. гл. XIV, рис. 4).

ОПРЕДЕЛЕНИЕ A И B ПО РАДИАЛЬНОЙ ФУНКЦИИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ; МЕТОД ГИЛЬДЕБРАНДА

Если бы молекулярная концентрация $n=N/V$ была по всей системе равномерной, то число молекул dN в элементе объема $4\pi a^2 da$ на расстоянии a от некоторой выбранной молекулы равнялось бы $4\pi n a^2 da$. Однако данные, характеризующие структуру твердых тел и жидкостей, показывают, что концентрация n , особенно на малых расстояниях, не является однородной. Это можно учесть, вводя безразмерный множитель g , который является функцией (обычно неизвестной) от величины a . Пусть

$$dN = 4\pi n a^2 g(a) da.$$

Входящая в это уравнение величина $g(a)$ называется радиальной функцией распределения. Она не поддается математическому анализу даже для простейших систем [14]. Однако, как будет показано в гл. XVI, радиальную функцию распределения можно найти из опытных данных по рассеянию рентгеновских лучей. Некоторые ее свойства можно установить из общих соображений. Функция $g(a)$ равна нулю при a , равном нулю, и должна быть положительной при всех других значениях a ; она равна единице при больших расстояниях и должна проходить через максимум при некотором расстоянии, не очень отличающемся от радиуса первой координационной сферы. Опытные данные подтверждают эти выводы и, кроме того, показывают существование вторичных максимумов на расстояниях, примерно соответствующих второй и третьей координационным сферам. Мы здесь примем, что для любой систе-

мы радиальную функцию распределения можно найти из опытных данных. Энергия взаимодействия некоторой выбранной молекулы со всеми другими молекулами системы равна

$$\psi = \int_0^{\infty} 4\pi n a^2 g(a) \varphi(a) da,$$

а полная потенциальная энергия системы в $\frac{1}{2}N$ раз больше:

$$U = \frac{1}{2}N\psi = \frac{2\pi N^2}{V} \int_0^{\infty} \varphi(a) g(a) a^2 da.$$

Если энергия изолированной пары молекул описывается уравнением (23), то

$$U = \frac{2\pi N^2}{V} \left[A \int_0^{\infty} a^{-n+2} g(a) da - B \int_0^{\infty} a^{-m+2} g(a) da \right].$$

Приняв m равным 6 и сделав небольшие преобразования, получим уравнение

$$\frac{UV}{2\pi N^2} = A \int_0^{\infty} a^{-n+2} g(a) da - B \int_0^{\infty} a^{-4} g(a) da, \quad (71)$$

которое можно переписать в виде

$$Q = AI - BJ.$$

Для жидкостей величину Q можно оценить во всех случаях, если при различных температурах известен мольный объем V ; величину U можно найти по внутренней теплоте испарения. Для трех различных температур можно написать

$$Q_1 = AI_1 - BJ_1,$$

$$Q_2 = AI_2 - BJ_2,$$

$$Q_3 = AI_3 - BJ_3.$$

Исключив A и B , получим

$$\frac{Q_1 J_2 - Q_2 J_1}{Q_2 J_3 - Q_3 J_2} = \frac{I_1 J_2 - I_2 J_1}{I_2 J_3 - I_3 J_2}.$$

Выражение, стоящее в левой части, можно считать известным, поскольку интеграл J нетрудно вычислить, если из опытных данных известна функция $g(a)$. Однако интеграл I нельзя найти без определенных допущений относительно величины n . Поэтому при вычислении интеграла I подбирают такие значения n , при которых это равенство соблюдается.

Применение этого метода [15] при изучении жидкой ртути позволило установить [16], что $n = 9$.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СУММЫ $m+n$ ПО ЗАВИСИМОСТИ СЖИМАЕМОСТИ ОТ ДАВЛЕНИЯ

Выражение, определяющее обратную величину коэффициента сжимаемости, складывается из двух частей, одна из которых определяется тепловым движением, а другая — потенциальной энергией. Из уравнения (119) гл. XVI, видно, что для конденсированных систем основную роль играет

Сжимаемость жидкостей при различных давлениях

Жидкость	t, °C	C	P, атм	$\beta \times 10^6$, атм ⁻¹	
				опытные данные	вычислено по уравнению (74)
Hg	20	7,5	0 ^a	3,96	3,96
			500	3,90	3,90
			1 500	3,80	3,79
			2 500	3,63	3,68
			3 500	3,58	3,58
			4 500	3,42	3,49
Cl ₂	20	8,8	0	126	126
			54	118	119
			153	110	108
			247	102	99,4
			346	90,7	91,4
			445	84,5	84,5
CS ₂	20	7,5	0 ^a	87,0	87,0
			2 500	32,9	33,0
			5 500	18,9	18,9
			8 500	13,8	13,3
			11 500	10,1	10,2
CCl ₄	95	8,6	0 ^a	—	165,6
			1 000	66,8	68,1
			2 000	43,1	43,1
			3 000	31,4	31,5
CH ₃ OH	0	8,8	0	100,2	100,3
			200	85,6	85,2
			400	72,4	74,1
			600	65,5	65,6
			800	58,9	58,8
			1 000	54,0	53,3
n-C ₈ H ₁₈	9,7	9,2	0	—	178,6
			200	135,4	134,9
			400	107,9	107,9
			600	89,8	90,0
			800	77,4	77,2
C ₃ H ₅ (OH) ₃	30,0	9,0	0	—	24,6
			1 000	21,4 ^{a,б}	20,2
			3 000	13,7	14,8
			5 000	11,4	11,7
			7 000	10,0	9,7
			9 000	7,9	8,2
			11 000	7,4	7,2

^a P и 1/β выражены в кг/см².

^б Сжимаемости вычислены по удельным объемам с помощью уравнения $\beta = 2(V_1 - V_2)/(V_1 + V_2)(P_2 - P_1)$: они рассчитаны с точностью, равной приблизительно 7%.

только последняя величина. Из уравнений (47) и (57) следует, что

$$\frac{1}{\beta} = \frac{mnu_s}{9v(m-n)} \left[(n+3) \left(\frac{a_s}{a} \right)^n - (m+3) \left(\frac{a_s}{a} \right)^m \right]. \quad (72)$$

Откуда

$$\frac{d(1/\beta)}{dP} = \frac{d(1/\beta)}{dv} \frac{dv}{dP} = -\beta v \frac{d(1/\beta)}{dv} = -\frac{\beta a}{3} \frac{d(1/\beta)}{da}.$$

Таким образом, для расстояний, не отличающихся сильно от равновесных значений a_s , получается

$$\frac{d(1/\beta)}{dP} = \frac{1}{3}(n+m+6). \quad (73)$$

Опытные данные показывают, что между обратной величиной коэффициента сжимаемости и давлением в действительности наблюдается линейная зависимость, так что

$$\frac{d(1/\beta)}{dP} = C. \quad (74)$$

где C — эмпирическая постоянная. Отсюда

$$m+n = 3(C-2). \quad (75)$$

Таблица 9

Определение суммы $m+n$ по сжимаемости жидкостей

Жидкость	Область температур, °C	C	$m+n$
Hg	От 0 до 22	От 6,80 до 7,50	$15,5 \pm 1,0$
Cl ₂	20	8,8	20,4
Br ₂	20	10,7	26,1
CS ₂	От -105 до +80	От 7,0 до 8,8	$17,7 \pm 2,7$
H ₂ O	От 0 до 85	От 6,3 до 8,2	$15,8 \pm 2,9$
CCl ₄	От 20 до 95	От 8,6 до 10,9	$23,3 \pm 3,5$
CH ₃ OH	От -98 до 0	8,8	20,4
C ₂ H ₄ (OH) ₂	От 25 до 105	9,58	22,7
<i>n</i> -C ₅ H ₁₂	От -111 до +10	От 8 до 11	$22,5 \pm 4,5$
C ₃ H ₅ (OH) ₃	30	От 8,8 до 9,2	$24,0 \pm 0,6$

В табл. 8 приведен ряд примеров [17] применимости уравнения (74); значения суммы $m+n$, полученные из этих и аналогичных данных [18], приведены в табл. 9. Зная величины mn , приведенные в табл. 4, можно с высокой точностью определить отдельно m и n . В случае ртути, например, можно с уверенностью утверждать, что $m=6$ и $n=9$. Значение $m=6$ отвечает такому положению, которое сложилось бы, если бы силы притяжения обуславливались только дисперсионным эффектом Лондона. Величина $n=9$ согласуется с выводами Гильдебранда. В других случаях более приемлемыми оказались более высокие значения n , например для сероуглерода и *n*-пентана $n=15$.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СУММЫ $m+n$ ПО ЧИСЛАМ ГРЮНЕЙЗЕНА

Если конденсированная система молекул содержит гармонические осцилляторы, безразлично классические или квантовые, то между изменением частоты колебаний и изменением объема существует зависимость

$$-\frac{d \ln v}{d \ln v} = \frac{a^v}{\beta c_v}, \quad (76)$$

где α — коэффициент изобарического расширения, β — изотермическая сжимаемость, v — молекулярный объем, c_v — теплоемкость, приходящаяся на одну молекулу [19]. Продифференцировав уравнение (50) и приняв, что молекулярный объем близок к своему минимальному значению, можно получить соотношение

$$\frac{\alpha v}{\beta c_v} = -\frac{d \ln v}{d \ln v} = \frac{1}{6} (n + m + 1). \quad (77)$$

Таблица 10

Значения суммы $n + m$ для жидкой ртути, вычисленные по числам Грюнейзена

$t, ^\circ\text{C}$	$V,$ см ³ /г-атом	$\alpha \times 10^4,$ град ⁻¹	$\beta \times 10^6,$ атм ⁻¹	$C_v,$ кал/г-атом. град	$\frac{\alpha v}{\beta C_v}$	$m + n$
0	14,7556	1,8197	4,00	5,910	2,75	15,5
40	14,8630	1,8079	4,12	5,752	2,75	15,5
80	14,9705	1,7993	4,27	5,625	2,72	15,2
120	15,0785	1,7936	4,46	5,561	2,64	14,8
160	15,1870	1,7921	4,71	5,525	2,53	14,2
Среднее значение					2,68	15,0

Значения суммы $n + m$, вычисленные из чисел Грюнейзена для жидкой ртути, приведены в табл. 10. Результаты вычислений согласуются с данными, полученными ранее.

Однако было бы ошибкой считать, что хорошее совпадение данных для жидкой ртути при использовании модели гармонического осциллятора и уравнения Ми говорит о том, что и другие жидкие или кристаллические металлы можно рассматривать таким же образом. В табл. 11 приведены некоторые физико-химические константы для трех металлов. Коэффициенты расширения вычислялись путем измерения удлинения металлических стержней, длина которых при 289° К равнялась точно 1 м [20]. Сжимаемости и теплоемкости получены интерполяцией точных данных Грюнейзена [21] и Джиока [22].

Величины, полученные экстраполяцией, заключены в скобки. Числа Грюнейзена для алюминия, меди и серебра соответственно равны 1,86, 1,84 и 3,07.

Если бы уравнение Ми достаточно точно описывало энергию межатомного взаимодействия, то из уравнения (77) следовало бы сделать вывод, что $m + n$ равно соответственно 10,16, 10,04 и 17,24. Используя метод Борна и Ланде (см. стр. 289), для определения произведения mn по теплотам сублимации для них следует соответственно взять 55, 81,6 и 67 ккал/г-атом. В этом случае получается, что произведение mn равно 29,3, 24,2 и 19,5. Очевидно, что данные для алюминия непригодны для определения величин постоянных m и n .

Значения $n=6$ и $m=4$ для меди возможны, но маловероятны, в то время как для серебра получается $m=1,2$ и $n=16,2$. В этом случае величина m дает некоторое указание относительно природы энергии отталкивания в кристаллах металлов (см. гл. XV). Однако в общем случае уравнение Ми непригодно для описания свойств подобных систем.

Числа Грюнейзена для некоторых металлов при температурах 0—400°К

Металл	T, °К	V , см ³ /г-атом	$\alpha \times 10^5$, град ⁻¹	$\beta \times 10^{13}$, см ² /дин	C_V кал/г-атом- град	$\frac{\alpha V}{\beta C_V}$
Al	0	(9,983)	0	(12,4)	0	—
	50	(9,985)	(0,91)	(12,8)	0,912	(1,86)
	100	9,995	(3,16)	13,1	3,094	(1,86)
	150	10,022	(4,45)	13,4	4,361	(1,86)
	200	10,050	5,64	13,8	5,039	1,88
	250	10,082	6,04	14,1	5,383	1,85
	300	10,115	6,45	14,5	5,599	1,86
	350	10,146	6,85	14,8	(5,715)	1,89
	400	10,180	7,26	15,25	(5,781)	1,95
Cu	0	(7,036)	0	(6,92)	0	—
	50	(7,038)	(1,20)	(7,01)	1,491	(1,84)
	100	7,044	(2,97)	7,11	3,821	(1,84)
	150	7,058	(3,82)	7,23	4,840	(1,84)
	200	7,072	4,29	7,36	5,325	1,85
	250	7,088	4,52	7,50	5,573	1,83
	300	7,105	4,73	7,65	5,667	1,85
	350	7,125	4,92	7,83	(5,720)	1,87
	400	7,142	5,10	7,89	(5,758)	1,92
Ag	0	(10,151)	0	(6,81)	0	—
	50	(10,157)	(2,43)	(6,91)	2,776	(3,07)
	100	10,174	(4,23)	7,02	4,769	(3,07)
	150	10,198	(4,85)	7,14	5,391	(3,07)
	200	10,224	5,18	7,27	5,653	3,08
	250	10,250	5,35	7,40	5,793	3,06
	300	10,278	5,52	7,55	5,832	3,08
	350	10,308	5,67	7,72	5,852	3,09
	400	10,336	5,82	7,90	5,863	3,10

ОБЩЕЕ РАССМОТРЕНИЕ СВОЙСТВ НЕКОТОРЫХ НЕПОЛЯРНЫХ МОЛЕКУЛ
В ПРЕДПОЛОЖЕНИИ, ЧТО $m=6$

Для определения постоянных в уравнении для энергии межмолекулярного взаимодействия использовались и другие методы; некоторые из этих методов приводятся ниже. Здесь мы рассмотрим системы, для которых можно принять m равным 6, а n равным 9 для простых молекул и n равным 15 для более сложных молекул. Конечно, в ряде случаев возможны и промежуточные значения n . Нет особой необходимости считать, что во всех случаях n кратно трем, но такие значения дают очевидные преимущества при проведении расчетов. При рассмотрении галоидов необходимо внести некоторые дополнения, поскольку молекулы галоидов не кристаллизуются ни в одной из рассмотренных выше кубических систем. Энергию взаимодействия молекулы с ее непосредственными соседями можно выразить уравнением

$$\psi' = \sum c_i (Aa_i^{-n} - Ba_i^{-m}), \quad (78)$$

где c_i и a_i можно определить через постоянные решетки a , b и c . Например, для иода, кристаллизующегося в орторомбической системе:

$$\begin{aligned} c_1 &= 4; & a_1 &= (1/2)(a^2 + b^2)^{1/2} = 4,353 \text{ \AA}, \\ c_2 &= 2; & a_2 &= a = 4,795 \text{ \AA}, \\ c_3 &= 4; & a_3 &= (1/2)(a^2 + c^2)^{1/2} = 5,440 \text{ \AA}, \\ c_4 &= 4; & a_4 &= (1/2)(b^2 + c^2)^{1/2} = 6,085 \text{ \AA}. \end{aligned}$$

Энергия межмолекулярного взаимодействия для этой группы из 14 типов молекул (табл. 12) вычисляется по уравнению (42).

Таблица 12

Численные значения постоянных в уравнении $\phi = Aa^{-9} - Ba^{-6}$

Молекула	$A \times 10^6$, эрг · см ⁹	$B \times 10^6$, эрг · см ⁶	$a_e \times 10^8$, см	$-F_e \times 10^{14}$, эрг
He	0,0702	1,63	4,01	0,0131
Ne	0,459	18,2	3,36	0,422
Ar	6,18	155	3,91	1,46
Kr	16,7	334	4,22	1,97
Xe	45,0	726	4,53	2,82
Rn	125	1550	4,94	3,56
Hg	7,71	337	3,25	9,53
H ₂	0,391	12,1	3,94	0,108
N ₂	9,90	199	4,21	1,19
O ₂	7,70	179	4,01	1,44
F ₂	4,78	101	4,14	0,669
Cl ₂	77,1	1260	4,51	5,11
Br ₂	186	2510	4,81	6,76
I ₂	536	5820	5,17	10,16
CO	10,6	217	4,18	1,36
NO	5,23	171	3,58	2,71
CO ₂	28,6	592	4,17	3,76
N ₂ O	35,6	679	4,29	3,66
CH ₄	18,3	351	4,28	1,90
CF ₄	183,1	1531	5,64	1,58
CCl ₄	1344	9917	5,88	8,00
n-C ₆ H ₁₂	1280	8820	6,01	6,24

Вопрос о том, насколько к многоатомным молекулам применимо простое уравнение, выведенное для отдельных атомов, остается открытым, особенно если речь идет об углеводородах с длинными цепями (см., например, [23]). Для сравнения в табл. 13 включены данные для полярной молекулы CH_3OH .

Таблица 13

Численные значения постоянных в уравнении $\varphi = Aa^{-15} - Ba^{-6}$

Молекула	$A \times 10^{12}$, эрг·см ¹⁵	$B \times 10^{15}$, эрг·см ⁶	$a_e \times 10^8$, см	$-\varphi_e \times 10^{14}$, эрг на две частицы
Cl_2	18,6	7,83	4,38	6,65
Br_2	67,6	15,7	4,68	8,97
I_2	306,1	37,1	5,03	13,74
CO_2	4,04	3,85	4,00	5,64
N_2O	5,59	4,18	4,11	5,21
CS_2	83,6	14,9	4,82	7,14
CH_4	2,83	1,94	4,15	2,28
CCl_4	1453	55,4	5,72	9,49
SnCl_4	4480	90,2	6,14	10,10
CH_3OH	9,93	7,92	4,08	10,29
$n\text{-C}_6\text{H}_{12}$	1832	55,4	5,87	8,13

ОБОБЩЕНИЕ УРАВНЕНИЯ МИ

Если нужно учесть два типа сил притяжения, каждая из которых зависит только от межмолекулярного расстояния, то можно воспользоваться уравнением

$$\varphi = Aa^{-n} - Ba^{-m} - Ca^{-p}. \quad (79)$$

Для минимальной энергии пары молекул оно дает

$$\varphi_e = \frac{B}{a_e^m} \left(\frac{m}{n} - 1 \right) + \frac{C}{a_e^p} \left(\frac{p}{n} - 1 \right),$$

а для частоты гармонических колебаний

$$\nu_e = \frac{1}{2\pi a} \left\{ \frac{1}{\mu} \left[\frac{B}{a_e^m} (n-m)m + \frac{C}{a_e^p} (n-p)p \right] \right\}^{1/2}.$$

В этом случае средняя потенциальная энергия, приходящаяся на одну молекулу в системе симметрично расположенных молекул одного и того же вида, равна

$$u = \frac{1}{2} \sum c_i (s_n A a_i^{-n} - s_m B a_i^{-m} - s_p C a_i^{-p}).$$

При $n=12$, $m=6$ и $p=3$ минимальное значение средней потенциальной энергии при условии, что все величины a_i равны, передается уравнением

$$-u_e = \left(\frac{1}{2} \right) c \left(\frac{1}{2} \frac{B s_6}{a_e^6} + \frac{3}{4} \frac{C s_3}{a_e^3} \right). \quad (80)$$

Это уравнение представляет большой физико-химический интерес. Несмотря на то, что электростатическая энергия изменяется пропорционально a^{-3} и, как известно, зависит от взаимной ориентации диполей, это уравнение позволяет оценить, какая процентная доля полной энергии притяжения обуслов-

лена взаимодействием постоянных диполей. Чтобы сделать это для случая тетрагональных решеток, кристаллографические величины a_i следует заменить средними значениями, исходя из допущения, что сумма обратных величин a_i растет по определенному степенному закону. В тех примерах, которые рассмотрены ниже, s можно принять равным 12, за исключением воды, для которой s равно 4, а s_3 , полученное из уравнения (42), равно 1,4495. Величины $-U_0$ взяты из работы Клузиуса [24] и Джиока [25]; эти величины включают остаточную (нулевую) энергию. В табл. 14 эти данные приведены в шестом столбце. Величины B вычислялись из следующих соотношений (см. стр. 169 и 401):

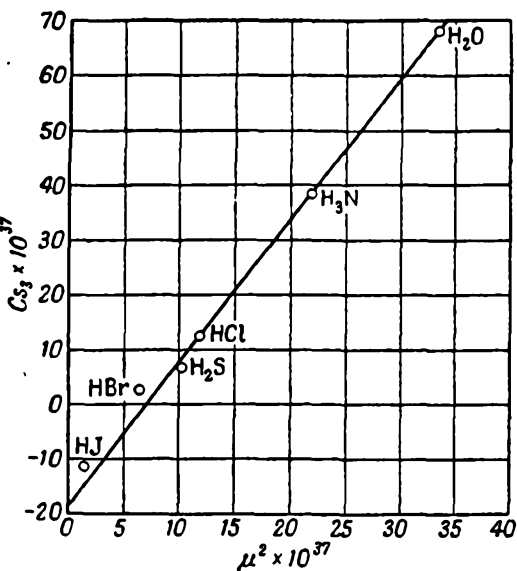
$$B = B_1 + B_2 = \frac{3}{4} \sqrt{Z} h \nu_e \alpha_0^2 + 2\alpha_0 \mu^2, \quad (81)$$

Таблица 14

Доля энергии, обусловленная прямым полярным взаимодействием

Молекула	$\alpha_0 \times 10^8$, см	$B_1 \times 10^{60}$	$B_2 \times 10^{60}$	$B \times 10^{60}$	$-U_0$	$\frac{sBs_3}{4\alpha_0^6}$	Доля энергии полярного притяжения, %
		эрг · см ⁶					
HCl	3,78	216	5,34	221	5 520	3970	28
HBr	4,07	486	4,50	491	5 900	5650	4
HJ	4,41	1081	1,41	1082	6 860	7710	-12
H ₂ O	2,70	68,1	9,67	77,8	11 755	4220	64
H ₂ S	4,09	366	7,58	374	4 950	4180	16
H ₃ N	3,59	123	9,40	133	8 670	3250	63

где первое слагаемое в правой части определяет дисперсионную энергию, вычисленную по числу Z и частоте ν_e электронов (см. гл. IX), а второе слагаемое



Р и с. 13. Влияние диполь-дипольного взаимодействия на величину полной энергии взаимодействия для конденсированных систем.

выражает индукционную энергию, определяемую уравнением (22). Вычитая из полной энергии величину, обратно пропорциональную шестой степени расстояния, можно установить, что для воды и аммиака значительный эффект обусловлен постоянным дипольным моментом соответствующих молекул. Из этих же данных следует, что в случае водородного слагаемого, связанного с поляризуемостью, отвечает отталкиванию. Откладывая на графике найденные опытным путем величины C_3 как функцию квадрата дипольного момента, получаем прямую линию (рис. 13) с тангенсом угла наклона $d(C_3)/d(\mu^2)$, равным 2,57. Максимальное значение C равно $2\mu^2$, и тогда значение s_3 , как следует из уравнения (14), усредненное по всем углам, составляет примерно 1,3. Конечно, более точные оценки полного эффекта диполь-дипольного взаимодействия в конденсированных системах можно получить, приняв для C величину $2\mu^2$ (табл. 15).

Таблица 15

Численные значения постоянных в уравнении

$$\varphi = Aa^{-12} - Ba^{-6} - (Ca^{-3})$$

Молекула	$A \times 10^{103}$ эрг·см ¹²	$C \times 10^{86}$ эрг·см ³	$a_e \times 10^8$, см	$-\varphi_e \times 10^{14}$, эрг
HCl	4,89	2,08	3,89 3.5	6,40
HBr	14,55	1,29	4,19 3.7	7,77
HJ	47,31	0,27	4,53	11,0
H ₂ O	0,345	6,70	2,78 2.	20,6
H ₂ S	12,76	2,08	4,22	6,31
H ₃ N	3,13	4,38	3,70 3.3	6,14

Более точные значения C находят по вириальным коэффициентам газов. Если полярные молекулы рассматриваются как точечные диполи с моментом μ , то энергия взаимодействия изолированной пары выражается уравнением

$$\varphi = Aa^{-n} - Ba^{-6} - \mu^2 a^{-3} [2 \cos \theta_A \cos \theta_B - \sin \theta_A \sin \theta_B \cos(\psi_A - \psi_B)]. \quad (82)$$

Математическое выражение для второго вириального коэффициента газа, построенного из таких молекул, выведено Стокмейером [26] и было применено к опытным данным для воды и аммиака. Раулинсон [27] получил теоретическое выражение для третьего вириального коэффициента такого газа. Ланбек и Тен Селдам [27a] применили эти несколько усложненные уравнения для описания полученных ими изотерм фтористого метила.

В большинстве теоретических выражений, используемых для вычислений вириальных коэффициентов полярных газов, предполагается, что $n=12$. Используя уравнение (39a), получаем

$$\varphi = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{a} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{a} \right)^6 \right] - \frac{\mu^2}{a^3} f,$$

где f — функция углов, выражаемая уравнением (82). Таким образом,

$$\varphi = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{a} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{a} \right)^6 - K \left(\frac{\sigma}{a} \right)^3 f \right], \quad (83)$$

где K — безразмерная величина $\mu^2/4\epsilon\sigma^3$. Если обратиться к исходному определению σ как величины a , отвечающей нулевой потенциальной энергии взаимодействия, для нее получатся различные значения в зависимости от величины f . Поэтому лучше определить σ как такое значение a , когда φ и f обе равны нулю. Аналогично $-\epsilon$ не является истинным минимальным значением потенциальной энергии пары частиц, а ее минимальным значением при отсутствии диполь-дипольного взаимодействия. Ланбек и Тен Селдам [27a], приняв μ равным $1,82 \cdot 10^{-18}$ эл. ст. ед. для фтористого метила, нашли, что $\epsilon = 2,86 \cdot 10^{-14}$ эрг и $\sigma = 3,36$ Å. Отсюда следует, что a'_e без учета последнего слагаемого в уравнении (83) будет равно 3,77 Å. Постоянные A и B можно теперь легко вычислить, используя уравнение (26).

Чтобы найти уравнение для энергии межмолекулярного взаимодействия наиболее стабильной пары частиц, когда оси обеих молекул совпадают с линией центров, значение f следует считать равным двум, тогда как θ_A , θ_B и $(\psi_A - \psi_B)$ все равны нулю. В этом случае получится

$$\varphi(\text{CH}_3\text{F} \text{ CH}_3\text{F}) = \frac{2,37 \cdot 10^{-103}}{a^{12}} - \frac{1,64 \cdot 10^{-58}}{a^6} - \frac{3,31 \cdot 10^{-36}}{a^3}.$$

Межмолекулярные расстояния, соответствующие истинному минимуму энергии пары молекул, составят $3,55 \cdot 10^{-8}$ см. Для наиболее стабильного расположения пары молекул энергия и действующая сила равны

$$\begin{aligned} \varphi_e \cdot 10^{14} \text{ эрг} &= 5,92 - 8,20 - 7,40 = -9,68, \\ X_e \cdot 10^{21} \text{ дин} &= 2,00 - 1,38 - 0,62 = 0. \end{aligned}$$

Отсюда видно, что даже для такой полярной молекулы, как фтористый метил, энергия и силы дисперсионного взаимодействия больше энергии и силы электростатических эффектов. В табл. 15 приведены соответствующие данные для ряда других молекул.

ПОСТОЯННЫЕ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ДЛЯ ПАР НЕОДИНАКОВЫХ МОЛЕКУЛ

Относительно сил и энергии взаимодействия между неодинаковыми молекулами известно сравнительно немного. Из теории дисперсионных сил Лондона следует, что

$$B_{12} = \frac{3}{2} h \left(\frac{v_1 v_2}{v_1 + v_2} \right) \alpha_1 \alpha_2. \quad (84)$$

Для пар одинаковых молекул уравнение приобретает вид

$$B_{11} = (3/4) h v_1 \alpha^2$$

и

$$B_{22} = (3/4) h v_2 \alpha^2. \quad (IV, 158)$$

Исключив полярности, получим

$$B_{12} = \frac{2\sqrt{v_1 v_2}}{v_1 + v_2} \sqrt{B_{11} B_{22}}, \quad (84a)$$

а исключив частоты,

$$B_{12} = \frac{2B_{11} B_{22}}{B_{11} (\alpha_2/\alpha_1) + B_{22} (\alpha_1/\alpha_2)}. \quad (84б)$$

Если бы частоты электронных колебаний были одинаковы, то соотношение имело бы вид

$$B_{12} = \sqrt{B_{11} B_{22}}, \quad (84в)$$

а при равных полярностях

$$B_{12} = \frac{2B_{11} B_{22}}{B_{11} + B_{22}}. \quad (84г)$$

Последнее допущение является довольно точным для бензола и четыреххлористого углерода, полярности которых отличаются в среднем только на 1%, тогда как электронные частоты отличаются от их средних значений более чем на 13%. Однако, как правило, величина α изменяется в более широких пределах, чем величина ν (см. табл. 7 гл. IX), и в связи с этим уравнение (84 в) оказывается более приемлемым. Если при равновесии межкатомные расстояния для одинаковой и для неодинаковой пары молекул равны, то

$$D_{12} = \sqrt{D_{11} D_{22}}. \quad (85)$$

Это уравнение, предложенное Берглю в 1898 г., применяется довольно часто. Согласно Слейтеру и Кирквуду, постоянная сил притяжения равна

$$B = 0,68 a_0^{1/2} e^2 s^{1/2} \alpha^{3/2}, \quad (IV, 160)$$

где a_0 — радиус первой орбиты атома водорода, e — заряд электрона и s — число электронов во внешней электронной оболочке. Отсюда

$$B = 1,126 \cdot 10^{-23} s^{1/2} \alpha^{3/2}.$$

Если принять во внимание тот факт, что как s , так и α аддитивны, то это соотношение для трех рассмотренных пар молекул дает

$$B_{12}^2 = \frac{1}{16} \left[B_{11}^2 \left(1 + \frac{\alpha_2}{\alpha_1} \right)^3 + B_{22}^2 \left(1 + \frac{\alpha_1}{\alpha_2} \right)^3 \right]. \quad (86)$$

Лоренц применял полуэмпирическое соотношение:

$$B_{12}^{1/3} = \frac{1}{2} (B_{11}^{1/3} + B_{22}^{1/3}). \quad (87)$$

На основании анализа вириальных коэффициентов смеси газообразных гелия и неона Леннард-Джонс [13] установил следующую связь между константами отталкивания для неодинаковой пары и соответствующими величинами для двух одинаковых пар:

$$A_{12}^{1/n} = \frac{1}{2} (A_{11}^{1/n} + A_{22}^{1/n}); \quad (88)$$

здесь предполагается аддитивность величин

$$\sigma_{12} = \frac{1}{2} (\sigma_{11} + \sigma_{22}). \quad (89)$$

Подобные рассуждения можно применить и к парам полярных молекул [28]. Другие соотношения приведены в гл. IX [уравнение (63)].

ОБСУЖДЕНИЕ УРАВНЕНИЯ МИ

В уравнении $\phi = Aa^{-n} - Ba^{-m}$ постоянные B и m имеют вполне ясный теоретический смысл. Постоянные A и n являются эмпирическими, хотя и не произвольными, как это иногда принимается. Различия возникают, когда эти постоянные (или D_e и σ , с которыми они связаны) определяются различными методами. Причина этого может заключаться как в неточности уравнения Ми, так и в неточности эксперимента, но чаще всего она возникает за счет приближений, которые обычно приходится делать, прежде чем выводы из уравнений можно будет количественно сопоставить с экспериментом. Рассмотрим в качестве примера четырехфтористый углерод. По значениям второго и третьего вириальных коэффициентов, измеренных в температурном интервале 400°, Мак-Кормак и Шнейдер [13] нашли, что можно использовать 12 : 6 и 9 : 6 потенциалы (см. табл. 7 и 9). Однако значения D_e и σ отличаются от величин, рассчитанных по вязкости.

Попытки определить по уравнению (58) величину n для четыреххлористого углерода, исходя из допущения, что m равно 6, привели к значению n , равному 10, которое кажется более надежным, чем более высокое значение n , найденное по уравнению (75), применявшемуся для обработки экспериментальных данных для жидкостей при теоретически недопустимых значениях температур и объемов. Эта точка зрения подтверждается работой Бредли и Друри [40] по кристаллическому четыреххлористому углероду, для которого по уравнению (58) найдено, что $n=9$ в предположении, что m равно 6. Эти значения $m=6$ и $n=9$ или 10 для молекул типа CX_4 кажутся более предпочтительными, чем $m=7$ и $n=28$, которые одно время использовались в литературе [41].

Данные по свойствам инертных элементов относятся к системам, для которых уравнение Ми должно быть применимо непосредственно. Однако даже для этих хорошо изученных систем нет абсолютной уверен-

ности в величине n , хотя наиболее часто принимаются значения 9 и 12. Рассмотрение данных для кристаллического ксенона [42] показывает, что $n=11$. Из табл. 5, основанной главным образом на термических данных, следует, что для аргона $n=10$, как принимал Хенкель [43]. Несмотря на многочисленные исследования этого вопроса [44], его все же нельзя считать окончательно решенным. Большой интерес представляет доказательство того, что n имеет различные значения для инертных элементов, что делает неприменимым к ним принцип соответствующих состояний.

Упражнения

1. Перечислите силы, которые связывают атомы в твердом теле.
2. Расскажите о природе сил, действующих между атомами и молекулами в твердых телах и жидкостях. Укажите способы математического описания этих сил и дайте краткий обзор методов, с помощью которых их можно определить.
3. Опишите теоретические и экспериментальные методы исследования сил, не являющихся силами валентной связи и действующих между атомами, молекулами или теми и другими.
4. Рассмотрите природу сил, действующих между нейтральными атомами или молекулами, и на конкретных примерах покажите ту роль, которую они играют в химических явлениях.
5. Покажите, как вычислить электростатическую составляющую энергии решетки кристалла, типа кристалла хлористого натрия, исходя из предположения, что атомы ионизированы. Тем или иным путем рассчитайте энергию такого кристалла, считая расстояние между ближайшими ионами известным (например, равным 2,84 А); сравните полученный результат с данными, относящимися к испарению молекул.
6. Рассмотрите силы, действующие между ионами типа Na^+ и окружающими их молекулами в водном растворе; при этом воспользуйтесь обычными математическими выражениями для описания этих сил (или потенциалов).
7. В первом приближении можно считать, что атом водорода, присоединенный к тяжелому атому в большой молекуле, обладает потенциальной энергией $2(ax^2 + by^2 + cz^2)$, где x, y, z — смещения от положения равновесия, выраженные в атомных единицах, и a, b, c — константы. Выведите формулу для уровней колебательной энергии и рассмотрите влияние замены водорода дейтерием. Посмотрите, насколько наблюдаемый колебательный спектр отличается от того, который получается по выведенной вам формуле.
8. Что такое постоянный дипольный момент? Поясните свой ответ на примере молекул углекислого газа, сернистого газа, хлористого тионила, *o*- и *n*-дихлорбензола.

ЛИТЕРАТУРА

1. Rowlinson J. S., Trans. Faraday Soc., 47, 120, 1951.
- 1a. Rowlinson J. S., см. в [3a]
16. Waters, Physical Aspects of Organic Chemistry, Routledge, 1935; London, Trans. Faraday Soc., 33, 1, 1936.
2. Sherman, Moelwyn-Hughes, Trans. Chem. Soc., 1936, 101.
3. Вап Аркель, Де-Бур, Химическая связь с электростатической точки зрения, ОНТИ, 1935.
- 3a. Гиршфельдер Дж., Кертис Ч., Берд Р., Молекулярная теория газов и жидкостей, ИЛ, 1961.
4. Mie, Ann. Physik, 11, 657, 1903; Lennard-Jones, Chapter X of Fowler's Statistical Mechanics, 2nd ed. Cambridge, 1936.
5. Sutherland G. B. B. M., Proc. Indian Acad. Sci., 8, 344, 1938.
6. Lennard-Jones, Ingham, Proc. Roy. Soc., A107, 636, 1925.
7. Tugger, Phil. Mag., 23, 101, 1912.

8. Born, *Verh. d. D. Phys. Ges.*, 21, 679, 1919; Landé, *Z. Physik*, 4, 410, 1921; Fajans, Herzfeld, *ibid.*, 2, 309, 1920.
9. Rayleigh, *Proc. Roy. Soc.*, A66, 68, 1900; A67, 137, 1901.
10. Чепмен С., Каулинг Т., Математическая теория неоднородных газов, ИЛ, 1960; Harpencker, *Z. physikal. Chem.*, A72, 695, 1910; Bircumshaw L. L., Scott V. H., *Int. Critical Tables*, V, I, 1929.
11. Lennard-Jones, *Proc. Roy. Soc.*, A106, 463, 1924.
12. London, *Z. physikal. Chem.*, 11B, 222, 1931.
13. Lennard-Jones, *Physica*, IV, 10, 947, 1937; Lunbeck, Ten Seldam. *Physica*, 17, 788, 1951 (CH₄), Maccormack, Schneider, *J. Chem. Physics*, 19, 845, 1951 (CF₄).
14. Kirkwood J. G., Boggs E. M., *J. Chem. Phys.*, 10, 394, 1942.
15. Hildebrand, Wood, *J. Chem. Phys.*, 1, 12, 1933.
16. Hildebrand, Wakeham, Boyd, *J. Chem. Phys.*, 7, 1094, 1939.
17. *J. Phys. Chem.*, 55, 1246, 1951.
18. Бриджмел П., Физика высоких давлений, ОНТИ, 1935; Gibson, Loeffler, *J. Amer. Chem. Soc.*, 63, 898, 1941; Seitz, Lechner. *Ann. Physik*, 49, 93, 1916; Tammann, *Z. physikal. Chem.*, 17, 627, 1895.
19. Grüneisen, *Ann. Physik*, 26, 211, 1908, Moelwyn-Hughes, *J. Phys. Chem.*, 55, 1246, 1951.
20. Henning, *Ann. Physik*, 22, 634, 1907.
21. Grüneisen, *Ann. Physik*, 33, 65, 1239, 1910.
22. Giauque, Meads, *J. Amer. Chem. Soc.*, 63, 1897, 1941; Meads, Forsythe, Giauque, *ibid.*, p. 1902.
23. Müller A., *Proc. Roy. Soc.*, A154, 624, 1936.
24. Clusius, Hiller, Vaughan, *Z. physikal. Chem.*, B8, 427, 1930; Clusius, Frank, *ibid.*, B34, 420, 1936.
25. Giauque, Wiebe, *J. Amer. Chem. Soc.*, 50, 101, 2193, 1928; *ibid.*, 51, 1444, 1929; Giauque, Blue, *ibid.*, 58, 831, 1936.
26. Stockmayer, W. H., *J. Chem. Phys.*, 9, 683, 1941.
27. Rowlinson J. S., University of Wisconsin Naval Research Laboratory, C. M., 661, 1951.
- 27a. Lunbeck R. J., Ten Seldam C. A., 17, 788, 1951.
28. Lunbeck R. J., Boerboom A. J. H., *Physica*, 17, 76, 1951.
29. Verwey, de Boer, *Rec. trav. chim.*, 55, 431, 1936.
30. Keesom, Clusius, *Leiden Comm.*, 219f, 1932; Bleaney, Simon, *Trans. Faraday Soc.*, 35, 1205, 1939.
31. *J. Phys. Chem.*, 55, 1246, 1951.
32. Henning, Stock, *Z. Physik*, 4, 226, 1921; Seitz, Lechner, *Ann. Physik*, 49, 93, 1916.
33. Gibson, Loeffler, *J. Amer. Chem. Soc.*, 63, 898, 1941.
34. Egloff, *Physical Constants of Hydrocarbons*, vol. I, Reinhold, New York, 1939.
35. Clusius, Riccoboni, *Z. physikal. Chem.*, B38, 81, 1938.
36. Clusius, Teske, *Z. physikal. Chem.*, 6, 135, 1929.
37. Giauque, Egan, *J. Chem. Phys.*, 5, 45, 1937.
38. Clusius, *Z. Elektrochem.*, 40, 99, 1934; Blue, Giauque, *J. Amer. Chem. Soc.*, 58, 831, 1936.
39. Lord, Blanchard, *J. Chem. Physics*, 4, 707, 1936.
40. Bradley R. S., Drury, T., *Trans. Faraday Soc.*, 55, 1844, 1959.
41. Hamann S. D., Lambert J. A., *Austral. J. Chem.*, 7, 1, 1954; McCoubrey J. C., Singh N. M., *Trans. Faraday Soc.*, 55, 1826, 1959.
42. *Z. Physikal. Chem., Neue Folge*, 15, 270, 1958.
43. Henkel, *J. Chem. Physics*, 23, 181, 1955.
44. Rice O. K., *J. Chem. Physics*, 22, 1535, 1954, Zucker, *ibid.*, 25, 915, 1956. De Boer, *Proc. Roy. Soc.*, A215, 5, 1952.

**ОСНОВЫ СТАТИСТИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ.
СУММЫ ПО СОСТОЯНИЯМ**

Сумма по состояниям, называемая иногда «функцией распределения», является безразмерной величиной. Как это следует уже из названия, она в удобной математической форме описывает способ распределения энергии системы между отдельными молекулами (т. е. распределение энергии «по состояниям» системы). Ее численное значение зависит от молекулярного веса, температуры, объема системы, межмолекулярных расстояний, от характера движения молекул и от межмолекулярных сил. Для систем, содержащих большое число молекул, сумма по состояниям представляет собой наиболее удобную величину, связывающую микроскопические свойства отдельных молекул (т. е. такие свойства, как расположение дискретных уровней энергии, моменты инерции и дипольные моменты) с макроскопическими свойствами (такими, как молярное теплосодержание, энтропия, поляризация).

В любой молекулярной системе, находящейся в состоянии равновесия, число молекул, обладающих энергией ϵ , пропорционально фактору Больцмана $e^{-\epsilon/kT}$, где e — основание натуральных логарифмов, ϵ — энергия одной молекулы, k — постоянная Больцмана ($1,3803 \cdot 10^{-16}$ эрг/град), а T — абсолютная температура. В такой системе содержится некоторое число молекул (обозначим его через N_1) с энергией ϵ_1 и некоторое другое число молекул N_2 , обладающих энергией ϵ_2 , и т. д. Полное число молекул в системе равно N , причем

$$N = N_1 + N_2 + N_3 + \dots = \sum N_i, \quad (1)$$

а полная энергия системы

$$E = N_1 \epsilon_1 + N_2 \epsilon_2 + N_3 \epsilon_3 + \dots = \sum N_i \epsilon_i. \quad (2)$$

Сумма по состояниям, обозначаемая обычно через f , представляет собой сумму всех факторов Больцмана, т. е.

$$f = e^{-\epsilon_1/kT} + e^{-\epsilon_2/kT} + e^{-\epsilon_3/kT} + \dots \quad (3)$$

С увеличением энергии ϵ фактор Больцмана $e^{-\frac{\epsilon}{kT}}$ уменьшается. Энергия распределяется таким образом, что молекул с меньшим запасом энергии много, а молекул, богатых энергией, — мало. Ряды, изображаемые уравнением (3), сходятся быстро, и хотя в принципе суммирование следует проводить до бесконечности, на практике часто оказывается достаточным учесть только несколько первых слагаемых. Для общности уравнение (3) можно переписать в виде

$$f = \sum_{i=0}^{i=\infty} e^{-\epsilon_i/kT}, \quad (4)$$

где ϵ_i — энергия, которой обладает молекула в i -ом состоянии. Закон Больцмана [уравнение (12) гл. II] выражается уравнением

$$N_1 = Ke^{-\epsilon_1/kT}, \tag{5}$$

где K для заданной системы является величиной постоянной. Совершенно аналогично числа молекул, занимающих более высокие уровни, равны

$$N_2 = Ke^{-\epsilon_2/kT},$$

$$N_3 = Ke^{-\epsilon_3/kT} \text{ и т. д.}$$

Складывая эти величины и используя уравнение (3), найдем

$$N = Kf. \tag{6}$$

Исключив K из уравнений (5) и (6), можно видеть, что в общем случае

$$\frac{N_i}{N} = \frac{e^{-\epsilon_i/kT}}{f} \tag{7}$$

Отсюда следует, что сумма по состояниям f так относится к полному числу молекул N , как больцмановский фактор $e^{-\epsilon_i/kT}$ к N_i — числу молекул в заданном состоянии с энергией ϵ_i . Таким образом, сумму по состояниям можно считать обобщенным фактором Больцмана. Полная сумма по состояниям F для системы N одинаковых молекул является произведением N сумм по состояниям отдельных молекул:

$$F = f^N. \tag{8}$$

СВЯЗЬ СУММЫ ПО СОСТОЯНИЯМ С ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИМИ ФУНКЦИЯМИ

Продифференцировав уравнение (3) по температуре при постоянном объеме, получим

$$\left(\frac{df}{dT}\right)_V = \frac{\epsilon_1}{kT^2} e^{-\epsilon_1/kT} + \frac{\epsilon_2}{kT^2} e^{-\epsilon_2/kT} + \dots = \frac{1}{kT^2} \sum_0^{\infty} \epsilon_i e^{-\epsilon_i/kT}. \tag{9}$$

Умножим обе части равенства на kT^2 и разделим на f . Учитывая, что dx/x равно $d \ln x$, напишем

$$kT^2 \left(\frac{d \ln f}{dT}\right)_V = \frac{e^{-\epsilon_1/kT}}{f} \epsilon_1 + \frac{e^{-\epsilon_2/kT}}{f} \epsilon_2 + \dots = \frac{1}{f} \sum_0^{\infty} e^{-\epsilon_i/kT} \epsilon_i. \tag{10}$$

Преобразовав это соотношение с помощью ранее выведенного уравнения (7), получим

$$NkT^2 \left(\frac{d \ln f}{dT}\right)_V = N_1 \epsilon_1 + N_2 \epsilon_2 + N_3 \epsilon_3 + \dots = \sum_0^{\infty} N_i \epsilon_i. \tag{11}$$

Из уравнений (2) и (11) следует, что

$$E = NkT^2 \left(\frac{d \ln f}{dT}\right)_V. \tag{12}$$

Это уравнение в общем виде связывает молекулярную величину — сумму по состояниям f с полной энергией E для системы, состоящей из N одинаковых молекул при постоянной температуре T .

Для системы, находящейся в равновесии, вероятность W и энтропия системы S имеют максимальные значения. Тот факт, что существует опре-

деленное соотношение между S и W , кажется сейчас почти очевидным, но Больцман первый пришел к заключению, что S является функцией только от W и что соотношение это должно быть логарифмическим. Используя третий закон термодинамики, уравнение Больцмана можно выразить в простой форме

$$S = k \ln W. \quad (13)$$

Термодинамическая вероятность системы W равна числу различных способов, которыми можно реализовать эту систему. N молекул можно распределить $N!$ путями, но не все из них являются различными. Если N_1 молекул обладают одинаковой энергией ϵ_1 , то перестановки в этой группе приводят к неразличимым конфигурациям. Аналогично в группе, состоящей из N_2 молекул, обладающих энергией ϵ_2 , не получится новых различных перестановок. Отсюда следует, что полное число $N!$ допустимых перестановок необходимо уменьшить в $N_1! N_2! N_3! \dots$ раз, поскольку каждое из этих чисел представляет собой число неразличимых перестановок в соответствующих группах молекул. Таким образом,

$$W = \frac{N!}{N_1! N_2! N_3! \dots} = N! \left(\prod_i N_i! \right)^{-1}. \quad (14)$$

Используя приближенное уравнение Стирлинга

$$\ln x! = x \ln x - x, \quad (15)$$

которое становится тем точнее, чем больше величина x , уравнение (13) можно представить в виде

$$\frac{S}{k} = \ln W = N \ln N - N - \left\{ \begin{array}{l} N_1 \ln N_1 - N_1, \\ N_2 \ln N_2 - N_2, \\ N_3 \ln N_3 - N_3, \\ \dots \dots \dots \end{array} \right\} \quad (16)$$

Это уравнение с учетом соотношения (1) можно преобразовать так:

$$\frac{S}{k} = N \ln N - \sum N_i \ln N_i. \quad (17)$$

Запишем теперь уравнение (7) в логарифмической форме:

$$\ln N_i = \ln N - \frac{\epsilon_i}{kT} - \ln f. \quad (7)$$

Отсюда следует, что

$$N_i \ln N_i = N_i \ln N - \frac{N_i \epsilon_i}{kT} - N_i \ln f.$$

Сумма таких членов равна

$$\begin{aligned} \sum N_i \ln N_i &= N_1 \ln N - \frac{N_1 \epsilon_1}{kT} - N_1 \ln f + N_2 \ln N - \frac{N_2 \epsilon_2}{kT} - N_2 \ln f + \\ &+ N_3 \ln N - \frac{N_3 \epsilon_3}{kT} - N_3 \ln f + \dots \dots \dots = \\ &= N \ln N - \sum \frac{N_i \epsilon_i}{kT} - N \ln f. \end{aligned} \quad (18)$$

Воспользовавшись уравнением (2), найдем

$$\frac{S}{k} = \frac{E}{kT} + N \ln f. \quad (19)$$

Выразив E с помощью уравнения (12), можно найти общее соотношение

между энтропией S и суммой по состояниям f :

$$S = Nk \left\{ \ln f + T \left(\frac{d \ln f}{dT} \right)_V \right\}. \quad (20)$$

Гельмгольц определил свободную энергию, или максимальную работу A , следующим образом:

$$A = E - TS. \quad (21)$$

Подставляя сюда найденные выражения для E и S , получим

$$A = -NkT \ln f. \quad (22)$$

Уравнения (12), (20) и (22) следует считать основными. Из них при желании можно вывести соотношения между f и любыми другими термодинамическими функциями.

Например, давление P в термодинамике можно выразить через свободную энергию

$$P = - \left(\frac{dA}{dV} \right)_T, \quad (VI,32)$$

или через сумму по состояниям в виде

$$P = NkT \left(\frac{d \ln f}{dV} \right)_T. \quad (23)$$

Аналогично выражение для теплоемкости при постоянном объеме, которая определяется уравнением

$$C_V = \left(\frac{dE}{dT} \right)_V, \quad (VI,23)$$

принимает вид

$$C_V = N_0 k \left[T^2 \left(\frac{d^2 \ln f}{dT^2} \right)_V + 2T \left(\frac{d \ln f}{dT} \right)_V \right]. \quad (24)$$

Изотермическая сжимаемость, по определению, равна

$$\beta = - \frac{1}{V} \left(\frac{dV}{dP} \right)_T. \quad (VI,14)$$

Следовательно,

$$\frac{1}{\beta} = -NkTV \left(\frac{d^2 \ln f}{dV^2} \right)_T. \quad (25)$$

И наконец, химический потенциал

$$\mu = \left(\frac{dA}{dN} \right)_{T, V} \quad (VI,74)$$

через сумму по состояниям выражается так:

$$\mu = -kT \left[\ln f + \left(\frac{d \ln f}{d \ln N} \right)_{T, V} \right]. \quad (26)$$

Чтобы получить полную сумму по состояниям F вместо молекулярной суммы по состояниям f , следует воспользоваться уравнением (8) и приведенные выше три основные уравнения записать следующим образом:

$$\text{полная энергия} \quad E = kT^2 \left(\frac{d \ln F}{dT} \right)_V, \quad (27)$$

$$\text{свободная энергия} \quad A = -kT \ln F, \quad (28)$$

$$\text{энтропия} \quad S = k \left[\ln F + T \left(\frac{d \ln F}{dT} \right)_V \right]. \quad (29)$$

Эти соотношения применимы к системам, состоящим из любого числа компонент.

ВЫРОЖДЕННОСТЬ

Запишем выражение для суммы по состояниям в развернутом виде:

$$f = e^{-\epsilon_a/kT} + e^{-\epsilon_b/kT} + e^{-\epsilon_c/kT} + e^{-\epsilon_d/kT} + e^{-\epsilon_f/kT} + \dots,$$

и рассмотрим частный случай, когда энергетические уровни ϵ_a и ϵ_b расположены настолько близко друг к другу, что их можно считать совпадающими. В этом случае первые два члена можно заменить на $2e^{-\epsilon_0/kT}$, где $\epsilon_0 = \epsilon_a = \epsilon_b$. Аналогичным образом предположим, например, что совпадают энергетические уровни ϵ_c , ϵ_d и ϵ_f . В этом случае следующие три слагаемых можно заменить выражением $3e^{-\epsilon_1/kT}$, где $\epsilon_1 = \epsilon_c = \epsilon_d = \epsilon_f$. Таким образом, сумму по состояниям можно записать через меньшее число слагаемых, каждое из которых умножено на целое число g , которое называют вырожденностью данного уровня энергии:

$$f = g_0 e^{-\epsilon_0/kT} + g_1 e^{-\epsilon_1/kT} + \dots = \sum g_i e^{-\epsilon_i/kT}. \quad (30)$$

Для атомного состояния вырожденность равна мультиплетности термина соответствующих спектральных линий. Так, для атомов инертных газов в основном электронном состоянии $g_0 = g_1 = g_2 = \dots = g_i = 1$. Для атомов щелочных металлов $g_0 = g_1 = g_2 = \dots = g_i = 2$. Для двухатомных молекул фактор g может быть более сложным. В основном электронном состоянии с единичной мультиплетностью (т. е. для невырожденного электронного уровня) общая вырожденность уровня равна $2J+1$, где J — вращательное квантовое число, или число вращательных квантов, которыми обладает молекула. Таким образом, в этом случае только основной уровень является невырожденным, другие уровни энергии имеют вырожденность 3, 5, 7, Колебательные уровни всех двухатомных молекул можно считать невырожденными ($g=1$).

Кроме того, суммы по состояниям содержат множители, зависящие от спинов ядер. Способы определения квантовых весов или вырожденности за счет ядерного спина можно получить из формальной квантовой теории молекул, их также можно считать найденными на опыте законами, описывающими экспериментальные данные по интенсивностям спектральных линий и теплоемкостям. Если спиновое квантовое число для одного ядра обозначить через s_1 , то вырожденность равна $2s_1+1$, точно так же как она равна вырожденности $2J+1$ для вращательного уровня с квантовым числом J . Если второй атом отличается от первого, то это дает множитель $(2s_2+1)$. Поэтому для двухатомной молекулы, построенной из различных ядер, так называемая спиновая вырожденность или спиновый квантовый вес равен

$$g_s = (2s_1 + 1)(2s_2 + 1).$$

Осложнение возникает тогда, когда оба ядра одинаковы. В этом случае молекулы делятся на две группы с различными значениями спиновых квантовых весов (вырожденностей). Каждая из этих групп характеризуется различными значениями уровней вращательной энергии. Для ядер с обоими нечетными атомными весами соблюдается следующее правило:

$$\left. \begin{array}{l} g_s = (2s + 1)s \quad \text{для четных значений } J \\ g_s = (2s + 1)(s + 1) \quad \text{для нечетных значений } J. \end{array} \right\} \quad (30a)$$

Для ядер с четными атомными весами

$$\left. \begin{array}{l} g_s = (2s + 1)s \quad \text{для нечетных значений } J \\ g_s = (2s + 1)(s + 1) \quad \text{для четных значений } J. \end{array} \right\} \quad (30b)$$

Эти более сложные выражения следует учитывать только при изучении орто- и пара-состояний молекул водорода и дейтерия, но в общем случае они обычно не рассматриваются, так как большинство химических реакций происходит без изменения ядерного спина и соответствующие им статистические веса сокращаются.

РАСЧЕТЫ ПРОСТЕЙШИХ СУММ ПО СОСТОЯНИЯМ

Из уравнения (3) видно, что сумму по состояниям всегда можно вычислить, если известно расположение дискретных уровней энергии молекулы. Эти уровни можно найти из опыта (из анализа спектров поглощения и испускания в различных областях спектра) или теоретически — путем решения уравнения Шредингера для соответствующего движения молекулы. Для сложных молекул в настоящее время единственно возможным является первый путь. Теория используется только для описания простых молекул или простых движений в сложных молекулах.

Найдем суммы по состояниям для некоторых простых молекулярных систем, поведение которых можно описать с помощью уравнения Шредингера.

Свободное линейное движение. Энергия точечной частицы с массой m , свободно движущейся на прямолинейном участке l , равна

$$\varepsilon = \frac{1}{2} mv^2 = \frac{1}{2m} (mv)^2 = \frac{1}{2m} \left(\frac{h}{\lambda} \right)^2,$$

где λ — длина волны де-Бройля, половина которой должна быть целое число раз укладываться на отрезке прямой длины l , т. е. $\lambda = 2l/n$. Допускаемые квантовыми законами дискретные уровни энергии в этом случае равны

$$\varepsilon = \frac{h^2 n^2}{8ml^2} \quad (n = 1, 2, 3, \dots). \quad (\text{IV}, 43)$$

Согласно уравнению (3), сумма по состояниям

$$f = \sum_{n=1}^{n=\infty} e^{-h^2 n^2 / 8ml^2 kT}.$$

Если множитель в экспоненте, стоящий перед n^2 , мал, то суммирование можно заменить интегрированием:

$$f = \int_0^{\infty} e^{-an^2} dn,$$

где a равно $h^2/8ml^2kT$. Физический смысл этого приближения состоит в том, что рассматриваются тяжелые частицы при высоких температурах. Этот приближенный метод не пригоден для рассмотрения конденсированных систем, состоящих из легких частиц при низких температурах. Интеграл равен $\frac{1}{2} (\pi/a)^{1/2}$. Поэтому как суммирование, так и интегрирование с достаточной для большинства целей точностью приводит к одинаковому результату

$$f = \frac{(2\pi mkT)^{1/2} l}{h}. \quad (31)$$

Когда атом или группа атомов отрываются от остатка сложной молекулы, их относительное движение с начала разрыва напоминает линейное перемещение в поле, свободном от действия сил. Поэтому уравнение (31) представляет интерес для химической кинетики.

Свободное поверхностное движение. Те же рассуждения можно применить к плоскому движению точечной частицы. Если движение в прямоугольной системе координат ограничено координатами l_1 и l_2 , то выражение для суммы по состояниям примет вид

$$f = \frac{(2\pi mkT)^{1/2} l_1}{h} \frac{(2\pi mkT)^{1/2} l_2}{h}. \quad (32)$$

Но $l_1 l_2$ представляет собой площадь, доступную для молекулы. Обозначив ее через Ω , получим

$$f = \frac{2\pi mkT \Omega}{h^2}. \quad (33)$$

Это выражение является основным уравнением статистической теории таких поверхностных явлений, как поверхностное натяжение и адсорбция на поверхности тел.

Свободное движение в замкнутом пространстве. Предположим, что частицы могут двигаться в плоскости площадью Ω и одновременно перемещаться в направлении оси, перпендикулярной этой плоскости, на расстояние l_3 . В этом случае выражение для суммы по состояниям примет вид

$$f = \frac{2\pi mkT \Omega}{h^2} \frac{(2\pi mkT)^{1/2} l_3}{h}. \quad (34)$$

Поскольку Ωl_3 равно объему v , доступному для молекулы, можно записать

$$f = \frac{(2\pi mkT)^{3/2} v}{h^3}. \quad (35)$$

Это выражение дает сумму по состояниям для точечной частицы с массой m , которая может свободно перемещаться в замкнутой ячейке с объемом v при температуре T .

Свободное движение в ячеистом пространстве. Через f_c мы обозначим сумму по состояниям для точечной частицы с массой m , свободно движущейся в ячейке с объемом v . Здесь индекс указывает на то, что молекула постоянно заключена в этой ячейке:

$$f_c = \frac{(2\pi mkT)^{3/2} v}{h^3}.$$

Однако если эту сумму по состояниям использовать для идеального газа, приняв v равным V/N , то для уравнения состояния (изотермы), теплоемкости и большинства других свойств будут найдены правильные результаты, но энтропия окажется неверной - меньше найденной на опыте. Причина кажущегося несоответствия состоит в том, что идеальный газ не представляет собой системы N молекул, каждая из которых заключена в объеме v . Скорее его следует рассматривать как систему N молекул, каждой из которых доступен полный объем системы V . Поэтому при определении суммы по состояниям для молекулы идеального газа наше выражение для f_c следует видоизменить так, чтобы учесть переходы молекул из одной ячейки в другую. Это можно сделать следующим образом.

Рассмотрим две соседние ячейки, каждая из которых имеет объем v и содержит по одной молекуле. Если каждая молекула расположена в своей собственной ячейке, то суммой по состояниям системы будет $f_1 f_2 = (qv)^2$, где q равно $(2\pi mkT)^{3/2} / h^3$. Уберем теперь воображаемую стенку, разделяющую эти ячейки. Сразу же произойдет следующее: 1) для любой молекулы окажется доступным объем $2v$ и 2) новая система будет более «беспорядочной», чем исходная, поскольку ее можно построить двумя различными способами. Если теперь поместить на прежнее место перегородку, разделяю-

щю ячейки, то нельзя будет сказать, какая молекула находится в какой ячейке. Сумма по состояниям всегда пропорциональна числу различных путей, которыми можно построить систему. Таким образом, правильное выражение для суммы по состояниям нашей системы имеет вид

$$f_1 f_2 = f_m^2 = \frac{(q2v)^2}{2!},$$

где f_m — сумма по состояниям для каждой из молекул в новой системе. Переходя к системе из трех молекул, каждой из которых доступен полный объем $3v$, получим

$$f_1 f_2 f_3 = f_m^3 = \frac{(q3v)^3}{3!}.$$

В общем случае, если N молекул движется свободно по N ячейкам,

$$f_m^N = \frac{(qNv)^N}{N!}.$$

Для больших значений N можно воспользоваться приближенной формулой Стирлинга

$$\frac{N^N}{N!} = e^N$$

и

$$f_m^N = (qve)^N$$

или

$$f_m = \frac{(2\pi mkT)^{3/2} ve}{h^3}. \tag{36}$$

Таким образом, сумма по состояниям для молекул, способных переходить из одной ячейки в другую, в e раз больше, чем для системы молекул, распределенных по набору замкнутых ячеек. Учитывая уравнение (20), можно заметить, что энтропия системы N подвижных молекул больше энтропии системы N молекул, размещенных по N замкнутым ячейкам, на величину Nk :

$$S_m - S_c = Nk. \tag{37}$$

Линейные гармонические колебания. Согласно квантовой теории, энергия гармонического осциллятора, колеблющегося с частотой ν , равна

$$\epsilon = \left(\nu + \frac{1}{2} \right) h\nu \quad (\nu = 0, 1, 2, \dots). \tag{IV,68}$$

Поэтому сумма по состояниям

$$f = \sum_0^{\infty} e^{-\left(\nu + \frac{1}{2}\right) h\nu/kT} = e^{-h\nu/2kT} (1 + e^{-h\nu/kT} + e^{-2h\nu/kT} + \dots).$$

Но, поскольку $1 + x + x^2 + x^3 + \dots = (1 - x)^{-1}$,

$$f = e^{-h\nu/2kT} (1 - e^{-h\nu/kT})^{-1}. \tag{38}$$

Это выражение можно для удобства переписать в виде

$$f = \frac{e^{-h\nu/2kT}}{1 - e^{-h\nu/kT}} = \frac{1}{e^{+h\nu/2kT} - e^{-h\nu/2kT}} = \left[2 \operatorname{sh} \left(\frac{h\nu}{2kT} \right) \right]^{-1}. \tag{39}$$

После разложения в ряд (см. Приложение 4) выражение суммы по состояниям для линейного гармонического осциллятора при высоких температурах приобретает вид

$$f = \frac{kT}{h\nu}. \tag{40}$$

Свободное вращение. Согласно квантовой теории, разрешенные уровни энергии для свободного вращения тела с моментом инерции I равны

$$\varepsilon = \frac{J(J+1)h^2}{8\pi^2 I} \quad (J = 1, 2, 3, \dots). \quad (\text{IV}, 139)$$

Однако каждому уровню вращательной энергии соответствует $2J + 1$ состояний, причем каждому из них отвечает отдельное решение уравнения Шредингера. В связи с этим сумма по состояниям равна

$$f = \sum_1^{\infty} (2J + 1) e^{-J(J+1)h^2/8\pi^2 IkT}. \quad (41)$$

Суммирование производится легко при $\{J(J+1)h^2\}/8\pi^2 I \ll kT$. В общем случае это соотношение выполняется для тяжелых молекул, а для легких молекул оно соблюдается достаточно точно при высоких температурах. Если подставить z вместо $J + \frac{1}{2}$ и заменить суммирование интегрированием, с достаточной точностью получится

$$f = \int_0^{\infty} e^{-bz^2} 2z dz, \quad (42)$$

где b равно $h^2/8\pi^2 IkT$. Интеграл равен $1/b$. Следовательно,

$$f = \frac{8\pi^2 IkT}{h^2}. \quad (43)$$

Если ротатор является симметричным, сумму по состояниям следует разделить на число симметрии σ . Оно равно числу неразличимых положений, достигаемых молекулой при ее повороте на 360° . В этом случае

$$f = \frac{8\pi^2 IkT}{\sigma h^2}. \quad (44)$$

Это же соотношение можно вывести и иначе (см. стр. 325). Для молекулы, имеющей три различных момента инерции I_A , I_B и I_C ,

$$f = \frac{\pi^{1/2} (8\pi^2 kT)^{3/2} (I_A I_B I_C)^{1/2}}{\sigma h^3}. \quad (45)$$

В общем случае можно показать [1], что

$$f = \frac{1}{\pi\sigma} \left\{ \frac{8\pi^3 (I_A^a I_B^b \dots I_G^g)^{1/n} kT}{h^2} \right\}^{n/2}, \quad (46)$$

где I_A , I_B , ..., I_G — моменты инерции молекулы и ее независимо вращающихся частей, a , b , ..., g — вращательные степени свободы, связанные с соответствующими моментами инерции, причем

$$a + b + \dots + g = n, \quad (47)$$

σ — число симметрии. Например, для ацетона $n=5$. При этом три степени свободы связаны с вращением жесткой молекулы вокруг трех главных осей, а две другие относятся к вращениям метильных групп около осей, проходящих через две углерод-углеродные связи. Для ацетона число симметрии σ равно $2 \times 3 \times 3$, поскольку для получения исходного состояния жесткую молекулу CH_3COCH_3 нужно повернуть на 180° , а для атомов водорода в каждой из метильных групп при повороте по связи C—C на 120 , 240 и 360° также достигаются неразличимые конфигурации.

ПОЛНЫЕ СУММЫ ПО СОСТОЯНИЯМ [2]

Если энергию молекулы можно представить в виде суммы энергий, относящихся к независимым степеням свободы, то полная сумма по состояниям для такой молекулы f равна произведению отдельных сумм по состоянию f_1, f_2, \dots для каждой из степеней свободы

$$f = f_1 \times f_2 \times f_3 \times \dots \tag{48}$$

В общем случае молекула, содержащая N атомов, имеет $3N$ степеней свободы. Из них 3 относятся к перемещению молекулы как целого, а $3N-3$ остаются для внутренних (вращательных и колебательных) степеней свободы. Три степени свободы, соответствующие вращению молекулы как целого, не обязательно считать внутренними степенями свободы. В этом случае число внутренних степеней свободы будет равно $3N-6$. Предположим теперь, что степени свободы являются независимыми. Это означает, что возбуждение колебательной степени свободы не приведет ни к изменению других частот колебаний, ни к изменению моментов инерции. В этом случае для полной суммы по состояниям при отсутствии внешних сил получится

$$f = g \frac{(2\pi mkT)^{3/2} ve}{h^3} \frac{1}{\pi\sigma} \left\{ \frac{8\pi^3 (I_A I_B \dots I_G)^{g^{1/n} kT}}{h^2} \right\}^{1/2n} \prod_{i=1}^{3N-3-n} (1 - e^{-h\nu_i/kT})^{-1}, \tag{49}$$

где g — фактор вырожденности электронного состояния. Когда $N=3$ и колебания невырождены, уравнение (49) принимает вид

$$f = g \frac{(2\pi mkT)^{3/2} ve}{h^3} \frac{\pi^{1/2} (8\pi^2 kT)^{3/2} (I_A I_B I_C)^{1/2}}{\sigma h^3} \times (1 - e^{-h\nu_1/kT})^{-1} (1 - e^{-h\nu_2/kT})^{-1} (1 - e^{-h\nu_3/kT})^{-1}, \tag{50}$$

а при $N=2$

$$f = g \frac{(2\pi mkT)^{3/2} ve}{h^3} \frac{8\pi^2 I kT}{\sigma h^2} (1 - e^{-h\nu/kT})^{-1}. \tag{51}$$

Для $N=1$ нет внутренних степеней свободы (так как $3N-3=0$), и мы приходим к уравнению (36).

Уравнения (36), (51) и (50) представляют собой первое приближение при статистическом изучении одноатомных, двухатомных и трехатомных молекул в газовой фазе.

СУММА ПО СОСТОЯНИЯМ ДЛЯ КЛАССИЧЕСКИХ СТЕПЕНЕЙ СВОБОДЫ

Чтобы найти общее выражение для суммы по состояниям молекулы в системе, подчиняющейся классической механике, сравним фазовый интеграл классической статистической механики

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \dots \int e^{-\varepsilon/kT} dq_1 \dots dq_s \cdot dp_1 \dots dp_s$$

с суммой по состояниям

$$f = \sum_0^{\infty} e^{-\varepsilon_i/kT}, \tag{4}$$

определенной с помощью квантовой механики.

Вычисление интеграла, приведенное на стр. 42, дает величину $(2\pi mkT)^{3/2} ve$, тогда как сумма по состояниям равна $(2\pi mkT)^{3/2} ve/h^3$. Отношение их состав-

ляет h^s . Соответствующий интеграл для линейного гармонического осциллятора равен

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \int e^{-\left(\frac{p^2}{2mkT} + \frac{Kq^2}{2kT}\right)} dq dp = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-p^2/2mkT} dp \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-Kq^2/2kT} dq = \\ = (2\pi mkT)^{1/2} \left(\frac{2\pi kT}{K}\right)^{1/2} = 2\pi kT \left(\frac{m}{K}\right)^{1/2},$$

где K — упругая постоянная. Согласно уравнению (206) гл. II, интеграл равен kT/v . Сумма по состояниям [уравнение (40)] для того же случая равна kT/hv . Их отношение снова дает h .

В гл. II было показано (стр. 48), что интеграл для системы s независимых линейных осцилляторов равен $\prod (kT/v_i)$, тогда как соответствующая сумма по состояниям [уравнения (40) и (48)] равна $\prod (kT/hv_i)$. Отношение равно h^s .

Отсюда следует, что если s пространственных координат и s сопряженных с ними импульсов достаточно для полного описания состояния молекулы, то общее выражение для молекулярной суммы по состояниям в классической механике должно иметь вид

$$f = \frac{1}{h^s} \int_{-\infty}^{+\infty} \dots \int e^{-\epsilon/kT} dq_1 \dots dq_s dp_1 \dots dp_s. \quad (52)$$

Заметим, что в этом выражении появляется s выражений типа $dq dp/h$. Фазовое пространство имеет $2s$ измерений, следовательно, можно сказать, что оно обладает ячеистой структурой, а каждая ячейка имеет объем h^s . В тех случаях, когда произведение $dq dp$ приближается к h , отношение $dq dp/h$ приближается к единице и интегрирование перестает иметь смысл. В этом случае интегрирование следует заменять суммированием по уравнениям квантовой статистики.

СУММА ПО СОСТОЯНИЯМ ДЛЯ ЧАСТИЦЫ В ПОЛЕ ЗЕМНОГО ПРИТЯЖЕНИЯ

Для частицы с массой m , движущейся перпендикулярно поверхности земли, энергия равна

$$\epsilon = \frac{1}{2} mu^2 + mgl, \quad (53)$$

где u — скорость частицы, g — ускорение в поле земного притяжения, l — высота над поверхностью земли. Конечно, компоненты кинетической энергии в двух направлениях, параллельных земной поверхности, не изменяются под действием поля. В соответствии с уравнением (52) при $s=1$ получим

$$f = \frac{1}{h} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-p^2/2mhT} dp \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-mgl/kT} dl = \frac{(2\pi mkT)^{1/2}}{h} \frac{kT}{mg}. \quad (54)$$

Этот результат следует сопоставить с уравнением (31). Несмотря на то, что высота над уровнем земли здесь определялась произвольно, она оказалась равной kT/mg , что при $m=30/N_0$ (для «молекул воздуха») и $T=300^\circ\text{K}$ дает $8,36 \cdot 10^8$ см. Приблизительно это равно высоте земной атмосферы. Общее значение полученных результатов состоит в утверждении мысли, что в реальных системах в отличие от идеальных изменения координат всегда ограничиваются силовым полем.

СУММА ПО СОСТОЯНИЯМ ДЛЯ ЧАСТИЦЫ, НАХОДЯЩЕЙСЯ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ЗЕМНОГО ПРИТЯЖЕНИЯ И ЦЕНТРОБЕЖНОЙ СИЛЫ

Рассмотрим теперь газообразную систему, содержащую N полностью однотипных молекул, каждая из которых имеет массу m и находится в термическом равновесии в цилиндре с радиусом R и высотой L . При этом цилиндр вращается с постоянной угловой скоростью ω вокруг оси, перпендикулярной поверхности земли (рис. 1). Сумма по состояниям равна

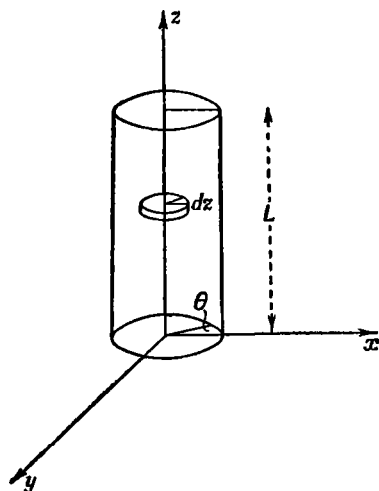
$$f = \frac{1}{h^3} \int_{-\infty}^{+\infty} \dots \int e^{-\varepsilon/kT} dx dy dz dp_1 dp_2 dp_3.$$

Декартовы координаты удобно заменить цилиндрическими: тогда

$$dx dy dz = r dr d\theta dz.$$

Общий объем системы равен

$$\begin{aligned} \Gamma &= \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} dx dy dz = \\ &= \int_{z=0}^L \int_{\theta=0}^{2\pi} \int_{r=0}^R r dr d\theta dz = \pi R^2 L. \end{aligned}$$



Р и с. 1. Схема действия на систему центробежной силы и гравитационного поля.

Выражение для энергии каждой частицы содержит три слагаемых:

$$\varepsilon = \frac{1}{2m} (p_1^2 + p_2^2 + p_3^2) + mgz - \frac{1}{2} m\omega^2 r^2.$$

Первое слагаемое представляет собой сумму компонент кинетической энергии, второе слагаемое — это потенциальная энергия в гравитационном поле, а третье обусловлено действием центробежной силы. Сумма по состояниям соответственно равна

$$\begin{aligned} f &= \frac{1}{h^3} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{1}{2mkT} (p_1^2 + p_2^2 + p_3^2)} dp_1 dp_2 dp_3 \int_0^{2\pi} d\theta \int_0^L e^{-\frac{mgz}{kT}} dz \int_0^R e^{-\frac{1}{2} m\omega^2 r^2/kT} r dr = \\ &= 2\pi \frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} \frac{kT}{mg} (1 - e^{-mgL/kT}) \frac{kT}{m\omega^2} (e^{(1/2)m\omega^2 R^2/kT} - 1). \end{aligned} \quad (55)$$

Когда оба поля очень слабы, экспоненты можно разложить в ряды. Ограничившись вторыми членами, как и в уравнении (35), получим

$$f = \frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} \pi R^2 L.$$

Общий закон распределения позволяет найти долю молекул dN/N , расположенных на высотах, лежащих между z и $z + dz$, в радиальном расстоянии между r и $r + dr$:

$$\begin{aligned} \frac{dN}{N} &= \frac{e^{-mgz/kT} dz e^{1/2 m\omega^2 r^2/kT} r dr \int_0^{2\pi} d\theta \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{1}{2mkT} (p_1^2 + p_2^2 + p_3^2)} dp_1 dp_2 dp_3}{f h^3} = \\ &= \frac{e^{-mgz/kT} e^{1/2 m\omega^2 r^2/kT} 2\pi r dr dz}{2\pi \left(\frac{kT}{mg} \right) (1 - e^{-mgL/kT}) \frac{kT}{m\omega^2} (e^{(1/2)m\omega^2 R^2/kT} - 1)}. \end{aligned} \quad (56)$$

Концентрация молекул для изопотенциальных элементов объема равна $n_{z,r} = dN/2\pi r dr dz$. Эти элементы объема представляют собой кольца с радиусом r , толщиной dr и высотой dz . Средняя концентрация молекул равна $N/\pi R^2 L$. Отсюда

$$\frac{n_{z,r}}{n_{\text{ср}}} = \left(\frac{mgL}{kT} \right) \left(\frac{e^{-mgz/kT}}{1 - e^{-mgL/kT}} \right) \left(\frac{m\omega^2 R^2}{2kT} \right) \left(\frac{e^{(1/2)m\omega^2 r^2/kT}}{e^{(1/2)m\omega^2 R^2/kT} - 1} \right).$$

Распределение молекулярных концентраций по высоте описывается уравнением

$$\frac{n_z}{n} = \frac{mgL}{kT} \frac{e^{-mgz/kT}}{1 - e^{-mgL/kT}}, \quad (57)$$

которое не зависит от r . Отношение концентраций на двух высотах равно

$$\frac{n_1}{n_2} = e^{-mg(z_1 - z_2)/kT}. \quad (58)$$

Закон распределения для изменения концентраций по радиусу от оси вращения на всех высотах имеет вид

$$\frac{n_r}{n} \frac{m\omega^2 R^2}{2kT} \frac{e^{\frac{1}{2} \frac{m\omega^2 r^2}{kT}}}{e^{(1/2)m\omega^2 R^2/kT} - 1}, \quad (59)$$

а отношение концентраций для двух радиальных расстояний равно

$$\frac{n_1}{n_2} = e^{1/2 m\omega^2 (r_1^2 - r_2^2)/kT}. \quad (60)$$

Эти соотношения выведены для газообразных систем. Однако если вещество с плотностью ρ_E распределено в среде с плотностью ρ , то эффективная масса m^* , приходящаяся на одну молекулу в системе, равна

$$m^* = m \left(1 - \frac{\rho}{\rho_E} \right). \quad (61)$$

К таким частицам также (приблизительно) применимы выведенные уравнения, при этом m^* следует заменить на m . Это было показано Перреном при экспериментальной проверке закона Больцмана и Сведбергом при измерении молекулярных весов больших молекул в растворе (гл. I).

СУММА ПО СОСТОЯНИЯМ ДЛЯ ЛИНЕЙНОГО ДВИЖЕНИЯ, КОГДА ЭНЕРГИЯ СМЕЩЕНИЯ ПРОПОРЦИОНАЛЬНА $K_n q^n$

Предположим, что при линейном смещении в заданном направлении энергия молекулы возрастает согласно закону $K_n q^n$, где K_n — постоянная, q — смещение, а n — целое число. В этом случае полная энергия равна

$$\epsilon = \frac{p^2}{2m} + w, \quad (62)$$

где

$$w = K_n q^n. \quad (63)$$

Поскольку здесь рассматривается только одна координата и один импульс, s в уравнении (52) равно единице и сумма по состояниям приобретает вид

$$f = \frac{1}{h} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_0^{\infty} e^{-\epsilon/kT} dq dp = \frac{1}{h} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_0^{\infty} e^{-[p^2/2m + K_n q^n]/kT} dq dp.$$

Интегрируя по всем значениям импульса, получим

$$f = \frac{(2\pi mkT)^{1/2}}{h} \int_0^{\infty} e^{-K_n q^n / kT} dq.$$

Интегрирование по всем значениям пространственной координаты дает (см. Приложение 7)

$$\int_0^{\infty} e^{-K_n q^n / kT} dq = \frac{\Gamma(1/n)}{n} \left(\frac{kT}{K_n} \right)^{1/n},$$

где Γ — обобщенный факториал или гамма-функция. Таким образом, сумма по состояниям равна

$$f = \frac{(2\pi mkT)^{1/2}}{h} \frac{\Gamma(1/n)}{n} \left(\frac{kT}{K_n} \right)^{1/n}. \quad (64)$$

Рассмотрим два частных случая. При $n=1$ и $K_1 = mg$ получается сумма по состояниям молекулы, движущейся линейно в гравитационном поле [уравнение (54)]. Когда $n=2$, $K_2 = \frac{1}{2}K$, где K — постоянная квазиупругой силы, учитывая, что $\Gamma(\frac{1}{2}) = \pi^{1/2}$, для f получается выражение $kT/2h\nu$, что вдвое меньше соответствующего выражения для линейного гармонического осциллятора. Это вызвано тем, что рассматривалось движение только в одном направлении.

Из общего уравнения (64) и уравнения (12) находим, что средняя энергия движущейся линейно молекулы, когда энергия смещения пропорциональна $K_n q^n$, равна

$$\bar{\varepsilon} = kT \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{n} \right). \quad (65)$$

Первый член представляет собой среднюю кинетическую энергию. Следовательно, среднее значение энергии смещения равно

$$\bar{w} = kT/n. \quad (66)$$

Используя уравнение (63), для средней энергии смещения можно написать

$$\bar{w} = \overline{K_n q^n} = K_n \overline{q^n},$$

откуда

$$K_n \overline{q^n} = kT/n, \quad (67)$$

или

$$nK_n \overline{q^n} = kT.$$

Очевидно, что

$$nK_n \overline{q^n} = \overline{\left(q \frac{dw}{dq} \right)},$$

откуда

$$\overline{\left(q \frac{dw}{dq} \right)} = kT. \quad (68)$$

Это общее уравнение можно получить и другим путем.

Используя общие законы усреднения для классических систем [уравнение (23) гл. II], найдем среднее значение m -й степени смещения q ,

когда энергия смещения пропорциональна $K_n q^n$. В этом случае

$$\bar{q}^m = \frac{\int_0^{\infty} e^{-K_n q^n / kT} q^m dq}{\int_0^{\infty} e^{-K_n q^n / kT} dq}.$$

Проведя интегрирования (см. Приложение 7), получим

$$\bar{q}^m = \frac{\Gamma((m+1)/n)}{\Gamma(1/n)} \left(\frac{kT}{K_n} \right)^{m/n}.$$

Среднее значение n -й степени смещения можно найти, подставив n вместо m . Учитывая, что $\Gamma(1+y) = y\Gamma y$, в согласии с выведенным раньше соотношением получим

$$nK_n \bar{q}^n = kT. \quad (67)$$

СУММА ПО СОСТОЯНИЯМ ДЛЯ ГАРМОНИЧЕСКОГО ОСЦИЛЛЯТОРА ПРИ УСЛОВИИ, ЧТО ПОЛНОЕ ЧИСЛО КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ КВАНТОВ ОГРАНИЧЕНО

При выводе уравнения (38) предполагалось, что гармонический осциллятор может обладать любым числом колебательных квантов — от $1/2$ до бесконечности. Осцилляторы, представляющие интерес для химии, не являются строго гармоническими, и, кроме того, существует предельное значение колебательной энергии, которой они могут обладать. Если энергию колебаний ограничить n квантами, то

$$\varepsilon = \left(v + \frac{1}{2} \right) h\nu; \quad v = 0, 1, 2, \dots n.$$

Тогда сумма по состояниям примет вид

$$f = \sum_0^n e^{-(v+\frac{1}{2})h\nu/kT} = \left[2sh \left(\frac{h\nu}{2kT} \right) \right]^{-1} [1 - e^{-(n+1)h\nu/kT}]. \quad (69)$$

Таким образом, все изменение выражения для суммы по состоянию свелось к появлению множителя

$$f' = 1 - e^{-(n+\frac{1}{2})h\nu/kT}, \quad (70)$$

который соответствует средней колебательной энергии

$$\varepsilon' = - \frac{(n+1)h\nu}{e^{(n+1)h\nu/kT} - 1} \quad (71)$$

и составляющей теплоемкости

$$c'_v = -k \left\{ (n+1) \left(\frac{h\nu}{2kT} \right) \operatorname{cosech} \left[(n+1) \left(\frac{h\nu}{2kT} \right) \right] \right\}^2. \quad (72)$$

Этими величинами можно пренебречь, когда n велико. А между тем теплоты испарения неона и аргона соответствуют всего 2 и 5 квантам колебательной энергии. Для жидкостей вообще n достаточно мало, и в этом случае уравнение (72) приобретает большое значение.

Классическое выражение можно получить из уравнения (69), когда $h\nu/2kT$ мало:

$$f = \left(\frac{kT}{h\nu} \right) (1 - e^{-\varepsilon_x/kT}), \quad (73)$$

где ϵ_x — максимальная колебательная энергия, которой может обладать молекула. Те же результаты можно получить и другим путем.

Рассмотрим линейный осциллятор, энергия которого

$$\epsilon = \frac{1}{2m} p^2 + \frac{1}{2} Kx^2 \quad (\text{II}, 209)$$

может иметь любую величину от нуля до верхнего предела, который мы здесь обозначим ϵ_x . В этом случае

$$f = \frac{1}{h} \int_0^{\epsilon_x} \int_0^{\epsilon_x} e^{-\left(\frac{1}{2m} p^2 + \frac{1}{2} Kx^2 / kT\right)} dp dx.$$

Подставив

$$\alpha^2 = \frac{1}{2m} p^2 \quad \text{и} \quad \beta^2 = \frac{1}{2} Kx^2,$$

найдем, что

$$dp = (2m)^{1/2} d\alpha \quad \text{и} \quad dx = (2/K)^{1/2} d\beta,$$

и, таким образом,

$$f = \frac{2}{h} \sqrt{\frac{m}{K}} \int_0^{\epsilon_x} \int_0^{\epsilon_x} e^{-(\alpha^2 + \beta^2)/kT} d\alpha d\beta.$$

Произведем теперь замену переменных

$$\epsilon = \alpha^2 + \beta^2 = R^2,$$

что позволяет написать

$$d\alpha d\beta = 2\pi R dR = \pi d\epsilon.$$

Следовательно,

$$f = \frac{2\pi}{h} \left(\frac{m}{K}\right)^{1/2} \int_0^{\epsilon_x} e^{-\epsilon/kT} d\epsilon = \left(\frac{kT}{h\nu}\right) (1 - e^{-\epsilon_x/kT}). \quad (73)$$

Если полная колебательная энергия в двух измерениях не может превышать ϵ_{xy} , тем же методом для суммы по состояниям получим

$$f = \left(\frac{kT}{h\nu_x}\right) \left(\frac{kT}{h\nu_y}\right) \left[1 - \left(\frac{\epsilon_{xy}}{kT} + 1\right) e^{-\epsilon_{xy}/kT}\right]. \quad (74)$$

Обозначив максимальное допустимое значение колебательной энергии трехмерного осциллятора через ϵ_m , получим для суммы по состояниям следующее выражение:

$$f = \left(\frac{kT}{h\nu_x}\right) \left(\frac{kT}{h\nu_y}\right) \left(\frac{kT}{h\nu_z}\right) \left\{1 - \left[\frac{1}{2} \left(\frac{\epsilon_m}{kT}\right)^2 + \frac{\epsilon_m}{kT} + 1\right] e^{-\epsilon_m/kT}\right\}. \quad (75)$$

Выведенные здесь соотношения использованы в гл. XVI при рассмотрении теплоемкостей жидкостей.

СУММА ПО СОСТОЯНИЯМ ДЛЯ ПЛОСКОГО ВРАЩЕНИЯ

В случае плоского вращения энергия равна

$$\epsilon = \frac{1}{2I} p_\theta^2 + V, \quad (\text{II}, 248)$$

откуда

$$f = \frac{1}{h} \int_0^{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\left(\frac{1}{2I} p_\theta^2 + V\right)/kT} dp_\theta d\theta.$$

Следует допустить, что момент p_θ может принимать любые значения от $-\infty$ до $+\infty$, чтобы соответствовать вращению по часовой стрелке и против часовой стрелки. Отсюда

$$f = \frac{(2\pi I k T)^{1/2}}{h} \int_0^{2\pi} e^{-v/\kappa T} d\theta. \quad (76)$$

Если потенциальная энергия не зависит от угла поворота, то

$$f = \frac{(2\pi I k T)^{1/2}}{h} \cdot 2\pi e^{-v/\kappa T}.$$

Положим

$$V = -B \cos \theta, \quad (\text{II}, 220)$$

где B — положительная постоянная. Тогда для суммы по состояниям получится выражение

$$f = \frac{(2\pi I k T)^{1/2}}{h} \int_0^{2\pi} e^{B \cos \theta / \kappa T} d\theta, \quad (77)$$

которое в общем случае нельзя проинтегрировать. Однако для небольших отклонений θ от равновесного значения, равного нулю, можно записать приближенное соотношение

$$V = -B \cos \theta = -B + B(1 - \cos \theta) = -B + 2B \sin^2(\theta/2) \approx -B + \frac{1}{2} B \theta^2.$$

В этом случае сумма по состояниям приближенно стала равна

$$f = \frac{(2\pi I k T)^{1/2}}{h} e^{B/\kappa T} \int_0^{2\pi} e^{-\frac{1}{2} B \theta^2 / \kappa T} d\theta = \frac{2\pi k T}{h} \sqrt{\frac{I}{B}} e^{B/\kappa T},$$

а движение при этих условиях оказывается простым гармоническим колебанием с частотой

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{B}{I}}. \quad (\text{II}, 236)$$

Отсюда

$$f = \frac{k T}{h \nu} e^{B/\kappa T}. \quad (78)$$

СУММА ПО СОСТОЯНИЯМ ДЛЯ ПРОСТРАНСТВЕННОГО ВРАЩЕНИЯ ЖЕСТКОЙ ДВУХАТОМНОЙ МОЛЕКУЛЫ

Если вращательное движение подчиняется законам классической механики, то в соответствии с уравнениями (243) гл. II и (52) гл. VIII сумма по состояниям примет вид

$$f = \frac{1}{h^3} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_0^{2\pi} \int_0^\pi e^{-\left[\frac{1}{2I} \left(p_\theta^2 + \frac{p_\phi^2}{\sin^2 \theta} \right) + v \right] / \kappa T} d\theta d\phi dp_\theta dp_\phi, \quad (79)$$

где моменты p_θ и p_ϕ могут изменяться от $-\infty$ до $+\infty$. Следует особо подчеркнуть, что угол θ принимает значения, лежащие в пределах от 0 до π , а угол ϕ — от 0 до 2π . Чтобы проинтегрировать это выражение, уравнение для кинетической энергии

$$\epsilon_k = \frac{1}{2I} \left(p_\theta^2 + \frac{p_\phi^2}{\sin^2 \theta} \right)$$

перепишем так:

$$2I\varepsilon_k = p_\theta^2 + \frac{p_\varphi^2}{\sin^2 \theta} = R^2. \quad (80)$$

Оно имеет вид уравнения окружности с радиусом R . Элемент поверхности в фазовом пространстве для изменений момента передается эквивалентным выражением

$$dp_\theta d\left(\frac{p_\varphi}{\sin \theta}\right) = 2\pi R dR.$$

Дифференцирование уравнения (80) приводит к соотношению

$$2I d\varepsilon_k = 2R dR,$$

откуда

$$dp_\theta dp_\varphi = 2\pi I \sin \theta d\varepsilon_k.$$

Таким образом, сумма по состояниям принимает вид

$$f = \frac{2\pi I}{h^2} \int_0^\infty e^{-\varepsilon_k/kT} d\varepsilon_k \int_0^{2\pi} \int_0^\pi e^{-V/kT} \sin \theta d\theta d\varphi = \frac{2\pi I kT}{h^2} \int_0^{2\pi} \int_0^\pi e^{-V/kT} \sin \theta d\theta d\varphi. \quad (81)$$

Конечно, интегрирование этого выражения требует определения зависимости потенциальной энергии V от углов θ и φ . В частном случае, когда

$$V = -B \cos \theta, \quad (\text{II}, 220)$$

потенциальная энергия в явном виде не зависит от φ . В связи с тем, что $\sin \theta d\theta = -d \cos \theta$,

$$\begin{aligned} f &= \frac{4\pi^2 I kT}{h^2} \left[\int_{-1}^{+1} e^{B \cos \theta/kT} d \cos \theta \right] = \\ &= \frac{4\pi^2 I kT}{h^2} \frac{kT}{B} (e^{B/kT} - e^{-B/kT}) = \frac{8\pi^2 I kT}{h^2} \frac{kT}{B} \operatorname{sh} \frac{B}{kT}. \end{aligned} \quad (82)$$

Таким образом, сумму по состояниям в этом случае можно рассматривать как произведение суммы по состояниям для свободного вращения и суммы по состояниям f_e , связанной с потенциальной энергией. Это вызвано тем, что $\operatorname{sh} \alpha$ приближается к α при величине угла α , стремящейся к нулю, а $\frac{1}{\alpha} \operatorname{sh} \alpha$ приближается к единице и сумма по состояниям сводится к соотношению

$$f_r = \frac{8\pi^2 I kT}{h^2}. \quad (43)$$

Таким образом, полная сумма по состояниям равна

$$f = f_r f_e.$$

В сильных полях

$$f = \frac{4\pi^2 I (kT)^2}{h^2 B} e^{B/kT} = \left(\frac{kT}{h\nu}\right)^2 e^{B/kT}, \quad (83)$$

где

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{B}{I}}. \quad (\text{II}, 236)$$

В этом случае движение системы напоминает поведение дважды вырожденного гармонического осциллятора.

В слабых полях $(1/a)\operatorname{sh} a$, как показано в Приложении 4, приблизительно равно $1 + (a^2/6)$ и приближенное значение суммы по состояниям приобретает вид

$$f \approx f_r \left[1 + \frac{1}{6} \left(\frac{B}{kT} \right)^2 \right]. \quad (84)$$

Полная энергия, согласно уравнениям (12) и (82), равна

$$\varepsilon = \varepsilon_r + \varepsilon_e = kT - B \left(\operatorname{cth} \frac{B}{kT} - \frac{kT}{B} \right). \quad (85)$$

Первое слагаемое представляет собой среднее значение кинетической энергии для вращения молекулы в пространстве, а второе слагаемое — это среднее значение потенциальной энергии. В сильных полях (когда $\operatorname{cth} a$ стремится к единице)

$$\varepsilon = 2kT - B. \quad (86)$$

Здесь первое слагаемое представляет собой среднюю энергию двух гармонических осцилляторов. В слабых полях ($\operatorname{cth} a - 1/a$) (что является функцией Ланжевена, см. Приложение 8) приближенно равняется $(\frac{1}{3})a$,

откуда

$$\varepsilon = kT - \frac{1}{3} \frac{B^2}{kT}. \quad (87)$$

Этот результат можно анализировать с разных точек зрения, принимая во внимание, что средняя энергия в поле составляет

$$\varepsilon_e = \overline{V} = -B \overline{\cos \theta}.$$

Средняя величина косинуса угла, под которым плоскость вращения молекулы наклонена по направлению к полю, в общем случае равна

$$\overline{\cos \theta} = \operatorname{cth} \frac{B}{kT} - \frac{kT}{B}, \quad (88)$$

а для слабых полей

$$\overline{\cos \theta} = \frac{1}{3} \frac{B}{kT}. \quad (89)$$

СУММА ПО СОСТОЯНИЯМ ЛАНЖЕВЕНА

Соотношения, приведенные в предыдущем разделе, получены Ланжевым еще в 1905 г. Он изучал статистику молекулярных магнитов с моментами M , помещенных в магнитное поле напряженностью H . В этом случае $B = MH$. Как показали Дебай и Кеезом, эти результаты в равной мере применимы к молекулярным диполям с моментом μ , находящимся в электрическом поле с напряженностью F , т. е. когда $B = \mu F$.

1. Определение дипольных моментов

Если молекула обладает постоянным электрическим дипольным моментом μ и ее ось наклонена по отношению к полю под углом θ , то эффективная или средняя величина μ равна

$$\overline{\mu} = \mu \overline{\cos \theta} = \mu \overline{\cos \theta}.$$

Если энергия теплового движения велика по сравнению с электрической энергией молекулы в поле, то молекулы в равной мере ориентируются по всем направлениям и среднее значение $\overline{\cos \theta}$ равно нулю. В этом случае

молекула с постоянным дипольным моментом ведет себя как неполярная. С другой стороны, когда электрическое поле настолько велико, что кинетическая энергия теплового движения молекулы не может значительно повернуть ее ось от направления поля, по которому молекулы располагаются как флаги при сильном ветре, то среднее значение $\cos \theta$ окажется равным единице. Если электростатическая энергия мала по сравнению с kT , но не пренебрежимо мала, среднее значение $\cos \theta$ находится по уравнению Ланжевена (89). Тогда

$$\bar{\mu} = \mu \frac{1}{3} \frac{\mu F}{kT} = \frac{1}{3} \frac{\mu^2 F}{kT}. \quad (90)$$

Поляризуемостью, по определению, называется момент, возникающий в поле с напряженностью, равной единице. Поэтому если через $\bar{\alpha}$ обозначить среднюю поляризуемость молекулы, связанную с ее вращением в слабом поле, то

$$\bar{\mu} = \bar{\alpha} F \quad (\text{VII}, 19)$$

и соответственно

$$\bar{\alpha} = \frac{1}{3} \frac{\mu^2}{kT}. \quad (91)$$

Как показано в гл. IX, сюда следует добавить статическую поляризуемость, которой обладают все электронные структуры, даже в отсутствие наложенного поля. Таким образом, полная поляризуемость молекулы с постоянным диполем в слабом электрическом поле выражается в виде

$$\alpha = \alpha_0 + \frac{1}{3} \frac{\mu^2}{kT}. \quad (92)$$

Молярная поляризация, по определению, равна

$$P = \frac{4}{3} \pi N_0 \alpha = \frac{4}{3} \pi N_0 \left(\alpha_0 + \frac{1}{3} \frac{\mu^2}{kT} \right). \quad (93)$$

На использовании этого уравнения основано два метода определения постоянного дипольного момента молекулы μ .

1. Если P определено при различных температурах, то график зависимости P от $\frac{1}{T}$ дает возможность оценить μ^2 по наклону прямой, а α_0 по отсекаемому на оси отрезку.

2. Если P измерено при одной температуре, то из этой величины следует вычесть статическую поляризацию или молекулярную рефракцию, что дает

$$P - R_0 = \frac{4\pi N_0 \mu^2}{9kT}. \quad (94)$$

2. Определение средних значений электростатической энергии

Вернемся к выражению (87) для средней энергии в слабом поле; для электрических систем ($B = \mu F$) оно дает

$$\bar{\epsilon} = kT - \frac{1}{3} \frac{\mu^2 F^2}{kT}. \quad (95)$$

В правой части этого уравнения первое слагаемое равно кинетической энергии свободного ротатора, а второе дает среднюю потенциальную энергию диполя с моментом μ_A в поле F_B :

$$\bar{\varphi} = -\frac{1}{3} \frac{\mu_A^2 F_B^2}{kT}. \quad (96)$$

Если поле обусловлено ионом с зарядом e_B , то F_B равно e_B/a^2 [уравнение (7) гл. VII] и

$$\varphi = -\frac{1}{3} \frac{\mu_A^2 e_B^2}{kT a^4}. \quad (97)$$

Это средняя энергия взаимодействия иона с зарядом e_B и свободно вращающегося диполя с моментом μ_B , расположенных на расстоянии a . Если поле вызвано свободно вращающимся диполем, то $F_B^2 = 2\mu_B^2/a^6$ [уравнение (13) гл. VII] и

$$\bar{\varphi} = -\frac{2}{3} \frac{\mu_A^2 \mu_B^2}{kT a^6}. \quad (98)$$

Оно выражает среднюю энергию взаимодействия пары свободно вращающихся диполей. Наконец, если поле обусловлено свободно вращающимся квадруполем с моментом q , то $F_B^2 = 3q_B^2/a^8$ [уравнение (16) гл. VII] и соответствующая средняя энергия равна

$$\bar{\varphi} = -\frac{\mu_A^2 q_B^2}{kT a^8}. \quad (99)$$

Две последние величины меньше первой и, кроме того, меньше дисперсионной энергии для разбавленных растворов полярных молекул.

3. Изменение теплоемкости за счет действия электрических сил

Дифференцирование уравнения (85) по температуре при постоянном объеме дает для теплоемкости

$$\frac{c_v}{k} = 1 + \left[1 - \left(\frac{B}{kT} \operatorname{cosech} \frac{B}{kT} \right)^2 \right]. \quad (100)$$

Поэтому в сильных полях теплоемкость равна $2k$ на молекулу в соответствии с классическим значением для дважды вырожденного гармонического колебания [уравнение (83)]. В слабых полях

$$\frac{c_v}{k} = 1 + \frac{1}{3} \left(\frac{B}{kT} \right)^2. \quad (101)$$

При постепенном увеличении силы поля в системе при постоянном объеме и температуре теплоемкость, обуславливаемая вращательным движением, постепенно увеличится вдвое.

МОЛЬНАЯ СУММА ПО СОСТОЯНИЯМ ДЛЯ РАВНОВЕСНЫХ СИСТЕМ ИЗОМЕРОВ

Рассмотрим систему, которая при постоянных температуре и объеме содержит N молекул, способных к изомеризации. Обозначим через x долю одного изомера, а через $(1-x)$ долю другого. Числа молекул каждого типа соответственно равны Nx и $N(1-x)$. Обозначив через f_1 и f_2 соответствующие суммы по состояниям отдельных молекул, для полной суммы по состояниям получим

$$F = f_1^{Nx} f_2^{N(1-x)} \frac{N!}{(Nx)! [N(1-x)]!}. \quad (102)$$

Первый множитель здесь просто равен произведению молекулярных сумм по состояниям для всех молекул. Их можно найти по уравнению (8), которое применимо только к однокомпонентным системам. Второй множи-

тель дает число способов, которыми N молекул можно распределить на две группы так, чтобы одна из них содержала Nx молекул, а другая $N(1-x)$ молекул. Этот член вводится в связи с тем, что вероятность существования системы в любом заданном состоянии пропорциональна числу различных путей, которыми можно осуществить это состояние. Если между молекулами обоих типов не происходит химических превращений, то найденное выражение дает решение поставленной задачи и определяет полную сумму по состояниям для смеси. Эта сумма, по состояниям используется в гл. XVII при статистическом рассмотрении растворов. Однако если два рода молекул способны к химическому превращению и представляют собой изомеры одного и того же химического вещества (например, орто- и параводород в газовой фазе или α - и β -глюкозу в растворе), оба выражения для F не будут относиться к равновесной системе, за исключением того случая, когда x отвечает равновесной доле молекул. Следовательно, для нахождения положения равновесия необходимо продифференцировать F по x и приравнять dF/dx или $d \ln F/dx$ нулю. Сделав это, найдем, что

$$x = \frac{f_1}{f_1 + f_2}; \quad 1 - x = \frac{f_2}{f_1 + f_2}. \quad (103)$$

Подстановка в исходное уравнение дает

$$F = (f_1 + f_2)^N.$$

Следовательно, если через f обозначить сумму по состояниям для молекулы в равновесной системе, то

$$f = f_1 + f_2. \quad (104)$$

Тот же результат можно получить, приравняв химические потенциалы двух типов молекул.

Упражнения

1. Дайте определение суммы по состояниям и покажите, как она связана с внутренней энергией (E или U), энтропией (S) и свободной энергией (F или A) системы из N химически идентичных молекул при равновесии.

2. Выведите формулу для температурного изменения диэлектрической постоянной пара, молекулы которого обладают постоянным дипольным моментом.

Известно, что молярная поляризация пара изменяется с температурой по закону

$$P = 5,45 + \frac{15\,250}{T},$$

где T — абсолютная температура. Какие свойства молекул пара можно определить по этим данным? (Число Авогадро равно $6,06 \cdot 10^{23}$.)

3. Критически оцените методы определения размеров и формы больших молекул; выделите наиболее интересные моменты, которые выявляются при такой рассмотрении.

4. Изложите теорию распределения молекул в гравитационном поле или в поле центрифуги и проведите приближенные расчеты для определения возможности разделения изотопов с атомными весами 100 и 101 при центрифугировании. ($N = 6,02 \cdot 10^{23}$ молекула/г-моль, $k = 1,37 \cdot 10^{-16}$ эрг/молекула·град.)

5. Дайте общее определение суммы по состояниям f для молекулы и покажите, как ее можно связать с общей энергией E и общим числом молекул N в системе.

6. Покажите, как можно вывести большую сумму по состояниям из обобщенного закона распределения Больцмана. Обсудите значение суммы по состояниям для предсказания термодинамических свойств системы.

7. Установите связь между энтропией S системы, состоящей из N химически одинаковых молекул, и молекулярной суммой по состояниям f . Используйте это соотношение в выводе выражения Закура и Тетроде для энтропии идеального одноатомного газа.

8. Энергия перехода из основного состояния на первый колебательный уровень молекулы хлористого водорода равна $8,5$ ккал/моль, а энергия диссоциации составляет $102,1$ ккал/моль. Найдите энергию диссоциации хлористого дейтерия. Дайте краткое описание сущности использованной в расчетах теории, а также сделанных при этом допущений и приближений.

9. Рассмотрите вывод формулы

$$\Psi = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} V f e^{-\eta},$$

где Ψ — большая сумма по состояниям для идеального газа, V — объем, приходящийся на 1 молекулу, f — сумма по состояниям для «внутренних» степеней свободы и η — химический потенциал. Покажите, как это соотношение позволяет найти теплоемкость, если известен полный спектр молекулы. Поясните практическое значение этих расчетов.

10. Охарактеризуйте кратко соотношение между статистическим и классическим термодинамическим приближениями к состоянию идеального газа (необязательно одноатомного) и покажите значение молекулярной суммы по состояниям f для связи энергии Гельмгольца A и энтропии S молекул идеального газа со свойствами отдельных молекул.

Покажите практическую важность этих соотношений.

11. Найдите значение константы β в уравнении Максвелла — Больцмана

$$N_i = \frac{N e^{-\beta \epsilon_i}}{f}$$

в термодинамической шкале температур. N_i — число молекул, обладающих энергией ϵ_i , N — общее число молекул и f — сумма по состояниям.

Какая доля общего числа молекул O_2 при $100^\circ C$ будет находиться на первом колебательном уровне, если частота колебаний молекулы равна $4,7 \cdot 10^{18} \text{ сек}^{-1}$? ($h = 6,63 \cdot 10^{-27} \text{ эрг} \cdot \text{сек}$, $k = 1,38 \cdot 10^{-16} \text{ эрг/град}$, $\ln 10 = 2,303$.)

12. Выведите общее выражение для суммы по состояниям разреженного газа и определите основные термодинамические свойства этого газа через энергетические уровни молекул. Рассмотрите применение этих выражений для расчетов химических равновесий газов при высоких температурах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Halford, J. Chem. Physics, 2, 694, 1934.
2. Fowler R. N., Statistical Mechanics, Cambridge, 1936; Герцфельд К. Ф., Кинетическая теория материи, ОНТИ, 1935; Шредингер Э., Статистическая термодинамика, Издательство, 1948.

ГЛАВА IX

АТОМЫ. РЕФРАКЦИЯ

Несмотря на то, что при определенных условиях все элементы можно получить в виде атомов, одноатомными при обычных условиях являются только инертные газы и пары некоторых металлов. При этом несколько проще рассматривать редкие газы, поскольку они в наименьшей степени склонны образовывать многоатомные структуры.

Химическая инертность и оптические спектры атомов инертных газов указывают на то, что их электронные оболочки являются полностью заполненными. Потенциалы ионизации служат количественной мерой прочности связи электронов с атомным остатком. Для инертных газов кинетическая энергия, вычисленная по закону равномерного распределения, становится сравнимой с потенциалом ионизации только при температурах около $100\ 000^\circ$; поэтому при всех температурах, используемых в обычных условиях, термическая ионизация этих атомов исключена и можно считать, что они ведут себя примерно так, как это предсказывается теорией для упругих шаров. Атомы инертных газов ближе других отвечают модели таких гипотетических шаров, постулированной в кинетической теории газов. Поэтому их поведение можно сравнить с тем поведением, которого следует ожидать, исходя из сумм по состояниям, вычисленным с помощью квантовой теории. Пусть масса атома равна m , вырожденность — g , а изучаемая система содержит N атомов одного и того же сорта, свободно движущихся при температуре T в объеме V . Тогда, как было показано в гл. VIII, сумма по состояниям имеет вид

$$f = \frac{g(2\pi mkT)^{3/2} ve}{h^3} = \frac{g(2\pi mkT)^{3/2} Ve}{h^3 N}. \quad (1)$$

ДАВЛЕНИЕ

Если известна сумма по состояниям, то давление можно найти из уравнения

$$P = NkT \left(\frac{d \ln f}{dV} \right)_T. \quad (\text{VIII}, 23)$$

Для принятой здесь величины f это соотношение приводит к уравнению состояния идеальных газов

$$P = NkT/V. \quad (2)$$

Условия, при которых реальные газы подчиняются этому закону, рассматриваются в гл. XIV. В ней также выведены уравнения, описывающие отклонения от законов идеальных газов. Первый метод описания этих отклонений основан на введении вириальных коэффициентов K , с помощью эмпи-

рического уравнения

$$PV = K_1 + \frac{K_2}{V} + \frac{K_3}{V^2}. \quad (3)$$

В табл. 1 приведены данные Камерлинг-Оннеса. Вириальные коэффициенты отнесены к такому количеству газообразного гелия, при котором PV оказывается равным единице при 0°C и давлении 1 атм. По определению,

Таблица 1

Вириальные коэффициенты гелия

$t, ^\circ\text{C}$	K_1	$K_2 \times 10^3$	$K_3 \times 10^6$
100,35	1,36667	0,673	0,16
20	1,07273	0,534	0,13
0	0,99970	0,512	0,12
-103,57	0,62036	0,337	0,07
-182,75	0,33066	0,176	0,04
-216,56	0,20693	0,096	0,02

плотность при этих условиях равна 1 единице Амага. Поскольку в этих условиях законы идеальных газов соблюдаются с довольно большой точностью, очевидно, что K_1 близко к NkT . Эти и аналогичные им данные для других газов оказываются весьма полезными при определении природы межмолекулярных сил.

ТЕПЛОЕМКОСТИ

Энергия E и теплосодержание H для системы из N молекул выражаются через сумму по состояниям f следующим образом:

$$E = NkT^2 \left(\frac{d \ln f}{dT} \right)_V \quad (\text{VIII}, 12)$$

и

$$H = NkT \left[T \left(\frac{d \ln f}{dT} \right)_V + V \left(\frac{d \ln f}{dV} \right)_T \right]. \quad (4)$$

Отсюда для 1 моля газа ($N = N_0$), если его сумма по состояниям выражается уравнением (1), имеем

$$E = \frac{3}{2} N_0 kT = \frac{3}{2} RT \quad (5)$$

и

$$H = \frac{5}{2} N_0 kT = \frac{5}{2} RT. \quad (6)$$

Последнее выражение можно получить непосредственно, исходя из определения $H = E + PV$ и уравнения (2) для PV . Легко заметить, что как энергия, так и теплосодержание зависят только от температуры; они прямо пропорциональны T . Таким образом, теплоемкости при постоянном объеме и при постоянном давлении равны

$$C_V = \left(\frac{dE}{dT} \right)_V = \frac{3}{2} R \quad (7)$$

и

$$C_P = \left(\frac{dH}{dT} \right)_P = \frac{5}{2} R. \quad (8)$$

Они оказываются постоянными, не зависящими от состояния газа. Если сумма по состояниям [см. уравнение (1)] достаточно точна, то можно ожидать, что все одноатомные газы при всех условиях будут иметь одинаковую теплоемкость C_p , равную $4,968 \text{ кал/г-моль}\cdot\text{град}$. Однако для реальных одноатомных газов теплоемкости зависят как от температуры, так и от давления и только при относительно высоких температурах и низких давлениях приближаются к теоретическому значению. Некоторые типичные данные для гелия [1] приведены в табл. 2. Ожидаемое значение C_p при атмосфер-

Таблица 2

Теплоемкость гелия при постоянном давлении

$T, ^\circ\text{K}$	$P, \text{ атм}$	$C_p, \text{ кал/г-моль}\cdot\text{град}$	$T, ^\circ\text{K}$	$P, \text{ атм}$	$C_p, \text{ кал/г-моль}\cdot\text{град}$
17,9	1,0	5,55	74,2	0,815	4,99
27,9	0,4	5,19	90,3	0,958	4,97
27,9	0,0	4,95	170,1	0,982	4,96
62,6	0,978	5,01	273,2	0,880	4,96

ном давлении достигается при температурах выше 100°K .

ЭНТРОПИЯ

Энтропия системы, содержащей N молекул, выражается через сумму по состояниям f с помощью уравнения

$$S = Nk \left[\ln f + T \left(\frac{d \ln f}{dT} \right)_V \right]. \quad (\text{VII.20})$$

Подставляя значения f и V из уравнений (1) и (2), получим

$$S = Nk \left[\ln \frac{g (2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} \frac{kT}{P} + \frac{5}{2} \right]. \quad (9)$$

Это уравнение было найдено независимо Закуром и Тетроде. Из него следует, что энтропия для системы свободно движущихся точечных масс (в отличие от теплоемкости) является функцией температуры и давления. Поэтому для определения энтропии удобно воспользоваться представлением о некотором стандартном состоянии. В качестве стандартной энтропии для газообразных систем (S^0) выбрана энтропия 1 г-моля чистого газа при атмосферном давлении и температуре 25°C . Выражение для стандартной энтропии идеального газа имеет вид

$$S^0 = N_0 k \left[\ln \frac{g (2\pi mkT^0)^{3/2}}{h^3 P^0} + \frac{5}{2} \right], \quad (10)$$

где $N_0 = 6,024 \cdot 10^{23}$, $P^0 = 1 \text{ атм} = 1,0132 \cdot 10^6 \text{ дин/см}^2$ и $T^0 = 298,16^\circ\text{K}$. Например, для аргона при нормальных условиях $m = 6,5964 \cdot 10^{-23} \text{ г}$, $g = 1$, $k = 1,380 \cdot 10^{-16} \text{ эрг/моль}\cdot\text{град}$, $h = 6,624 \cdot 10^{-27} \text{ эрг}\cdot\text{сек}$, $J = 4,1840 \cdot 10^7 \text{ эрг/кал}$, откуда $S^0 = 36,71 \text{ кал/г-моль}\cdot\text{град}$. Величина S^0 , найденная калориметрически и исправленная по уравнению состояния на неидеальность газа, равна $36,8 \text{ кал/г-моль}\cdot\text{град}$.

Уравнение (9) часто используется в несколько измененном виде. Для 1 г-моля газа $N_0 k = R = 1,9872 \text{ кал/моль}\cdot\text{град}$. Если давление выражено в атмосферах, то

$$P (\text{дин/см}^2) = P (\text{атм}) \times 1,0132 \cdot 10^6.$$

Кроме того, поскольку $m = M/N_0$, уравнение (9) можно переписать в виде

$$S = R \ln g + \frac{3}{2} R \ln M + \frac{5}{2} R \ln T - R \ln P + \\ + R \left[\ln \left(\frac{2\pi k}{N_0 h^2} \right)^{3/2} \frac{k}{1,0132 \cdot 10^6} + \frac{5}{2} \right]. \quad (11)$$

Последнее слагаемое здесь содержит только универсальные постоянные и равно $-2,315$; отсюда (если R выражена в *кал/моль·град*) мольная энтропия одноатомного газа с молекулярным весом M ($O = 16$) при температуре T и давлении P *атм* равна

$$S = R \ln g + \frac{3}{2} R \ln M + \frac{5}{2} R \ln T - R \ln P \text{ (атм)} - 2,315. \quad (12)$$

Применим это уравнение для нахождения стандартной мольной энтропии пара магния, предполагая, что он является идеальным одноатомным газом. В этом случае $g = 1$, $M = 24,32$ г, $T = 298,16^\circ \text{K}$, $P = 1$ *атм*; четвертое слагаемое в правой части уравнения равно нулю и $S_{298,1}^0 = 35,503$ *кал/град*.

Расчет энтропии (описание см. гл. VI) по теплоемкостям [2] и по уравнению для упругости пара [3] приводит к следующим результатам (в *кал/г·моль·град*):

- | | |
|--|--|
| 1. Нагревание твердого тела от 0 до $298,16^\circ \text{K}$ | $\Delta S = \int_0^{298,16} C_{p,d} \ln T = 7,76$ |
| 2. Испарение твердого тела при $298,16^\circ \text{K}$ | $\Delta S = 35\,655/298,16 = 119,65$ |
| 3. Изотермическое сжатие пара при $298,16^\circ \text{K}$ от исходного давления $7,18 \cdot 10^{-21}$ <i>атм</i> до стандартного давления 1 <i>атм</i> | $\Delta S = R \ln \left(\frac{7,18 \cdot 10^{-21}}{1} \right) = -92,13$ |
| 4. Абсолютная мольная энтропия в стандартном состоянии | $\Delta S_{298,16}^0 = 35,29$ |

Величины, вычисленные из теории и полученные на опыте, находятся в удовлетворительном согласии и вместе с другими результатами (см. табл. 3) иллюстрируют правильность третьего закона термодинамики.

ПОСТОЯННЫЕ ДАВЛЕНИЯ ПАРА

В гл. VI выведено уравнение, связывающее энтропию одноатомного газа (при давлении, равном единице) с постоянной интегрирования в уравнении для упругости пара. Если вспомнить, что энтропия конденсированной системы при абсолютном нуле равна нулю, то можно получить следующее выражение:

$$S_T^0 = R \left[2,303 \left(j_P + \frac{5}{2} \lg T \right) + \frac{5}{2} \right]. \quad (\text{VI.62})$$

Сравнивая это выражение с уравнением (10), найдем, что

$$j_P = \lg \left[\frac{g (2\pi mk)^{3/2} k}{1,0132 \cdot 10^6 h^3} \right]. \quad (13)$$

В табл. 3 сопоставлены найденные на опыте значения постоянных упругости пара с величинами, вычисленными при помощи этого уравнения.

Если уравнение (62) гл. VI переписать для температуры 25° С, оно примет вид

$$S_{298,16}^0 = 33,24 + 4,5757j_p \quad (14)$$

Экспериментальные и расчетные значения стандартных энтропий приведены в табл. 3.

Таблица 3

Постоянные давления пара и молярные энтропии одноатомных газов и паров при атмосферном давлении и температуре 298,16° К

Элемент	g	j _p		S _{298,16} ⁰ , кал/г-моль·град	
		по данным наблюдений	вычисленные значения	по данным наблюдений	вычисленные значения
He	1	-0,626±0,065	-0,684	30,4	30,11
Ne	1	+0,396±0,04	+0,37	35,0 ₆	34,93
Ar	1	0,79 ±0,04	0,81	36,8 ₆	36,98
Na	2	0,85 ±0,15	0,75	37,2	36,70
K	2	1,105±0,05	1,10	38,3	38,28
Cu	2	1,00 ±0,40	1,11	37,8	39,74
Ag	2	2,10 ±0,40	1,45	42,8	41,32
Mg	1	0,44 ±0,10	0,49	35,2 ₆	35,50
Zn	1	1,15 ±0,05	1,18	38,5	38,44
Cd	1	1,57 ±0,10	1,49	40,4	40,10
Hg	1	1,91 ±0,06	1,86	42,2	41,78
Pb	3	2,27 ±0,36	1,88	43,6	44,06

СВОБОДНАЯ ЭНЕРГИЯ И ХИМИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ

Общее соотношение между свободной энергией и суммой по состояниям для однокомпонентной системы имеет вид

$$A = -NkT \ln f. \quad (VIII,22)$$

Введем новую переменную q. Пусть

$$q = \frac{Nf}{V_e} = n \frac{f}{e}. \quad (15)$$

Выражение для свободной энергии теперь можно записать так:

$$A = -NkT \ln q - NkT \ln V - NkT + NkT \ln N.$$

Дифференцируя это выражение по N при постоянной температуре и объеме, получим выражение для химического потенциала

$$\mu = -kT \ln (q/n).$$

Используя приведенное выше выражение для суммы по состояниям, получим

$$\mu = -kT \ln \left[\frac{g (2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} \right] + kT \ln n. \quad (16)$$

Первое слагаемое в правой части этого уравнения представляет собой химический потенциал в расчете на одну молекулу в системе с концентрацией, равной единице, т. е. когда одна молекула приходится на 1 см³. Обозначая эту величину через μ⁰, соотношение (16) можно переписать

в виде знакомого и часто используемого уравнения:

$$\mu = \mu^0 + kT \ln n. \quad (17)$$

Чтобы перейти к употребляемым на практике единицам концентрации, таким, как *г-моль/л*, воспользуемся соотношениями $n = c(N_0/1000)$. Тогда

$$\mu = -kT \ln \left[\frac{g^*(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} \frac{1000}{N_0} \right] + kT \ln c = \mu^0 + kT \ln c. \quad (18)$$

Здесь c — концентрация, выраженная в молях на литр, а μ^0 — химический потенциал в расчете на одну молекулу для системы с концентрацией *1 моль/л*.

Общее соотношение между свободной энергией Гиббса и молекулярной суммой по состояниям получается из уравнения (32) гл. VI и уравнения (22) гл. VIII. Оно имеет вид

$$G = A + PV = -NkT \left[\ln f - \left(\frac{d \ln f}{d \ln V} \right)_T \right].$$

Используя уравнения (1) и (2), получим

$$G = -NkT \ln \left[\frac{g(2\pi mkT)^{3/2} V}{h^3 N} \right] = -NkT \ln \left[\frac{g(2\pi mkT)^{3/2} kT}{h^3 P} \right]. \quad (19)$$

Дифференцирование G по N при постоянных T и P дает то же выражение для химического потенциала. Мольное значение термодинамического потенциала ($N = N_0$), выраженное в калориях, можно найти, подставив численные значения универсальных постоянных:

$$-\frac{G}{T} = R \ln g + \frac{3}{2} R \ln M + \frac{5}{2} R \ln T - R \ln P \text{ (атм)} - 7,283.$$

Так, например, на *1 г-атом* паров натрия при атмосферном давлении и температуре 1000°K G равно $-37\,781$ кал.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕТОДОМ ЛОНДОНА ПОСТОЯННОЙ B ИЗ УРАВНЕНИЯ ДЛЯ ЭНЕРГИИ ПРИТЯЖЕНИЯ МОЛЕКУЛ

Следует подчеркнуть, что сумма по состояниям, выраженная уравнением (1), удовлетворительно описывает все свойства одноатомных газов при высоких температурах и малых концентрациях. Поэтому ее можно взять за основу при построении более сложных выражений, используемых для описания одноатомных газов в более широком диапазоне изменений физических параметров. Уточнение вводится для учета сил межмолекулярного притяжения.

Поскольку атомы не несут избыточных электрических зарядов и не обладают постоянными дипольными моментами, силы притяжения не могут быть вызваны ни электростатическими, ни индукционными силами, рассмотренными в гл. VII. Единственной причиной возникновения этих сил может быть дисперсионный эффект. Согласно теории Лондона (см. гл. IV), энергия притяжения пары одинаковых частиц, расположенных на расстоянии a , равна

$$\varphi = -\frac{B}{a^6} = -\frac{3}{4} \frac{h\nu_i \alpha_0^2}{a^6}, \quad (20)$$

где ν_i — частота электрических колебаний, а α_0 — статическая поляризуемость. Квант энергии $h\nu_i$ Лондон приравнял потенциалу ионизации (см. изложение вопроса о принципе соответствия и фотоэлектрическом эффекте). Способы определения величины α_0 рассмотрены в последующих разделах этой главы. В табл. 4 приведены значения постоянной энергии притяжения B , найденные этим методом для атомов инертных газов.

Таблица 4

Значения постоянной B , вычисленные по потенциалам ионизации (по уравнению Лондона)

Молекула	$h\nu_i \times 10^{11}$, эрг	$\alpha_0 \times 10^{24}$, см ³ /молекула	$(B = \frac{3}{4} h\nu_i \alpha_0^2) \times 10^{60}$, эрг·см ⁶
He	3,898	0,2036	1,212
Ne	3,415	0,3926	3,950
Ar	2,496	1,6264	49,52
Kr	2,217	2,4559	100,3
Xe	1,921	3,9989	230,4

БОЛЕЕ ТОЧНОЕ ВЫРАЖЕНИЕ ДЛЯ ПОСТУПАТЕЛЬНОЙ СУММЫ ПО СОСТОЯНИЯМ

Исходная форма суммы по состояниям для поступательного движения в классических системах имеет вид

$$f = \frac{1}{h^3} \int \dots \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\varepsilon/kT} dp_1 dp_2 dp_3 dx dy dz, \quad (\text{VIII}, 52)$$

где ε — полная энергия молекулы, равная

$$\varepsilon = \frac{1}{2m} (p_1^2 + p_2^2 + p_3^2) + u(x, y, z).$$

Интегрируя по импульсам и заменяя $dx dy dz$ через dV , получим

$$f = \frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} \int_0^\infty e^{-u(v)/kT} dV,$$

В общем случае это уравнение нельзя проинтегрировать из-за слишком сложной зависимости потенциальной энергии u от объема v . Приближенный результат получается, если интеграл формально разложить на части, содержащие свободный молекулярный объем v_f и больцмановский фактор для среднего значения потенциальной энергии. В этом случае

$$f = \frac{(2\pi mkT)^{3/2} v_f}{h^3} e^{-\bar{u}/kT},$$

где v_f — средний свободный объем, приходящийся на одну молекулу. Допустим, что

$$v_f = \frac{V-b}{N}$$

и что

$$\bar{u} = -\frac{a}{NV},$$

Для упрощения рассмотрим случай, когда постоянные b и a не зависят от T и полного объема V , хотя давно известно [4], что b зависит от обеих этих величин. В этом случае сумма по состояниям примет вид

$$f = \frac{(2\pi mkT)^{3/2} (V-b)}{h^3 N} e^{a/NV\&T}, \quad (21)$$

а полная энергия системы, содержащей N молекул, окажется равной

$$E = \frac{3}{2} NkT - \frac{a}{V}. \quad (22)$$

Тогда для давления получается соотношение

$$P = \frac{NkT}{V-b} - \frac{a}{V^2},$$

которое показывает, что приведенная здесь сумма по состояниям описывает поведение газа Ван-дер-Ваальса. Если концентрации не слишком высоки, то можно воспользоваться следующим приближенным соотношением:

$$P = \frac{NkT}{V} \left(1 - \frac{b}{V}\right)^{-1} - \frac{a}{V^2} \approx \frac{NkT}{V} \left(1 + \frac{b}{V}\right) - \frac{a}{V^2}.$$

Его можно также переписать в виде

$$\frac{PV}{NkT} = 1 + \left(b - \frac{a}{NkT}\right) \frac{1}{V}.$$

Поэтому второй вириальный коэффициент такого газа равен

$$K_2 = b - \frac{a}{NkT}. \quad (23)$$

ПОСТОЯННАЯ a В УРАВНЕНИИ ВАН-ДЕР-ВААЛЬСА И СКРЫТАЯ ТЕПЛОТА ИСПАРЕНИЯ (РАСЧЕТЫ ПО МЕТОДУ ЛОНДОНА)

Выше предполагалось, что энергия взаимодействия пары молекул, расположенных на расстоянии a друг от друга, равна $-B/a^6$ при $a > a_0$ и равна бесконечности при $a < a_0$. Второй вириальный коэффициент равен

$$K_2 = \frac{2\pi N a_0^3}{3} \left(1 - \frac{B}{kT a_0^6}\right). \quad (\text{VII}, 70)$$

Сравнивая это выражение с уравнением (23), находим, что

$$b = \frac{2\pi N a_0^3}{3}$$

и что

$$a = \frac{2\pi N^2 B}{3a_0^3} = \frac{4}{9} \pi^2 N^3 \frac{B}{b}. \quad (24)$$

Используя величины B , приведенные в табл. 4, можно теперь вычислить постоянную a в уравнении Ван-дер-Ваальса, выразив ее через найденные на опыте значения b . Как показывают данные, приведенные в табл. 5,

Таблица 5

Значения постоянной a из уравнения Ван-дер-Ваальса,
а также значения скрытых теплот испарения L

Газ	b , см ³ /моль	$a \times 10^{-4}$, атм (см ³ /моль) ²		L , кал/моль	
		по данным наблюдений	вычисленные значения	по данным наблюдений	вычисленные значения
He	24	3,5	4,87	22,4	65,6
Ne	17	21	22,4	413	426
Ar	32,3	135	151,4	1500	1515
Kr	39,8	240	243,2	2314	2486
Xe	51,5	410	431,8	3210	3410

вычисленные значения a совпадают с найденными на опыте. Исключение составляет гелий. Отчасти это связано с тем, что его поведение подчиняется скорее законам квантовой, чем классической механики.

Полная энергия жидкости в том гипотетическом состоянии, когда T равно нулю и объем равен V_0 , определяется уравнением (22):

$$E_0 = -a/V_0.$$

Поскольку здесь рассматриваются жидкости, подчиняющиеся уравнению Ван-дер-Ваальса, следует воспользоваться соотношением

$$b = V_c/3, \quad (\text{XIV}, 25)$$

где V_c — критический объем. Кроме того, для неполярных молекул в общем случае соблюдается найденное на опыте соотношение

$$V_c = 4V_0,$$

откуда

$$V_0 = \frac{3}{4} b$$

и соответственно

$$-E_0 = \frac{4}{3} \frac{a}{b}. \quad (25)$$

Сопоставление измеренных на опыте скрытых теплот со значениями $-E_0$, вычисленными при помощи уравнения (25), приводит к благоприятным для теории выводам (см. табл. 5), несмотря на то, что в этих расчетах использована простейшая модель жидкости, а уравнение (25) долгое время считалось неудовлетворительным [5]. Абсолютный характер расчетов должен рассматриваться как определенный шаг вперед в теории, правильной в своих основах.

ОТКЛОНЕНИЯ ОТ ИДЕАЛЬНОСТИ, СВЯЗАННЫЕ С АССОЦИАЦИЕЙ

Как уже указывалось, поведение атомов инертных газов с довольно высокой степенью точности отвечает модели упругих шаров, используемой в кинетической теории. Если теперь обратиться к другому типу одноатомных паров — к металлам, то прежде всего придется отметить меньшую степень симметрии. Число электронов в атомах щелочных металлов на единицу больше числа электронов для симметричных или замкнутых орбит атомов инертных газов. Поэтому в случае металлов действующие силы не являются сферически симметричными и можно думать, что они наиболее сильны в направлении, соединяющем центр атома и валентного электрона. При сближении атомов щелочных металлов возникает большая сила взаимодействия в этом направлении и образуется двухатомная молекула. Посмотрим теперь, какие изменения вносит предположение о частичном соединении атомов с образованием двухатомных молекул. Если через n_1 обозначить число атомов, приходящихся на 1 см^3 , а через n_2 — концентрацию двухатомных молекул, то

$$n = n_1 + 2n_2,$$

где n — полное число атомов (свободных и соединенных в молекулы) в 1 см^3 . Опытные данные для подобных систем ограничены областью низких концентраций. Поэтому из-за направленного характера межмолекулярных сил можно принять, что полное давление равно сумме давлений для каждого типа молекул, и не учитывать статической составляющей (за счет энергии

притяжения). В этом случае

$$P = (n_1 + n_2) kT = \frac{1}{2} (n + n_1) kT. \quad (26)$$

Применяя закон действующих масс (гл. XX), получим

$$K = \frac{n_2}{n_1^2} = \frac{n - n_1}{2n_1^2}.$$

Здесь K — константа равновесия образования двухатомных молекул. Она является функцией температуры и некоторых свойств атомов и молекул. Единственный имеющий физический смысл корень этого уравнения равен

$$n_1 = \frac{(1 + 8Kn)^{1/2} - 1}{4K}.$$

Для интересующих нас систем это выражение можно упростить с точностью до 2%; тогда оно примет вид

$$n_1 = n(1 - 2Kn).$$

Подставляя это значение в уравнение (26), получим

$$P = nkT(1 - Kn), \quad (27)$$

откуда

$$\frac{PV}{NkT} = 1 - Kn = 1 - \frac{KN}{V}.$$

Отсюда следует, что второй вириальный коэффициент равен K .

Ниже показано, что для щелочных металлов константа равновесия образования двухатомных молекул, выраженная через массу атома m , равновесное расстояние между атомами в молекуле a_e , частоту колебаний ν_e и энергию образования молекулы ϵ_0 , равна

$$K = \frac{n_2}{n_1^2} = \frac{4g_2}{g_1^2} \frac{a_e^2}{\nu_e} \left(\frac{\pi kT}{m} \right)^{1/2} e^{\epsilon_0/kT}. \quad (XX, 57)$$

Соответствующая этому случаю сумма по состояниям имеет вид

$$f = \frac{g(2\pi mkT)^{3/2} V}{h^3 N} e^{KN/V}, \quad (28)$$

где K — определяется уравнением (21).

СОПОСТАВЛЕНИЕ ДВУХ МЕТОДОВ

При рассмотрении свойств инертных газов предполагалось, что каждый атом в газовой фазе взаимодействует с любым другим атомом с силой, направленной равномерно во все стороны и обратно пропорциональной седьмой степени межатомного расстояния. Чтобы объяснить свойства паров щелочных металлов, в предыдущем разделе мы разделили их на две группы — одноатомные и двухатомные молекулы — и не рассматривали сил, действующих между свободными атомами и молекулами. Выбор способа описания ни в коем случае не является произвольным, так как спектроскопические данные для паров щелочных металлов дают ясные доказательства существования двухатомных молекул и даже позволяют получить точные сведения относительно их структуры [6].

К подобным приемам прибегают во многих областях физической химии, например в теориях очень разбавленных водных растворов электролитов. Здесь существуют два представления. Согласно первому, для объяснения отклонений свойств этих растворов от законов идеальных растворов Вант-

Гоффа достаточно учесть наличие кулоновских сил, действующих сферически симметрично. Согласно другому представлению, даже в крайне разбавленных растворах допускается существование ионных пар. Имеется много разногласий как относительно природы сил, действующих между неодинаковыми молекулами в смесях жидкостей, так и относительно роли молекулярных комплексов, даже если при обычных условиях их нельзя выделить в изолированном виде.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТАТИЧЕСКОЙ ПОЛЯРИЗУЕМОСТИ ИЗ ОПЫТНЫХ ДАННЫХ

Теперь нам предстоит рассмотреть источник информации относительно статической поляризуемости α_0 . Для газообразных и жидких тел эта величина рассчитывается по любому уравнению, которое описывает найденную на опыте зависимость показателя преломления n от частоты света ν . Коэффициент преломления жидкостей можно измерять методом визуальных наблюдений или фотометрически, а в случае газов — интерферометрически. С помощью того или иного уравнения для дисперсии показатель преломления экстраполируют до значения, соответствующего свету с бесконечно большой длиной волны. Из этих уравнений, по-видимому, наиболее известными являются уравнения Коши, Кеттелера и Гельмгольца. Однако здесь мы приведем уравнение Селлмейера, которое в наиболее простой форме имеет вид

$$n - 1 = \frac{C}{\nu^2 - \nu_L^2}, \quad (29)$$

где ν_L — частота использованного света, а ν_V и C — постоянные. О значении постоянной ν_V говорится в следующем разделе. Постоянная C является функцией температуры и давления газа. С помощью соотношения (29) описаны наиболее надежные данные по рефракции одноатомных газов; здесь C , по определению, относится к газу при температуре $273,16^\circ \text{K}$ и давлении 1 атм . Это уравнение описывает опытные данные [7] с высокой степенью точности, что можно показать на примере неона, данные для которого приведены в табл. 6. Для него $\nu_V^2 = 3,9160 \cdot 10^{31} \text{ сек}^{-2}$ и $C = 2,61303 \times 10^{27} \text{ сек}^{-2}$ при соответствующих температуре и давлении. Отсюда можно вычислить мольную рефракцию R_0 и поляризуемость α_0 для света с нулевой частотой ($\nu_L = 0$). Для этого воспользуемся уравнением Лорентц-Лоренца

$$R = \nu_m \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{4}{3} \pi N_0 \alpha_0.$$

Поскольку $(n - 1)$ очень мало, это уравнение можно переписать в виде

$$R = \frac{2}{3} V_m (n - 1). \quad (30)$$

Таблица 6

Преломление света неоном при $273,16^\circ \text{K}$ и 1 атм

λ ($=c/\nu$) $\times 10^8$, см (в вакууме)	$(n-1) \times 10^8$	
	по данным наблюдений	вычисленные значения
5462,23	6725,0	6724,5
4917,40	6737,2	6736,7
4359,54	6754,0	6754,3
4078,98	6766,2	6766,2
4047,68	6767,5	6767,6
3907,56	6774,4	6774,6
3664,10	6789,1	6788,8
3342,42	6812,9	6812,9
3132,59	6832,4	6832,7
3022,37	6844,7	6844,9
2968,13	6851,6	6851,3
2894,44	6861,2	6860,9

Таблица 7

Оптические постоянные молекул некоторых простых неорганических веществ

Молекула	$R_0, \text{ см}^2/\text{моль}$	$\alpha_0 \times 10^{24}, \text{ см}^3/\text{моль}$	$\nu_e \times 10^{-15}, \text{ сек}^{-1}$	$\nu_v \times 10^{-15}, \text{ сек}^{-1}$	s	s'	Z
He	0,51716	0,20364	5,598	6,1898	1,22	2	2
Ne	0,99698	0,39256	4,032	6,2578	2,41	4	8
Ar	4,1430	1,6264	1,981	4,1242	4,35	8	8
Kr	6,2560	2,4559	1,612	3,5732	4,93	8	18
Xe	10,1553	3,9989	1,263	2,9963	5,63	9	18
H ₂	2,037	0,8023	2,820	3,523	1,56	2	2
O ₂	3,965	1,561	2,022	3,578	3,13	4	12
N ₂	4,402	1,734	1,919	4,133	4,64	6	10
Cl ₂	11,43	4,500	1,191	3,103	6,74	9	14
Br ₂	16,33	6,430	0,996	1,980	3,95	5	34
HCl	6,504	2,561	1,579	3,266	4,28	8	8
HBr	8,869	3,492	1,352	2,944	4,75	8	18
HJ	13,20	5,199	1,108	2,566	5,34	8	18
CO	4,890	1,926	1,820	3,355	5,37	8	10
NO	4,306	1,695	1,940	3,495	3,25	4	11
H ₂ O	3,668	1,444	2,102	3,271	2,42	4	8
H ₂ S	9,251	3,642	1,323	2,794	4,45	8	8
SO ₂	8,585	3,774	1,300	2,989	5,28	8	18
N ₂ O	7,420	2,921	1,478	3,378	5,22	8	16
CO ₂	6,595	2,594	1,567	3,745	5,71	9	16
O ₃	7,226	2,845	1,497	2,054	1,88	3	18
NH ₃	5,448	2,145	1,725	2,852	2,735	3,5	8
CCl ₄	25,761	10,14	0,793	3,152	15,78	26	32
CCl ₃	25,51	10,04	0,797	3,784	22,54	37	32
SiCl ₄	26,61	10,47	0,780	3,449	19,54	32	32
SnCl ₄	33,11	13,04	0,700	2,834	16,43	27	32

Таблица 8

Оптические постоянные молекул некоторых простых органических веществ

Молекула	$R_0, \text{ см}^2/\text{моль}$	$\alpha_0 \times 10^{24}, \text{ см}^3/\text{моль}$	$\nu_e \times 10^{-15}, \text{ сек}^{-1}$	$\nu_v \times 10^{-15}, \text{ сек}^{-1}$	s	s'	Z
CH ₄	6,855	2,699	1,538	3,420	4,83	8	8
CH ₃	6,357	2,503	1,597	2,498	2,45	4	8
C ₂ H ₂	8,093	3,186	1,416	2,488	3,09	5	10
C ₂ H ₄	9,405	3,702	1,313	2,468	3,53	6	12
C ₂ H ₆	10,99	4,326	1,215	3,108	6,55	11	14
C ₆ H ₆	25,11	9,890	0,803	2,540	10,03	16	30
HCN	6,317	2,487	1,602	3,059	3,65	6	10
CH ₃ CN	10,852	4,274	1,222	3,016	6,10	10	16
C ₂ H ₅ CN	15,406	6,067	1,025	3,016	8,65	14	22
CH ₃ NC	11,355	4,472	1,194	2,764	5,36	9	16
C ₂ H ₅ NC	16,089	6,336	1,003	2,809	7,84	13	22

Следовательно,

$$R_0 = \frac{2}{3} V_m \frac{C}{v_{\frac{1}{2}}^2} . \quad (31)$$

При стандартных условиях $V_m = 22\,415 \text{ см}^3/\text{моль}$; подставляя численное значение

$$R_0 = 1,49493 \cdot 10^4 \frac{C}{v_{\frac{1}{2}}^2} , \quad (32)$$

получим

$$\alpha_0 = \frac{3R_0}{4\pi N_0} = 3,9630 \cdot 10^{-25} R_0 . \quad (33)$$

В табл. 7 и 8 для ряда молекул приведены оптические постоянные, взятые из самых различных источников [8]. В ряде случаев приводятся вычисленные величины.

СРАВНЕНИЕ МОЛЬНЫХ РЕФРАКЦИЙ ЖИДКОСТЕЙ И ПАРОВ

Известно, что величины мольных рефракций чистых веществ, вычисленные для света с нулевой частотой, почти не зависят от физического состояния тел. Однако трудно утверждать, что это положение является абсолютно точным. Например, для газообразного метана, согласно данным Катбертсона, R_0 равно $6,855 \text{ см}^3$, а согласно Лоригу, R_0 составляет $6,357 \text{ см}^3$. Не имея другого критерия, для газа можно взять среднее значение $6,606 \pm \pm 0,249 \text{ см}^3$. Рассмотрение молярных рефракций парафиновых углеводородов дает для жидкого метана величину $6,613 \text{ см}^3$. В качестве другого примера возьмем воду. По данным Катбертсона, для паров воды $R_0 = 3,668 \text{ см}^3$. Тщательный анализ наиболее надежных данных по дисперсии жидкой воды [9] приводит к величине $3,623 \text{ см}^3$. Для четыреххлористого углерода в газовой и жидкой фазах $R_0 = 25,83 \pm 0,05 \text{ см}^3$. R_D для аргона постоянно и равно $4,213 \text{ см}^3$ при 25°C для давления, изменяющегося от 1 до 2500 атм [10]; здесь R_D — молярная рефракция для D -линии натриевого спектра. Поэтому в качестве хорошей рабочей гипотезы можно принять, что для чистых неполярных веществ в газообразном и жидком, состояниях R_0 одинаково при всех температурах и давлениях.

ПРАВИЛО ЛАНДОЛЬТА

В первом приближении молярную рефракцию сложного соединения можно представить в виде суммы атомных рефракций отдельных составляющих [11]. Это правило [12] обычно применяется для R_D , но в равной степени оно относится и к R_0 . Рассмотрение приводимых ниже данных показывает, что это правило только приближенно. Если, например, рассчитать атомные рефракции углерода, то получатся следующие несовместимые результаты:

$$\begin{aligned} R_0(\text{CH}_2) - 2R_0(\text{H}) &= 2,419 \text{ см}^3 \\ R_0(\text{CO}_2) - R_0(\text{O}_2) &= 2,630 \text{ »} \\ R_0(\text{CH}_4) - 2R_0(\text{H}_2) &= 2,781 \text{ »} \\ R_0(\text{CCl}_4) - 2R_0(\text{Cl}_2) &= 2,901 \text{ »} \end{aligned}$$

Различие этих величин значительно больше ошибки опыта, которая часто не превышает $0,001 \text{ см}^3$. Таким образом, поляризуемость атома углерода зависит от атомов, с которыми он связан. Для атома кислорода эти эффекты еще более заметны. Например, для рефракции кислородного атома в кетонах следует принять большее значение, чем для атома кислорода в гид-

роксильной или эфирной группе. Правильно указывалось, что поляризуемость следует разложить на компоненты, относящиеся к связывающим и не связывающим [13] электронам или компонентам, действующим вдоль и перпендикулярно направлению валентной связи [14]. Простейшее улучшение правила Ландольта состоит в том, чтобы разделить мольные рефракции на части только по связям. Так, например, для метана R_0 можно представить в виде суммы $4R_0$ величин для связей C—H.

Таблица 9

Величины рефракций связей и поляризуемости ($\nu L = 0$)

Связь	$R_0, \text{см}^3/\text{моль}$	$\alpha_0 \times 10^{25}, \text{см}^3/\text{моль}$
C—C	1,204	4,74
C—O	1,411	5,95
C—H	1,654	6,51
O—H	1,849	7,28
C=O	3,344	12,71
C≡N	4,692	18,48
C=C	2,531	9,97
C=C	2,789	10,98
C≡C	4,785	18,85

Ландольта состоит в том, чтобы разделить мольные рефракции на части только по связям. Так, например, для метана R_0 можно представить в виде суммы $4R_0$ величин для связей C—H. В табл. 9 приведены соответствующие поляризуемости некоторых связей, а в табл. 10 сделано сопоставление вычисленных и найденных на опыте величин мольных рефракций некоторых органических соединений.

Катбертсон заметил, что мольные рефракции инертных газов (от гелия до ксенона) относятся как числа 1 : 2 : 8 : 12 : 20, а для галогенов (от фтора до иода) наблюдается аналогичная последова-

Таблица 10

Сопоставление найденных на опыте мольных рефракций (в см^3) с величинами, вычисленными по рефракциям связей

Соединение	$R_0, \text{см}^3$ (по данным наблюдений)	$R_0, \text{см}^3$ (вычисленные значения)
Метан	6,606	6,616
Этан	10,99	11,128
n-Гексан	29,190	29,176
Синильная кислота	6,317	6,346
Метилцианид	10,852	10,860
Этилцианид	15,406	15,372
Диоксан	21,216	21,284
Ацетон	21,694	21,794
Изомасляная кислота	21,707	21,794
Этилацетат	21,772	21,806
Циклогексан	27,093	27,074
Циклогексанон	27,315	27,108
Циклогексанол	28,694	28,678
Этилгексагидробензоат	42,500	42,262

тельность, а именно 2 : 8 : 12 : 20, или 1 : 4 : 6 : 10. Эти данные говорят о том, что различные электроны на разных орбитах вносят в мольную рефракцию различные составляющие.

КЛАССИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ МОЛЕКУЛЯРНОЙ РЕФРАКЦИИ

Если электроны вещества несколько смещаются от положений равновесия, то они подвергаются действию возвращающей силы, величина которой по предположению пропорциональна смещению. В этом случае движение электронов оказывается простым гармоническим колебанием. Прохождение света через систему, содержащую ряд таких электрических осцилляторов, эквивалентно возникновению дополнительной электрической силы, которая, по теории Максвелла, оказывается одной из компонент электромагнитных колебаний света. При прохождении света электрическое поле изменяется с соответствующей частотой и влияет на движение колеблющегося электрона согласно закону сохранения энергии. Скорость (а следовательно, и кинетическая энергия) распространения света в веществе меньше, чем в вакууме; следовательно, при этом возрастает кинетическая энергия электронов, взаимодействующих со светом. Таким образом, свет стремится изменить движение электронов в молекуле и действует в направлении, противоположном силе, стремящейся сохранить электрон в исходном положении.

Этот способ описания оптической дисперсии дан Максвеллом еще в эпоху, предшествующую электронной теории (1869 г.), и затем развит в работах Рэлея [15] и Друде [16].

Рассмотрим электрон с массой m_e и зарядом $-e$, вращающийся с постоянной скоростью вокруг ядра с зарядом $+e$. Кулоновское притяжение между электроном и ядром скомпенсировано центробежной силой движения электронов по сферической поверхности. Благодаря симметричности структуры система в целом является неполярной. Электрическое поле с напряженностью E наводит в молекуле электрический момент μ_i , пропорциональный силе поля:

$$\mu_i = \alpha E, \tag{VII,19}$$

где коэффициент пропорциональности α является поляризуемостью. Сила, действующая на единичный заряд, равна E , а сила, действующая на заряд e , равна eE . Работа наведения диполя равна произведению этой силы на расстояние x , на которое перемещается заряд

$$w = \int_0^x Ee dx = \int_0^x \frac{\mu_i e}{\alpha} dx.$$

Наведенный дипольный момент, по определению, равен

$$\mu_i = ex.$$

Откуда

$$w = \frac{e^2}{\alpha} \int_0^x x dx = \frac{e^2}{2\alpha} x^2.$$

Таким образом, энергия смещения пропорциональна квадрату смещения, а постоянная возвращающей силы равна

$$K = \frac{e^2}{\alpha} = (2\pi\nu_e)^2 m_e.$$

Приведенная масса осциллятора — это эффективная масса электрона. Отсюда следует, что частота колебаний электрона определяется его массой, зарядом и поляризуемостью структуры, в которую он входит. Поскольку здесь рассматривается частота колебаний и поляризуемость в отсутствие внешних

полей, эту величину можно обозначить через α_0 . Тогда

$$v_e = \frac{e}{2\pi \sqrt{\alpha_0 m_e}}. \quad (34)$$

Подставив численные значения, найдем

$$v_e = 2532/\sqrt{\alpha_0}. \quad (35)$$

При наличии внешнего электрического поля напряженностью E смещение электрона, как и прежде, определяется возвращающей силой, равной $-Kx$, и возмущающей силой Ee , действующей в противоположном направлении. Уравнение движения теперь примет вид

$$m_e \frac{d^2x}{dt^2} = -Kx + eE = -(2\pi\nu_V)^2 m_e x + eE_0 \cos 2\pi\nu_L t, \quad (36)$$

где ν_V — частота колебания электрического осциллятора и ν_L — частота колебания света. Следует подчеркнуть, что ни постоянная возвращающей силы K , ни сила поля E во взаимодействующей системе не имеют тех значений, которые характерны для изолированных систем. K имеет другое значение в отсутствие света, а E — в отсутствие вещества. Чтобы решить уравнение (36) по аналогии с простейшими случаями, мы попытаемся найти решение в виде

$$x = A \cos 2\pi\nu_L t + B \sin 2\pi\nu_L t, \quad (37)$$

где предстоит найти постоянные A и B . Продифференцировав это выражение дважды по t , получим

$$\frac{d^2x}{dt^2} = -(2\pi\nu_L)^2 A \cos 2\pi\nu_L t - (2\pi\nu_L)^2 B \sin 2\pi\nu_L t. \quad (38)$$

Преобразование уравнения (36) приводит к соотношению

$$\begin{aligned} & -(2\pi\nu_L)^2 A \cos 2\pi\nu_L t - (2\pi\nu_L)^2 B \sin 2\pi\nu_L t + \\ & + (2\pi\nu_V)^2 (A \cos 2\pi\nu_L t + B \sin 2\pi\nu_L t) = \frac{eE_0}{m_e} \cos 2\pi\nu_L t. \end{aligned} \quad (39)$$

Приравняв коэффициенты при $\cos 2\pi\nu_L t$, найдем

$$A = \frac{eE_0}{4\pi^2 m_e} \left(\frac{1}{\nu_V^2 - \nu_L^2} \right). \quad (40)$$

Из равенства коэффициентов при $\sin 2\pi\nu_L t$ следует, что

$$4\pi^2 B (\nu_V^2 - \nu_L^2) = 0. \quad (41)$$

Это соотношение удовлетворяется либо когда B равно нулю, либо когда ν_V равно ν_L . Последнее условие является физически недостижимым. Поэтому в общем случае $B = 0$, и, следовательно,

$$x = A \cos 2\pi\nu_L t = \frac{eE_0 \cos 2\pi\nu_L t}{4\pi^2 m_e} \left(\frac{1}{\nu_V^2 - \nu_L^2} \right) = \frac{eE}{4\pi^2 m_e} \left(\frac{1}{\nu_V^2 - \nu_L^2} \right). \quad (42)$$

Таким образом, смещение пропорционально силе поля и возрастает с разностью $\nu_V - \nu_L$. Наведенный момент равен

$$\mu_i = ex = \frac{e^2 E}{4\pi^2 m_e} \left(\frac{1}{\nu_V^2 - \nu_L^2} \right), \quad (43)$$

а поляризуемость, или момент на единицу поля, согласно уравнению (19) гл. VII, равна

$$\alpha = \frac{\mu_i}{E} = \frac{e^2}{4\pi^2 m_e} \left(\frac{1}{\nu_V^2 - \nu_L^2} \right). \quad (44)$$

В отличие от μ_e и E поляризуемость α не зависит от времени. Из определения ν_e следует, что

$$\frac{\alpha}{\alpha_0} = \frac{\nu_e^2}{\nu_V^2 - \nu_L^2} \quad (45)$$

Кроме атома водорода, все нейтральные атомы и молекулы содержат более одного электрона. При рассмотрении дисперсии света в таких системах предполагается, во-первых, что каждый электрон, принимающий участие в дисперсии, связан с остатком молекулярной структуры силой такой же, какая действует на одновалентный катион. Таким образом, можно считать, что полный заряд $+Ze$ ядер или ядра экранируется зарядом $-(Z-1)e$ других внеядерных электронов. Из общей теории поляризации [17] следует, что показатель преломления n следующим образом связан с числом электрических осцилляторов n_e :

$$n^2 - 1 = 4\pi n_e \alpha \quad (46)$$

Если бы все электроны, принимающие участие в дисперсии света, вели себя одинаково, можно было бы утверждать, что

$$n_e = (N/V) s, \quad (47)$$

где N — полное число молекул в объеме V , а s — число электронов в молекуле, участвующих в дисперсии света. При этом допущении

$$n^2 - 1 = 4\pi (N/V) \alpha_0 \frac{s\nu_e^2}{\nu_V^2 - \nu_L^2} \quad (48)$$

Это выражение для показателей преломления n , не очень сильно отличающихся от единицы, после замены $n + 1$ на 2 дает

$$n - 1 = 2\pi (N/V) \alpha_0 \frac{s\nu_e^2}{\nu_V^2 - \nu_L^2} = \frac{(N/V) se^2}{2\pi m_e} \frac{1}{\nu_V^2 - \nu_L^2} \quad (49)$$

Таким образом, постоянная C из уравнения Селлмейера (29) оказывается равной

$$C = \frac{(N/V) se^2}{2\pi m_e} \quad (50)$$

Это уравнение можно использовать для определения s , т. е. нахождения эффективного числа электронов, принимающих участие в дисперсии света (см. табл. 7 и 8, шестой столбец). С другой стороны, если из независимых данных для какой-либо молекулы найдена величина s , уравнение (50) можно использовать для определения среднего эффективного заряда электрона. Так, например, если для H_2 , O_2 и N_2 принять s соответственно равным 2, 4 и 6, то отношение эффективного заряда к полному в каждом случае окажется равным 0,88. Впервые это было показано Кэмпбеллом [18]. Согласно Лорентц-Лоренцу, молярная рефракция с той же степенью точности равна

$$R = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} V_m = \frac{4}{3} \pi N_0 \alpha_0 \frac{s\nu_e^2}{\nu_V^2 - \nu_L^2} \quad (51)$$

Поскольку R равно R_0 при ν_L , равном нулю,

$$s = \left(\frac{\nu_V}{\nu_e} \right)^2 \quad (52)$$

Чтобы учесть различие поляризуемостей, вызванных неодинаковыми или одинаковыми электронами, находящимися в разных энергетических

состояниях, уравнение (46) следует переписать в виде

$$n^2 - 1 = 4\pi \sum_i^s n_i^2 \alpha_i = 4\pi(N/V) \sum_i^s \alpha_i. \quad (53)$$

Здесь предполагается, что в каждой молекуле имеется s -электронов, обуславливающих дисперсию света, и что смещение каждого из них определяется различной поляризуемостью. Применяв уравнение (45), получим

$$\alpha = \sum_i^s \alpha_i = \sum_i^s \frac{\alpha_0^i (v_e^i)^2}{(v_v^i)^2 - v_L^2}. \quad (54)$$

Частота колебаний каждого электрона описывается уравнением (34), откуда следует, что

$$\alpha = \frac{e^2}{4\pi^2 m_e} \sum_i^s \frac{1}{(v_v^i)^2 - v_L^2}. \quad (55)$$

Следовательно,

$$n - 1 = \frac{(N/V) e^2}{2\pi m_e} \sum_i^s \frac{1}{(v_v^i)^2 - v_L^2}. \quad (56)$$

Ниже показано, что уравнения этого типа, содержащие три слагаемых, достаточны для того, чтобы описать зависимость показателя преломления паров ртути от длины волны падающего света.

Эмпирическая постоянная v_V в уравнении (56), содержащем только одно слагаемое, связана с эффективным числом электронов s , колеблющихся с собственными частотами v_v^i следующим образом:

$$s = v_V^2 \left[\sum_i^s (v_v^i)^2 \right]^{-1}. \quad (57)$$

Рассмотренная здесь классическая теория рефракции существенно не отличается от квантовой теории [19]. Она позволяет отчетливо и в согласии с опытными данными описать форму дисперсионных кривых, и, связывая рефракцию с отдельными электронами, объяснить аддитивность молекулярной рефракции. Однако эта теория не дает абсолютной величины статической поляризуемости.

ЭКВИВАЛЕНТНОЕ ЧИСЛО ЭЛЕКТРОНОВ, ПРИНИМАЮЩИХ УЧАСТИЕ В ДИСПЕРСИИ СВЕТА

Поведение атома или молекулы, содержащей большое число электронов, напоминает оркестр [20], в котором каждый электрон ведет свою партию. Сложность движения электрона не позволяет в квантовой механике дать что-либо подобное приведенному выше истолкованию опытных данных, приведенных в табл. 7 и 8. Тем не менее здесь установлены некоторые закономерности, и они заслуживают рассмотрения.

Числа эффективных электронов s , вычисленные по уравнению (52), приведены в шестом столбце этих таблиц. Для первых трех двухатомных молекул они находятся в отношении

$$s_{\text{H}_2} : s_{\text{O}_2} : s_{\text{N}_2} \sim 1,000 : 2,008 : 2,975.$$

Как указал Катбертсон, это очень близко к отношению чисел связывающих электронов, т. е. 2 : 4 : 6. Отсюда можно сделать вывод, что рефракция обусловлена главным образом электронами, осуществляющими химическую связь. Это находится в соответствии с данными по атомным спек-

трам, из которых следует, что «валентные» электроны являются одновременно «оптическими» электронами. Казалось бы естественным считать, что в атоме гелия рефракция обусловлена двумя электронами. Поэтому эффективное число электронов, принимающих участие в дисперсии света, следует принять равным 2, а не 1,22. Следовательно, полученные выше значения s нужно умножить на 2/1,22. Для двухатомных молекул с одинаковыми ядрами используется множитель 2/1,56, полученный аналогично для молекулы водорода. Пересмотренные значения обозначены через s' и округлены до ближайших целочисленных значений. Их можно принять за эквивалентное число электронов, принимающих участие в дисперсии света. Несмотря на неточность некоторых опытных данных и очень приближенный метод оценки, рассмотрение величин s' позволяет прийти к интересным выводам. Например, эквивалентное число электронов для трех пятиатомных молекул, приведенных в табл. 7, равно 32 ± 5 и имеет тенденцию возрастать с увеличением порядкового номера центрального атома.

В табл. 8 приведено два ряда данных для метана; первые данные получены Катбертсоном и, по-видимому, являются более точными, вторые вычислены из данных Лорига и приведены в форме Коши. В рядах нитрилов и изонитрилов эти данные показывают, что эквивалентное число электронов увеличивается на 4 при прибавлении к молекуле метиленовой группы $-\text{CH}_2-$. Кажется естественным считать, что каждый атом водорода, углерода и азота вносит соответственно по 1, 2 и 3 электрона, принимающих участие в дисперсии света.

МУЛЬТИПЛЕТНАЯ ДИСПЕРСИЯ

Более точные данные о числе электронов, принимающих участие в дисперсии света, можно получить, если, согласно уравнению (54), выразить показатель преломления в виде суммы членов типа соотношения Селлмейера

$$n - 1 = \sum \left(\frac{C_i}{v_{\lambda, i}^2 - v_{\lambda, i}^2} \right). \tag{58}$$

В табл. 11 приведены данные для паров ртути [21], описанные по этой формуле с тремя слагаемыми. Они ясно показывают, что большая часть рефракции обусловлена двумя электронами. Величина ν_V , вычисленная по потенциалу ионизации, равна $2,52 \cdot 10^{15} \text{ сек}^{-1}$. Она представляет собой среднее, относящееся к двум 6s-электронам в основных состояниях атома

Таблица 11

Дисперсионные постоянные для паров ртути

i	$C_i \times 10^{-27},$ сек^{-2}	$\nu_V^i \times 10^{-15},$ сек^{-1}	$\alpha_0^i \times 10^{24},$ $\text{см}^2/\text{атом}$	$R_0^i, \text{ см}^3$	$\nu_e^i \times 10^{-15},$ сек^{-1}	s_i
1	0,02792	1,182	0,1176	0,2985	7,365	0,025
2	1,296	1,621	2,903	7,732	1,482	1,195
3	1,476	2,122	1,928	4,896	1,819	1,360
			4,9486	12,9265		

1S_0 . При поглощении атомом квантов, соответствующих длинам волн 1850 и 2537 Å, происходит переход в состояния $7p^1$ и $7p^3$, отличающиеся только спином. Более ранние данные [22] приводились в форме, соответствующей одному слагаемому в уравнении (58) с $\nu_V = (2,132 \pm 0,045) \cdot 10^{15} \text{ сек}^{-1}$. Следует

отметить, что полная молекулярная рефракция здесь лишь немного меньше мольного объема. Это свойство характерно для электрических проводников. Предельный мольный объем непроводящих жидкостей приближенно равен $(9 + 2,5R_0)$ см³.

РАЗЛИЧНЫЕ СПОСОБЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПОСТОЯННОЙ B

Рассмотрим теперь некоторые из многих теоретических выражений, предложенных для определения коэффициента, стоящего перед a^{-6} в формуле для энергии притяжения пары неполярных молекул, расположенных на расстоянии a друг от друга. Результаты этих расчетов можно сопоставить с данными, полученными из рассмотрения постоянных решеток. Уравнение (46) гл. VII для этого случая имеет вид

$$B = -u_s a_s^6 / \frac{1}{2} c s_6 \left(1 - \frac{6}{n}\right), \quad (59)$$

где u_s — минимальная величина потенциальной энергии молекулы, a_s — соответствующее межмолекулярное расстояние, c — координационное число, s_6 — постоянная суммирования, а n — целочисленный показатель степени в выражении для энергии отталкивания. Найденные таким образом значения B зависят от типа решетки и от принятого значения n . В табл. 12

Таблица 12

Величина $B \times 10^{60}$ (эрг·см⁶), найденная различными методами для простых неполярных молекул

Молекула	Z	Из постоянных решеток		$\frac{3}{4} h\nu_t \alpha_0^2$	$\frac{3}{4} \sqrt{Z} h\nu_e \alpha_0^2$	$\frac{3}{4} \sqrt{Z} h\nu_V \alpha_0^2$
		n=9	n=12			
He	2	1,63	1,09	1,21	1,61	1,78
Ne	8	18,1	12,1	4,41	8,64	13,4
Ar	8	163	109	49,3	72,8	152
Kr	18	331	221	100	135	450
Xe	18	826	550	230	281	999
Hg	2	490	327	316	198	379
H ₂	2	24,5	16,3	11,8	12,6	15,8
N ₂	10	226	151	55,5	89,6	193
CO	10	237	158	64,1	105	193
Cl ₂	14	1 250	834	318	443	1155
Br ₂	34	2 473	1649	641	1180	2345
N ₂ O	16	811	541	130	248	566
CO ₂	16	732	489	110	207	496
CS ₂	16	3 186	2124	—	—	—
CH ₄	8	632	422	126	156	253
CCl ₄	32	10 060	6710	—	2267	9010

приводятся результаты, полученные для некоторых кубических и орторомбических кристаллов, в предположении, что n равно 9 или 12. Поэтому величины, приведенные в третьем и четвертом столбцах этой таблицы, находятся в отношении 3 : 2. Как указано в гл. VII, возможны и промежуточные значения n , а для более сложных молекул возможны большие значения n .

Первый метод определения B из оптических постоянных основан на уравнении Лондона

$$B = \frac{3}{4} h\nu_i \alpha_0^2, \quad (\text{IV}, 158)$$

где квант $h\nu_i$ — потенциал ионизации, т. е. энергия, которую необходимо затратить для того, чтобы оторвать электрон от молекулы. Второй метод предложен Слейтером и Кирквудом [23]. Согласно этим авторам,

$$B = \frac{3}{4} \sqrt{Z} h\nu_e \alpha_0^2, \quad (\text{IV}, 160)$$

где Z — число электронов на внешней оболочке молекулы, а ν_e определяется соотношением (35). Как показывает сравнение рассчитанных и опытных данных, это уравнение, по крайней мере для инертных газов, лучше уравнения Лондона. Для всех остальных молекул оно дает слишком низкие значения B . Гельман [24], считая, что величины, найденные Слейтером и Кирквудом всегда завышены, предложил учитывать только валентные электроны, число которых равно z , так что

$$B = \frac{3}{4} \sqrt{z} h\nu_e \alpha_0^2,$$

где ν_e также определяется уравнением (35). Если в уравнении Слейтера и Кирквуда частоту электронных колебаний принять равной не величине ν_e , вычисленной по уравнению (35), а приравнять ее ν_V , входящей в уравнение для дисперсии света, то получится

$$B = \frac{3}{4} \sqrt{Z} h\nu_V \alpha_0^2. \quad (60)$$

Эта формула лучше согласуется с опытными данными. Используя уравнение (52), можно написать

$$B = \frac{3}{4} \sqrt{sZ} h\nu_e \alpha_0^2. \quad (61)$$

Отношение эффективного числа электронов, участвующих в дисперсии света s , и числа электронов на самой внешней оболочке Z из опытных данных приближенно равно $s/Z = 0,39$. Это дает

$$B = \frac{Z}{2} h\nu_e \alpha_0^2, \quad (62)$$

что для пары разноименных молекул позволяет найти

$$2B_{12} = \left(\frac{\alpha_{12}}{\alpha_{11}}\right)^{3/2} B_{11} + \left(\frac{\alpha_{12}}{\alpha_{22}}\right)^{3/2} B_{22}. \quad (63)$$

В таком виде это выражение отличается от уравнения, приведенного в гл. VII.

КВАНТОВАЯ ТЕОРИЯ АТОМНОЙ ПОЛЯРИЗУЕМОСТИ

Изложение мы начнем с описания простейшего метода определения абсолютной поляризуемости водородоподобного атома, воспользовавшись для этого моделью Резерфорда — Бора. Если известна частота колебания электрона, то значение α_0 определяется через заряд и массу электрона, так как

$$\alpha_0 = \frac{e^2}{(2\pi\nu_e)^2 m_e}. \quad (34)$$

Согласно теории Резерфорда—Бора, частота колебания электрона, связанного с положительно заряженным ядром с зарядом Ze , равна

$$\nu_e = \frac{(2\pi Ze^2)^2 m_e}{(nh)^3}, \quad (\text{III}, 58)$$

где n — главное квантовое число. Следовательно,

$$\alpha_0 = \frac{1}{Z^4 m_e^3} \left(\frac{nh}{2\pi e} \right)^6. \quad (64)$$

Таким образом, поляризуемость изменяется прямо пропорционально шестой степени главного квантового числа и обратно пропорционально четвертой степени атомного номера. Подставив выражение для радиуса a боровской орбиты, соответствующей квантовому числу n [уравнение (57) гл. III], найдем

$$\alpha_0 = \frac{a^3}{Z} = a_0^3 \frac{n^6}{Z^4}, \quad (65)$$

где a_0 — радиус ближайшей к ядру внутренней орбиты атома водорода. Отсюда следует, что поляризуемость атома водорода ($Z=1$) в основном состоянии ($n=1$) равна $(0,5276 \cdot 10^{-8})^3 = 0,1469 \cdot 10^{-24} \text{ см}^3$, что меньше значения, найденного на опыте (см. табл. 7), хотя и имеет правильный порядок величины.

Дальнейшее квантовомеханическое решение этой задачи дано Эпштейном. Оно сильно отличается от приведенного выше. Величина α_0 здесь определяется через три квантовых числа:

$$\alpha_0 = \left(\frac{1}{8Z^4 m_e^3} \right) \left(\frac{h}{2\pi e} \right)^6 n^4 [17n^2 - 3m_1^2 - 9m_2^2 + 19]. \quad (\text{IV}, 165)$$

Таким образом, электронная поляризуемость зависит не только от главного квантового числа n , но и от двух побочных квантовых чисел и достигает максимальной величины, когда побочные квантовые числа равны нулю. Для атома водорода ($Z=1$) в основном состоянии ($n=1$) единственные допустимые значения m_1 и m_2 — это нуль, поэтому вычисленное значение α_0 больше, чем по теории Бора в $9/2$ раза, что дает $0,6610 \cdot 10^{-24} \text{ см}^3$. До настоящего времени пока не получены прямые опытные данные по статической поляризуемости свободных атомов водорода в основном состоянии. Вычисленная величина ($0,6610 \cdot 10^{-24} \text{ см}^3$) больше половины молекулярной поляризации водорода и даже больше половины разности между молярными поляризациями n -гексана и циклогексана. Отсюда можно сделать вывод, что поляризуемость химически связанного атома водорода меньше поляризуемости свободного атома.

Уравнение (165) гл. IV без новых допущений нельзя применять для вычисления поляризуемости системы электронов, находящихся на различных квантовых уровнях и связанных с общими ядрами. Во-первых, опытные данные Катбертсона и теоретические расчеты Кэмпбелла указывают на большую вероятность того, что дисперсия света вызвана главным образом валентными электронами и электронами наружной электронной оболочки, для которых влияние внешнего поля света относительно эффективнее действия кулоновского поля ядер. Число таких электронов, как и прежде, обозначим через s . Электроны внутренних орбит экранируют заряд ядра, так что его эффективная величина $Z_{\text{эфф}}$ окажется меньше атомного номера, найденного по рентгеновским спектрам элементов (Мозли; см. гл. V). Кроме того, вместо квантовых чисел m_1 и m_2 , описывающих все электроны с главным квантовым числом n , следуя Полингу [25], можно взять средние значения квадратов этих чисел, считая, что каждое из электронных состояний встречается с одинаковой вероятностью. Согласно По-

лингу, $\overline{m_1^2} = \overline{m_2^2} = \frac{1}{6}(n^2 - 1)$. Тогда округленное выражение для атомной поляризуемости, связанной с наличием у атома s -электронов, расположенных на n -й оболочке, примет вид

$$\alpha_0 = \left(\frac{1}{8Z_{\text{эфф}}^4 m_e^3} \right) \left(\frac{h}{2\pi e} \right)^6 n^4 (15n^2 + 21) s. \quad (66)$$

Подставив численные значения универсальных постоянных, применив уравнение (33) и сделав небольшие преобразования, получим следующее выражение для атомной поляризуемости (в см^3 на 1 g -атом):

$$R_0 = 0,7009 \frac{n^6}{Z_{\text{эфф}}^4} \left(1 + \frac{7}{5n^2} \right) s. \quad (67)$$

Отсюда, зная из опытных данных величины атомных рефракций, можно оценить эффективный заряд ядра $Z_{\text{эфф}}$ и с помощью уравнения

$$S = Z - Z_{\text{эфф}} \quad (68)$$

количественно охарактеризовать тенденцию к экранированию ядра. Результаты, полученные для атомов инертных элементов, приведены в табл. 13.

Таблица 13

Эффективные заряды ядер и постоянные экранирования

Атом	Атомный номер Z	Главное квантовое число n	Электронная оболочка	Число электронов, s	R_0 (набл.), $\text{см}^3/g$ -атом	$Z_{\text{эфф}}$	S
He	2	1	K	2	0,51716	1,595	0,405
Ne	10	2	L	8	0,99698	4,774	5,226
Ar	18	3	M	8	4,143	5,795	12,205
Kr	36	4	N	18	6,256	5,984	30,016
Xe	54	5	O	18	10,155	11,96	42,04

При более точном рассмотрении атомной рефракции Полинг [25] принял, что электроны с различными побочными квантовыми числами характеризуются различной поляризуемостью; он воспользовался уравнением

$$R_0 = 0,7009 n^6 \left(1 + \frac{7}{5n^2} \right) \sum \frac{1}{(Z - S_i)^4}, \quad (69)$$

где суммирование производится по всем электронам в n -й электронной оболочке, а величина S_i рассчитывается из первого уравнения с помощью подходящего способа усреднения.

Согласно квантовомеханической теории Слейтера и Кирквуда, молярная поляризуемость и постоянная B следующим образом выражаются через число электронов на самой внешней оболочке s и их эффективный квантовый номер:

$$\alpha_0 = \frac{s a_0^3}{Z_{\text{эфф}}^4} \frac{n^4 (n+1)^2 \left(n + \frac{1}{2} \right)^2}{2}, \quad (70)$$

$$B = \frac{s^2 e^2 a_0^5}{Z_{\text{эфф}}^5} \frac{n^8 (n+1)^3 \left(n + \frac{1}{2} \right)^3}{\frac{54}{13}}. \quad (71)$$

Откуда следует, что

$$B = 0,6810s^{1/2}a_0^{1/2}e^2\alpha_0^{3/2}. \quad (72)$$

Применив уравнение (34) и соотношение, согласно которому a_0 равно $(h/2\pi e)^2/m_e$, найдем, что

$$B = 0,68 \sqrt{sh\nu_e\alpha^2}. \quad (73)$$

Это уравнение является более точным, чем использованное в гл. IV уравнение (160).

ИОННАЯ РЕФРАКЦИЯ

Большая часть данных о поляризуемости ионов получена при анализе результатов измерений показателей преломления водных растворов. Мольный объем бинарного раствора, т. е. объем такого количества раствора, которое содержит суммарно 1 г-моль вещества, выражается через мольные доли x_1 и x_2 , молекулярные веса компонентов M_1 и M_2 и плотность раствора ρ следующим образом:

$$\bar{V} = \frac{x_1M_1 + x_2M_2}{\rho} = \frac{M_1 + (M_2 - M_1)x_2}{\rho}. \quad (74)$$

(Эти вопросы более подробно рассмотрены в гл. XVIII.) Аналогично этому мольная рефракция раствора определяется соотношением

$$\bar{R} = \bar{V} \left(\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right) = R_1x_1 + R_2x_2, \quad (75)$$

где R_1 — парциальная мольная рефракция первого компонента и R_2 — парциальная мольная рефракция второго компонента. Для бинарных растворов $x_1 + x_2 = 1$, поэтому

$$\bar{R} = R_1 + (R_2 - R_1)x_2. \quad (76)$$

Только опытные данные позволяют судить о том, являются ли R_1 и R_2 функциями состава, или они равны мольным рефракциям для чистых компонент. В табл. 14 приведены величины плотностей и показателей преломления

Таблица 14

Показатели преломления водных растворов LiCl при 292° К

Весовой процент соли	ρ , г/см ³	n_D	x_2 , молярная доля соли	\bar{V} , см ³ на 1 моль раствора	\bar{R}_D , см ³ на 1 моль раствора
0	0,9984 ₃	1,3334 ₆	0	18,0291	3,7131
3,44	1,0180	1,3397	0,01493	18,0546	3,7814
6,77	1,0357	1,3462	0,02994	18,0994	3,8563
8,39	1,0441	1,3493	0,03745	18,1291	3,8948
9,99	1,0524	1,3523	0,04505	18,1623	3,9312
13,10	1,0696	1,3585	0,06024	18,2164	4,0053
16,12	1,0862	1,3644	0,07549	18,2804	4,0787

для ряда водных растворов хлористого лития при температуре 292° К (по данным измерений Ганча и Дюригена [261]). Из приведенных в таблице значений рассчитаны: мольные доли, мольные объемы и мольные реф-

рации. В этой области изменения состава парциальные молярные рефракции постоянны ($R_2 - R_1 = 4,862 \text{ см}^3$), и, следовательно, $R_2 = 8,575 \text{ см}^3$. Отсюда можно вычислить отдельные величины R_1 и R_2 для различных концентраций. Они оказались равными соответственно $(3,710 \pm 0,007)$ и $(8,63 \pm 0,19) \text{ см}^3$. Таким же путем можно найти парциальную молярную рефракцию растворов солей для света с другими длинами волн, а воспользовавшись соответствующим уравнением для дисперсии, путем экстраполяции можно найти парциальную молярную рефракцию соли для света с бесконечной длиной волны. Этим методом Гейдвеллер [27] проанализировал данные для растворов 132 солей и нашел значения R_0 для 31 катиона и 21 аниона. Некоторые из его результатов приведены в табл. 15, где также даны моль-

Таблица 15

Парциальные молярные рефракции ($\text{см}^3/\text{моль}$) водных растворов солей. (Рефракции вычислены для света с бесконечной длиной волны.) В скобки заключены величины R_D для кристаллов.

	F ⁻	Cl ⁻	Br ⁻	I ⁻	OH ⁻	NO ₃ ⁻
H ⁺	—	8,22	11,56	17,61	—	—
Li ⁺	— (2,34)	8,42 (7,59)	11,73 (10,56)	17,66 (15,98)	4,60	10,27
Na ⁺	— (3,02)	8,88 (8,52)	12,33 (11,56)	18,24 (17,07)	5,23	10,84
K ⁺	4,88 (5,16)	10,93 (10,85)	14,40 (13,98)	20,32 (19,75)	7,25	12,84
Rb ⁺	6,33 (6,74)	12,40 (12,55)	15,71 (15,78)	21,58 (21,71)	8,49	14,40
Cs ⁺	— (9,51)	14,92 (15,25)	18,35 (18,46)	— (24,27)	—	16,91

ные рефракции кристаллических солей, вычисленные для D-линии натрия спектра [28]. При сопоставлении этих данных выявляются закономерности, указывающие на аддитивный характер молекулярной рефракции. Например, $R^0(\text{Br}^-) - R^0(\text{Cl}^-)$ равно $(3,40 \pm 0,07) \text{ см}^3$ и $R^0(\text{K}^+) - R^0(\text{Na}^+)$ равно $(2,07 \pm 0,02) \text{ см}^3$. Прежде чем разделять эти данные на ионные компоненты, предварительно обратимся к квантовомеханической теории Полинга.

Выше было показано, что атомная рефракция (выраженная в см^3 на 1 атом) системы атомов, каждый из которых имеет s -электронов с главным квантовым числом n , равна

$$R_0 = 0,7009n^6 \left(1 + \frac{7}{5n^2} \right) \frac{s}{Z_{\text{эф}}^4},$$

где $Z_{\text{эфф}}$ — эффективный заряд ядра. С достаточной степенью точности можно считать, что разница в структуре атома инертного элемента и изоэлектронного с ним катиона или аниона для элементов, соседних с инертными газами, вызвана только возрастанием или соответственно уменьшением на единицу эффективного ядерного заряда. Тогда, используя индексы для обозначения рефракции атома инертного газа R_0^0 и соответствующих рефракций катиона R_0^+ и аниона R_0^- , получим

$$\frac{R_0^0}{R_0^+} = \frac{(Z_{\text{эфф}} + 1)^4}{Z_{\text{эфф}}^4} = \left(1 + \frac{1}{Z_{\text{эфф}}}\right)^4$$

и

$$\frac{R_0^0}{R_0^-} = \frac{(Z_{\text{эфф}} - 1)^4}{Z_{\text{эфф}}^4} = \left(1 - \frac{1}{Z_{\text{эфф}}}\right)^4.$$

Используя приведенные в табл. 13 приближенные значения эффективного заряда ядра, можно получить результаты, приведенные в табл. 16.

Таблица 16

Соотношение между атомными рефракциями инертных элементов и ионными рефракциями изоэлектронных структур

n	$Z_{\text{эфф}}$	R_0^0	R_0^+	R_0^-
1	1,595	0,517 (He)	0,074 (Li ⁺)	—
2	4,774	0,997 (Ne)	0,426 (Na ⁺)	2,68 (F ⁻)
3	5,795	4,143 (Ar)	2,188 (K ⁺)	8,89 (Cl ⁻)
4	5,984	6,256 (Kr)	3,369 (Rb ⁺)	13,01 (Br ⁻)
5	11,96	10,155 (Xe)	7,556 (Cs ⁺)	14,33 (I ⁻)

Таблица 17

Ионные рефракции, вычисленные для света с бесконечной длиной волны

Ион	R_0 , см ³ /г-ион		Ион	R_0 , см ³ /г-ион	
	по Гейдвеллеру	по Полингу		по Гейдвеллеру	по Полингу
H ⁺	-0,09	0	Ba ²⁺	5,00	3,94
Li ⁺	+0,12	0,074	Zn ²⁺	1,24	0,72
Na ⁺	0,65	0,457	Cd ²⁺	3,26	2,74
K ⁺	2,71	2,12	Hg ²⁺	3,66	3,14
Rb ⁺	4,10	3,57	F ⁻	2,17	2,65
Cs ⁺	6,71	6,15	Cl ⁻	8,22	9,30
NH ₄ ⁺	4,65	—	Br ⁻	11,60	12,12
Ag ⁺	4,87	4,33	I ⁻	17,53	18,07
Tl ⁺	9,73	—	OH ⁻	4,42	—
Be ²⁺	-0,62	0,20	ClO ₃ ⁻	12,16	—
Mg ²⁺	-0,60	0,238	BrO ₃ ⁻	15,13	—
Ca ²⁺	+1,60	1,19	JO ₃ ⁻	17,86	—
Sr ²⁺	2,56	2,18	NO ₃ ⁻	10,16	—

За исключением данных для иона иода, они не отличаются сколько-нибудь значительно от результатов более тщательного анализа Полинга.

Значения ионных рефракций можно найти тремя способами: из данных по парциальным рефракциям для растворенных солей, из опытных данных для кристаллических солей (для D -линии), а также рассчитать теоретически по рефракциям атомов инертных элементов. Только первый и последний способы можно сопоставлять непосредственно. Это сравнение благоприятно для теории, если учесть предположения, лежащие в основе анализа данных для растворов, и те приближения, которые сделаны при расчетах. Так, например, для изоэлектронных пар фтористого натрия, хлористого калия и бромистого рубидия значения R_0 , вычисленные по теории Полинга, соответственно равны 3,11, 11,08 и 16,38, тогда как значения, найденные Гейдвеллером, составляют 2,81, 10,93 и 15,71. Однако при выборе отдельных значений ионных рефракций все еще существует некоторая неопределенность. В связи с этим в табл. 17 приведены два набора соответствующих величин.

Упражнения

1. Энтропия 1 g -атом гелия при 298°K и давлении 1 атм равна 30,1 кал/град; для 1 g -атом аргона и 1 g -моль азота при тех же условиях энтропия соответственно равна 37,0 и 45,8 кал/град. Используя принципы статистической механики, поясните соотношение этих величин. Лучше, если вы не только дадите объяснение, но приведете использованные вами уравнения. (Атомные веса гелия, аргона и азота соответственно равны 4, 40 и 14.)

2. Объясните, как с помощью квантовой теории получить простое выражение для энергии взаимодействия неполярных молекул, и укажите, каким образом можно проверить эту теорию.

ЛИТЕРАТУРА

1. Keesom, Mammereu (см. таблицы Ландольта — Бернштейна, Рот-Шееля).
 2. Clusius, Vaughan, J. Amer. Chem. Soc., 52, 4686, 1930.
 3. Hartmann, Schneider, Z. anorg. Chem., 180, 275, 1929.
 4. Jäger, Wien, Ber., 105, 15, 1896.
 5. Bäkker, Z. physikal. Chem., 12, 670, 1893; Traube, Ann. der Physik, 8, 300, 1902.
 6. Jevons, Report on the Band Spectra of Diatomic Molecules, Cambridge, 1932.
 7. Cuthbertson, Cuthbertson, Proc. Roy. Soc., A83, 149, 1909; A135, 40, 1932 и др.
 8. Lorig, Ann. Physik, 29, 605, 1909; Marvin, Phys. Rev., 34, 161, 1912; Eisenlohr, Spektrochemie Organischer Verbindungen, Stuttgart, 1912; Gifford, Proc. Roy. Soc., A104, 430, 1923; Lowry, Vernon, *ibid.*, A119, 706, 1928; Lowry, Allsopp, *ibid.*, A126, 165, 1929; Lowry, Henderson, *ibid.*, A136, 471, 1932; Hölemann, Z. physikal. Chem., B32, 353, 1936.
 9. Kruis, Geffcken, Z. physikal. Chem., B45, 411, 1940.
 10. Michels A., Botzen A., Physica, 15, 769, 1949.
 11. Landolt, Pogg. Annalen, 117, 353, 1862.
 12. Eisenlohr, Spektrochemie Organischer Verbindungen, Stuttgart, 1912.
 13. Allsopp, Proc. Roy. Soc., A146, 300, 1934.
 14. Denbigh, Trans. Faraday Soc., 36, 936, 1940; Bhagavantam S., Scattering of Light and the Raman Effect, Brooklyn, 1942, p. 99; Le Fevre, Trans. Chem. Soc., 363, 1959.
- R a y l e i g h, Phil. Mag., 48, 151, 1889.

16. D r u d e, *The Theory of Optics*, Leipzig, 1900; *Ann. Physik*, 14, 677, 1904. См. также N a t a n s o n, *On the Electron Theory of Dispersion*, Cracow, 1907.
17. B ö t t c h e r, *Theory of Electric Polarisation*, Elsevier, 1952.
18. C a m p b e l l W. R., *Modern Electrical Theory*, Cambridge, 1925.
19. D a r w i n C. G., *Proc. Roy. Soc.*, A146, 17, 1934; A182, 152, 1943.
20. L o n d o n, *Trans. Faraday Soc.*, 33, 8, 1937.
21. W o l f s o h n, *Z. Physik*, 83, 234, 1933.
22. C u t h b e r t s o n, *Metcalf*, *Proc. Roy. Soc.*, A83, 151, 1909.
23. S l a t e r J. C., K i r k w o o d J. G., *Phys. Rev.*, 37, 682, 1931.
24. Г е л ь м а н Б., *Acta Physicochim.*, 1, 333, 913, 1934; 2, anß, 273, 1935.
25. P a u l i n g, *Proc. Roy. Soc.*, A114, 181, 1927.
26. H a n t z s c h, D ü r i g e n, *Z. physikal. Chem.*, 136, 1, 1928.
27. H e y d w e i l l e r, *Physikal. Z.*, 26, 526, 1925.
28. F a j a n s K., J o o s G., *Z. Physik*, 13, 1, 1924.

ГЛАВА X

ДВУХАТОМНЫЕ МОЛЕКУЛЫ. СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ

Атом можно охарактеризовать его массой, энергией ионизации и поляризуемостью. Для двухатомных молекул необходимо знать также межатомное расстояние r , частоту колебания ядер ν , энергию диссоциации на изолированные атомы D и дипольный момент молекулы μ . Подставляя эти величины в сумму по состояниям, можно вычислить такие свойства молекулярных систем, как полную энергию, свободную энергию, теплоемкость и энтропию. Эти величины, полученные расчетом, можно затем сравнить с найденными из калориметрических данных.

ПРОСТЫЕ МОЛЕКУЛЯРНЫЕ МОДЕЛИ

Если атомы, составляющие молекулу, обладают массами m_A и m_B , то кинетическая энергия поступательного движения молекулы равна

$$\epsilon_{\text{пост}} = \frac{1}{2} (m_A + m_B) (u^2 + v^2 + w^2).$$

Как из классической, так и из квантовой теории следует, что эта величина для разреженных газов может принимать любое значение, лежащее в пределах от 0 до ∞ . Если атомы в молекуле расположены на расстоянии r_e , то момент инерции

$$I = \left(\frac{m_A m_B}{m_A + m_B} \right) r_e^2 = m^* r_e^2, \quad (\text{II}, 216)$$

где m^* — приведенная масса. Согласно классической механике, кинетическая энергия вращения равна

$$\epsilon_{\text{вращ}} = \frac{1}{2} I \omega^2 = \frac{(I\omega)^2}{2I}; \quad (\text{II}, 217)$$

она изменяется пропорционально квадрату угловой скорости ω , которая может иметь любое значение, лежащее в пределах от $-\infty$ до $+\infty$. Квантовая механика дает следующее соотношение:

$$\epsilon_{\text{вращ}} = \frac{J(J+1)h^2}{8\pi^2 I}; \quad J = 0, 1, 2, \dots \quad (\text{IV}, 139)$$

Согласно классической теории, полная колебательная энергия изменяется пропорционально квадрату амплитуды a . В свою очередь амплитуда может принимать любое значение от нуля до бесконечности:

$$\epsilon_{\text{колеб}} = 2m^* (\pi\nu_e a)^2. \quad (\text{II}, 209)$$

Согласно квантовой теории,

$$\epsilon_{\text{колеб}} = \left(v + \frac{1}{2} \right) h\nu_e; \quad v = 0, 1, 2, \dots \quad (\text{IV}, 68)$$

Выражение для $\epsilon_{\text{колеб}}$, найденное в классической механике, эквивалентно квантовому только тогда, когда квантуется квадрат амплитуды a . Потенциальная энергия молекулы так зависит от межатомного расстояния r , что при малых смещениях от положения равновесия ($r=r_e$) энергия изменяется пропорционально квадрату смещения

$$u_r - u_{r=r_e} = \frac{1}{2} K (r - r_e)^2.$$

Отсюда следует, что ядра совершают гармонические колебания с постоянной частотой

$$\nu_e = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{K}{m^*}}. \quad (\text{II}, 206)$$

Однако колеблющаяся гармонически молекула не может диссоциировать. Таким образом, вне области малых смещений следует использовать такие формулы для потенциальной энергии, которые дают прогрессивное уменьшение возвращающей силы с ростом межатомного расстояния. Кроме того, разность

$$u_{r=\infty} - u_{r=r_e} = D_e \quad (1)$$

должна быть положительной и совпасть с найденным на опыте значением энергии диссоциации. В этой главе рассматриваются различные формулы для потенциальной энергии, описывающие эти закономерности. Двухатомная молекула может также приобрести энергию за счет возбуждения одного или нескольких своих электронов. Не считая энергии поступательного движения и энергии молекулы в электрическом поле (как внешнем, так и обусловленном зарядами других молекул системы), энергию двухатомной молекулы можно разложить на три компоненты, которые в порядке уменьшения своей величины образуют сумму

$$\epsilon = \epsilon_{\text{эл}} + \epsilon_{\text{колеб}} + \epsilon_{\text{вращ}}. \quad (2)$$

Здесь индексы соответственно обозначают электронную, колебательную и вращательную энергии. Если эти составляющие взаимно независимы, вращение молекулы происходит подобно жесткому ротатору, а колебание является простым гармоническим, то

$$\epsilon = \epsilon_e + \left(v + \frac{1}{2} \right) h\nu_e + \frac{J(J+1)h^2}{8\pi^2 I}. \quad (3)$$

Молекулярная спектроскопия позволяет найти величины ν_e , I (а отсюда r_e) и D_e . Используя правило частот Бора, с ее помощью можно найти точные положения энергетических уровней молекулы, даже если эти уровни сложны по своей природе. Используемые здесь квантовомеханические выражения для колебательной и вращательной энергий в действительности являются не совсем точными, хотя их можно считать достаточно хорошими приближениями; с них лучше всего и начать рассмотрение свойств двухатомных молекул.

ПОЛОСАТЫЕ СПЕКТРЫ ДВУХАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ*

Первые наблюдения, проведенные с приборами, обладающими низкой разрешающей способностью, показали, что спектры двухатомных молекул отличаются от спектров свободных атомов тем, что в молекулярных спектрах

* Более подробные сведения содержатся в работах [1].

появляются непрерывные области или полосы поглощения, тогда как атомные спектры состоят из резко выраженных линий. Однако применение приборов с большой разрешающей способностью позволило установить, что так называемые полосы состоят из большого числа близко расположенных спектральных линий. Эти линии заканчивают полосу резким кантом (головой полосы) либо в коротковолновой, либо в длинноволновой области спектра. Первые попытки теоретического анализа молекулярных спектров строились по аналогии с методами обработки атомных спектров. Усилия были направлены на составление эмпирических соотношений, связывающих частоты различных линий полосы или кантов полос для спектральных серий. Наиболее существенные из этих соотношений были получены Деландром, который установил следующее.

1. Линии, составляющие полосу, можно в общем случае разложить на ряд серий, причем частоты линий в каждой серии приближенно выражаются формулой

$$\frac{\nu_m}{c} = a_0 + a_1 m + a_2 m^2, \quad (4)$$

где a_0 , a_1 и a_2 — постоянные и $m=0, 1, 2, 3, 4, \dots$. Очевидно, что волновое число начала полосы равно a_0 .

2. В заданной полосе линии появляются в виде небольших правильно расположенных групп (дублеты, триплеты и т. д.). Все полосы в полной спектральной системе содержат одинаковое число серий.

3. Канты полос в полной спектральной системе образуют некоторую прогрессию так, что частоты, соответствующие кантам полос в заданном наборе, можно описать соотношением

$$\frac{\nu_n}{c} = b_0 + b_1 n + b_2 n^2, \quad (5)$$

где b_0 , b_1 , b_2 — постоянные, а n принимает, как правило, последовательные большие целочисленные значения. b_1 и b_2 являются общими для каждого набора кантов полос, но b_0 изменяется так, что полный спектр, содержащий ряд накладывающихся полос, передается уравнением вида

$$\frac{\nu_{\text{кант}}}{c} = d + [e\nu' - f(\nu')^2] - [s\nu'' - t(\nu'')^2], \quad (6)$$

где ν' и ν'' могут принимать значения $0, 1, 2, 3, 4, \dots$. Например, полосы системы Свана для молекулы C_2 (спектр возникает в электрическом разряде в гелии, содержащем следы окиси углерода) состоят из полос, волновые числа квантов которых были найдены Деландром. Они приведены в табл. 1. Уравнение (6) получено на основе этих данных.

Волновые числа, соответствующие $\nu'=0$ и $\nu''=0$, определяют постоянную d . Разность между двумя соседними волновыми числами в любом заданном ряду в таблице уменьшается в арифметической прогрессии при переходе слева направо. Это дает возможность в уравнении (6) вычислить коэффициенты s и t , стоящие при ν'' и $(\nu'')^2$. Разность между двумя соседними волновыми числами в заданном столбце уменьшается при переходе сверху вниз. Это дает возможность найти коэффициенты e и f при ν' .

Фортрат нашел, что для простых полос, состоящих только из двух серий Деландра [уравнение (4)], положение всех линий обеих серий можно выразить с помощью одной общей формулы, если в эмпирическом уравнении

$$\omega = \frac{\nu}{c} = A + 2BM + CM^2; \quad M = \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots, \quad (7)$$

УРОВНИ ЭНЕРГИИ ДВУХАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ

Найдено, что волновые числа ω спектральных линий молекул, так же как и атомов, можно представить в виде разности соответствующих термов:

$$\omega = T' - T'' \quad (9)$$

Таким образом, комбинационный принцип Ритца применим к молекулярным спектрам так же, как и к атомным. Это можно рассматривать как доказательство следующих трех квантовых законов, лежащих в основе соотношения частот Бора: 1) в стационарном состоянии молекулы обладают постоянной энергией; 2) излучение испускается (или поглощается), когда молекула переходит от состояния с большей энергией ϵ' к состоянию с меньшей энергией ϵ'' (или наоборот); 3) квант поглощаемого или испускаемого излучения равен разности энергий молекулы в этих двух состояниях. Отсюда следует, что частота поглощаемого или испускаемого излучения, как и в уравнении (61) гл. III, определяется соотношением

$$\nu = \frac{\epsilon' - \epsilon''}{h} \quad (10)$$

Волновое число спектральной линии соответственно равно

$$\omega = \frac{\epsilon' - \epsilon''}{hc} \quad (11)$$

где c — скорость света. Каждый терм прямо пропорционален уровню энергии, поскольку

$$T = \epsilon/hc \quad (12)$$

Разность энергий двух соседних электронных уровней в молекулах обычно соизмерима с разностью энергий электронных уровней в атомах. Для каждого электронного уровня энергии существует ряд колебательных уровней, которые лежат ближе друг к другу. В свою очередь с каждым из этих уровней связано множество вращательных уровней, расположенных еще теснее. Вращательная энергия молекулы $\epsilon_{\text{вращ}}$ в любом из заданных состояний зависит не только от вращательного квантового числа J , но и от колебательного квантового числа ν . Для того чтобы полностью определить состояние молекулы, следует также знать электронное квантовое число. Колебательная энергия также зависит от $\epsilon_{\text{эл}}$, но последняя не зависит ни от J , ни от ν . Применяя к переходу молекулы от высшего уровня энергии (ϵ') к низшему (ϵ'') соотношение частот Бора, получим следующие уравнения:

$$\begin{aligned} \nu &= \frac{\epsilon' - \epsilon''}{h} = \frac{\epsilon'_{\text{эл}} + \epsilon'_{\text{колеб}} + \epsilon'_{\text{вращ}}}{h} - \frac{\epsilon''_{\text{эл}} + \epsilon''_{\text{колеб}} + \epsilon''_{\text{вращ}}}{h} = \\ &= \frac{\epsilon'_{\text{эл}} - \epsilon''_{\text{эл}}}{h} + \frac{\epsilon'_{\text{колеб}} - \epsilon''_{\text{колеб}}}{h} + \frac{\epsilon'_{\text{вращ}} - \epsilon''_{\text{вращ}}}{h} = \nu_{\text{эл}} + \nu_{\text{колеб}} + \nu_{\text{вращ}} \end{aligned} \quad (13)$$

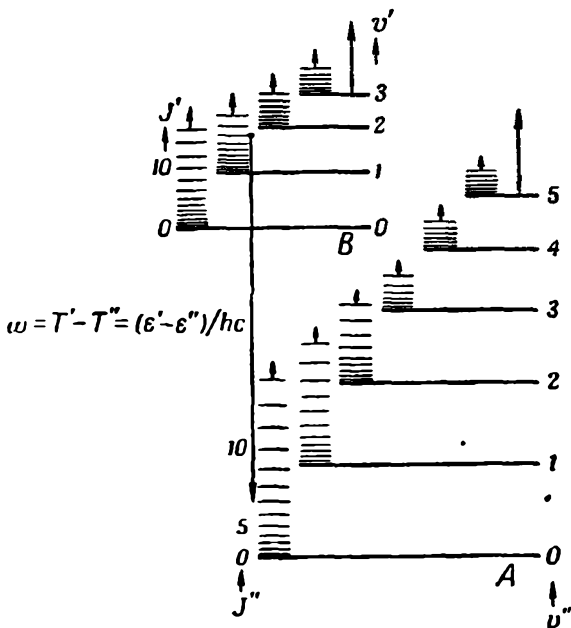
Когда $\nu_{\text{эл}}$ и $\nu_{\text{колеб}}$ равны нулю, каждая линия отвечает переходу между состояниями молекулы при заданном значении электронного и колебательного квантовых чисел. В этом случае говорят, что линии в спектре поглощения или испускания образуют чисто вращательную ветвь. Поскольку они отвечают переходам между уровнями энергии, лежащими очень близко друг к другу, эти линии обнаруживаются в далекой инфракрасной области спектра.

Когда только $\nu_{\text{эл}} = 0$, линии спектра отвечают переходам между состояниями молекул, отличающимися как колебательными, так и вращательными

квантовыми числами; эти линии образуют колебательно-вращательные ветви (называемые часто просто колебательными ветвями), которые обнаруживаются в видимой и близкой инфракрасной области спектра.

Когда каждая из величин — $\nu_{эл}$, $\nu_{колеб}$ и $\nu_{вращ}$ — отлична от нуля, линии спектра поглощения или испускания отвечают переходам между состояниями с различными электронными, колебательными и вращательными квантовыми числами. Поскольку $\nu_{эл} > \nu_{колеб} > \nu_{вращ}$, полная система полос в спектре может захватывать области спектра от далекой инфракрасной до далекой ультрафиолетовой. Из того же неравенства следует, что общее положение системы полос без электронных переходов определяется колебательными квантовыми числами, а структура полос зависит от вращательных квантовых чисел.

На рис. 2 вертикальная линия схематически показывает переход между электронно возбужденным состоянием *B*, когда колебательное квантовое число равно 1, а вращательное квантовое число равно 8, и основным электронным состоянием *A* с колебательным квантовым числом 0 и вращательным квантовым числом 7.



Р и с. 2. Схематическое изображение электронных колебательных и вращательных термов.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕЖЪЯДЕРНОГО РАССТОЯНИЯ r_0 ПО ПОЛОЖЕНИЮ ПОЛОС ВРАЩАТЕЛЬНОГО СПЕКТРА

Вращательная энергия жесткой двухатомной молекулы с моментом инерции *I* равна

$$\epsilon_{вращ} = J(J + 1) \frac{h^2}{8\pi^2 I}; \quad J = 0, 1, 2, 3, \dots \quad (IV, 139)$$

При переходе молекулы от состояния, характеризуемого квантовым числом *J*, к соседнему состоянию ее энергия увеличивается на $\Delta\epsilon_{вращ}$, причем

$$\Delta\epsilon_{вращ} = \epsilon'_{вращ} - \epsilon_{вращ} = \{(J + 1)(J + 2) - J(J + 1)\} \frac{h^2}{8\pi^2 I} = (J + 1) \frac{h^2}{4\pi^2 I}. \quad (14)$$

Заметим, что с увеличением вращательного квантового числа *J* растет расстояние между соседними вращательными уровнями (рис. 3). Согласно соотношению частот Бора, волновые числа линий во вращательном спектре поглощения равны

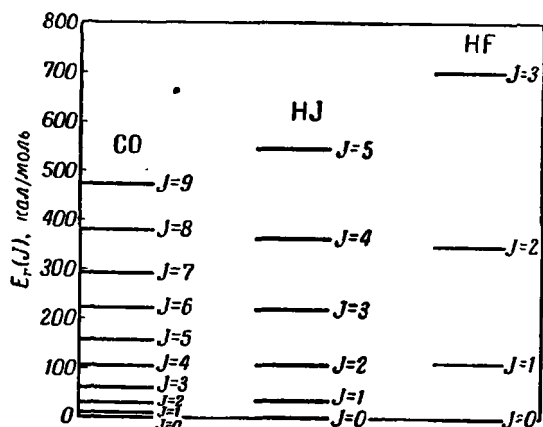
$$\omega_{вращ} = (J + 1) \frac{h}{4\pi^2 I c}. \quad (15)$$

Переходы в системах, совершающих простые гармонические движения, примером которых может служить свободное вращение, могут происходить

только при изменении квантового числа на единицу. Поэтому, если бы двухатомные молекулы вели себя как жесткие ротаторы, волновые числа линий в чисто вращательном спектре поглощения были бы равны $h/4\pi^2 Ic$, $2(h/4\pi^2 Ic)$, $3(h/4\pi^2 Ic)$,... Это следует из уравнения (15), если в него подставить для J значения 0, 1, 2,... Таким образом, волновые числа линий отличались бы на постоянную величину, а длины воли линий, наблюдаемых во вращательном спектре, располагались бы все теснее с ростом J . При достаточной точности измерений оказалось, что это предсказание теории [2] строго не соблюдается, а является приближенным. Черни нашел, что волновые числа линий в чисто вращательных спектрах HCl и HBr можно выразить следующими уравнениями:

$$\left. \begin{array}{l} \text{для HCl} \quad \omega_{\text{вращ}} = 20,793 M - 0,00163 M^3 \\ \text{для HBr} \quad \omega_{\text{вращ}} = 16,685 M - 0,00130 M^3 \end{array} \right\} M = 1, 2, 3, \dots \quad (16)$$

Таким образом, представление о двухатомной молекуле как о жестком ротаторе оказывается не вполне удовлетворительным и его следует исправить.



Р и с. 3. Некоторые из низших вращательных уровней молекул окиси углерода, водистого водорода и фтористого водорода.

Во вращающихся системах действует центробежная сила, стремящаяся увеличить межъядерное расстояние по сравнению с его равновесным значением. При этом увеличивается эффективный момент инерции и уменьшается вращательная энергия, что и приводит к появлению отрицательного знака у константы ангармоничности.

И действительно, теоретически можно показать, что более точное выражение для вращательной энергии имеет вид

$$\begin{aligned} \epsilon_{\text{вращ}} = J(J+1) \frac{h^2}{8\pi^2 I} + \\ + DhcJ^2(J+1)^2, \end{aligned} \quad (17)$$

где D — небольшая по величине отрицательная постоянная, которую можно выразить через константы, определяющие потенциальную энергию молекулы. Точно таким же путем, который был использован в простейшем случае, можно показать, что волновые числа линий в спектре поглощения равны

$$\omega_{\text{вращ}} = (J+1) \frac{h}{4\pi^2 Ic} + 4D(J+1)^3. \quad (18)$$

Момент инерции можно найти, сравнивая коэффициент при M в эмпирическом уравнении (16) с коэффициентом при $(J+1)$ в теоретическом уравнении (18). Например, для хлористого водорода это дает $20,793 = h/4\pi^2 Ic$, откуда $I = 2,6629 \cdot 10^{-40}$ г·см². Таким образом, межъядерное расстояние лежит в пределах от $1,2840 \cdot 10^{-8}$ до $1,2831 \cdot 10^{-8}$ см в зависимости от доли изотопов хлора с атомными числами 35 и 37. Еще более точные величины межъядерных расстояний можно найти из радиочастотных спектров поглощения [3].

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОСНОВНОЙ ЧАСТОТЫ ν_e
ИЗ КОЛЕБАТЕЛЬНОГО СПЕКТРА

Если ядра колеблются гармонически, полная колебательная энергия молекулы с квантовым числом v равна

$$\epsilon_{\text{колеб}} = h\nu_e \left(v + \frac{1}{2} \right). \quad (IV,68)$$

Согласно соотношению частот Бора для испускаемого или поглощаемого излучения

$$\nu_{\text{колеб}} = \frac{\epsilon_{v'} - \epsilon_v}{h}. \quad (19)$$

Поскольку для всех простых гармонических движений квантовое число может изменяться только на единицу,

$$\nu_{\text{колеб}} = \nu_e. \quad (20)$$

Таким образом, в колебательном спектре поглощения должна бы появиться только одна линия с частотой, равной частоте колебаний гармонического осциллятора. Однако на опыте найдено, что колебательные уровни энергии более точно выражаются уравнением

$$\epsilon_{\text{колеб}} = h\nu_e \left(v + \frac{1}{2} \right) - xh\nu_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^2. \quad (21)$$

Эмпирическая постоянная x , называемая коэффициентом ангармоничности, численно невелика, но никогда не равна нулю, что имело бы место для простых гармонических колебаний ядер. Соотношение частот Бора дает

$$\nu_{\text{колеб}} = \nu_e (v' - v'') [1 - x(v' + v'' + 1)]. \quad (22)$$

Частоты линий в спектре поглощения или испускания можно выразить через величины ν_e и x с помощью табл. 2, если для v'' подставить значения 0, 1, 2, ...

Таблица 2
Анализ колебательных полос по Деландру

	v''		
	0	1	2
0	0		
1	$\nu_e - 2x_e\nu_e$	0	
2	$2\nu_e - 6x_e\nu_e$	$\nu_e - 4x_e\nu_e$	0
3	$3\nu_e - 12x_e\nu_e$	$2\nu_e - 10x_e\nu_e$	$\nu_e - 6x_e\nu_e$

а для v' — значения 1, 2, 3, ..., где $v' > v''$. Полученные величины являются ожидаемыми значениями частот начальных линий полос поглощения в спектрах двухатомных молекул при отсутствии электронных переходов. Бор, например, нашел, что две полосы в колебательном спектре HCl можно описать следующими эмпирическими соотношениями:

$$\nu/c = 2885,88 + 20,562M - 0,3030M^2 - 0,0020M^3 \quad (23)$$

$$\nu/c = 5667,96 + 20,291M - 0,6028M^2 - 0,0025M^3, \quad (24)$$

где M принимает значения 1, 2, 3... (линии R -ветви) и $-1, -2, -3...$ (линии P -ветви). Числа 2885,88 и 5667,96 — это волновые числа начал этих полос. В соответствии с уравнением (22) они приближенно находятся в отношении 1 : 2.

Другой способ определения правильной величины колебательного квантового числа основывается на данных об интенсивности полос. Согласно закону Больцмана, низшие квантовые уровни заполнены более плотно, чем высшие. Отсюда следует, что поглощение и испускание излучения должно с наибольшей интенсивностью происходить для переходов, отвечающих низшим квантовым состояниям. Полосы, описываемые уравнениями (23) и (24), являются наиболее интенсивными в спектре HCl, причем более интенсивной является первая полоса. Отсюда можно сделать вывод, что линии в спектре поглощения, описываемые уравнением (23), отвечают переходам от $v'=0$ к $v'=1$. Аналогично уравнение (24) дает полосу поглощения для перехода $0 \rightarrow 2$. Сравнивая первые два члена в уравнениях (23) и (24) с соответствующими теоретическими выражениями, приведенными в табл. 2, получим

$$v_e - 2x_e v_e = 2885,88c \quad (25)$$

и

$$2v_e - 6x_e v_e = 5667,96c, \quad (26)$$

откуда

$$x_e = 1,735 \cdot 10^{-2}$$

и

$$v_e = 8,996 \cdot 10^{13} \text{ сек}^{-1}.$$

В табл. 6 приведены полученные таким путем основные частоты для различных двухатомных молекул.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ v_0 ИЗ КОЛЕБАТЕЛЬНО-ВРАЩАТЕЛЬНОГО СПЕКТРА

Дополнительный материал для определения молекулярных постоянных можно найти при рассмотрении сложных спектров, обусловленных совместным поглощением вращательных и колебательных квантов. Поглощение энергии при колебательных переходах, когда квант имеет порядок величины 10 000 кал/моль, переводит спектр из далекой инфракрасной области в близкую, а наложение линий, вызванное поглощением вращательного кванта, имеющего в общем случае порядок величины 100 кал/моль, приводит к возникновению около каждой колебательной линии тонкой вращательной структуры, анализ которой позволяет вычислить как v_e , так и r_e .

Вращательный терм молекулы в ее наименьшем колебательном состоянии ($v=0$) равен

$$\frac{\varepsilon_{\text{вращ}}(J)}{hc} = J(J+1)B_e + J^2(J+1)^2D_e, \quad (27)$$

где

$$B_e = \frac{h}{8\pi^2 c I_e}. \quad (28)$$

Аналогичное уравнение можно записать и для других колебательных уровней

$$\frac{\varepsilon_{\text{вращ}}(J, v)}{hc} = J(J+1)B_v + J^2(J+1)^2D_v. \quad (29)$$

Однако здесь постоянные B_v и D_v имеют значения, зависящие от колебательного квантового числа v . Они следующим образом связаны с постоянными B_e и D_e для низшего ($v=0$) колебательного состояния:

$$B_v = B_e - \alpha \left(v + \frac{1}{2} \right) \quad (30)$$

и

$$D_v = D_e + \beta \left(v + \frac{1}{2} \right). \quad (31)$$

Здесь α и β — небольшие положительные константы, связанные с константой квазиупругой силы, входящей в уравнение для потенциальной энергии молекулы. Для простоты можно считать, что B_e определяется из уравнения

$$B_e = \frac{h}{8\pi^2 c I_v}, \quad (32)$$

где I_v — эффективный момент инерции колеблющейся и вращающейся молекулы. Для вращательных термов молекулы в двух состояниях, отличающихся величинами v и J , получим

$$\varepsilon_{\text{вращ}}(J', v')/hc = B'_v J'(J' + 1) + D'_v J'^2 (J' + 1)^2 \quad (33)$$

и

$$\varepsilon_{\text{вращ}}(J'', v'')/hc = B''_v J''(J'' + 1) + D''_v J''^2 (J'' + 1)^2. \quad (34)$$

Используя соотношение частот Бора, подставляя последовательно величины $(J'' + 1)$ и $(J'' - 1)$ вместо J' и опустив штрихи при J'' , по уравнению (29) найдем, что волновые числа спектральных линий равны

$$\omega = \omega_0 + (B' + B'')(J + 1) + (B' - B'' + D' - D'')(J + 1)^2 + + 2(D' + D'')(J + 1)^3 + (D' - D'')(J + 1)^4; \quad J = 0, 1, 2, 3, \dots \quad (35)$$

и

$$\omega = \omega_0 - (B' + B'')J - (B' - B'' + D' - D'')J^2 + + 2(D' + D'')J^3 - (D' - D'')J^4; \quad J = 1, 2, 3, 4, \dots \quad (36)$$

Оба эти уравнения можно переписать в виде

$$\omega = \omega_0 + (B' + B'')M + (B' - B'' + D' - D'')M^2 + + 2(D' + D'')M^3 + (D' - D'')M^4; \quad M = \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots, \quad (37)$$

где $M = (J + 1)$ для первой серии и $M = -J$ для второй. Сопоставление с уравнением (7) (уравнение Фортрата) позволяет отождествить первую серию с R -ветвью ($M = +1, +2, +3, \dots$), а вторую серию с P -ветвью ($M = -1, -2, -3, \dots$). Поскольку D' и D'' малы, их разность можно пренебречь по сравнению с $(B' - B'')$. Благодаря этому приближенное общее уравнение для волновых чисел линий в колебательно-вращательном спектре поглощения будет иметь вид

$$\omega = \omega_0 + (B' + B'')M + (B' - B'')M^2 + 2(D' + D'')M^3. \quad (38)$$

Заметим, что, поскольку $M = +1, +2, +3, \dots$ линия с $v = v_0$ не появляется в спектре. Таким образом, отсутствует «центральная» линия, указывающая положение начала полосы.

Проиллюстрируем этот метод анализа, снова обратившись к данным Бора по спектру поглощения HCl .

1. Волновые числа линий полосы поглощения, соответствующей переходу по ν $0 \rightarrow 1$ при всех возможных изменениях J , определяются уравнением

$$\omega = 2885,88 + 20,562M - 0,3030M^2 - 0,0020M^3. \quad (23)$$

2. Волновые числа для полосы поглощения, отвечающей переходу $0 \rightarrow 2$, могут быть найдены из уравнения

$$\omega = 5667,96 + 20,291M - 0,6028M^2 - 0,0025M^3. \quad (24)$$

Сравнение уравнений (25) и (26) с уравнением (38) дает следующие теоретические выражения для волновых чисел:

полоса $0 \rightarrow 1$,

$$\omega = (\omega_e - 2x_e\omega_e) + (B_1 + B_0)M + (B_1 - B_0)M^2 + 2(D_1 + D_0)M^3, \quad (39)$$

полоса $0 \rightarrow 2$

$$\omega = (2\omega_e - 6x_e\omega_e) + (B_2 + B_0)M + (B_2 - B_0)M^2 + 2(D_2 + D_0)M^3. \quad (40)$$

Мы уже видели, как из первых слагаемых в этих уравнениях можно найти частоту колебаний ν_e и коэффициент ангармоничности x_e . Приравняв коэффициенты при M и M^2 в уравнениях (23) и (39), найдем $B_0 = 10,4325$ и $B_1 = 10,1295$. Подобная же операция с уравнениями (24) и (40) ведет к значениям $B_0 = 10,4469$ и $B_2 = 9,8441$. Таким образом, среднее значение $B_0 = 10,4397$. Придавая ν в уравнении (30) последовательно значения 0 и 1, получим $\alpha = 0,3102$, а $B_e = 10,5947$. Подставляя это значение B_e в уравнение (28), находим величину $r_e = 1,281 \text{ \AA}$, что находится в согласии со значением r_0 , найденным из вращательного спектра.

На основе вышеприведенных данных можно составить общее уравнение для полосы поглощения $1 \rightarrow 2$. Из уравнения (39) и (40) можно получить следующее соотношение для полосы $1 \rightarrow 2$:

$$\omega = (\omega_e - 4x_e\omega_e) + (B_2 + B_1)M + (B_2 - B_1)M^2 + 2(D_2 + D_1)M^3 \quad (41)$$

или, подставляя численные значения,

$$\omega = 2782,08 + 19,973M - 0,285M^2 - 0,00213M^3.$$

В спектре поглощения хлористого водорода при относительно высокой температуре (300°C) наблюдались, хотя и с небольшой интенсивностью, некоторые из линий, даваемых этим уравнением. Построение полосы $0 \rightarrow 0$, или чисто вращательного спектра, осуществляется точно таким же образом. В этом случае можно заметить, что ω_e вообще не появляется и, кроме того, $B' = B'' = B_0$, $D' = D'' = D_0$, так что коэффициент при M^2 становится равным нулю и

$$\omega = 2B_0M + 4D_0M^3. \quad (42)$$

Подставив численные значения констант, получим теоретическое выражение для волновых чисел вращательного спектра хлористого водорода

$$\omega = 20,8794M - 0,00213M^3, \quad (43)$$

что хорошо согласуется с опытными данными Черни

$$\omega = 20,793M - 0,00163M^3. \quad (16)$$

Приведенное выше значение α позволяет показать, что эффективному моменту инерции молекулы хлористого водорода, находящейся на первом колебательном уровне, отвечает смещение ядер на $0,018 \text{ \AA}$ от равновесного положения.

ТОЧНОЕ ВЫРАЖЕНИЕ ДЛЯ УРОВНЕЙ ЭНЕРГИИ
ДВУХАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ

Колебательную энергию молекулы можно выразить эмпирическим уравнением, представляющим собой степенной ряд от $\left(v + \frac{1}{2}\right)$, где v — колебательное квантовое число, входящее в уравнение (21). Обозначив через ω_e волновое число ν_e/c , соответствующее равновесной частоте колебаний, получим

$$\frac{\epsilon_v}{hc} = \left(v + \frac{1}{2}\right) \omega_e - \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 x\omega_e + \left(v + \frac{1}{2}\right)^3 y\omega_e. \quad (44)$$

Аналогично вращательную энергию молекулы в заданном колебательном состоянии можно записать в виде ряда по степеням $J(J+1)$, где J — вращательное квантовое число [см. уравнение (29)]:

$$\frac{\epsilon_{\text{вращ}}}{hc} = J(J+1)B_v + J^2(J+1)^2D_v + J^3(J+1)^3F_e, \quad (45)$$

$$B_v = B_e - \alpha\left(v + \frac{1}{2}\right), \quad (30)$$

$$D_v = D_e + \beta\left(v + \frac{1}{2}\right). \quad (31)$$

Так как вращательная энергия зависит от колебательного квантового числа, выражение для полной энергии реальных молекул содержит слагаемые, отвечающие не только ангармоническим колебаниям и вращению, но и их взаимодействию. Таким образом, поведение реальных молекул не совсем точно описывается ранее уже рассмотренной нами моделью идеализированного жесткого ротатора — ангармонического осциллятора. Эту поправку следует учитывать при выводе точной величины суммы по состояниям. Если в уравнении (44) опустить слагаемое, содержащее y , то, применяя уравнение (45), можно для общей вращательной и колебательной энергии записать

$$\begin{aligned} \frac{\epsilon_{v,J}}{hc} = & \left(v + \frac{1}{2}\right) \omega_e - \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 x\omega_e + J(J+1) \left[B_e - \alpha\left(v + \frac{1}{2}\right) \right] + \\ & + J^2(J+1)^2 \left[D_e + \beta\left(v + \frac{1}{2}\right) \right] + J^3(J+1)^3 F_e. \end{aligned} \quad (46)$$

Метод вычисления B_e и x уже описан. Не все из оставшихся постоянных следует определять независимо с помощью уточненного анализа найденных на опыте спектральных термов. Если воспользоваться соответствующими уравнениями для потенциальной энергии молекулы, то можно показать, что эти постоянные взаимно связаны. Это обстоятельство облегчает задачу нахождения численных значений постоянных и гарантирует внутреннее соответствие данных, частично представленных в табл. 3.

Приведенная масса двухатомной молекулы входит в выражения для момента инерции и частоты колебаний. Этим обусловлено различие в положении линий в спектрах поглощения изотопных пар, таких, как JCl^{35} и JCl^{37} . Разность волновых чисел, называемую «изотопным смещением», можно выразить через разницу приведенных масс. Для указанных молекул были изучены колебательные переходы между основным состоянием и состояниями s с квантовыми числами от 12 до 27. Все они дали одинаковую величину для отношения масс двух изотопов хлора. И действительно, путем анализа полосатых спектров были открыты многие изотопы — такие, как O^{17} , O^{18} (Джюк и Джонсон), N^{15} (Нод), C^{13} (Кинг) и другие. При масс-спектроскопическом исследовании эти изотопы дают такие же параболы,

Таблица 3

Спектральные постоянные (в см⁻¹) некоторых двухатомных молекул

Молекула	ω_e	$x\omega_e$	B_v	D_v	
H ₂	4417,19	131,315	60,872—3,0671 $\left(v + \frac{1}{2}\right)$	-0,04652+0,00101 $\left(v + \frac{1}{2}\right)$	
D ₂	3125,4	65,72	30,465—1,0859 $\left(v + \frac{1}{2}\right)$	-0,001165+0,00018 $\left(v + \frac{1}{2}\right)$	
HD	3826,6	98,52	45,668—1,9931 $\left(v + \frac{1}{2}\right)$	-0,002618+0,00495 $\left(v + \frac{1}{2}\right)$	
Li ₂	352,0	2,5	0,6776	-10,22 · 10 ⁻⁶	
Na ₂	159,2	0,73	0,1543	-0,586 · 10 ⁻⁶	
K ₂	92,49	0,352	0,005593	-0,0827 · 10 ⁻⁶	
O ₂	1576,78	11,37	1,4375 (1—0,0111 <i>v</i>)	3,32 · 10 ⁻⁸ B _v	
Cl ₂	564,9	4,0	0,24295—0,00170 <i>v</i>	-1,830 · 10 ⁻⁷ —3,1 · 10 ⁻⁸ <i>v</i>	
Br ₂	323,2	1,07	0,08077—0,000275 <i>v</i>	-2,03 · 10 ⁻⁸	
J ₂	214,26	0,592	0,0373—0,00012 $\left(v + \frac{1}{2}\right)$	-4,536 · 10 ⁻⁹ +1,63 · 10 ⁻¹¹ $\left(v + \frac{1}{2}\right)$	
HBr	2647	44	8,342—0,225 <i>v</i>	-3,25 · 10 ⁻⁴	
HCl	2994,23	53,58	10,4469—0,3161 <i>v</i> +0,08895 <i>v</i> ²	-5,27 · 10 ⁻⁴ +1,2 · 10 ⁻⁵ <i>v</i>	
HJ	2309,55	39,735	6,4576—0,1725 $\left(v + \frac{1}{2}\right)$	-2,1013 · 10 ⁻⁴	
CO	2167,4	12,70	1,843—0,020 <i>v</i>	-5,453 · 10 ⁻⁶ —6,9 · 10 ⁻⁸ <i>v</i>	
NO	² Π _{1/2}	1906,54	14,424	1,675—0,0178 <i>v</i>	-5,06 · 10 ⁻⁶
	² Π _{3/2}	1906,43	14,454	1,724—0,018 <i>v</i>	-8,71 · 10 ⁻⁶

как молекулы H₂O и радикалы OH, NH и CH. Однако спектры поглощения молекул и радикалов различны. Измеряя интенсивности линий в спектрах поглощения или испускания изотопических пар молекул, можно также определить относительную распространенность изотопов. Она может изменяться от единицы, как для атомов Br⁷⁹, и Br⁸¹, до небольших долей, как для C¹³ : C¹² (1 : 650) или H² : H¹ (1 : 5000). Изотопное смещение наиболее велико для изотопов легких элементов и с наибольшей точностью оно определено для молекул NH, HD и DD (см. табл. 3).

ПОТЕНЦИАЛЬНАЯ ЭНЕРГИЯ ДВУХАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ

Теоретические выражения для описания зависимости потенциальной энергии двухатомной молекулы в заданном электронном состоянии от межатомного расстояния r известны только для молекулы водорода [4] и галогеноводородов [5]. Для других молекул используют эмпирические уравнения. В одном из наиболее ранних [6] потенциальная энергия выражена в виде ряда по степеням $(r-r_e)$:

$$u(r) = u_0 + c_2(r-r_e)^2 + c_3(r-r_e)^3 + \dots, \quad (47)$$

где r_e — равновесное расстояние.

Часто делается предположение, что энергии отталкивания и притяжения можно описать с помощью отдельных слагаемых. Если эти величины изменяются обратно пропорционально некоторой степени межатомного расстояния, можно использовать уравнение М_и. Если эти энергии изменяются

экспоненциально, можно использовать уравнение Морзе. Если отталкивание изменяется экспоненциально, а притяжение обратно пропорционально некоторой степени межатомного расстояния, получается гибридное уравнение, которое наряду с другими приведено в гл. VII. Во многих эмпирических уравнениях используются гиперболические функции, например

$$u(r) = A \operatorname{th}(r/d) - B \operatorname{sech}^2(r/d) \tag{48}$$

или

$$u(r) = C \operatorname{cosech}^2(r/d) - B \operatorname{sech}^2(r/d). \tag{49}$$

Первое из них предложено Розеном и Морзе [7], а второе — Пешлем и Теллером [8]. Критическое сопоставление различных уравнений этого типа с опытными данными спектроскопии [9] показывает, что трудно отдать предпочтение одному из них. Поскольку все эти уравнения эмпирические и примерно в равной степени пригодны для описания спектральных данных, можно ограничиться рассмотрением простейшего уравнения Морзе [10]

$$u(r) = D_e [1 - e^{-a(r-r_e)}]^2, \tag{IV, 140}$$

где a — эмпирическая постоянная. Из уравнения следует, что $u(r)$ равно нулю при $r=r_e$ и равно D_e при $r=\infty$. Таким образом, D_e — это энергия, необходимая для диссоциации исходной неподвижной молекулы. Разлагая экспоненциальную функцию в ряд и пренебрегая высшими членами, для небольших отклонений от положений равновесия получим

$$u(r) = D_e a^2 (r - r_e)^2. \tag{50}$$

это соотношение имеет вид уравнения Гука и отвечает гармоническим колебаниям с частотой

$$\nu_e = \frac{a}{\pi} \sqrt{\frac{D_e}{2m^*}}. \tag{51}$$

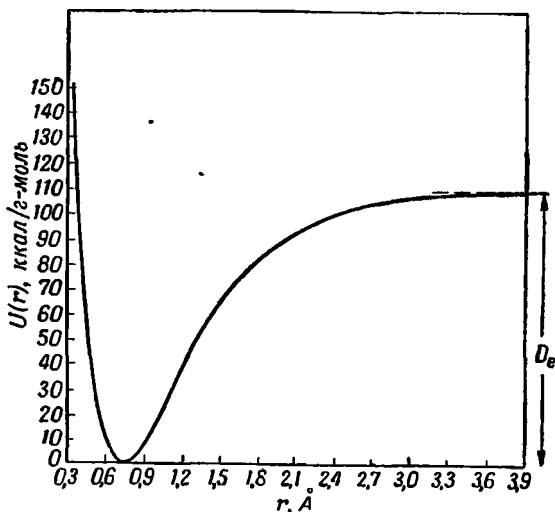
Поэтому постоянную a можно найти, зная приведенную массу m^* и частоту колебаний. Например, для молекулы водорода

$$\nu_e = 1,324 \cdot 10^{14} \text{ сек}^{-1}; \quad r_e = 0,749 \cdot 10^{-8} \text{ см}; \quad m^* = 8,316 \cdot 10^{-25} \text{ г},$$

откуда $a = 1,963 \cdot 10^8 \text{ см}^{-1}$. D_e равно 109 ккал/моль. Если r выразить в ангстремах, потенциальная энергия молекулы водорода в основном электронном состоянии окажется равной

$$U(r) = 109 [1 - e^{-1,963(r-0,749)}]^2. \tag{52}$$

На рис. 4 приведен соответствующий график. Решение уравнения Шредингера (стр. 162) для случая, когда потенциальная энергия выражается урав-

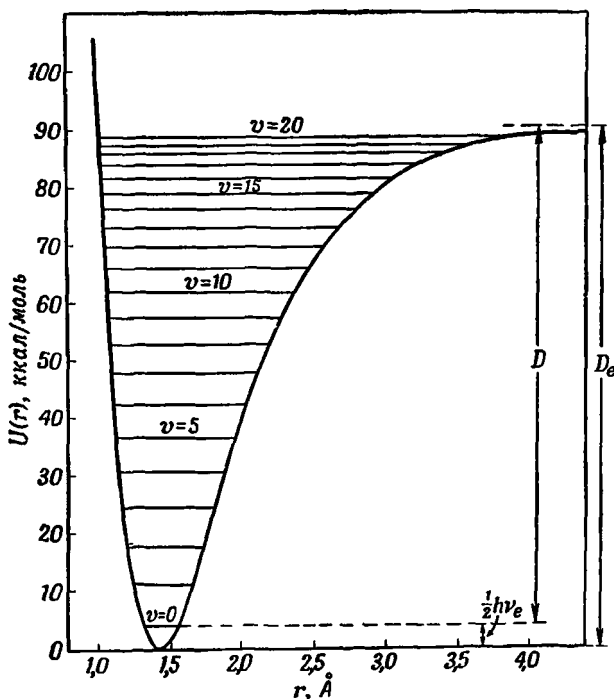


Р и с. 4. Потенциальная энергия молекулы водорода в основном электронном состоянии.

нением Морзе, дает следующие значения для уровней энергии:

$$\varepsilon_v = h\nu_e \left(v + \frac{1}{2} \right) - \frac{(h\nu_e)^2}{4D_e} \left(v + \frac{1}{2} \right)^2. \quad (\text{IV}, 146)$$

Сравнивая его с эмпирическим уравнением (21), легко заметить, что коэф-



Р и с. 5. Потенциальная кривая и уровни энергии ангармонических колебаний в молекуле бромистого водорода.

Непрерывная кривая: $U(r) = D_e [1 - e^{-a(r-r_e)}]^2$;
 $D_e = 90\,500$ кал/моль; $a = 1,814 \cdot 10^8$ см⁻¹; $r_e = 1,411 \cdot 10^{-8}$ см.
 Горизонтальные линии: $E_v = \left(v + \frac{1}{2} \right) h\nu_e - \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 h\nu_e x$;
 $\nu_e = 7,941 \cdot 10^{13}$ сек⁻¹; $x = 2,078 \cdot 10^{-2}$; $\frac{1}{2} h\nu_e = 3760$ кал/моль.

фициенты при $(v + \frac{1}{2})^2$ можно приравнять друг другу, что приводит к соотношению

$$D_e = \frac{h\nu_e}{4x}. \quad (53)$$

Для молекулы НВг эти соотношения графически проиллюстрированы на рис. 5.

СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭНЕРГИИ ДИССОЦИАЦИИ

Энергия диссоциации D_e двухатомной молекулы равна разности потенциальных энергий атомов, удаленных друг от друга на бесконечно большое расстояние, и тех же атомов, находящихся в состоянии покоя на равновесном расстоянии в молекуле,

$$D_e = u_{r=\infty} - u_{r=r_e}. \quad (1)$$

Однако состояние абсолютного покоя физически нереально, так как колебательно невозбужденная молекула сохраняет остаточную (нулевую) энергию $\epsilon_0 = \frac{1}{2} h\nu_e$ [уравнение (68) гл. IV]. Энергия диссоциации D , измеряемая опытным путем, является разностью энергий свободных атомов и молекулы, находящейся в этом состоянии с нулевой энергией; отсюда получается соотношение

$$D = D_e - \frac{1}{2} h\nu_e. \quad (54)$$

Графически это соотношение представляется в виде вертикальных линий на рис. 5.

Опыты по определению плотностей или давлений двухатомных газов, описанные в гл. XX, дают возможность определить приращение энергии ΔE , которым сопровождается диссоциация типа $A_2 \rightleftharpoons 2A$ и $B_2 \rightleftharpoons 2B$. Подобным же образом физико-химический анализ равновесных газообразных систем типа $A_2B_2 \rightleftharpoons 2AB$ позволяет найти общее изменение энергии. Далее, применяя закон сохранения энергии, легко определить энергию диссоциации по реакции $AB \rightarrow A + B$. В работах Боденштейна и его сотрудников путем использования этих, а также электрохимических методов были получены настолько точные значения энергий диссоциации галогенов и галогеноводорода, что позднейшие спектроскопические измерения лишь подтвердили их. Спектроскопические методы были применены также и к другим системам; преимуществами этих методов является и то, что соответствующие измерения проводятся много быстрее. В этой главе будут обсуждаться только спектроскопические методы определения D и D_e без дополнения спектральных данных термическими.

1) *Определение D из опытных данных по сходимости полос.* Пренебрегая энергией вращения и сосредоточивая внимание на молекулах, находящихся в нормальном электронном состоянии, рассмотрим поглощение света молекулой в основном колебательном состоянии ($v=0$), сопровождающееся переходом на более высокие колебательные уровни ($v=1, 2, 3, \dots$). Кванты $h\nu$ поглощаемого света увеличиваются вместе с увеличением v , однако это происходит медленнее, чем возрастает v , и в конце концов при поглощении кванта предельной величины ($h\nu_{\text{сход}}$) молекула диссоциирует. Начиная от этой точки, имеет место сплошное поглощение, причем избыток энергии над $h\nu_{\text{сход}}$ превращается в кинетическую энергию атомов.

Поэтому начало континуума в спектре поглощения можно рассматривать в качестве демаркационной линии между областями действия квантовых и классических законов. Поглощение частот, меньших $\nu_{\text{сход}}$, дискретно и связано с изменением квантовой колебательной энергии; поглощение же частот, больших $\nu_{\text{сход}}$, непрерывно, так как оно связано с изменением поступательной энергии, которая в разреженных газах может изменяться непрерывно.

Рассмотрим это явление на простом примере, когда колебательная энергия задается соотношением

$$\epsilon_v = \left(v + \frac{1}{2} \right) h\nu_e - x \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 h\nu_e. \quad (21)$$

Наименьшее значение энергии равно

$$\epsilon_0 = \frac{1}{2} h\nu_e - x \left(\frac{1}{2} \right)^2 h\nu_e, \quad (55)$$

а энергия, поглощаемая при переходе с низшего уровня на уровень с квантовым числом v , определяется разностью

$$\epsilon_v - \epsilon_0 = v h\nu_e - xv(v+1) h\nu_e. \quad (56)$$

Отсюда частота линий в спектре поглощения выразится рядом

$$\nu = \nu_e \nu - x \nu_e \nu (\nu + 1), \quad (57)$$

который сходится, когда

$$\frac{\Delta \nu}{\Delta \nu} = \nu_{\nu+1} - \nu_{\nu} = 0. \quad (58)$$

Обозначая ν , соответствующее пределу сходимости, через $\nu_{\text{пред}}$, имеем

$$\frac{\Delta \nu}{\Delta \nu_{\text{пред}}} = \nu_e - 2x \nu_e (\nu_{\text{пред}} + 1) = 0, \quad (59)$$

или

$$x = \frac{1}{2(\nu_{\text{пред}} + 1)}. \quad (60)$$

Исключая x из уравнений (57) и (60), находим предел сходимости

$$\nu_{\text{сход}} = \frac{1}{2} \nu_e \nu_{\text{пред}} \quad (61)$$

и соответствующее ему количество поглощаемой энергии

$$\epsilon_{\text{пред}} - \epsilon_0 = \frac{1}{2} h \nu_e \nu_{\text{пред}}. \quad (62)$$

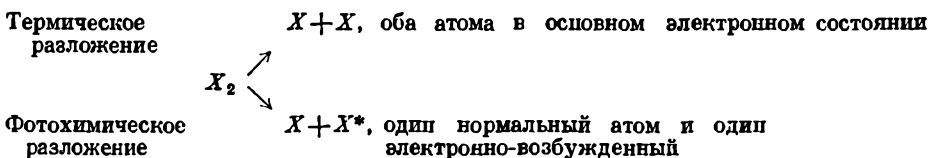
Отсюда

$$\epsilon_{\text{пред}} - \epsilon_0 = h \nu_{\text{сход}}. \quad (63)$$

Последнее соотношение является основным уравнением при данном способе рассмотрения вопроса, и его значение не ограничивается выражением для ϵ_0 , принятым здесь в целях иллюстрации.

Действительное положение точки сходимости для ряда двухатомных молекул с одинаковыми ядрами соответствует энергии $h \nu_{\text{сход}}$, которая превышает энергию диссоциации D' молекулы, определенную из термодимических данных. Анализ спектров поглощения таких молекул позволяет установить интересный факт: фотохимическая диссоциация происходит из электронно-возбужденного состояния, и по крайней мере один из образующихся атомов также оказывается в электронно-возбужденном состоянии.

Таким образом, имеется резкое различие между процессами термического и фотохимического разложения таких молекул; это можно представить в виде схемы



Энергию возбуждения молекулы можно найти в том случае, если точно известен спектр поглощения молекулы, а энергию возбуждения атома можно получить из термов, определяющих линейный спектр атома. Объединяя эти данные, можно рассчитать энергию диссоциации молекулы как в основном состоянии D'' , так и в электронно-возбужденном состоянии D' . Кривые потенциальных энергий молекулы в двух состояниях показаны на рис. 6. Действительная энергия, получаемая молекулой при диссоциации, равна $h \nu_{\text{сход}}$. Согласно излагаемой здесь точке зрения, она равна сумме энергии диссоциации D'' молекулы (на два нормальных атома) в основном электронном состоянии плюс энергия возбуждения атома

$$h \nu_{\text{сход}} = D'' + \epsilon_{\text{ат}}. \quad (64)$$

Энергия возбуждения $\epsilon_{\text{мол}}$ совпадает с $h\nu^{(0,0)}$, где $\nu^{(0,0)}$ — частота полосы, соответствующей переходу между самыми низкими колебательными уровнями основного и электронно-возбужденного состояний молекулы. $\epsilon_{\text{ат}}$ представляет собой избыток энергии возбужденного атома по сравнению с нормальным. Если D' обозначает энергию диссоциации возбужденной молекулы, то на основании рис. 6 можно записать соотношение

$$D' + \epsilon_{\text{ат}} = D' + \epsilon_{\text{мол}} \quad (65)$$

В случае кислорода предел дискретного поглощения или начало сплошного спектра соответствует волновому числу $57\,110\text{ см}^{-1}$. При диссоциации образуются нормальный атом в состоянии 3P_2 и возбужденный атом в состоянии 1D_2 . Из спектра атомного кислорода известно, что энергии этих состояний различаются на $15\,890\text{ см}^{-1}$; отсюда энергия диссоциации D'' молекулы кислорода на два нормальных атома равна $57\,110 - 15\,890 = 41\,220\text{ см}^{-1}$, или $117\,300\text{ кал/моль}$. Энергия возбужденной молекулы кислорода $\epsilon_{\text{мол}}$ соответствует $49\,407\text{ см}^{-1}$; следовательно, энергия диссоциации возбужденной молекулы D' равна $57\,110 - 49\,407 = 7703\text{ см}^{-1}$, или $21\,890\text{ кал/моль}$. Полученные аналогичным путем величины для некоторых других молекул приведены в табл. 4.

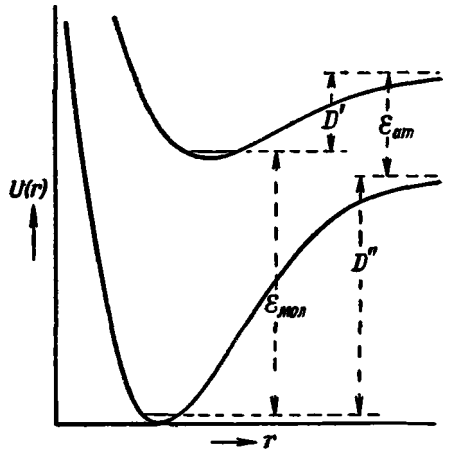


Рис. 6. Диаграмма потенциальной энергии, изображающая диссоциацию двухатомной молекулы из основного и возбужденного состояний (по Джевансу [1], стр. 198).

Таблица 4

Спектроскопическое определение энергий диссоциации из основного и возбужденного состояний некоторых двухатомных молекул с одинаковыми ядрами

Молекула	$\frac{\nu_{\text{сход}}}{\text{с см}^{-1}}$	Состояние нормального атома	Состояние возбужденного атома	$\epsilon_{\text{ат}} \cdot \text{см}^{-1}$	$\epsilon_{\text{мол}} \cdot \text{см}^{-1}$	$D', \text{ кал/моль}$	$D'', \text{ кал/моль}$
O ₂	57 110	3P_2	1D_2	15 890	49 407	21 890	117 300
Cl ₂	20 893	$^2P_{3/2}$	$^2P_{1/2}$	881	17 710,7	9 036	56 760
Br ₂	19 575	$^2P_{3/2}$	$^2P_{1/2}$	3 685	15 831,2	10 650	45 210
J ₂	20 037	$^2P_{3/2}$	$^2P_{1/2}$	7 598	15 598,3	12 630	35 380
Na ₂	23 100	$^2S_{1/2}$	$^2P_{3/2}$	16 930	20 264	8 070	17 520

2) *Определение D путем экстраполяции.* Метод экстраполяции состоит в определении предельного числа квант колебательной энергии, которое молекула может поглотить не диссоцируя [11]. Этот метод широко применялся для определения D , особенно в случаях, когда колебательная энергия молекулы удовлетворительно выражается суммой двух членов:

$$\epsilon_v = \left(v + \frac{1}{2} \right) h\nu_e - x \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 h\nu_e \quad (21)$$

Переход из состояния, характеризующегося квантовым числом $(v+1)$, в ближайшее более низкое состояние с квантовым числом v сопровождается уменьшением энергии

$$\Delta\varepsilon_{(v+1)\rightarrow v} = h\nu_e - 2x(v+1)h\nu_e.$$

Аналогично при переходе из состояния v в состояние $(v-1)$ уменьшение энергии составит

$$\Delta\varepsilon_{v\rightarrow(v-1)} = h\nu_e - 2xvh\nu_e.$$

Средняя величина интервала между двумя соседними состояниями равна

$$\Delta\varepsilon = h\nu_e - 2x\left(v + \frac{1}{2}\right)h\nu_e. \quad (66)$$

Эту величину можно рассматривать как разность энергий двух гипотетических колебательных состояний с квантовыми числами $(v + \frac{1}{2})$ и $(v - \frac{1}{2})$, или просто как производную $\partial\varepsilon_v/\partial v$. Если колебательная энергия точно выражается уравнением (21), то приращение энергии $\Delta\varepsilon$ становится равным нулю в точке сходимости, когда

$$v_{\text{пред}} + \frac{1}{2} = \frac{1}{2x}. \quad (67)$$

В отсутствие других видов возбуждения предельное значение колебательной энергии равно энергии диссоциации; отсюда, подставляя выражение для $v_{\text{пред}}$ из уравнения (67) в уравнение (21), имеем

$$D_e = \varepsilon_{r(\text{пред})} = \left(v_{\text{пред}} + \frac{1}{2}\right)h\nu_e - x\left(v_{\text{пред}} + \frac{1}{2}\right)^2 h\nu_e = \frac{h\nu_e}{4x}. \quad (53)$$

Выведенное таким образом соотношение совпадает с выражением, полученным ранее из уравнения Морзе.

В качестве примера рассмотрим колебательные уровни молекулы окиси углерода, для которой получены следующие опытные значения ε_v при v , изменяющемся от 0 до 25:

$$\varepsilon_v = hc \left\{ 2167,4\left(v + \frac{1}{2}\right) - 12,70\left(v + \frac{1}{2}\right)^2 \right\}. \quad (68)$$

Отсюда следует, что $x = 12,7/2167,4 = 5,859 \cdot 10^{-3}$ и что $v_{\text{пред}}$ равно 84,85. Таким образом, энергия диссоциации молекулы окиси углерода $D_e = 263\,080$ кал/моль и $D = D_e - \frac{1}{2}h\nu_e = 260\,010$ кал/моль. И все же нельзя быть полностью уверенным в том, что экстраполяция в данном примере позволяет пайти энергию диссоциации на два нормальных атома (см. табл. 6). Сравнив спектроскопическое значение с данными, полученными другими путями, можно видеть, что оно завышено приблизительно на 1,5%.

Если требуется больше двух степеней v для выражения колебательной энергии, экстраполяция становится нелинейной и может быть выполнена аналитически или графически. Положим, что достаточно трех степеней v , тогда

$$\varepsilon_v = \left(v + \frac{1}{2}\right)h\nu_e - x\left(v + \frac{1}{2}\right)^2 h\nu_e + y\left(v + \frac{1}{2}\right)^3 h\nu_e. \quad (44)$$

Прирост энергии при переходе из состояния v в состояние $v+1$ будет равен

$$\Delta\varepsilon_{v\rightarrow(v+1)} = h\nu_e \left[1 - 2(v+1)x + 3\left(v^2 + 2v + \frac{1}{2} \cdot \frac{3}{2}\right)y \right] \quad (69)$$

или по соотношению Бора

$$\Delta\varepsilon_{r\rightarrow(v+1)} = h\nu,$$

где ν — частота поглощенного света. Энергия диссоциации равна сумме всех такого рода приращений:

$$D = \sum \Delta \epsilon_{\nu \rightarrow (\nu+1)} = h \sum_{\nu=0} \nu. \quad (70)$$

При большом числе малых квантов поглощаемого света суммирование можно без ущерба для точности заменить интегрированием. Дифференцируя уравнение (44), получаем

$$\frac{1}{h} \frac{d\epsilon}{d\nu} = \nu_e \left[1 - 2 \left(\nu + \frac{1}{2} \right) x + 3 \left(\nu + \frac{1}{2} \right)^2 y \right] = \nu,$$

где $h\nu$ теперь представляет собой среднюю величину кванта излучения, поглощаемого или испускаемого в ν -м состоянии, если молекула переходит в это состояние из какого-либо соседнего. Применяя те же аргументы в обратном порядке, получим для энергии диссоциации соотношение

$$D = \int d\epsilon = h \int_{\nu=0} \nu d\nu. \quad (71)$$

Для вычисления интеграла можно построить график зависимости частоты ν от квантового числа ν (от $\nu=0$ до $\nu=\nu_{\text{пред}}$) и измерить площадь между кривой и осями координат.

Таблица 5

Волновые числа квантов, поглощаемых молекулой водорода в процессе колебательного возбуждения из основного состояния [12]

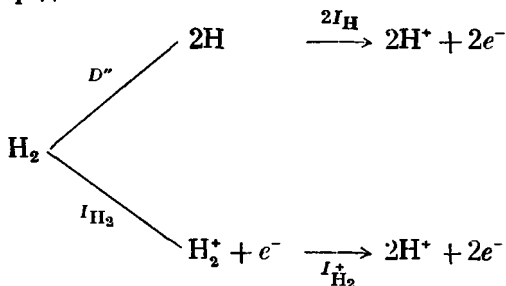
ν	$\omega_{0 \rightarrow \nu}$	$\omega_{\nu \rightarrow (\nu+1)}$	ν	$\omega_{0 \rightarrow \nu}$	$\omega_{\nu \rightarrow (\nu+1)}$
1	4 161,70		9	29 122,79	
2	8 084,60	3922,9	10	31 149,95	2293,4
3	11 779,13	3694,5	11	32 888,46	2027,2
4	15 247,65	3468,5	12	34 306,5	1738,5
5	18 487,87	3240,2	13	35 355	1418,0
6	21 502,55	3014,7	14	35 976	1048,5
7	24 285,30	2782,8		(36 100)	621
8	26 829,43	2544,1			(124)

Проиллюстрируем метод данными, полученными Бойтлером и относящимися к волновым числам излучения, поглощаемого молекулой водорода при колебательных переходах из основного состояния ($\nu=0$) в 14 более богатых энергией состояний [12] (табл. 5). В первом столбце этой таблицы содержатся квантовые числа колебательных состояний, в которые молекула переходит из основного состояния. Соответствующие волновые числа даны во втором столбце. В третьем столбце приведены постепенно уменьшающиеся разности соседних волновых чисел ($\omega_{\nu \rightarrow (\nu+1)}$), также нанесенные на график (рис. 7) в зависимости от ν . Экстраполяционная кривая показана пунктирной линией; она пересекает вертикальную прямую $\nu=14$ при $\omega_{\nu \rightarrow (\nu+1)} = 124 \text{ см}^{-1}$.

Для определения энергии диссоциации молекулы в ее основном состоянии необходимо добавить эту величину к $35 976 \text{ см}^{-1}$; следовательно, $D = 36 100 \pm 40 \text{ см}^{-1}$, или $102,68 \pm 0,13 \text{ ккал/моль}$.

3) *Определение D с помощью кругового процесса.* Ричардсон и Дэвидсон [13] рассмотрели два различных пути полной диссоциации молекулы водорода на протоны и электроны. Энергия, требующаяся для разрыва связей, в обоих случаях одинакова, что позволяет найти D . Первый путь сводится к следующему. Молекула, находясь вначале в основном состоянии, поглощает энергию D'' , достаточную для диссоциации молекулы на два нормальных атома. Затем оба атома ионизируются; на ионизацию в каждом отдельном случае затрачивается энергия I_H , равная ионизационному потенциалу атома водорода; этот потенциал, как было показано, составляет $2\pi^2e^4\mu_H/h^2$, или 13,6032 эв.

Другой путь представлен нижней частью схемы:



Его первая стадия состоит в ионизации молекулы водорода. Энергия I_{H_2} представляет собой ионизационный потенциал молекулы водорода, равный, согласно опытным данным, 15,381 эв.

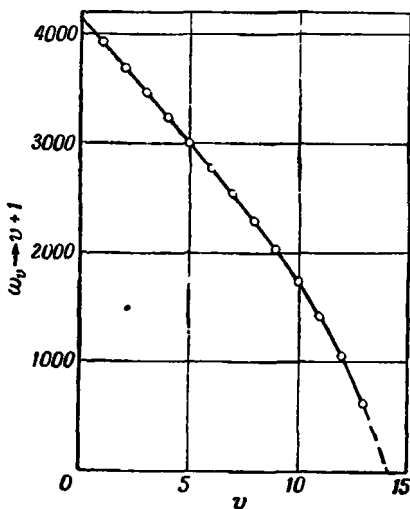
Наконец, ион H_2^+ можно полностью расщепить на два протона и электрон. Энергию, требующуюся для этой стадии $I_{\text{H}_2}^+$, можно точно рассчитать методами современной квантовой теории; она равна 16,169 эв. Отсюда получается:

$$\begin{aligned}
 D'' &= I_{\text{H}_2} + I_{\text{H}_2}^+ - 2I_H = 15,381 + 16,169 - \\
 &\quad - 27,085 = 4,465 \text{ эв} = 102,93 \text{ ккал/моль.}
 \end{aligned}
 \tag{72}$$

Этот результат достаточно хорошо соответствует величине, полученной Бойтлером из спектроскопических данных, и удовлетворительно совпадает с ранее указанными пределами $103,0 \pm 3,1$ ккал/моль [14]. Если учесть, что разные исследователи пользовались немного различающимися переводными множителями, можно утверждать, что в действительности имеет место еще лучшее согласие результатов, к которым приводят оба рассмотренных метода.

СВОДКА ЭНЕРГИЙ ДИССОЦИАЦИЙ ДВУХАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ

В табл. 6 приведены некоторые спектроскопические данные, взятые главным образом из книги Герцберга [15] и частично из других источников. Хотя мы старались сосредоточить внимание на результатах, полученных спектроскопическим путем, для полноты картины все же были использованы и другие данные. Так, например, межъядерные расстояния в молекулах солей получены методом дифракции электронов, а энергии диссоциации



Р и с. 7. Графическое определение энергии диссоциации молекулы водорода из колебательного спектра [12].

Таблица 6

Некоторые свойства двухатомных молекул, установленные спектроскопическим методом

Молекула	Состояние	ω_e , см ⁻¹	$r_e \times 10^8$, см	D , эв	D , ккал
H ₂	$^1\Sigma_g^+$	4395,2 ₄	0,7415	4,476 ₃	103,19
HD	$^1\Sigma_g^+$	3817,09	0,7413 ₆	4,511 ₂	103,99
D ₂	$^1\Sigma_g^+$	3118,4 ₆	0,7416 ₁	4,553 ₆	104,97
Li ₂	$^1\Sigma_g^+$	351,43 ₆	2,672 ₆	1,03	23,7
Na ₂	$^1\Sigma_g^+$	159,23	3,078 ₆	0,73	16,8
K ₂	$^1\Sigma_g^+$	92,96	3,923	0,514	11,85
Hg ₂	$^1\Sigma_g^+$	29,6	3,38	0,069	1,58
LiH	$^1\Sigma^+$	1055,12	1,5953	(2,47)	(56,9)
NaH	$^1\Sigma^+$	1172,2	1,8873	(2,25)	(51,9)
KH	$^1\Sigma^+$	985,0	2,244	1,8 ₆	43
F ₂	$^1\Sigma_g^+$	892,1	1,442	1,59	36,7
Cl ₂	$^1\Sigma_g^+$	564,9	1,988	2,475	57,06
Br ₂	$^1\Sigma_g^+$	323,2	2,283 ₆	1,971	45,43
I ₂	$^1\Sigma_g^+$	214,57	2,666 ₆	1,5417	35,539
FCI	$^1\Sigma$	793,2	1,62813 ₁	2,616	60,30
JCl	$^1\Sigma^+$	384,18	2,32069 ₆	2,152	49,58
HF	$^1\Sigma^+$	4143,01	0,9175	5,8	134
HCl	$^1\Sigma^+$	2989,74	1,2744	4,430	102,13
HBr	$^1\Sigma^+$	2649,67	1,408	3,75	86,5
HJ	$^1\Sigma^+$	2309,5 ₃	1,608	3,06 ₄	70,5 ₆
NaJ	$^1\Sigma^+$	286	2,7115	3,16	72,9
KCl	$^1\Sigma^+$	280	2,6666	4,97	114,6
CsF	$^1\Sigma^+$	(270)	2,34	5,6 ₆	128
CsJ	$^1\Sigma^+$	142	3,315	3,3 ₇	77,7
CH	$^2\Pi$	2861,6	1,1198	3,47	80,0
OH	$^2\Pi_i$	3735,21	0,9706	4,35	100,2
O ₂	$^3\Sigma_g^-$	1580,361	1,20739 ₆	5,080	117,10
CO	$^1\Sigma^+$	2170,21	1,1281 ₉	11,11	254,0
NO	$^2\Pi_{3/2}$	1903,68	1,1508	6,487	149,6
	$^2\Pi_{1/2}$	1904,03			
N ₂	$^1\Sigma_g^+$	2359,61	1,0976	9,756	225
P ₂	$^1\Sigma_g$	780,43	1,894 ₃	5,031	115,98

галогеноводородов найдены из тепловых эффектов реакций водорода с молекулами галогенов. Величины D , приведенные в двух последних столбцах табл. 6, представляют собой энергии, требующиеся для диссоциации молекулы, находящейся в основном колебательном состоянии ($v=0$), на нормальные, т. е. невозбужденные, атомы. Следует отметить определенное расхождение опубликованных данных для энергий диссоциации бромистого и иодистого водорода. Герцберг в первом издании своей книги привел значения $D(\text{HBr}) = 83,0$ ккал/моль и $D(\text{HI}) = 63,4$ ккал/моль. Эти же значения фигурируют и в первом издании монографии Гейдона. Мелвин-Хьюз [15а] привел более высокие значения, а именно $D(\text{HBr}) = 86,7$ и $D(\text{HI}) = 70,6$.

Эти же величины появились во вторых изданиях обеих монографий. Герцберг объяснил причину расхождения данных тем, что он не учел энергию испарения брома и энергии возгонки иода. На основании более полного обсуждения данных в гл. XX можно принять, что ошибка в этих значениях D не превышает $\pm 0,2$ ккал/моль. Фтор в отличие от других галогенов поглощает свет непрерывно, поэтому в этом случае приходится ссылаться на термические данные для энергии диссоциации, а также на дифракцию электронов и спектры комбинационного рассеяния при определении межъядерного расстояния [16]. Для определения частоты колебания используют зависимость коэффициента тушения от частоты [16a].

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОТЕНЦИАЛА ИОНИЗАЦИИ ИЗ СПЕКТРОВ ПОГЛОЩЕНИЯ В УЛЬТРАФИОЛЕТОВОЙ ОБЛАСТИ

В качестве первого приближения принимается, что вращательный, колебательный и электронный виды возбуждения соответствуют инфракрасной, видимой и ультрафиолетовой областям спектра. Волновые числа, соответствующие кантам наиболее интенсивных полос в ультрафиолетовой области спектра, обычно получающегося при электрическом разряде в условиях очень низкого давления, часто можно охватить уравнением

$$\nu c = A - \frac{R}{(n+B)^2}, \quad (73)$$

где R — постоянная Ридберга, n — целое число, B — эмпирическая константа, близкая к единице, и A — граница сходимости.

Например, наиболее интенсивные линии в спектре газообразного подпорого водорода передаются уравнением [17]

$$(\nu/c) \text{ (см}^{-1}\text{)} = 89\,130 - \frac{R}{(n+0,70)^2}; \quad n = 2, 3, 4, \dots$$

Другие менее интенсивные линии передаются тем же уравнением, но при $B=0,93$ и $B=1,25$. Большая интенсивность Q -ветви и малая интенсивность P - и R -ветвей указывают на то, что возбужденный электрон не принадлежит к связующей паре и что ион, образующийся в процессе ионизации



находится в состоянии $(p\sigma)^2(p\pi)^3, {}^2P_{1/2}$. Граница сходимости дает значение энергии ионизации, равное $10,990$ эв, или $253\,100$ кал. Выразив эту энергию в виде $h\nu_i$, найдем, что $\nu_i = 2,667 \cdot 10^{15}$ сек⁻¹, а это хорошо согласуется со значением ν_V , равным $2,566 \cdot 10^{15}$ сек⁻¹ (см. табл. 7, гл. IX).

СРАВНЕНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ВЕЛИЧИН, ПОЛУЧЕННЫХ СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИМ И КАЛОРИМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДАМИ

Изменения какого-либо простого физико-химического свойства системы, такого, например, как объем, давление, температура, энтропия, свободная или общая энергии, определяются без особых затруднений. В то же время при совместном использовании статистической теории и спектроскопических данных возможно определение изменений тех же самых свойств косвенным путем. Совпадение полученных данных подтверждает теорию, расхождение указывает на необходимость усовершенствования теории. Сравнение результатов, полученных с помощью прямых и косвенных источников, производится наиболее подходящим методом. Впервые использованный метод [18] состоял в сравнении значения постоянной j_p в уравнении для давления пара, полученного Закуром и Тетроде, со значением, установленным

экспериментально из зависимости давления пара от температуры при низких температурах. Позже был использован особенно Джиоком, Эйкепом, Клузнусом и их многочисленными сотрудниками более удобный метод. Эти авторы определяли энтропию калориметрическим методом и полученные значения сравнивали с величиной, вычисленной из общих квантовых уравнений, частным случаем которых является уравнение Сакура — Тетроде. Мы приведем примеры использования этих двух, а также некоторых других методов в настоящей главе и гл. XI и XII.

Примем, во-первых, что поступательное, вращательное и колебательное движения независимы друг от друга и что молекулярная сумма по состояниям двухатомной молекулы, находящейся в основном электронном состоянии, равна

$$f_{\text{общ}} = f_{\text{пост}} f_{\text{вращ}} f_{\text{колеб}} \quad (74)$$

Допустим, далее, что при температурах, представляющих непосредственный интерес, поступательное движение и вращение подчиняются законам классической динамики, а колебание является простым гармоническим. Тогда точная форма молекулярной суммы по состояниям для газовой фазы имеет вид

$$f_{\text{общ}} = \frac{g (2\pi mkT)^{3/2} V_e}{h^3 N} \frac{8\pi^2 I kT}{\sigma h^2} (1 - e^{-h\nu/kT})^{-1}. \quad (\text{VIII}, 54)$$

Поскольку I и ν не зависят от объема системы, законы идеальных газов применимы так, как будто бы молекулы одноатомны, и поэтому для одного моля газа энтальпия H равна $E + RT$, где E — полная энергия. В то же время $C_P = C_V + R$.

1) *Энергия и теплоемкость.* Средняя энергия, приходящаяся на одну молекулу, равна

$$\bar{\epsilon} = kT^2 \left(\frac{d \ln f}{dT} \right)_V = \frac{3}{2} kT + kT + \frac{h\nu}{e^{+h\nu/kT} - 1}, \quad (75)$$

и на 1 моль

$$E = N_0 \bar{\epsilon} = RT \left[\frac{5}{2} + \left(\frac{h\nu/kT}{e^{+h\nu/kT} - 1} \right) \right]. \quad (76)$$

После дифференцирования по температуре получается выражение для теплоемкости при постоянном объеме

$$C_V = R \left[\frac{5}{2} + \left(\frac{h\nu}{2kT} \operatorname{cosech} \frac{h\nu}{2kT} \right)^2 \right]. \quad (77)$$

Суммируя C_V и R и вводя характеристическую температуру θ , равную

$$\theta = \frac{h\nu}{k} = 4,799 \cdot 10^{-11} \cdot \nu, \quad (78)$$

находим, что

$$C_P = R \left[\frac{7}{2} + \left(\frac{\theta}{2T} \operatorname{cosech} \frac{\theta}{2T} \right)^2 \right]. \quad (79)$$

Таким образом, теплоемкость двухатомных газов, экстраполированная к нулю температур при постоянном давлении, должна составить $\frac{7}{2} R$, или 6,955 кал/моль·град. Если данные экстраполировать с помощью эмпирического степенного ряда типа

$$C_P = C_P^0 + bT + cT^2, \quad (80)$$

то, как легко видеть из табл. 7 [19], среднее значение C_P при абсолютном нуле для восьми двухатомных газов равно 6,893 кал/моль·град. Изменение C_P с температурой определяется колебательной составляющей,

определяемой, согласно уравнению (79), следующим соотношением:

$$(C_P)_{\text{колеб}} = (C_V)_{\text{колеб}} = R \left(\frac{\theta}{2T} \operatorname{cosech} \frac{\theta}{2T} \right)^2. \quad (81)$$

Таблица 7

Значения постоянных в эмпирических степенных рядах для зависимости C_P от температуры в интервале 300–1500° К

Газ	C_P^0 , кал/моль·град	$b \times 10^3$	$c \times 10^7$
H ₂	6,9469	-0,1999	4,808
O ₂	6,0954	3,2533	-10,171
Cl ₂	7,5755	2,4244	-9,650
Br ₂	8,4228	0,9739	-3,555
N ₂	6,4492	1,4125	-0,807
CO	6,3424	1,8363	-2,801
HCl	6,7319	0,4325	3,697
HBr	6,5776	0,9549	1,581
H ₂ O	7,1873	2,3733	2,084
CO ₂	6,3957	10,1933	-35,333

Это уравнение использовано для вычисления приведенной в табл. 8 колебательной составляющей теплоемкости хлора, измеренной и рассчитанной Эйкенем и Мюкке [20] при использовании спектроскопического значения $\nu = 1,695 \cdot 10^{13} \text{ сек}^{-1}$ или $\theta = 810^\circ \text{ К}$ (сравните со значением $\nu = 1,693 \times 10^{13} \text{ сек}^{-1}$, приведенным в табл. 6).

Таблица 8

Колебательная теплоемкость газообразного хлора ($C_{\text{колеб}}$, кал/моль·град)

T, °К	По данным наблюдений	Рассчитанное значение
243	0,840	0,848
270	0,977	0,985
318,5	1,148	1,188
391,4	1,459	1,407
451,7	1,553	1,530

В случае газообразного водорода найдено, что величина теплоемкости, обусловленная вращением молекул, вместо того чтобы оставаться постоянной и равной R кал/моль·град, как это следовало бы из простой суммы по состояниям, оказывается меньшей, чем это значение (т.е. R) при комнатной температуре, и доходит до исчезающе малой величины около 50° К . Это явление привело к открытию орто-пара-состояний двухатомных молекул.

2) *Энтропия*. Исходя из принятого положения о независимости трех составляющих суммы по состояниям, можно найти независимые слагаемые общей энтропии, т. е.

$$S = S_{\text{пост}} + S_{\text{вращ}} + S_{\text{колеб}}. \quad (82)$$

Используя общее соотношение между S и f , получим

$$\begin{aligned} \frac{S}{R} = \ln \left\{ \frac{g \left[2\pi (m_A + m_B) kT \right]^{3/2} kT}{h^3 P} \right\} + \frac{5}{2} + \\ + \ln \left(\frac{8\pi^2 I kT}{\sigma h^2} \right) + 1 - \\ - \ln(1 - e^{-h\nu/kT}) + \frac{h\nu}{kT} (e^{h\nu/kT} - 1)^{-1}. \end{aligned} \quad (83)$$

Когда $h\nu/kT$ мало, колебательная энтропия становится равной

$$S_{\text{колеб}} = R \left[1 + \ln \left(\frac{kT}{h\nu} \right) \right]. \quad (83a)$$

Постоянные для молекулы азота равны: $g=1$, $(m_A+m_B)=4,624 \cdot 10^{-23}$ г, $I=13,81 \cdot 10^{-40}$ г·см², $\sigma=2$ и $\nu/c=2359,61$ см⁻¹; при давлении 1 атм и температуре 298,16° К энтропия будет равна

$$S=35,95+9,84+0,000309=45,79 \text{ кал/моль} \cdot \text{град.}$$

Из этого соотношения видно, что колебательная составляющая энтропии пренебрежимо мала в сравнении с другими составляющими*. Налицо, таким образом, удовлетворительное согласие с экспериментальным значением [22], приведенным в табл. 9. Если провести аналогичные расчеты для окиси угле-

Таблица 9

Калориметрическое определение стандартной мольной энтропии

1) Азот		ΔS (кал/моль·град)
Этапы определения		
0—10° ($\theta=68^\circ$)		0,458
10—35,61 (график C_p для твердой фазы I)		6,034
Переход твердой фазы I в твердую фазу II; поглощение скрытой теплоты 54,71 кал при 35,61 (54,71 : 35,61)		1,536
35,61—63,14 (график C_p для твердой фазы II)		5,589
Плавление: 172,3/63,14		2,729
63,14—77,32 (график C_p для жидкости)		2,728
Испарение: 1332,9/77,32		17,239
Поправка на неидеальность газа		0,22
Энтропия, приведенная к идеальноегазовому состоянию при температуре кипения		36,53
77,32—298,1 (график C_p для газа)		9,37
Опытное значение энтропии в стандартном состоянии		45,90
Рассчитанное значение		45,79
2) Окись углерода		ΔS (кал/моль·град)
Этапы определения		
0—11,70° ($\theta=79,5^\circ$)		0,458
11,70—61,55 (график C_p для твердой фазы I)		9,632
Переход твердой фазы I в твердую фазу II (151,3/61,55)		2,457
61,55—68,09 (график C_p для твердой фазы II)		1,228
Плавление: 199,7/68,09		2,933
68,09—81,61 (график C_p для жидкости)		2,611
Испарение: 1443,6/81,61		17,689
Энтропия CO при температуре кипения		37,01±0,1
Поправка на неидеальность газа		0,21
Энтропия, приведенная к идеальноегазовому состоянию при температуре кипения		37,22
81,61—298,1 (график C_p для газа)		9,00
Опытное значение энтропии в стандартном состоянии		46,22±0,1
Рассчитанное значение		47,33

* Таблицы функций Эйнштейна и некоторых их производных, облегчающие расчет колебательных составляющих S , C_p и т. д., опубликованы Вильсоном и Джонстоном, а также Шерманом [21].

рода, получится то же самое значение для $S_{\text{пост}}$ и снова исчезающе малая колебательная составляющая. При тех же стандартных условиях $S_{\text{вращ}} = 11,38 \text{ кал/моль}\cdot\text{град}$ и поэтому $S_{298,16}^0 = 47,33 \text{ кал/моль}\cdot\text{град}$. Калориметрическое значение энтропии, найденное Клейтоном и Джиоком [23], меньше на $1,11 \text{ кал/моль}\cdot\text{град}$ (табл. 9). Близость этой величины к $R \ln 2 = 1,376$ привела к предположению о том, что истинная сумма по состояниям молекулы окиси углерода равна только половине значения суммы, использованной здесь. Опыт и теория согласуются, если приписать сумме по состояниям для вращения окиси углерода число симметрии, равное 2. Эта асимметричная молекула с тем же молекулярным весом, что и молекула азота, и со сходной электронной структурой, по-видимому, ведет себя в кристалле подобно симметричной молекуле. Для кристаллической решетки безразлично, каким концом обращена молекула — углеродным или кислородным. Или, иными словами, для построения кристалла безразлично, ориентируется ли молекула окиси углерода в данном или противоположном направлениях. Следует отметить, что приведенные данные подтверждают существование двух твердых модификаций. Так, на кривой C_p-T при температуре перехода появляется разрыв, и эта кривая по общему виду отличается от плавной кривой, приведенной на рис. 1 гл. VI. Форма кривой C_p-T в области перехода напоминает заглавную греческую букву лямбда Λ , и поэтому место появления пика часто называют «точкой лямбда».

Таблица 10

Наблюдаемые и вычисленные константы уравнения для давления пара и стандартные энтропии

Соединение	σ	σ	$\Gamma \times 10^{40},$ г·см ²	j_p (для давления пара в атм)		$S_{298,1}^0$ ($P=1 \text{ атм}$)	
				по данным наблюдений	вычисленные значения	по данным наблюдений	вычисленные значения
H ₂	1	2	0,46	-3,685	-3,357	31,33	31,33
N ₂	1	2	13,6	-0,153	-0,183	45,90	45,79
O ₂	3	2	19,2	+0,547	+0,530	49,1	49,03
Cl ₂	1	2	108	+1,65	+1,30	52,8	53,31
Br ₂	1	2	342,6	+2,57	+2,35	59,5	58,68
I ₂	1	2	741,6	+3,08	+2,99	63,1	62,29
HCl	1	1	2,64	-0,40	-0,420	44,5	44,64
HBr	1	1	3,316	+0,24	+0,20	47,6	47,53
HI	1	1	4,284	+0,65	+0,60	49,7	49,36
NO	2	1	16,55	+0,52	+0,549	49,64	50,43
CO	1	1	14,9	-0,075	+0,157	46,22	47,33

В табл. 10 приведены значения постоянных в уравнениях для давления пара и энтропии некоторых двухатомных молекул в стандартном газообразном состоянии [24].

3) *Постоянные в уравнениях для давления пара.* Применяя к системам двухатомных молекул методы, разработанные при изучении одноатомных молекул, получаем соотношение

$$j_p = \lg \left[\frac{g (2\pi mk)^{3/2} k}{1,014 \cdot 10^6 \cdot h^3} \cdot \frac{8\pi^2 I k}{\sigma h^2} \right], \quad (84)$$

определяющее величину постоянной в уравнении для давления пара при низких температурах, причем составляющая для колебательного движения при этом не учитывается. Статистический вес g (или мультиплетность)

основного электронного состояния молекулы равен, как известно из анализа спектральных термов, единице для всех молекул, перечисленных в табл. 10 [25], за исключением окиси азота и кислорода, для которых g соответственно равно 2 и 3. Число симметрии σ равно 2 для всех симметричных двухатомных молекул и 1 для асимметричных. Удовлетворительное согласие рассчитанных и наблюдаемых значений $j^{\frac{1}{2}}$ дает, конечно, точно такое же подтверждение третьего закона термодинамики, как и согласие между вычисленными и опытными энтропиями. Расхождение в случае окиси углерода нами уже рассматривалось.

4) *Свободная энергия.* Расчет свободной энергии Гиббса для двухатомных молекул в газообразном состоянии мало чем отличается от расчета энтропии. Свободная энергия системы из N двухатомных молекул массы m при температуре T и при условии, что молекулы являются жесткими ротаторами с моментом инерции I и гармоническими осцилляторами с частотой ν , равна, согласно уравнениям (96) гл. VI и (51) гл. VIII,

$$G = -NkT \ln \left\{ \frac{g (2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} \frac{kT}{P} \frac{8\pi^2 I kT}{\sigma h^2} (1 - e^{-h\nu/kT})^{-1} \right\}. \quad (85)$$

Если применить это уравнение к пару брома при стандартных давлении и температуре, используя значения постоянных из табл. 6, то $-(G^0/RT) = 25,5994$, так что $G_{298,16}^0 = -15\,162,4$ кал/моль. Это пример такого случая, когда энергию можно с большей точностью рассчитать, чем измерить. В данном методе расчета используется эффективная молекулярная сумма по состояниям f и общее соотношение для идеального газа, что приводит к выражению для свободной энергии Гиббса

$$G = -NkT \ln (f/e),$$

в котором не учитывается остаточная энергия. Полная молекулярная сумма по состояниям больше в $e^{-(1/2)h\nu/kT}$ раз, а полная свободная энергия больше на величину $N(1/2)(h\nu/kT)$ или на E_0 . В соответствии с предложением Джиока введем для эффективной свободной энергии другое обозначение:

$$G - E_0 = -NkT \ln (f/e). \quad (86)$$

БОЛЕЕ ТОЧНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ВЕЛИЧИН ИЗ СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИХ ДАННЫХ

До настоящего момента наши расчеты основывались на упрощенной модели. Для ее улучшения откажемся от допущения независимости форм движения, за исключением поступательного, так как нет оснований предполагать, что на скорость перемещения двухатомной молекулы могут как-то влиять внутренние виды движения. Можно представить выражение для суммы по состояниям в виде произведения

$$f = f_{\text{пост}} f_{\text{вращ, колеб}}, \quad (87)$$

где $f_{\text{вращ, колеб}}$ представляет собой сумму по состояниям для вращения и колебания.

Сомножитель $f_{\text{пост}}$ тот же самый, что и при рассмотрении одноатомных молекул, так что свободную энергию Гиббса можно представить в форме

$$\begin{aligned} -\left(\frac{G-E_0}{T}\right) &= R \ln g + \frac{3}{2} R \ln M + \\ &+ \frac{5}{2} R \ln T - R \ln P - 7,283 + R \ln f_{\text{вращ, колеб}}. \end{aligned} \quad (88)$$

* Если использовать более точные данные из табл. 6, то получаются слегка отличающиеся значения j_r .

причем R выражено в *кал/моль·град*, P — в атмосферах, а в основу определения M положен молекулярный вес кислорода (32,000). Дальнейшая задача состоит в определении $f_{\text{вращ, колеб}}$ для случая, когда суммарная колебательная и вращательная энергия на молекулу [см. уравнения (30), (31), (44), (45)] задана уравнением

$$\frac{\epsilon}{hc} = \left(v + \frac{1}{2}\right) \omega_e - \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 x \omega_e + J(J+1) \left[B_e - \alpha \left(v + \frac{1}{2}\right) \right] + J^2(J+1)^2 \left[D_e + \beta \left(v + \frac{1}{2}\right) \right]. \quad (89)$$

В этом случае общее решение уравнения невозможно. Если же суммирование $\sum (2J+1)e^{-\epsilon/kT}$ по четным значениям J приводит к тому же результату, что и суммирование по нечетным, то по Джиоку и Оверстриту [26], расширившим более раннюю трактовку Мюльголланда [27], получается не зависящее от J^* соотношение:

$$f_{\text{вращ, колеб}} = \sum_v \left\{ \frac{kT}{B_v hc} + \frac{1}{12} + \frac{7}{480} \frac{B_v hc}{kT} - \frac{2D_v}{B_v} \left(\frac{kT}{B_v hc} \right)^2 \right\} \times \exp \frac{hc}{kT} \left\{ \frac{B_v}{4} + \frac{D_v}{16} - v \omega_e + v(v+1) x \omega_e \right\}. \quad (90)$$

Теперь целесообразно уточнить два обстоятельства.

1. Определение суммы по состояниям всегда можно провести постепенно путем простого суммирования отдельно найденных членов $g_i e^{-\epsilon_i/kT}$,

Таблица 11
Вычисленные молярные энтропии
при 298,16° и 1 атм
(кал/моль·град)

Газ	Метод точного суммирования	Метод приближенного суммирования
N ₂	45,788 [30]	45,79
CO	47,31 [31]*	47,33
НВг	47,53 [31]	47,49
Вг ₂	58,667 [32]	58,68

* Кассель [31а] получил значение 47,3156 кал/моль·град.

если, конечно, имеются в распоряжении данные для всех энергетических уровней ϵ_i молекулы. В известном смысле только этот способ является в полной мере общим методом расчета суммы по состояниям. Наряду с этим выведены уравнения, исключаяющие необходимость проводить трудоемкое почленное суммирование. В случае молекул водорода и дейтерия [29] при температурах ниже комнатной, когда, как мы увидим позже, две ветви $\sum (2J+1)e^{-\epsilon/kT}$ не равны,

прямое суммирование является единственно пригодным. Относительная простота такого суммирования связана с тем, что из 50 млн. молекул D₂ лишь одна находится при 298,1° К на одном из возбужденных колебательных уровней, так что считать приходится только члены уравнения, связанные с вращением. Число членов в общем случае зависит от того, насколько быстро сходится ряд.

2. Даже приблизительные значения f , получаемые при уподоблении молекулы жесткому ротатору и простому гармоническому осциллятору, дают теоретические значения термодинамических величин с большей степенью точности, чем эти величины можно измерить. Это обстоятельство существенно, так как необходимо ясно представлять себе все математические трудности, не преуменьшая важности разработанных методов суммирования.

* Задача решена с большей степенью приближения и в более общем виде Касселем [28].

Точные значения стандартных энтропий некоторых двухатомных газов приведены в табл. 11; в той же таблице даны приближенные значения, вычисленные по уравнению (83). Таким образом, при обычных температурах простая модель молекулы является превосходным приближением к действительности. Имеющиеся малые расхождения частично могут иметь случайный характер, например в одном расчете R принималось равным 1,987, а в другом—1,9869; может также сказываться различие в значениях гравитационной постоянной, входящей в выражение для R . Стандартные энтропии, рассчитанные в этой главе, будут использованы для вычисления констант диссоциации и равновесия в форме $\Delta S^0/R$. В этом случае ошибка в суммарной энтропии исходных веществ $\Sigma S_{исх}^0$ может в некоторой мере компенсироваться соответствующей ошибкой в значении $\Sigma S_{конечн.}^0$.

При высоких температурах, когда молекулы находятся в более возбужденных состояниях, неточность приближенных значений термодинамических величин становится большей вследствие относительно большего влияния членов, описывающих взаимодействие различных видов движения.

Табл. 12 содержит несколько значений свободной энергии Гиббса, рассчитанных двумя методами. В случае K_2 , например, при 1000° К наше определение G^0 оказывается ошибочным на 281 кал/моль. Более серьезная ошибка приблизительно в 2000 кал обнаруживается для окиси углерода при 3000° К. Нам, однако, не придется применять столь высокотемпературные значения для расчета химического равновесия с участием данного соединения, так как реакции типа $2CO + O_2 \rightleftharpoons 2CO_2$ и $CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2$ изучались экспериментально в области более низких температур, а именно в области 960—1820° К.

ОРТО- И ПАРАВОДОРОД [36]

Предположение о существовании орто- и параводорода было сделано с целью объяснить аномальные вращательные теплоемкости, найденные Эйкенем для водорода при низких температурах, а также переменные интенсивности, обнаруженные Мекке в спектре молекулярного водорода. Было сделано допущение [37], что газ, ранее считавшийся чистым, в действительности является смесью двух форм водорода, названных орто- и параводородом, количества которых по причинам, тогда не полностью понятным, остаются в постоянном отношении 3 : 1. Использование этого отношения при статистическом рассмотрении обычного водорода как смеси газов количественно объяснило оба экспериментальных факта и привело к значениям квантовых весов, приведенных в гл. VIII. При обычной температуре и в отсутствие катализатора скорость превращения какой-либо одной модификации в другую неизмеримо мала. Кинетика превращения более подробно обсуждена в гл. XXII. Однако в присутствии некоторых катализаторов скорость пре-

Таблица 12
Свободная энергия Гиббса для двухатомных газов при атмосферном давлении

Молекула	Температура, °К	$-(G^0 - E_0^0)/T$, кал/моль·град	
		точное значение	приближенное значение
Na ₂	1000	57,178 [33]	56,99
K ₂	1000	61,841 [33]	61,56
K ₂	2000	68,41 [33]	67,69
Br ₂	298,1	50,868 [34]	50,853
Br ₂	1600	64,894 [34]	64,826
HBr	1600	52,451 [34]	52,418
CO	100	32,777 [35]	32,806
CO	1000	48,882 [35]	48,893
CO	3000	58,64 [35]	57,306

вращения сильно увеличивается. Путем охлаждения обычного водорода в присутствии активированного угля до температуры ниже 20° К Бонгефферу и Гартеку [38] удалось получить чистый параводород, являющийся в этих условиях устойчивой модификацией. Как видно из табл. 13, некоторые из

Таблица 13

Свойства водорода

	Обычный водород	Пара-водород
Давление пара при 13,95° К (мм рт. ст.)	53,9	57,0
• Температура кипения, °К	20,39	20,26
Тройная точка, °К	13,95	13,82

свойств полученного ими чистого газа новой формы отличаются от свойств обычного водорода. Однако вязкость газа, скрытые теплоты плавления и испарения, а также форма и размеры кристаллической решетки экспериментально неразличимы для чистого параводорода и смеси, считающейся обычным водородом.

Принимая для молекул с одинаковыми ядрами и нечетными атомными весами квантовые веса в соответствии с уравнением (30а) гл. VIII и учитывая, что для протона $s = \frac{1}{2}$, получаем вращательные суммы по состояниям обеих модификаций:

$$f_{p\text{-H}_2} = (2s + 1) \varepsilon \sum_{J \text{ четн}} p_J e^{-\varepsilon J/kT} = 1 \sum_{J=0, 2, 4, \dots} (2J + 1) e^{-\{J(J+1)h^2\}/(8\pi^2IkT)}, \quad (91)$$

$$f_{o\text{-H}_2} = (2s + 1) (s + 1) \sum_{J \text{ нечетн}} p_J e^{-\varepsilon J/kT} = \\ = 3 \sum_{J=1, 3, 5, \dots} (2J + 1) e^{-\{J(J+1)h^2\}/(8\pi^2IkT)}. \quad (92)$$

Суммы по состояниям для поступательного движения и колебания одинаковы для обеих модификаций. Определение термодинамических величин с помощью этих сумм не представит теперь трудности, если учесть, что сумма по состояниям вращательного движения для системы, содержащей орто- и параводород в равновесии, выражается следующим образом:

$$f_{\text{равн. H}_2} = f_{p\text{-H}_2} + f_{o\text{-H}_2}. \quad (\text{VIII}, 100)$$

Таким образом, в случае обычного водорода надлежит поступать так же, как и в случае любой другой газовой смеси. Определяем отдельно мольные энергии, теплоемкости и т. д. для каждого компонента и суммируем их для смеси в соответствии с мольными долями x . Например,

$$E_{\text{об. H}_2} = x_p E_p + x_o E_o. \quad (93)$$

При обычных температурах константа равновесия реакции $o\text{-H}_2 \rightleftharpoons p\text{-H}_2$ почти достигает предельного значения $1/3$, что является просто отношением $s/(s+1)$ спиновых квантовых весов. Отсюда для обычного водорода при температурах, равных или превышающих комнатную, получается $x_p = \frac{1}{4}$ и $x_o = \frac{3}{4}$ (гл. XX).

Рассмотрим вращательную теплоемкость чистого параводорода и общую молярную энтропию обычного водорода; эти две задачи могут служить типичными примерами наиболее интересных свойств орто-пара-состояний.

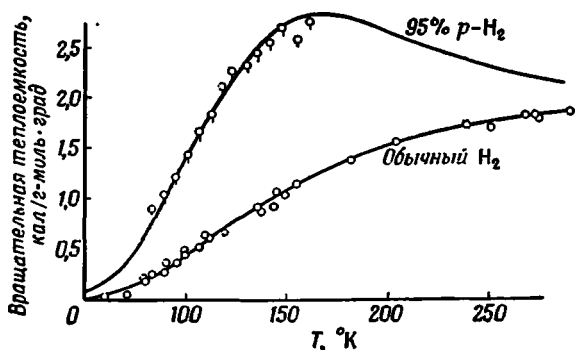
Согласно уравнению (91) этой главы и уравнению (27) гл. VIII, общая вращательная энергия системы, содержащей N молекул чистого параводорода, равна

$$E_{\text{вращ}} = NkT^2 \left(\frac{d \ln f_{\text{вращ}}}{dT} \right)_V = N \left\{ \frac{\sum_{J=0, 2, 4, \dots}^{\infty} p_J \epsilon_J e^{-\epsilon_J/kT}}{\sum_{J=0, 2, 4, \dots}^{\infty} p_J e^{-\epsilon_J/kT}} \right\} \quad (94)$$

а вращательная теплоемкость

$$C_{\text{вращ}} = \left(\frac{dE_{\text{вращ}}}{dT} \right)_V = \frac{N}{kT^2} \left\{ \frac{\sum_{J=0, 2, 4, \dots}^{\infty} p_J \epsilon_J^2 e^{-\epsilon_J/kT}}{\sum_{J=0, 2, 4, \dots}^{\infty} p_J e^{-\epsilon_J/kT}} - \left(\frac{\sum_{J=0, 2, 4, \dots}^{\infty} p_J \epsilon_J e^{-\epsilon_J/kT}}{\sum_{J=0, 2, 4, \dots}^{\infty} p_J e^{-\epsilon_J/kT}} \right)^2 \right\} \quad (95)$$

Здесь $p_J = (2J + 1)$ и $\epsilon_J = J(J + 1) h^2 / 8\pi^2 I$. Со спектроскопически определенными значениями момента инерции I это уравнение дает кривую, приведенную в верхней части рис. 8. Кружками показаны опытные значения, полученные калориметрически [39]. Нижняя кривая рассчитана [37] для обычного



Р и с. 8. Вращательная теплоемкость параводорода и обычного водорода при низких температурах.

водорода, причем отношение орто- и паракомпонент в смеси считалось неизменным и равным 3 : 1. Кружки изображают данные Эйкена, подтвержденные результатами более поздних исследований. В учебных целях было бы полезно найти вторую частную производную по температуре и определить положение максимума на кривой $C_{\text{вращ}} - T$ для параводорода.

Стандартную энтропию равновесного водорода можно рассчитать следующим образом. Поступательная энтропия, согласно уравнению (12) гл. IX, равна

$$S_{\text{пост}}^{298,16} = R \ln g + \frac{3}{2} R \ln M + \frac{5}{2} R \ln T - R \ln P \text{ (атм)} - 2,315. \quad \bullet$$

Здесь $g = 1$, $M = 2,0156$ г и для стандартного состояния $P = 1$ атм; поэтому $S_{\text{пост}}^{298,16} = 28,09$. Колебательная энтропия равна нулю. Вращательная энтропия вычисляется по общему уравнению

$$S_{\text{вращ}} = R \left[\ln f_{\text{вращ}} + T \left(\frac{d \ln f_{\text{вращ}}}{dT} \right) \right], \quad (\text{VIII}, 20)$$

в котором $f_{\text{вращ}}$ представляет теперь сумму по состояниям для орто- и параводорода. Поэтому для 1 моля водорода имеем при равновесии

$$\frac{S_{\text{вращ}}}{R} = \ln \left\{ 1 \sum_{J=0, 2, 4, \dots}^{\infty} (2J+1) e^{-\epsilon_J/kT} + 3 \sum_{J=1, 3, 5, \dots}^{\infty} (2J+1) e^{-\epsilon_J/kT} \right\} + \\ + \frac{1}{kT} \left\{ \frac{1 \sum_{J=0, 2, 4, \dots}^{\infty} (2J+1) \epsilon_J e^{-\epsilon_J/kT} + 3 \sum_{J=1, 3, 5, \dots}^{\infty} (2J+1) \epsilon_J e^{-\epsilon_J/kT}}{1 \sum_{J=0, 2, 4, \dots}^{\infty} (2J+1) e^{-\epsilon_J/kT} + 3 \sum_{J=1, 3, 5, \dots}^{\infty} (2J+1) e^{-\epsilon_J/kT}} \right\}. \quad (96)$$

Используя значение I , данное в табл. 6, и суммируя первые десять членов ряда, получаем $S_{\text{вращ}}^{298,16} = 5,89 \text{ кал/град}$. Таким образом, общая рассчитанная энтропия 1 моля газообразного водорода в условиях равновесия при $298,16^\circ \text{ K}$ и 1 атм равна $S_{298,16}^0 = 33,98 \text{ кал/град}$. Теперь можно сравнить это число с энтропией обычного водорода, измеренной калориметрически (табл. 4 гл. VI) в отсутствие катализатора и поэтому относящейся к системе, которая при низких температурах не находится в равновесии. Разность между энтропией 1 моля равновесного водорода $S_{\text{равн. H}_2}$ и энтропией 1 моля неравновесной смеси (т. е. обычного водорода) равна

$$\Delta S = S_{\text{равн. H}_2} - x_P S_{P\text{-H}_2} - x_0 S_{O\text{-H}_2}, \quad (97)$$

где x — мольная доля и S — мольная энтропия. Далее, привлекая теоретические положения об изменении энтропии при смешении, сравним две газообразных системы при неизменной температуре:

$$\Delta S = -R [x_P \ln x_P + x_0 \ln x_0]; \quad (\text{XIV}, 132)$$

отсюда

$$S_{\text{равн. H}_2} = x_P S_{P\text{-H}_2} + x_0 S_{O\text{-H}_2} - R \ln (x_P \ln x_P + x_0 \ln x_0). \quad (98)$$

При абсолютном нуле, когда J имеет наименьшее значение ($J=0$), сумма по состояниям параводорода равна, согласно уравнению (94), единице, а, следовательно, энтропия равна нулю. Из уравнения (92), придавая J наименьшее значение, равное единице, получаем сумму по состояниям ортоводорода при $T=0$; она имеет значение $3 \times 3 = 9$; следовательно, мольная энтропия ортоводорода составляет $R \ln 9$. В обычном водороде отношение концентраций пара- и орто-модификаций равно 1:3; отсюда мольные доли составляют соответственно $1/4$ и $3/4$. Таким же должно быть и отношение орто- и пара-форм в обычном водороде, охлажденном в отсутствие катализатора. С этим водородом и производятся термические измерения в промежуток времени, доступные человеку, а не в течение времени астрономического порядка, необходимого для достижения равновесия без катализатора. Таким образом, добавочная мольная энтропия водорода в состоянии равновесия при абсолютном нуле равна

$$(S_{\text{равн. H}_2})_{T=0} = 0 + \frac{3}{4} R \ln 9 - R \left[\frac{1}{4} \ln \frac{1}{4} + \frac{3}{4} \ln \frac{3}{4} \right] = \\ = 3,275 + 1,118 = 4,39. \quad (99)$$

Вычитая эту величину из общей рассчитанной мольной энтропии, находим для обычного водорода в стандартном состоянии $S = 29,59 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$; это удовлетворительно согласуется с данными, приведенными в табл. 4 гл. VI.

Для использования S^0 водорода совместно со значениями S^0 , полученными калориметрически для других газов, для которых изменение спина

так сильно не проявляется, из абсолютной величины 33,98 следует вычесть $R \ln 4 = 2,75$ кал/моль·град, что дает $S^0 = 31,23$ кал/моль·град при стандартных условиях. Данные табл. 10 составлены с учетом этой условности, предложенной Джиоком [40].

Аналогичные рассуждения применены и к орто-пара-равновесию газообразного дейтерия. В этом случае спиновое квантовое число равно единице, а не $\frac{1}{2}$. Вследствие того что ядро обладает четным атомным весом, при статистических расчетах необходимо применять уравнения (306) гл. VIII (комбинирование спина и вращательного момента производится здесь в обратном порядке). Поступательная энтропия в стандартном состоянии ($M = 4,02726$) равна в этом случае 30,138 кал/моль·град (сравните со значением $S_{298,1}^0 = 30,11$ для гелия, $M = 4,00216$). Выражение, аналогичное уравнению (96), ведет к значению вращательной энтропии, равному 8,846 кал/моль \times град. Колебательной энтропией и в данном случае можно пренебречь, и тогда $S_{298,1}^0 = 30,138$ кал/моль·град. Разность между этой величиной и калориметрическим значением, полученным Клузиусом и Бартоломе (табл. 4 гл. VI), находится в количественном согласии с величиной, точное численное значение которой мы предоставляем определить читателю по уравнению, аналогичному уравнению (99).

ПОЛЯРНЫЕ СВОЙСТВА ДВУХАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ

Во вступительном разделе настоящей главы была поставлена задача изучения свойств двухатомного газа на основе некоторых индивидуальных характеристик изолированной молекулы. Из последних мы выбрали для обсуждения межъядерное расстояние, основную частоту колебания, молекулярную поляризуемость и постоянный дипольный момент. Как было показано, многие из физико-химических свойств систем двухатомных молекул можно с большой степенью точности вычислить на основе двух первых из названных выше характеристик. Однако и здесь, так же как и в случае одноатомных систем, имеет место ряд важных явлений, которые нельзя понять без знания двух последних электростатических величин. О поляризуемости шла речь в гл. IX; теперь же рассмотрим вопрос об определении постоянных дипольных моментов двухатомных молекул.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОСТОЯННОГО ДИПОЛЬНОГО МОМЕНТА

Величину постоянного электрического диполя можно найти путем измерения распределения молекул в молекулярном пучке, подвергающемся действию сильного неоднородного электрического поля [41]. Более простой метод состоит в измерении диэлектрической проницаемости в однородном поле; здесь мы будем иметь дело именно с этим методом и только с ним. Однако некоторые результаты, полученные первым методом, приведены в табл. 19.

Соотношение Клаузиуса — Мосотти, выведенное безотносительно к состоянию системы или к типу молекул ее составляющих, связывает общую молярную поляризацию $P_{\text{общ}}$ с диэлектрической проницаемостью D и молярным объемом V_m :

$$P_{\text{общ}} = \frac{D-1}{D+2} V_m.$$

С другой стороны, статистическая теория Ланжевена и Дебая ведет к уравнению

$$P_{\text{общ}} = \frac{4}{3} \pi N_0 \left\{ \alpha_0 + \frac{1}{3} \frac{\mu^2}{kT} \right\} = a + \frac{b}{T}, \quad (\text{VIII}, 93)$$

Общая молярная поляризация водорода, азота и окиси азота при различных температурах и давлениях

	Температура, °К	Давление, атм.	Молярный объем V_m , см ³	$D-1$	$P_{\text{общ}} = \frac{D-1}{D+2} V_m$
H ₂ [42]	273,1	30	761,3	0,00835	2,12
		50	462,4	0,01379	2,12
		70	334,4	0,01910	2,12
		90	263,4	0,02430	2,12
		125	193,9	0,03326	2,13
		150	164,1	0,03958	2,14
H ₂ [42]	373,1	30	1036,0	0,00612	2,11
		50	628,0	0,01005	2,10
		70	453,0	0,01375	2,07
		90	355,8	0,01772	2,09
		125	260,5	0,02421	2,09
		150	219,7	0,02880	2,09
N ₂ [42]	273,1	10	2231	0,00609	4,52
		20	1112	0,01220	4,56
		40	552,7	0,02468	4,51
		60	367,4	0,03732	4,51
		80	275,4	0,04999	4,51
		100	220,7	0,06262	4,51
		150	149,5	0,09343	4,52
		200	115,9	0,1217	4,52
		250	96,8 ⁴	0,1473	4,53
N ₂ [42]	373,1	10	3068	0,00446	4,55
		20	1538	0,00883	4,51
		40	773,1	0,01770	4,54
		60	518,8	0,02660	4,56
		80	392,1	0,03528	4,56
		100	316,4	0,04389	4,56
		150	216,5	0,06448	4,56
		200	167,5	0,08353	4,54
		250	138,4	0,1006	4,49
NO [43]*	235,2	0,759	—	—	4,81
		0,893	—	—	4,87
		0,990	—	—	4,87
		1,061	—	—	4,90
		1,144	—	—	4,82
		1,244	—	—	4,83
		1,353	—	—	4,81
		1,495	—	—	4,80

* Опыты производились при таких давлениях, которые позволяют вычислить молярный объем непосредственно из газовых законов.

где μ — постоянный дипольный момент и α_0 — составляющая общей поляризуемости, независимая от ориентации молекул в электрическом поле. Чистые вещества делятся, таким образом, на две группы соответственно значению b , равному нулю или превышающему нуль. Из уравнения (93) гл. VIII следует, что

$$\alpha_0 = \frac{3}{4\pi N_0} a = 3,9630 \cdot 10^{-26} \cdot a \quad (100)$$

и

$$\mu = \frac{3}{2} \left(\frac{k}{\pi N_0} \right)^{1/2} b^{1/2} = 1,2810 \cdot 10^{-20} \cdot b^{1/2}. \quad (101)$$

Зная величины постоянных a и b , с помощью которых выражается изменение общей поляризации с температурой, можно легко определить статическую поляризуемость α_0 и постоянный дипольный момент.

Таблица 15

Сравнение поляризуемостей неполярных молекул; значения получены из величин диэлектрической проницаемости и показателя преломления

Газ	$P_{\text{общ.}}$ см ³ /моль	P_0 см ³ /моль	$\alpha_0 \times 10^{24}$, см ³ /молекула	
			вычислено по диэлектрической постоянной	вычислено по показателю преломления
H ₂	2,108	2,037	0,830	0,8023
N ₂	4,535	4,402	1,786	1,734
NO	4,85	4,306	1,910	1,695

В табл. 14 приведены некоторые типичные примеры экспериментальных значений $P_{\text{общ.}}$, найденных из диэлектрической проницаемости. Видно, что в данных случаях — у водорода, азота и окиси азота — $P_{\text{общ}}$ остается постоянным в широких областях изменения температуры и давления. Поэтому константа b равна нулю и, следовательно, молекулы не полярны. Из уравнения (100) получены значения поляризуемости, приведенные в четвертом столбце табл. 15. Во всех трех случаях значения α_0 , рассчитанные из диэлектрических свойств, превышают значения α_0 , полученные из данных по рефракции. Молекулы H₂, N₂ и NO неполярны, и это соответствует их общим химическим свойствам. Например, при растворении в сильноионизирующих растворителях свойства этих молекул остаются почти неизменными. Совсем иное положение дел следует ожидать в случае галогеноводородов, которые при подобных условиях почти полностью диссоциируют на сольватированные ионы. Во втором столбце табл. 16 приведены значения произведения $(D-1)v$, полученные Цаном [44] для этих молекул при температурах, указанных в третьем столбце. Здесь v представляет собой относительный удельный объем газов, принимаемый в каждом отдельном случае за единицу при температуре замерзания и атмосферном давлении. Из этих данных легко находим значения общей мольной поляризации, приведенные в пятом столбце. При графическом изображении зависимости $P_{\text{общ}}$ от обратной температуры получаются, как видно из рис. 9, прямые линии. По ним были определены постоянные a и b уравнения (93) гл. VIII, приведенные наряду с вычисленными по уравнениям (100) и (101) значениями поляризуемости и дипольных моментов в табл. 17. Цан анализировал свои

Таблица 16

Общая молярная поляризация газообразных галогеноводородов при различных температурах

Соединение	$(D-1)v \times 10^3$	T, °K	$(1/T) \times 10^3$	Робт, см ³ /моль	
				по данным наблюдений	вычисленное значение
HCl	5,462	201,4	4,966	40,82	41,09
	4,494	260,1	3,844	33,57	33,52
	4,092	294,2	3,399	30,57	30,52
	3,524	359,2	2,784	26,32	26,37
	3,104	433,9	2,304	23,19	23,12
	2,823	503,9	1,985	21,09	20,98
	2,555	588,8	1,698	19,09	19,05
HBr	3,602	217,5	4,579	26,91	26,20
	3,160	269,0	3,717	23,61	23,71
	3,020	294,4	3,397	22,56	22,43
	2,773	338,9	2,950	20,72	20,65
	2,295	478,5	2,089	17,15	17,24
	2,081	599,1	1,669	15,55	15,57
HJ	2,402	244,5	4,090	17,95	17,82
	2,296	295,1	3,389	17,16	17,18
	2,231	345,9	2,892	16,66	16,72
	2,153	474,6	2,107	16,08	16,00

результаты, исследуя зависимость $(D-1)vT$ от T . Этот метод дает наклонные прямые как для полярных, так и для неполярных веществ и не так ясно выявляет различие между двумя этими классами веществ, как метод,

Таблица 17

Постоянные, характеризующие полярные свойства галогеноводородов в газообразном состоянии

Соединение	a, см ³ /моль	b, см ³ ·град/моль	$\mu \times 10^{18}$, эл. ст. ед.	$a_0 \times 10^{24}$
HCl	7,59	6744	1,052	3,01
HBr	8,94	3972	0,807	3,54
HJ	14,07	917	0,388	5,58

примененный нами и основанный на использовании его же результатов. Цан нашел для дипольных моментов следующие значения: $1,034 \cdot 10^{-18}$, $0,79 \cdot 10^{-18}$ и $0,38 \cdot 10^{-18}$ эл. ст. ед. соответственно для HCl, HBr и HJ. Значение a превышает значение R_0 соответственно на 0,99, 0,07 и 0,87 см³/моль. Разность представляет собой ту компоненту поляризации, которая не может являться следствием смещения электронов или вращения молекул и обычно называется атомной поляризацией.

Рис. 9 ясно демонстрирует различие между двумя классами химических соединений. Нижние кривые (для H₂, N₂ и NO) проходят параллельно оси $1/T$.

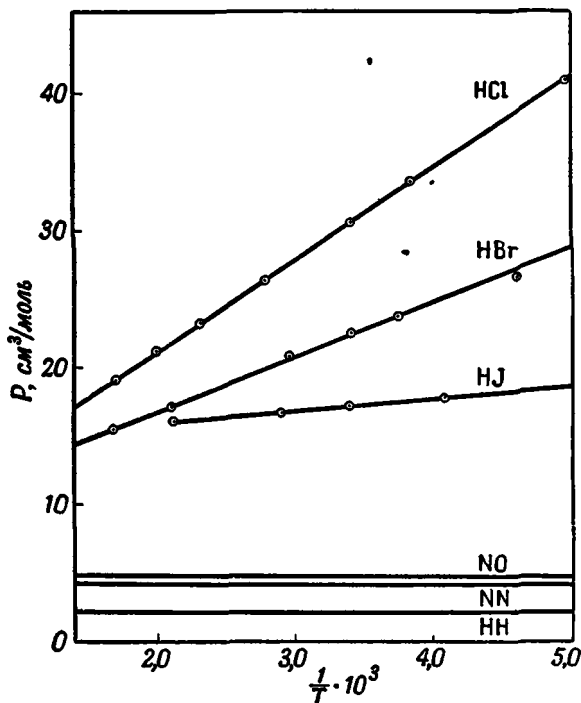
Таблица 18

Постоянные, характеризующие полярные свойства некоторых двухатомных молекул

Молекула	$\mu \times 10^{18}$, эл. ст. ед.	$a_0 \times 10^{24}$, см ³ /моль		
		из R_0	из $R_{\text{общ}}$	равность
H ₂	0	0,8023	0,830	0,0277
O ₂	0	1,561	—	—
N ₂	0	1,734	1,786	0,052
Cl ₂	0	4,500	—	—
Br ₂	0	6,430	—	—
NO	0,07	1,695	1,910	0,215
HCl	1,052	2,561	3,01	0,45
HBr	0,807	3,492	3,54	0,05
HI	0,388	5,199	5,58	0,38

Более точный анализ обнаруживает небольшой наклон, ведущий к значению $a=4,75 \text{ см}^3$; это хорошо согласуется с величиной показателя преломления и постоянным диполем $0,07 \cdot 10^{-8}$ эл. ст. ед. [43].

В случае недостаточного количества данных оценку постоянного дипольного момента можно получить путем вычитания из мольной поляризации при данной температуре мольной рефракции при бесконечно большой длине волны; этот способ должен приводить, очевидно, к завышенным значениям. В табл. 18 дана сводка наиболее достоверных данных о полярных свойствах двухатомных молекул в газообразном состоянии.



Р и с. 9. Зависимость поляризации от обратной температуры для полярных и неполярных двухатомных молекул (Закон Ланжевена — Дебая).

ПРЕДСТАВЛЕНИЕ О ДВУХАТОМНЫХ МОЛЕКУЛАХ КАК О ПОЛЯРИЗУЮЩИХСЯ ПАРАХ ИОНОВ

Двухатомная молекула может образоваться при соединении атомов или ионов (стр. 272), и остается лишь догадываться, в какой мере свойства атомов или ионов сохраняются в устойчивой молекуле. Кассель [45] пытался интерпретировать строение некоторых простых молекул на основе учета одних лишь кулоновских сил, действующих между составными частями молекул. Борн и Гейзенберг [46] расширили элементарную теорию Касселя,

допустив существование энергии отталкивания Λa^{-n} , изменяющейся обратно пропорционально n -й степени расстояния между ионами, а также учтя способность ионов к поляризации. Мы в общих чертах изложим их метод, при этом, однако, введем некоторые изменения.

Первая задача состоит в получении выражения для дипольного момента молекулы μ на основе ее других электростатических свойств. Для этой цели нет необходимости задаваться точным выражением для энергии отталкивания, а достаточно лишь принять условие, что она существенно отличается от электростатической. Полная энергия пары ионов с зарядами $+e$ и $-e$, находящихся на расстоянии a , задается уравнением

$$\Phi = \Phi_n - \frac{e^2}{a} - \frac{q\mu_1}{a^2} - \frac{q\mu_2}{a^2} + \frac{1}{2} \frac{\mu_1^2}{\alpha_1} + \frac{1}{2} \frac{\mu_2^2}{\alpha_2} - \frac{2\mu_1\mu_2}{a^3}. \quad (102)$$

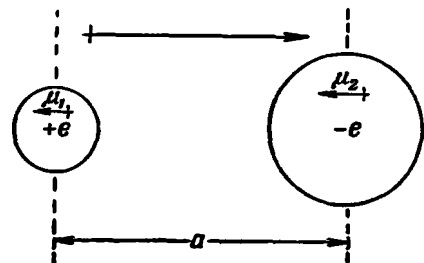


Рис. 10. Двухатомная молекула как пара поляризующихся ионов.

Соответствующая модель молекулы показана на рис. 10. Члены в этом уравнении представляют собой (слева направо): энергию внутреннего отталкивания ионов, их кулоновскую энергию, притяжение катиона к наведенному дипольному моменту μ_2 аниона, притяжение катиона к наведенному дипольному моменту μ_1 аниона, количества энергии, затраченные при индуцировании дипольных моментов и, наконец, энергию притяжения двух индуцированных диполей. Поляризуемости катиона и аниона равны соответственно α_1 и α_2 . Двумя из условий, характеризующих минимум энергии, являются равенства $d\Phi/d\mu_1=0$ и $d\Phi/d\mu_2=0$, ведущие к следующим выражениям для индуцированных моментов:

$$\mu_1 = \frac{\frac{\alpha_1 e}{a^2} \left(1 + \frac{2\alpha_2}{a^3}\right)}{1 - \frac{4\alpha_1\alpha_2}{a^6}}; \quad \mu_2 = \frac{\frac{\alpha_2 e}{a^2} \left(1 + \frac{2\alpha_1}{a^3}\right)}{1 - \frac{4\alpha_1\alpha_2}{a^6}}. \quad (103)$$

Как можно видеть из рис. 10, направления индуцированных диполей противоположны направлению главного диполя и, следовательно, общая величина наблюдаемого диполя равна

$$\mu = ea - (\mu_1 + \mu_2). \quad (104)$$

Подставляя сюда выражения, полученные для μ_1 и μ_2 , находим, что

$$\mu = ea \left\{ \frac{1 - \left(\frac{\alpha_1 + \alpha_2}{a^3}\right) - \frac{8\alpha_1\alpha_2}{a^6}}{1 - \frac{4\alpha_1\alpha_2}{a^6}} \right\}. \quad (105)$$

Применим это уравнение для расчета дипольных моментов трех галогенидов калия в газообразном состоянии. Результаты (табл. 19) довольно близко согласуются с экспериментом.

Если один из ионов не поляризуем или если последними членами в числителе и знаменателе можно пренебречь, то уравнение (105) упрощается и принимает вид

$$\mu = ea \left[1 - \left(\frac{\alpha_1 + \alpha_2}{a^3}\right) \right]. \quad (106)$$

Отсутствие полярности двухатомной молекулы эквивалентно, таким образом, равенству

$$a^3 = \alpha_1 + \alpha_2. \quad (107)$$

В табл. 20 приведены поляризуемости ионов, рассчитанные по уравнению (107) с использованием не очень точных значений a . В эту таблицу включены также точные значения поляризуемостей, определенные из дисперсионной постоянной. Как отмечал Дебай [50], значения $\alpha_1 + \alpha_2$, подсчи-

Таблица 19

Дипольные моменты галогенидов калия

Молекула	$\alpha_{\text{равн}} \times 10^8$, см [47]	$\alpha_+ \times 10^{24}$, см ³ [48]	$\alpha_- \times 10^{24}$, см ³ [46]	$\mu \times 10^{18}$, эл. ст. ед.	
				по данным наблюдений	вычисленные значения
KCl	2,667	0,84	3,30	9,04	8,01
KBr	2,824	0,84	4,46	9,27	9,12
KJ	3,048	0,84	6,57	9,82	9,33

танные по этому уравнению из дипольных моментов, оказываются меньше правильных и лежат в случае галогеноводородов очень близко к поляризуемостям соответствующих инертных атомов: Ne, Ar, Kr, Xe (см. табл. 7 гл. IX).

Таблица 20

Дипольные моменты некоторых двухатомных молекул

Молекула	$a \times 10^8$, см	$\mu \times 10^{18}$, эл. ст. ед.	$(\alpha_1 + \alpha_2) \times 10^{24}$, см ³ (вычисл.)	$\alpha_0 \times 10^{24}$, см ³ (набл.)
KCl	2,667	8,01	7,10	4,14
HF	0,9175	1,91	0,30	0,88
HCl	1,2744	1,04 ₅	1,74	2,561
HBr	1,408	0,80 ₂	2,53	3,492
HJ	1,608	0,38 ₈	4,01	5,199
NO	1,151	0,07	1,50	1,695
H ₂	0,7415	0	0,42	0,8023
O ₂	1,207	0	1,74 ₅	1,561
N ₂	1,098	0	1,31	1,734
Cl ₂	1,988	0	7,80	4,500
Br ₂	2,284	0	11,9	6,430

Вернемся, однако, к уравнению (102) для общей потенциальной энергии молекулы и подставим в него выражения для μ_1 и μ_2 из соотношений (103). После преобразования получим

$$\varphi = \varphi_n - \frac{e^2}{a} - \frac{e^2}{2a} \left[\left(\frac{\alpha_1 + \alpha_2}{a^3} \right) + \left(\frac{4\alpha_1\alpha_2}{a^6} \right) \right] \left(1 - \frac{4\alpha_1\alpha_2}{a^6} \right)^{-1}. \quad (108)$$

Приняв значение Aa^{-n} для φ_n и применив условие устойчивости $d\varphi/da = 0$ когда $a = a_{\text{равн.}}$, можно решить уравнение относительно показателя степени n ; выражение для n будет иметь следующий вид:

$$n = \frac{1 + \frac{2(\alpha_1 + \alpha_2)}{a_{\text{равн}}^3} + \frac{14\alpha_1\alpha_2}{a_{\text{равн}}^6}}{1 + \frac{1}{2} \left(\frac{\alpha_1 + \alpha_2}{a_{\text{равн}}^3} \right) + \frac{2\alpha_1\alpha_2}{a_{\text{равн}}^6} - \frac{D_e}{(e^2/a_{\text{равн}})}} \quad (109)$$

где D_e — энергия диссоциации ионной пары из ее равновесного состояния С помощью простых круговых процессов можно определить D_e для КСl, КВг, КJ, HF, HCl, HBr, HJ. Получаются соответственно следующие значения: 7,89; 7,50; 7,00; 25,34; 22,15; 21,39 и 21,23, причем все они должны быть умножены на 10^{-12} эрг. В результате расчетов для первых шести молекул установлены следующие значения n : 6,55; 6,47; 6,84; 7,20; 15,8 и 25,8; что же касается HJ, то для него уравнение оказывается неразрешимым. Значения, полученные для солей, представляются правдоподобными, хотя они несколько меньше даваемых теорией ионных решеток Борна. Мы можем принять в качестве показателя степени 7 и вычислить частоту межионных колебаний по следующему уравнению:

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{1}{m^*} \left(\frac{d^2\varphi}{da^2} \right)_{a=a_{\text{равн}}}} \quad (110)$$

Этим путем Борн и Гейзенберг получили значения частот, согласующиеся с точностью до 5% со значениями частот, найденными спектроскопически для иодидов щелочных металлов.

Рассмотренные до сих пор расчеты были основаны на классической механике и являются всего лишь первым приближением. Несомненное улучшение теории представляет собой квантовая трактовка Кирквуда [51], позволившая определить величины эффективной молекулярной поляризуемости, почти полностью согласующиеся с опытными значениями $\alpha_1 + \alpha_2$, приведенными в табл. 20.

СИЛЫ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ДВУХАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ

Силы притяжения и отталкивания действуют не только между атомами внутри молекулы; сама молекула как целое притягивает и отталкивает другие молекулы системы. Поэтому, когда система двухатомных молекул поглощает тепло, одна часть поступившей энергии затрачивается на увеличение расстояния между атомами в молекуле, а другая часть — на увеличение расстояния между молекулами. Таким образом, теплоемкость конденсированной системы двухатомных молекул является величиной, складывающейся из отдельных частей. Однако силы, действующие между молекулами, быстро уменьшаются с увеличением расстояния между ними; поэтому путем экстраполяции значений теплоемкости на область больших разрежений можно исключить из рассмотрения часть теплоемкости, относящуюся к энергии межмолекулярного взаимодействия. Обычно принимается, что полученная таким образом предельная теплоемкость дает непосредственно сведения о видах энергии, сосредоточенных внутри молекулы. Свет, поглощенный системой, состоящей из двухатомных молекул, превращается в электронную энергию или, как мы видели в более общем случае, частично в электронную и частично в колебательную. Таким образом, спектроскопические данные соответствуют данным, полученным путем измерений теплоемкости, обусловленной движением внутри молекулы. С другой стороны, скрытая теплота возгонки замороженных газов или теплота испарения жидкости наряду с величинами постоянной a в уравнении Ван-дер-Ваальса и постоянной A в уравнении Дитеричи являются мерой сил, действующих между молекулами безотносительно к их внутреннему строению. Именно об этих силах теперь и пойдет речь.

Если поле сил, окружающее двухатомную молекулу, обладает шаровой симметрией, все члены, характеризующие энергию притяжения, изменяются обратно пропорционально шестой степени расстояния a между молекулами (гл. VII). Выражение для потенциальной энергии изолирован-

ной пары молекул можно представить в этом случае в виде частной формы уравнения Ми при $m=6$:

$$\varphi = Ar^{-n} - Br^{-6}. \quad (111)$$

В дальнейшем необходимо различать двухатомные молекулы с одинаковыми и с разными ядрами, так как только последние обладают постоянными электрическими диполями. В случае молекул с одинаковыми ядрами, такими, как H_2 , N_2 , O_2 , Cl_2 и т. д., применяется теория дисперсионного эффекта Лондона. Силы притяжения в этом случае обусловлены взаимодействием электронных осцилляторов.

Энергия, соответствующая этому эффекту, выражается уравнением

$$\Phi_{\text{диспер}} = -\frac{3}{2} \frac{h}{r^6} \left(\frac{v_1 v_2}{v_1 + v_2} \right) \alpha_1 \alpha_2. \quad (IV, 159)$$

В случае двухатомных молекул, обладающих постоянными диполями, необходимо учитывать два других эффекта, а именно: притяжение при взаимодействии диполей случайной ориентации, равное при высоких разрежениях

$$\Phi_{\text{ориент}} = -\frac{2}{3} \frac{\mu_1^2 \mu_2^2}{r^6 kT}, \quad (VIII, 95)$$

и энергию взаимной индукции, которая равна в среднем

$$\Phi_{\text{инд}} = -\frac{1}{r^6} (\mu_1^2 \alpha_2 + \mu_2^2 \alpha_1). \quad (VII, 22)$$

Таким образом, выражение для полной энергии притяжения пары неодинаковых молекул будет иметь вид

$$\Phi_{\text{притяж}} = -\frac{1}{r^6} \left\{ \frac{3}{2} h \left(\frac{v_1 v_2}{v_1 + v_2} \right) \alpha_1 \alpha_2 + \frac{2}{3} \frac{\mu_1^2 \mu_2^2}{kT} + \mu_1^2 \alpha_2 + \mu_2^2 \alpha_1 \right\}, \quad (112)$$

а для пары одинаковых молекул

$$\Phi_{\text{притяж}} = -\frac{1}{r^6} \left\{ \frac{3}{4} h v_e \alpha^2 + \frac{2}{3} \frac{\mu^4}{kT} + 2\mu^2 \alpha \right\}. \quad (113)$$

Таблица 21

Роль различных эффектов в определении энергии притяжения молекул

Молекула	$\mu \times 10^{18}$, эл. ст. ед.	$h\nu_e$, эв	$\alpha \times 10^{24}$, см ³ /г-моль	Постоянные энергии притяжения $\times 10^{60}$, эрг · см ⁶			
				ориента- ционный эффект $\frac{2}{3} \frac{\mu^4}{k \cdot 293}$	индукци- онный эффект $2 \mu^2 \alpha$	дисперси- онный эффект $\frac{3}{4} h \nu_e \alpha^2$	полный эффект B
H ₂	0	16,4	0,81	0	0	13,2	13,2
N ₂	0	17	1,74	0	0	61,4	61,4
O ₂	0	13	1,57	0	0	43,3	43,3
CO	0,12	14,3	1,99	0,0034	0,057	67,5	67,6
HCl	1,03	13,7	2,63	18,6	5,4	105	129
HBr	0,78	13,3	3,58	6,2	4,05	176	186
HJ	0,38	12	5,4	0,35	1,68	382	384

Для вычислений по этому уравнению необходимо знание постоянного дипольного момента μ молекул, частоты колебаний ν_e электрона, способного оторваться от молекулы, и поляризуемости α молекулы; все эти данные имеются.

Из табл. 21 видно, как полное значение постоянной силы притяжения B составляется из слагаемых, соответствующих трем эффектам. В основу этой таблицы положены табл. 1 и 3 из работы Лондона [52], причем взяты слегка отличающиеся значения единиц и постоянных. Цифры показывают, что

Таблица 22
Значения константы a Ван-дер-Ваальса

Молекула	b , см ³ /моль	$a \times 10^{-6}$, атм.см ⁶	
		вычисленное значение	по данным наблюдений
H ₂	26,5	0,46	0,245
N ₂	39,6	1,47	1,35
O ₂	31,9	1,35	1,36
CO	38,6	1,66	1,44
Cl ₂	54,8	6,80	6,32
HCl	40,1	2,83	3,66
HBr	44,2	5,10	4,42

наибольшее значение имеет дисперсионный эффект. Часть, соответствующая индукции, мала; она составляет только около 4% общего притяжения в случае довольно типичной полярной молекулы HCl. Также относительно мал и ориентационный эффект; он является наибольшим в случае HCl, когда достигает 14,4% общей величины. Ориентационный эффект пропорционален μ^4 и поэтому становится значительным для сильно полярных молекул. Как будет

показано в последующих главах, для многоатомных молекул ориентационный эффект может стать сравнимым с дисперсионным, как в случае NH₃ ($\mu = 1,5 \cdot 10^{-18}$), или превысить его, как в случае воды ($\mu = 1,84 \cdot 10^{-18}$). Однако неизвестны случаи, когда дисперсионным эффектом можно было бы пренебречь. Как и для систем одноатомных молекул, из теоретического значения B можно вывести величины постоянных в уравнении Ван-дер-Ваальса:

$$a = \frac{4}{9} \pi^2 N_0^2 \frac{B}{b}. \quad (\text{IX}, 24)$$

Некоторые из результатов, полученных Лондоном, приведены в табл. 22. Минимальное значение энергии в соответствии с принятой моделью равно

$$-E_0 = \frac{4a}{3b}; \quad (\text{IX}, 25)$$

это составляет 323 кал для водорода и 3891 кал для хлора, причем оба числа удовлетворительно согласуются с теплотами испарения. Соответствующие значения для HCl и HBr слишком малы — они равны 2268 и 3729 кал. Это указывает на то, что развитые здесь представления недостаточны для объяснения свойств конденсированных систем полярных молекул. Межмолекулярные силы в этих системах не обладают шаровой симметрией, а поэтому должно быть принято допущение относительно анизотропии поляризуемости [53].

Упражнения

1. Как можно разложить на компоненты простой полосатый спектр? Какие заключения о структуре молекул можно сделать по этому спектру?
2. Перечислите, каким основным требованиям должно удовлетворять любое эмпирическое соотношение между потенциальной энергией двухатомной молекулы и межъядерным расстоянием. Рассмотрите применение такого соотношения в какой-либо физико-химической задаче.
3. Объясните, как можно измерить частоту колебаний и энергию диссоциации двухатомной молекулы, состоящей из различных атомов. Как эти величины связаны друг с другом?

4. Как можно вычислить молекулярную энтропию газообразного азота при 1 атм и 25° С? Для этих условий энтропия равна 45,9 ккал/моль·град. Чему она равна при 1) 0,2 атм и 25° С и 2) 0,2 атм при 100° С (считать азот идеальным газом; $\gamma=1,4$ и $R=2$ ккал/моль·град)?

5. Покажите на примерах, как можно определить из полосатых спектров энергию диссоциации двухатомных молекул.

6. Опишите вращательно-колебательный спектр двухатомной молекулы. Какие характеристики молекулы можно определить по таким спектрам?

7. Какие свойства молекулы можно определить по кривой потенциальной энергии?

Энергия диссоциации водорода равна 103,2 ккал/моль, в то время как энергия электронной связи равна 109,3 ккал/моль. Объясните различие между этими величинами. Как можно определить энергию диссоциации молекулы водорода?

ЛИТЕРАТУРА

1. J e v o n s W., Report on the Band Spectra of Diatomic Molecules. Cambridge, Univ. Press, 1932; H e r z b e r g G., Spectra of Diatomic Molecules, van-Nostrand, New York, 1950, 2n. ed. (Есть русский перевод 1-го изд.)
2. B j e r r u m, Z. Elektrochem., 17, 734, 1911.
3. M a i e r W., Z. Elektrochem., 54, 524, 1950; W h i f f e n D. H., Quart. Reviews, 4, 131, 1950; T o w n e s C. H., S c h a w l o w A. L., Microwave Spectroscopy, McGraw-Hill, New York, 1955.
4. D a v i d s o n P. M., P r i c e W. C., Proc. Roy. Soc., A130. 105, 1930.
5. K i r k w o o d, Physikal. Z., 33, 259, 1932.
6. K r a t z e r, Z. Physik, 3, 289, 1920.
7. R o s e n N., M o r s e P. M., Phys. Rev., 42, 210, 1932.
8. P ö s c h l G., T e l l e r E., Z. Physik, 83, 143, 1933.
9. D a v i e s M. M., J. Chem. Phys., 17, 374, 1949.
10. M o r s e P. M., Phys. Rev., 34, 57, 1929.
11. B i r g e, S p o n e r, Phys. Rev., 28, 259, 1926.
12. B e u t l e r H., Z. physikal. Chem., 27B, 287, 1934.
13. R i c h a r d s o n, D a v i d s o n, Proc. Roy. Soc., A133, 466, 1929.
14. H e r z f e l d. Ann. Physik, 59, 635, 1919; B o d e n s t e i n. J u n g, Z. physikal. Chem., 121, 127, 1920.
15. Г е р ц б е р г Г., Спектры и строение двухатомных молекул, ИЛ, 1949; Гейдон А., Энергия диссоциации и спектры двухатомных молекул, ИЛ, 1949
- 15a. M o e l w y n - H u g h e s, Introduction to Physical Chemistry, Cambridge, 1940.
16. M a n s e l D a v i e s, O r v i l l e T h o m a s W. J., Ann. Rep. Chem. Soc., 51, 8, 1955.
- 16a. S t a m p e r, B a r r o w, Trans. Faraday Soc., 54, 1592, 1958.
17. P r i c e W. C., Proc. Roy. Soc., A167, 216, 1938.
18. N e r n s t, Die theoretischen und experimentellen Grundlagen des neuen Wärmesatzes, Halle, 1918.
19. S p e n c e r H. M., J u s t i c e J. T., J. Amer. Chem. Soc., 56, 2311, 1934.
20. E u c k e n, M ü c k e, Z. physikal. Chem., 18B, 167, 1932.
21. W i l s o n E. B., J o h n s t o n H. L., Chem. Reviews, 27, 17, 1940; S h e r m a n J., E w e l l R. B., J. Phys. Chem., 46, 1942.
22. G i a u q u e, C l a y t o n, J. Amer. Chem. Soc., 55, 4875, 1933.
23. C l a y t o n, G i a u q u e, J. Amer. Chem. Soc., 54, 2610, 1932.
24. С м. E a s t m a n E. D., Chem. Reviews, 18, 257—275, 1936.
25. E u c k e n, Grundriss der physikalischen Chemie, 4th Ed., Leipzig, 1934.
26. G i a u q u e. O v e r s t r e e t, J. Amer. Chem. Soc., 54, 1731, 1932.
27. M u l h o l l a n d, Proc. Camb. Phil. Soc., 24, 280, 1928.
28. K a s s e l, J. Chem. Phys., 1, 137, 1933.

29. Clusius, Bartholemé, Z. physikal. Chem., 30B, 237, 1935.
30. Giaugue, Clayton, J. Amer. Chem. Soc., 55, 4875, 1933.
31. Clayton, Giaugue, J. Amer. Chem. Soc., 54, 2610, 1932.
- 31a. Kassel L., J. Chem. Phys., 1, 576, 1933.
32. Gordon, Barnes, J. Chem. Phys., 1, 693, 1933.
33. Gordon, J. Chem. Phys., 4, 100, 1936.
34. Gordon, Barnes, J. Chem. Phys., 1, 693, 1933.
35. Kassel, J. Chem. Phys., 1, 576, 1933.
36. Cm. Farkas A., Orthohydrogen, Parahydrogen and Heavy Hydrogen, Camb. Univ. Press, 1935.
37. Dennison, Proc. Roy. Soc., A115, 483, 1927.
38. Bonhoeffer, Harteck, Naturwiss., 17, 182, 1929.
39. Clusius, Hiller, Z. physikal. Chem., 4B, 158, 1929.
40. Giaugue, J. Amer. Chem. Soc., 52, 4808, 1930.
41. Cm. Fraser R. G. J., Molecular Rays, Cambridge, 1931.
42. Uhlig, Kirkwood, Keyes, J. Chem. Phys., 1, 155, 1933.
43. Smyth, McAlpine, J. Chem. Phys., 1, 60, 1933.
44. Zahn, Phys. Rev., 24, 400, 1924.
45. Kossel, Z. Physik., 23, 403, 1924.
46. Born, Heisenberg, Ann. Physik., 49, 229, 1916.
47. Verwey, de Boer, Rec. Trav. chim., 55, 432, 1936.
48. Pauling, Proc. Roy. Soc., A114, 181, 1927.
49. Rodebush, Murray L. A., Bixler, J. Chem. Phys., 4, 372, 1936; corrected in the manner indicated by Fraser R. G. J. and Hughes J. V. *ibid.*, 4, 730, 1936.
50. Debye, Polar Molecules, 1929.
51. Kirkwood, Physikal. Z., 33, 259, 1932.
52. London, Trans. Faraday Soc., 33, 1, 1937.
53. London, F., J. Chem. Phys., 46, 305, 1942; de Boer J. H., Heller H., Physica, 4, 1045, 1937.

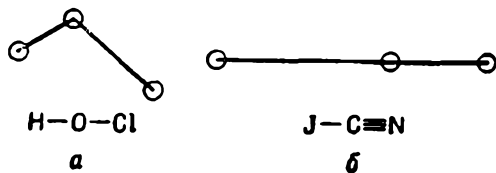
ГЛАВА XI

ТРЕХАТОМНЫЕ МОЛЕКУЛЫ. КОМБИНАЦИОННОЕ РАССЕЯНИЕ СВЕТА

Газообразные системы трехатомных молекул можно изучать на основе принципов, которые были использованы при исследовании более простых систем. При этом первым требованием является подходящая модель молекулы, основанная на химических данных и пригодная для рассмотрения динамики системы. Естественно, что движение трехатомной молекулы несколько сложнее, но в то же время имеется и больше опытных данных относительно индивидуальных молекулярных характеристик. После вывода выражений для свойств изолированной молекулы мы перейдем (используя, как и прежде, сумму по состояниям) к определению наблюдаемых на опыте свойств газообразной системы, состоящей из таких молекул. и к сравнению рассчитанных величин с результатами измерений.

МОДЕЛЬ ТРЕХАТОМНОЙ МОЛЕКУЛЫ

Удовлетворительная модель трехатомной молекулы должна объяснить большее число свойств, чем требовалось от моделей упругого шара и гантелеобразного вибратора при изучении соответственно одноатомных и двухатомных молекул. Модель, представляющая собой конфигурацию из трех

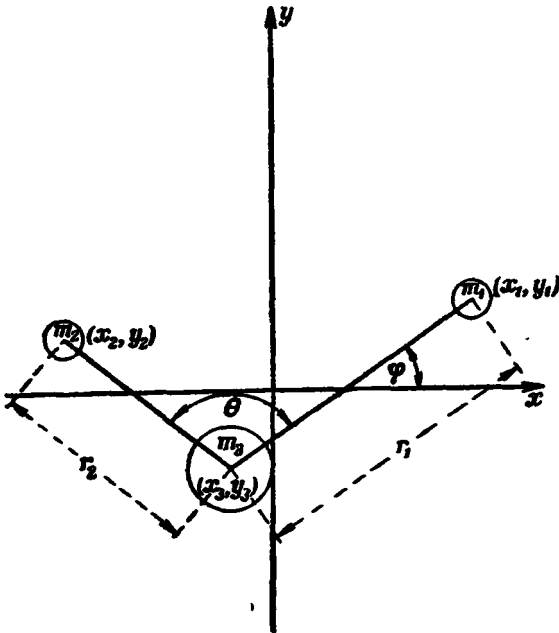


Р и с. 1. Два возможных типа трехатомных молекул.

атомов, взаимно связанных по законам валентности, прежде всего является плоской. При этом трехатомные молекулы могут быть либо изогнутыми, подобно молекуле хлорноватистой кислоты (рис. 1, а), либо линейными, подобно иодистому циану (рис. 1, б); валентные связи имеются в этих молекулах только между соседними атомами.

Молекула, содержащая n атомов, способна совершать $3n$ видов движения. Поэтому в случае трехатомной молекулы приходится иметь дело с девятью видами движения. Для точного описания положения в пространстве молекулы в целом, а также ее частей необходимо знать координаты x_1, y_1 и z_1 первого атома и соответствующие координаты x_2, y_2 и z_2 , и x_3, y_3 , и z_3 второго и третьего атомов. С этими координатами связаны импульсы $m_1 x_1, m_1 y_1,$

$m_1 \dot{x}_1, m_2 \dot{x}_2, \dots$ Однако вместо того, чтобы иметь дело с этими импульсами, удобнее разложить движение каждого атома на компоненты, зависящие от перемещения всей молекулы в пространстве, от ее вращения как жесткого ротатора и от относительного движения ее частей. При этом число перемен-



Р и с. 2. Ориентация трехатомной молекулы в прямоугольных координатах.

размещены в плоскости $z=0$, что центр тяжести попадает в начало координат. Атомы 1 и 3 находятся на расстоянии r_1 , а линия, соединяющая их центры, пересекает ось x под углом φ . Расстояние между атомами 2 и 3 равно r_2 , а линия, соединяющая их ядра, расположена под углом θ (валентный угол) по отношению к направлению другой связи. Приняв за основу координаты «центрального» атома x_3 и y_3 , получим координаты первого атома $x_3 + r_1 \cos \varphi$, $y_3 + r_1 \sin \varphi$ и второго $x_3 + r_2 \cos(\varphi + \theta)$, $y_3 + r_2 \sin(\varphi + \theta)$. Как и в более простом случае двухатомной молекулы, моменты массы относительно осей x и y можно найти, воспользовавшись уравнением

$$\Sigma m_i y_i = \Sigma m_i x_i = 0. \quad (1)$$

Тогда для координат третьего атома будем иметь

$$x_3 = -\frac{m_1}{M} r_1 \cos \varphi - \frac{m_2}{M} r_2 \cos(\varphi + \theta) \quad (2)$$

и

$$y_3 = -\frac{m_1}{M} r_1 \sin \varphi - \frac{m_2}{M} r_2 \sin(\varphi + \theta), \quad (3)$$

где

$$M = m_1 + m_2 + m_3.$$

ных остается тем же, но представить их можно в более удобной форме. Так, вместо девяти импульсов относительно декартовых координат для отдельных атомов будем иметь в случае изогнутой молекулы три для ее поступательного движения как целого, три импульса (связанных с изменением углов) для вращения и три импульса (из которых два линейных и один угловой) для относительных смещений атомов внутри молекулы. В случае линейной трехатомной молекулы девять видов движения представлены тремя перемещениями молекулы в пространстве, только двумя видами вращения и четырьмя внутренними колебаниями, так как связанное с изгибом колебание совершается в двух плоскостях.

На рис. 2 три атома с массами m_1 , m_2 и m_3 (нумерация против часовой стрелки) так

Координаты других атомов равны:

$$x_1 = \left(\frac{m_2 + m_3}{M} \right) r_1 \cos \varphi - \left(\frac{m_2}{M} \right) r_2 \cos (\varphi + \theta), \quad (4)$$

$$y_1 = \left(\frac{m_2 + m_3}{M} \right) r_1 \sin \varphi - \left(\frac{m_2}{M} \right) r_2 \sin (\varphi + \theta), \quad (5)$$

$$x_2 = - \left(\frac{m_1}{M} \right) r_1 \cos \varphi + \left(\frac{m_1 + m_3}{M} \right) r_2 \cos (\varphi + \theta), \quad (6)$$

$$y_2 = - \left(\frac{m_1}{M} \right) r_1 \sin \varphi + \left(\frac{m_1 + m_3}{M} \right) r_2 \sin (\varphi + \theta). \quad (7)$$

Все возможные виды движения трех атомов в плоскости $z=0$ относительно фиксированного центра тяжести можно теперь описать с помощью переменных r_1 , r_2 , θ и φ .

ВЫРАЖЕНИЯ ДЛЯ МОМЕНТОВ ИНЕРЦИИ

Моменты инерции относительно трех осей, обозначенных соответствующими индексами, равны:

$$I_x = \sum m_i y_i^2 = \frac{m_1(m_2 + m_3)}{M} r_1^2 \sin^2 \varphi + \frac{m_2(m_1 + m_3)}{M} r_2^2 \sin^2 (\varphi + \theta) - \frac{2m_1 m_2}{M} r_1 r_2 \sin \varphi \sin (\varphi + \theta),$$

$$I_y = \sum m_i x_i^2 = \frac{m_1(m_2 + m_3)}{M} r_1^2 \cos^2 \varphi + \frac{m_2(m_1 + m_3)}{M} r_2^2 \cos^2 (\varphi + \theta) - \frac{2m_1 m_2}{M} r_1 r_2 \cos \varphi \cos (\varphi + \theta),$$

$$I_z = \sum m_i (x_i^2 + y_i^2) = \frac{m_1(m_2 + m_3)}{M} r_1^2 + \frac{m_2(m_1 + m_3)}{M} r_2^2 - \frac{2m_1 m_2}{M} r_1 r_2 \cos \theta.$$

Как видно, только последний момент инерции, являющийся суммой двух других, не зависит от угла φ . Рассмотрим случаи, которые представляют для нас наибольший интерес.

1. *Асимметричная линейная молекула.* Валентный угол в этом случае равен π , и, так как $\sin(\varphi + \pi) = -\sin \varphi$, а $\cos(\varphi + \pi) = -\cos \varphi$, получаем значение I_x — пропорциональное $\sin^2 \varphi$, I_y — пропорциональное $\cos^2 \varphi$ и I_z — не зависящее от φ . В этой форме ни I_x , ни I_y не представляют особого интереса; например, I_x дает момент инерции вращения молекулы вокруг оси x при постоянстве угла φ . Наибольший интерес представляет момент инерции относительно оси молекулы, т. е. когда $\varphi = 0$. Для этого случая находим, что $I_x = 0$, т. е. не нужно учитывать вращения относительно оси молекулы. Легко показать также равенство двух других моментов инерции. Следовательно, у линейной молекулы имеется один-единственный момент инерции, равный

$$I = \left(\frac{m_1 m_3}{M} \right) r_1^2 + \left(\frac{m_2 m_3}{M} \right) r_2^2 + \left(\frac{m_1 m_2}{M} \right) (r_1 + r_2)^2. \quad (8)$$

2. *Симметричная линейная молекула.* В этом случае массы двух крайних атомов равны и имеется достаточно оснований считать равными и оба межъядерных расстояния. Тогда, полагая $m_1 = m_2 = m$ и $r_1 = r_2 = \frac{1}{2} R$, имеем

$$I = \frac{1}{2} m R^2, \quad (9)$$

где m — масса какого-либо из внешних атомов, а R — расстояние между ними. Молекула такого типа ведет себя подобно двухатомному ротатору, и масса центрального атома не входит в выражение для момента инерции.

3. *Симметричная изогнутая молекула.* В этом случае $m_1 = m_2$ и $r_1 = r_2 = r$. Поскольку интерес представляет главным образом вращение вокруг оси симметрии молекулы, положим $\theta + 2\varphi = \pi$. Тогда общие уравнения для моментов инерции примут вид

$$I_x = \left(\frac{2m_1 m_3}{2m_1 + m_3} \right) r^2 \cos^2 \left(\frac{\theta}{2} \right) \quad (10)$$

и

$$I_y = 2m_1 r^2 \sin^2 \left(\frac{\theta}{2} \right). \quad (11)$$

Из отношения двух моментов можно определить валентный угол

$$\operatorname{ctg}^2 \left(\frac{\theta}{2} \right) = \left(1 + \frac{2m_1}{m_3} \right) \frac{I_x}{I_y}. \quad (12)$$

Исключив угол, можно найти расстояние r :

$$r^2 = \frac{I_x}{m_3} + \frac{I_y}{2m_1}. \quad (13)$$

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОМЕНТОВ ИНЕРЦИИ

Моменты инерции измеряются спектроскопически по разделению максимумов в полосах поглощения чисто вращательного или колебательно-вращательного спектров. Чтобы избежать перекрытия трех ветвей в сложном спектре, целесообразно анализировать вращательный спектр в области наиболее длинных волн из тех, какие допускает спектрометр. Этим путем Бьеррум [1] и Эйкен [2], интерпретируя данные Рубенса [3] и Слейтера [4], анализировали чисто вращательные полосы поглощения водяного пара. Эйкен, например, заметил, что интенсивный максимум, соответствующий длине волны 79 $\mu\text{к}$ ($= 0,0079 \text{ см}$), отделен от другого интенсивного максимума при 44 $\mu\text{к}$ тремя слабыми максимумами, причем все пять максимумов разделены одинаковыми интервалами, равными в частотных единицах $7,70 \cdot 10^{11} \text{ сек}^{-1}$.

Пренебрегая в уравнениях членами, связанными с растяжением молекулы, мы допускаем, что интервал между какими-либо двумя соседними максимумами идентичен с вращательной постоянной $h/4\pi^2 I$ [уравнение (15)]

Таблица 1

Моменты инерции некоторых трехатомных молекул

Молекула	Тип	$I \times 10^{40}, \text{ г} \cdot \text{см}^2$		
		I_A	I_B	I_C
O=C=O	Линейная симметричная	—	60,96	—
S=C=S	» »	—	626,2	—
H—O—H	Изогнутая симметричная	0,996	1,908	2,981
D—O—D	» »	1,790	3,812	5,752
H—S—H	» »	2,667	3,076	5,845
O=S=O	» »	12,3	73,2	85,5
O=C=S	Линейная несимметричная	—	135,5	—
N≡N=O	Линейная несимметричная	—	66,0	—

гл. X]; отсюда $I_B = 2,15 \cdot 10^{-40}$ г·см². Подобным же образом Бьеррум обнаружил другую серию максимумов в спектре поглощения с постоянным интервалом, указывающим на существование еще одного момента инерции — $I_A = 0,96$ в тех же единицах. Отношение этих двух моментов составляет приблизительно 2:1, что согласуется с предварительными расчетами Закура [5]. Эйкен пришел также к заключению, что третий момент инерции, на основании данных Слейтера, близок к $3,2 \cdot 10^{-40}$ г·см². В табл. 1 приведены соответствующие данные для молекулы воды и некоторых других молекул.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕЖЪЯДЕРНЫХ РАССТОЯНИЙ И ВАЛЕНТНЫХ УГЛОВ ИЗ МОМЕНТОВ ИНЕРЦИИ

Для демонстрации метода определения межъядерных расстояний и валентного угла из трех моментов инерции нелинейной трехатомной молекулы рассмотрим молекулу воды, используя данные, приведенные в табл. 1, а не впервые использованные Эйкеном. Если ясно, что наибольший из трех моментов представляет I_z , так как он равен сумме двух других, то остается неопределенным, какое из этих двух последних значений относится к I_x . Применяя уравнения (13) и (12) для вычисления межъядерного расстояния и валентного угла, получаем два ряда результатов, как это и показано в табл. 2. Различные значения r близки, но одних этих данных недостаточно для решения вопроса, является

Таблица 2
Спектроскопические значения моментов инерции межъядерного расстояния и валентного угла молекулы воды

$I_x \times 10^{40}$	$I_y \times 10^{40}$	$r, \text{ \AA}$	θ
0,996	1,908	0,967	105°2'
1,908	0,996	0,985	68°30'

Таблица 3

Межъядерные расстояния и валентные углы некоторых трехатомных молекул

Молекула	Межъядерное расстояние, \AA		Валентный угол, град
	$r_{2,3}$	$r_{1,3}$	
O=C=O	1,160	1,160	180
S=C=S	1,554	1,554	180
H-O-H	0,958	0,958	105
D-O-D	0,96	0,96	105
H-S-H	1,3455	1,3455	97
F-O-F	1,42	1,42	104
Cl-O-Cl	1,70	1,71	105
O=S=O	1,432	1,432	122
O=N=O	1,188	1,188	114
O ₃	1,278	1,278	117
O=C=S	1,160	1,560	180
N≡N=O	1,126	1,186	180
H-C≡N	1,059	1,157	180
Cl-C≡N	1,630	1,158	180
Br-C≡N	1,789	1,158	180
I-C≡N	1,995	1,158	180

ли валентный угол острым или тупым. Решение можно найти, руководствуясь в общем случае следующими положениями:

1. Межъядерные расстояния известны из независимых источников, например из опытов по дифракции электронов и в особенности по отражению электронов от кристалла.

2. Выбранные межъядерные расстояния и валентный угол должны совпадать со значениями, дающими правильные частоты колебаний, которые в изогнутой молекуле являются функциями как межъядерных расстояний, так и валентных углов.

3. Принятые расстояния и углы не должны вести к неправильным значениям дипольных моментов. При соответствующем внимании к изложенным соображениям обычно не возникает особых трудностей в выборе правильных величин, отдельные из которых приведены в табл. 3.

Однако в случае молекулы воды возникли трудности и первоначальное решение вопроса, принятое главным образом на основании положения, изложенного в третьем пункте, привело к неточным значениям интересующих нас величин.

Методика эксперимента, основанная на фотолизе вспышкой [5а], позволила определить структуры короткоживущих свободных радикалов, подобных NH_2 .

ДИНАМИКА СИСТЕМЫ ИЗ ТРЕХ ЧАСТИЦ

Кинетическая энергия системы из трех атомов в плоскости $z=0$ равна

$$T = \frac{1}{2} m_1 (\dot{x}_1^2 + \dot{y}_1^2) + \frac{1}{2} m_2 (\dot{x}_2^2 + \dot{y}_2^2) + \frac{1}{2} m_3 (\dot{x}_3^2 + \dot{y}_3^2), \quad (14)$$

где \dot{x}_1 выражает $\partial x_1/\partial t$, $\dot{y}_1 = \partial y_1/\partial t$ и т. д. Все шесть компонент скорости можно непосредственно получить, используя уравнения (2) — (7). Например, компонента скорости первого атома вдоль оси x :

$$\dot{x}_1 = \left(\frac{m_2 + m_3}{M} \right) (\dot{r}_1 \cos \varphi - r_1 \dot{\varphi} \sin \varphi) - \left(\frac{m_2}{M} \right) [\dot{r}_2 \cos(\varphi + \theta) - (\dot{\varphi} + \dot{\theta}) r_2 \sin(\varphi + \theta)].$$

После подстановки этих значений в уравнение (14) получим

$$T = \left[\frac{m_1(m_2 + m_3)}{2M} \right] [\dot{r}_1^2 + r_1^2 \dot{\varphi}^2] + \left[\frac{m_2(m_1 + m_3)}{2M} \right] [\dot{r}_2^2 + r_2^2 (\dot{\varphi} + \dot{\theta})^2] - \left(\frac{m_1 m_2}{M} \right) [\dot{r}_1 \dot{r}_2 \cos \theta + \dot{r}_2 r_1 \dot{\varphi} \sin \theta - \dot{r}_1 (\dot{\varphi} + \dot{\theta}) r_2 \sin \theta + r_1 r_2 \dot{\varphi} (\dot{\varphi} + \dot{\theta}) \cos \theta]. \quad (15)$$

Отсюда видно, что общая кинетическая энергия не зависит от угла наклона φ . В первую очередь нас интересует та доля кинетической энергии, которая зависит от изменений во времени переменных r_1 , r_2 и θ и только во вторую очередь — доля энергии, связанная с изменением во времени угла φ и представляющая собой кинетическую энергию вращения жесткой молекулы относительно оси z . Наиболее важную составляющую кинетической энергии можно получить, отбрасывая в уравнении (15) все члены, содержащие $\dot{\varphi}$ и $\dot{\varphi}^2$. Получаемая таким образом кинетическая энергия внутренних движений молекулы равна

$$T = \frac{1}{2} \mu_1 \dot{r}_1^2 + \frac{1}{2} \mu_2 (\dot{r}_2^2 + r_2^2 \dot{\theta}^2) - \mu_3 (\dot{r}_1 \dot{r}_2 \cos \theta - \dot{r}_1 r_2 \dot{\theta} \sin \theta). \quad (16)$$

где

$$\mu_1 = m_1(m_2 + m_3)/M; \quad \mu_2 = m_2(m_1 + m_3)/M; \quad \mu_3 = m_1 m_2/M. \quad (17)$$

Используя для исключения $\dot{\varphi}$ соотношение $dT/d\dot{\varphi} = 0$, можно получить несколько более точный результат, учитывающий влияние быстрого вращения на валентные расстояния и угол.

В уравнении движения

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial T}{\partial \dot{q}_i} \right) - \frac{\partial T}{\partial q_i} = - \frac{\partial V}{\partial q_i} \quad (18)$$

V выражает потенциальную энергию системы, а три пространственных координаты выбраны так, что их значения для равновесного состояния равны нулю [6]. Если потенциальная энергия была бы известна как функция r_1 , r_2 и θ , то в принципе можно было бы вычислить как три силовые постоянные, так и три частоты колебаний. Но, так как потенциальная функция неизвестна, обычно принимают, что для малых смещений атомов относительно точек их наиболее устойчивых положений приращение потенциальной энергии выражается следующей суммой квадратичных членов:

$$V = V^0 + \frac{1}{2} [k_1 (r - r_1^0)^2 + k_2 (r_2 - r_2^0)^2 + k_3 (\theta - \theta^0)^2], \quad (19a)$$

или

$$V = V^0 + \frac{1}{2} [k_1 (r_1 - r_1^0)^2 + k_2 (r_2 - r_2^0)^2 + \frac{1}{2} k_3 (r_{1,0}^2 + r_{2,0}^2) (\theta - \theta^0)^2]. \quad (19b)$$

При этом членами, содержащими смещение в степенях выше второй, пренебрегают. Согласно этой потенциальной функции, сила, действующая на каждую частицу, равна нулю в положении равновесия и пропорциональна смещению, если это последнее мало. Эта сила называется возвращающей. Из сказанного следует, что каждое из трех внутримолекулярных движений является простым гармоническим колебанием и что уравнения движения можно решить, принимая следующее равенство:

$$q_i = A_i e^{-2\pi i \nu_i t}. \quad (20)$$

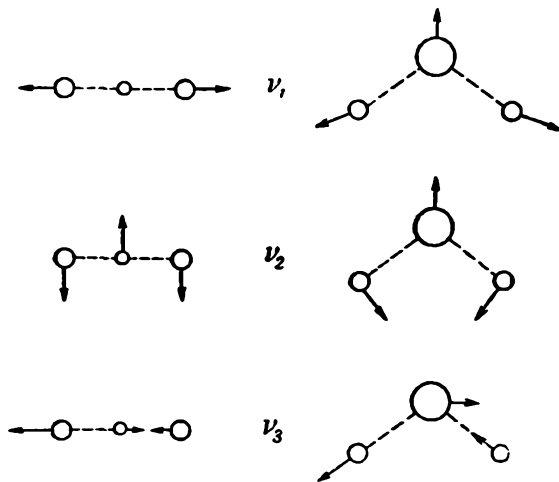
Математические расчеты, не представляющие принципиальных трудностей, но довольно громоздкие, приводят к значениям ν_1^2 , ν_2^2 и ν_3^2 , выраженным через массы атомов, межатомные расстояния, валентный угол и три силовые постоянные.

Следует заметить, что все три силовые постоянные в уравнении (19b) имеют одинаковые размерности, они могут быть выражены в единицах *дин/см*. Что же касается постоянной k_3 , то ее размерность — *дин·см*.

Мы приведем здесь решения, относящиеся только к изогнутой симметричной молекуле, для которой $m_1 = m_2$ и $k_1 = k_2$. В соответствии с прежними обозначениями m_3 — масса центрального атома, а k_3 — постоянная возвращающей силы при деформации. Тогда

$$\left. \begin{aligned} 2(\pi\nu_3)^2 &= \frac{k_1}{m_1} \left(1 + \frac{2m_1}{m_3} \sin^2 \frac{\theta}{2} \right), \\ (2\pi\nu_1)^2 (2\pi\nu_2)^2 &= 2 \frac{k_1}{m_1} \frac{k_3}{m_1} \left(1 + 2 \frac{m_1}{m_3} \right), \end{aligned} \right\} \quad (21)$$

$$(2\pi\nu_1)^2 + (2\pi\nu_2)^2 = \frac{k_1}{m_1} \left(1 + \frac{2m_1}{m_3} \cos^2 \frac{\theta}{2} \right) + 2 \frac{k_3}{m_1} \left(1 + \frac{2m_1}{m_3} \sin^2 \frac{\theta}{2} \right).$$



Р и с. 3. Колебания системы из трех частиц. Пунктирной линией показана валентная связь, а сплошной — одно из направлений движения колеблющегося атома.

Эти уравнения, так же как и уравнения для других типов молекул, можно переписать в виде, позволяющем определить валентный угол θ и три силовые постоянные.

Три типа колебаний показаны на рис. 3 [8].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОСНОВНЫХ ЧАСТОТ КОЛЕБАНИЙ

Три вида колебаний, свойственных трехатомной молекуле, связаны, как мы видели, одно с другим, а также с силовыми постоянными, углами между валентными связями и массами атомов. Таким образом, законы динамики ограничивают как интенсивность, так и число типов колебаний. Тем не менее в реальном спектре молекулы имеют место обертоны и комбинированные частоты, причем каждая полоса поглощения обладает тонкой структурой, так же как и в случае двухатомных молекул.

Полный спектр весьма сложен, и определение основных частот на основании интенсивностей и положений полос поглощения стало изящной и вполне специализированной областью науки. Рассмотрим этот метод на примере тщательно изученного [9] полосатого спектра углекислоты.

Инфракрасный спектр CO_2 состоит из серии полос поглощения, каждая из которых имеет два максимума, разделенных интервалом приблизительно в 30 см^{-1} .

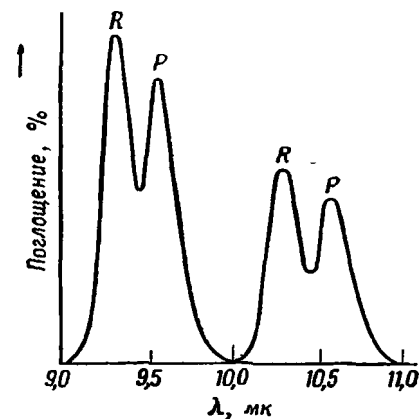


Рис. 4. Дублеты в инфракрасном спектре двуокиси углерода.

Эти пары максимумов соответствуют *P*- и *R*-ветвям, рассмотренным в гл. X. Пары максимумов часто встречаются в виде дублетов, разделенных интервалом около 105 см^{-1} , как это показано на рис. 4 [10]. В табл. 4 приведены положения полос поглощения, выраженные в микронах (первый столбец) и волновых числах (второй столбец). В третьем столбце указаны относительные интенсивности полос, а в следующем — средние значения волновых чисел для максимумов, лежащих близко друг к другу. В двух последних столбцах приведены результаты интерпретации полос, согласно Шеферу [11] и Эйкену [12]. Шефер, приняв изогнутую модель молекулы, пришел к выводу, что максимумы поглощения наиболее интенсивных полос (*A*, *B* и *C*) с относительными интенсивностями соответственно 6, 10 и 10 непосредственно дают три основные частоты колебаний, которые в этом случае должны быть равны 3670 , 2352 и 672 см^{-1} . К подобным же выводам пришел и Деннисон [13]. Эйкен обратил внимание на несовместимость изогнутой модели молекулы двуокиси углерода с теплоемкостью газа. При низких температурах колебательная теплоемкость пренебрежимо мала, а опытные значения вращательной теплоемкости ясно указывают на вращение молекулы, подобное вращению жесткой гантели. Поэтому молекула должна быть линейной. Далее, в случае симметричной линейной трехатомной молекулы оптически активны только две из трех частот. Колебание, совпадающее с частотой ν_1 (см. рис. 3), не изменяет дипольного момента молекулы (равного нулю) и поэтому не обнаруживается в спектре поглощения, за исключением комбинаций с двумя активными частотами. В связи с этим Эйкен принимает, что две из частот колебаний легко можно найти непосредственно из положений интенсивных максимумов поглощения, а третья встречается только в комбинации. Для наиболее интенсивных полос в областях $15,05$ —

Таблица 4

Инфракрасный спектр поглощения двуокиси углерода

λ , мк.	ν , см ⁻¹	Интенсивность	Среднее значение, ν , см ⁻¹	Обозначение линии	Интерпретация
15,05	664	10	} 672	C.	ν_2
14,7	680	10			
12,7	787	1			
10,57	944	1	} 959	} K	$\nu_3 - \nu_1$
10,27	974	1			
9,55	1048	1	} 1062		
9,30	1075	1			
4,900	2041	3	} 2051		
4,855	2060	3			
4,280	2336	10	} 2352	B	ν_3
4,255	2367	10			
3,286	3043	0	} 3052	H	$\nu_2 + \nu_3$
3,268	3061	0			
2,776	3602	6	} 3618	} A	$\nu_1 + \nu_3$
2,753	3633	6			
2,698	3706	6	} 3721		
2,677	3736	6			
2,098	4777	2	} 4784		
2,087	4790	2			
2,048	4883	2	} 4895		
2,039	4905	2			
1,999	5001	3	} 5012	F.	$\nu_3 + 2\nu_1$
1,991	5023	3			
1,629	6153	1	} 6153	E	$2\nu_3 + \nu_1$
1,602	6243	1			
1,465	6825	1	6825	D	$3\nu_3 + \nu_1$

14,7 мк и 4,280—4,255 мк были, таким образом, получены значения

$$\nu_2 = 672 \text{ см}^{-1} \text{ и } \nu_3 = 2352 \text{ см}^{-1}.$$

Так как полосы в области 2,098—2,039 мк соответствовали волновому числу около 4784 см^{-1} , их стали рассматривать в качестве первой гармоники ($2\nu_3$) второй из основных частот, приведенных выше. Эта гармоника должна бы составлять 4704 см^{-1} . Согласно Вейцелю, однако, полоса при 2,048—2,039 мк дает $\nu_3 + 2\nu_1$. Интерпретация остающихся полос ясна из последнего столбца табл. 4. Таким образом, если

$$\nu_1 + \nu_3 = 3670 \text{ см}^{-1}, \text{ то } \nu_1 = 1318 \text{ см}^{-1}.$$

Последняя величина найдена непосредственно по наиболее интенсивной линии смещения в спектре комбинационного рассеяния. Приведенные здесь величины с небольшими поправками были приняты в качестве основных частот.

В табл. 5 собраны значения, полученные аналогичным путем для других трехатомных молекул. Определение основных частот в случае изогнутых молекул представляет более простую задачу. Так, например, в молекуле, подобной двуокиси азота NO_2 с валентным углом $113 \pm 13^\circ$, все

основные частоты, равно как и их комбинации, такие, как $(\nu_1 + \nu_2)$, можно наблюдать непосредственно на опыте. В дополнение к данным об обертонах, комбинациях и относительных интенсивностях, помогающим разобраться

Таблица 5

Основные частоты колебаний трехатомных молекул (в см^{-1})

Молекула	ν_1	ν_2	ν_3
O=C=O	1286	667	2349
S=C=S	660	397	1523
H—O—H	3652	1595	3756
D—O—D	2666	1179	2784
H—S—H	2611	1290	2684
D—S—D	1892	934	1999
H—S—D	1910	1078	2019
F—O—F	830	490	1110
Cl—O—Cl	680	330	973
O=S=O	1152	524	1361
O=N=O	1320	648	1621
O ₃	1037	710	1740
O=C=S	859	527	2079
N≡N=O	1285	589	2224
H—C≡N	2089	712	3312
D—C≡N	1897	569	2630
Cl—C≡N	729	397	2201
Br—C≡N	580	368	2187
I—C≡N	470	321	2158
H—C—H	2968	1444	3000

в различных сложных спектрах, весьма существенную помощь оказывают спектры комбинационного рассеяния, позволяющие определить неактивные частоты, постулированные в комбинационных полосах инфракрасных спектров поглощения симметричных трехатомных молекул.

МОЛЕКУЛЯРНАЯ СУММА ПО СОСТОЯНИЯМ ТРЕХАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ (В СЛУЧАЕ ИДЕАЛЬНОГО ГАЗА)

При отсутствии внешнего поля сил и взаимодействия между молекулами сумма по состояниям трехатомной молекулы состоит из поступательной, вращательной и колебательной компонент:

$$f = f_{\text{пост}} f_{\text{вращ}} f_{\text{колеб}}. \quad (22)$$

Допустим, что вращательное движение является классическим, а колебание — простым гармоническим. Принимая, что линейная молекула имеет только один момент инерции и две степени свободы вращения, а деформационное колебание молекулы дважды вырождено, получаем

$$f = \frac{g [2\pi (m_1 + m_2 + m_3) kt]^{3/2} V e}{h^3 N} \frac{8\pi^2 I k T}{\sigma h^2} \times \\ \times (1 - e^{-h\nu_1/kT})^{-1} (1 - e^{-h\nu_2/kT})^{-2} (1 - e^{-h\nu_3/kT})^{-1}. \quad (23)$$

У нелинейной молекулы три момента инерции и три степени свободы вращения; отсюда

$$f = \frac{g [2\pi (m_1 + m_2 + m_3) kT]^{3/2} V e \pi^{1/2} (8\pi^2 kT)^{3/2} (I_A I_B I_C)^{1/2}}{h^3 N \sigma h^2} \times \\ \times (1 - e^{-h\nu_1/kT})^{-1} (1 - e^{-h\nu_2/kT})^{-1} (1 - e^{-h\nu_3/kT})^{-1}. \quad (24)$$

Число симметрии σ равно единице для несимметричной молекулы и двум для симметричной безотносительно к тому, линейна молекула или изогнута.

Используем теперь эти выражения и данные табл. 1 и 5 для расчета энтропий и свободных энергий газообразных систем при стандартных давлениях и температуре; при этом примем g равным единице.

СТАНДАРТНЫЕ ЭНТРОПИИ ГАЗООБРАЗНЫХ СИСТЕМ ТРЕХАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ

1. *Линейные симметричные молекулы; примеры:* $O=C=O$, $S=C=S$. Из общего соотношения между энтропией и суммой по состояниям и принимая во внимание допущение о независимости различных видов движения, имеем

$$S = S_{\text{пост}} + S_{\text{вращ}} + S_{\text{колеб}}.$$

Так как число симметрии равно в данном случае 2 и система подчиняется законам идеальных газов, получаем

$$S = Nk \left\{ \ln \frac{[2\pi (m_1 + m_2 + m_3) kT]^{3/2}}{h^3} \frac{kT}{P} + \frac{5}{2} \right\} + Nk \left\{ \ln \frac{4\pi^2 I kT}{h^2} + 1 \right\} + \\ + Nk \sum_{i=1}^4 \left\{ \frac{k\nu_i}{kT} \left(\frac{e^{-h\nu_i/kT}}{1 - e^{-h\nu_i/kT}} \right) - \ln (1 - e^{-h\nu_i/kT}) \right\}. \quad (25)$$

Таким образом, мольная энтропия ($N = N_0$) двуокиси углерода при стандартных давлениях ($P = 1,0132 \cdot 10^6$ *дин/см²*) и температуре ($298,16^\circ$ К) оказывается равной $S_{298,16}^0 = 37,39 + 13,08 + 0,363 = 50,833$ *кал/моль·град*. Более подробные вычисления показывают, что 98,5% относительно малой колебательной составляющей энтропии приходится на долю деформационного колебания. Энтропия CO_2 впервые была рассчитана Родебушем [14] и Баджером и Ву [15]. Они использовали слегка отличающееся значение момента инерции ($I = 70,6 \cdot 10^{-40}$), а также более точный способ суммирования членов в сумме по состояниям и нашли, что $S_{298,1}^0 = 51,07$. С помощью косвенного метода (определяя энтропию CO_2 из энтропий углерода и кислорода и свободной энергии образования двуокиси углерода) им удалось установить, что имевшиеся в то время экспериментальные данные приводили к весьма близкому значению энтропии, а именно около 50,5. Прямое калориметрическое определение $S_{298,1}^0$, выполненное позже [16], привело к значению, равному 51,11, что превосходно согласуется с вычисленным значением, а также подтверждает величину, найденную косвенным путем.

Для молекулы сероуглерода расчеты можно провести точно таким же путем. Частоты колебаний $\nu_1 = 655,5$ *см⁻¹*, $\nu_2 = 396,8$ (статистический вес равен 2) и $\nu_3 = 1532$, которые лишь незначительно отличаются от приведенных в табл. 5, ведут соответственно к следующим значениям составляющих колебательной энтропии: 0,441; 2,167 и 0,016. Отсюда $(S_{298,16}^0)_{\text{колеб}} = 2,624$, причем наибольшая часть общей суммы обязана своим происхождением тому, что деформационное колебание является вырожденным и слабым. Для $S_{\text{вращ}}^0$ и $S_{\text{пост}}^0$ при той же температуре расчет дает 15,725 и 39,255; отсюда общая

молярная энтропия в стандартном газообразном состоянии равна 57,60, что хорошо согласуется со значением $57,48 \pm 0,5$, полученным в результате термодинамических исследований [17].

2. *Изогнутые симметричные молекулы; примеры: H—O—H, D—O—D, H—S—H.* Теперь в общее статистическое выражение для энтропии

$$S = NK \left[\ln f + T \left(\frac{d \ln f}{dt} \right)_v \right] \quad (\text{VIII.20})$$

необходимо подставить значение f из уравнения (24), положив $\sigma=2$. Тогда из данных табл. 1 и 5 можно найти энтропию водяного пара; она оказывается равной

$$S_{298,16}^0 = 34,61 + 10,48 + 0 = 45,09 \text{ кал/моль} \cdot \text{град.}$$

Колебательная составляющая энтропии настолько мала, что ею можно пренебречь. Из табл. 6 видно, что значение энтропии, полученное из

Таблица 6

Калориметрическое определение энтропии H_2O

	ΔS , кал/моль · град
0—10° К ($h\nu_m/k=192^\circ$)	0,022
10—273,1° К; кривая C_p для льда	9,081
Плавление при 273,1° К; $1435,7/273,1$	5,257
273,1—298,1° К; кривая C_p для жидкости	1,580
Испарение при 298,1° К; $10\,499/298,1$	35,220
Сжатие до 760 мм рт. ст.; $R \ln 2,3756/760$	—6,886
Поправка на неидеальность газа	0,002
Общая энтропия (по данным наблюдений) для стандартного состояния	44,28 ± 0,05

калориметрических измерений [18], меньше вычисленного значения на 0,81 кал/моль · град.

Если использованная здесь сумма по состояниям правильна, то следовало бы искать ошибку в термических измерениях. Однако точность этих данных не подлежит сомнению. Поэтому возможно, по Полингу, что лед при самой низкой достижимой температуре в действительности не находится в состоянии полной упорядоченности и что ориентация водородных связей случайна. Если бы это было так, то энтропия льда при абсолютном нуле температуры не равнялась бы нулю и имела положительное значение, оцениваемое Полингом в $R \ln (3/2) = 0,806 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$. Эта величина численно близка к фактической разности. Подобное же расхождение в 0,77 кал/моль · град имеет место и в случае окиси дейтерия [19], но оно отсутствует в случае сероводорода, когда разницу в 0,16 кал/моль · град следует, вероятно, приписать ошибке опыта [20].

3. *Линейная несимметричная молекула; примеры: N≡N=O; S=C=O.* Анализ полосатого спектра закиси азота показывает, что эта молекула линейна и обладает моментом инерции, равным $66,0 \cdot 10^{-40} \text{ г} \cdot \text{см}^2$ [21]. В этом случае соображения, основанные на данных о валентности, позволяют сделать вывод о том, что молекула несимметрична и имеет строение N≡N=O. Если такая молекула повернется на угол π , то в новом положении ее пространственная конфигурация будет отличаться от прежней; поэтому при рас-

чете из суммы по состояниям вращательной составляющей энтропии мы поступаем точно так же, как и в случае двуокиси углерода, с тем лишь отличием, что не учитываем число симметрии 2. Рассчитанная таким образом величина $S_{\text{вращ}}$ при температуре кипения $184,59^\circ \text{K}$ равна $13,38 \text{ кал/моль} \times \text{град}$. При той же температуре и атмосферном давлении поступательная составляющая энтропии вычисляется с помощью обычного уравнения. Она равна $34,91 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$. Что касается трех колебательных составляющих, то из табл. 5 видно, что здесь опять только дважды вырожденное деформационное колебание достаточно медленно, чтобы составить заметный вклад. Если $\nu_2 = 589,1 \text{ см}^{-1}$, то $h\nu_2/kT = 4,569$ и $S_{\text{колеб}} = 0,232$. Вычисленное на основе этих данных значение общей энтропии при $184,59^\circ \text{K}$ равно $48,552$ эн. ед. Более точные вычисления выполнили Родебуш [22], Бадгер и Ву [23], а также Блю и Джиок [24] (они получили значение, равное $48,501$ эн. ед.). Благодаря работам Блю и Джиока стало известным экспериментальное значение энтропии, определяемое на основании данных табл. 7.

Таблица 7

Калориметрическое определение энтропии закиси азота

	ΔS , кал/моль · град
$0-14^\circ \text{K}$; $\theta = h\nu_m/k = 127^\circ$	0,214
$14-182,26^\circ \text{K}$; график $C_p - \ln T$ для твердой N_2O	16,792
Плавление; $1563,0/182,26^\circ$	8,576
$182,26-184,59^\circ \text{K}$; график $C_p - \ln T$ для жидкости	0,223
Испарение; $3958/184,59^\circ$	21,442
Поправка на неидеальность газа	0,11
Энтропия 1 г-моля при температуре кипения	47,36

Как видно, в этом случае найденная на опыте энтропия снова оказывается меньше спектроскопического значения на $1,14 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$. По данным Клузиуса, впервые пришедшего к такому выводу, разница составляла $1,09 \pm 0,2$. Чтобы в полной мере оценить точность, с которой как Джиок, так и Клузиус проводили свои опыты, необходимо обратиться к их оригинальным работам. Атомы, находящиеся на концах молекулы закиси азота, хотя и различны, но имеют одинаковые электронные структуры. Поэтому возможно, как предполагают эти авторы, что при образовании упорядоченной решетки не заметно различия между обоими концами молекулы. Если это в действительности так, то было бы необходимо и в случае закиси азота, как и в случае двуокиси углерода, включать в ротационную сумму по состояниям число симметрии, равное 2; это уменьшило бы вычисленную энтропию на $R \ln 2$, т. е. на $1,377$. Тот факт, что наблюдаемая разница меньше этой величины, заставляет предположить наличие до некоторой степени упорядоченного расположения. Трехатомные молекулы закиси азота и двуокиси углерода в отношении энтропии во многом похожи друг на друга так же, как и двухатомные молекулы окиси углерода и азота.

Случай сероокиси углерода вполне ясен. Низкая частота опять дважды вырождена, но вырождение в кристалле не имеет места, так как вычисленная энтропия [26] хорошо согласуется с найденными на опыте значениями [27], как это видно из табл. 8.

СВОДКА СТАНДАРТНЫХ ЗНАЧЕНИЙ ЭНТРОПИЙ

В большинстве исследованных систем (табл. 8) имеет место полное согласие между опытными и вычисленными значениями энтропии. Аномалия в случае закиси азота исчезает, когда на основе электронного подобия этой молекулы и молекулы двуокиси углерода N_2O рассматривается как симметричная молекула. Устойчивым сохранением случайного расположения водородных мостиков можно объяснить расхождение данных для легкой и тяжелой воды*. Результаты для двуокиси азота [29] согласуются, но расчеты в этом случае несколько осложнены частичной димеризацией в N_2O_4 .

Таблица 8

Сводка мольных энтропий трехатомных молекул при $298,16^\circ K$ и 1 атм

Молекула	$S^0_{298,16}$, кал/г-моль·град	
	определено калориметрически	вычислено из спектроскопических данных
CO_2	51,11	51,07
CS_2	$57,5 \pm 0,5$	57,60
COS	55,27	55,37
N_2O	51,44	52,581
H_2O	44,28	45,101
D_2O	46,69	45,46
H_2S	51,74	51,905
HCN	47,92	48,23
SO_2	59,24	59,18

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СВОБОДНОЙ ЭНЕРГИИ ГИББСА
(ДЛЯ СТАНДАРТНОГО СОСТОЯНИЯ)

Как и в случае двухатомных молекул, рассчитываемый термодинамический потенциал является эффективным значением, получаемым из суммы по состояниям, включающей полную внутреннюю энергию молекулы за вычетом остаточной энергии, т. е.

$$G_{\text{эфф.}} = G_{\text{общ.}} - E_0 = -NkT \ln \frac{f}{e},$$

где f — эффективная сумма по состояниям, постоянно используемая нами. Запишем общее уравнение для свободной энергии Гиббса системы трехатомных молекул, ведущих себя подобно жестким ротаторам с тремя степенями свободы, обладающих моментами инерции I_A , I_B и I_C и совершающих три простых гармонических колебания:

$$-\left(\frac{G-E_0}{T}\right) = Nk \ln \left\{ \frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} \frac{kT}{P} \frac{\pi^{1/2} (I_A I_B I_C)^{1/2} (8\pi^2 kT)^{3/2}}{\sigma h^3} \sum_{i=1}^3 (1 - e^{-h\nu_i/kT})^{-1} \right\}. \quad (26)$$

*) Вопрос о стандартных энтропиях рассмотрен Истмэпом [28]; его работа, однако, написана тогда, когда имелись только два использованных здесь значения энтропии.

Таким образом, эффективная свободная энергия 1 *g*-моля ($N = N_0$ и $Nk = R$) в стандартном состоянии ($P = P^0$) равна

$$-\left(\frac{G^0 - E_0^0}{T}\right) = R \ln \left\{ \frac{4\pi(\bar{m})^{3/2} (2\pi kT)^4}{h^5 P^0 \sigma \Sigma (1 - e^{-h\nu/kT})} \right\}, \quad (27)$$

где $\bar{I} = (I_A I_B I_C)^{1/3}$. Для линейной молекулы

$$-\left(\frac{G^0 - E_0^0}{T}\right) = R \ln \left\{ \frac{2\pi^{1/2} m^{3/2} I (2\pi kT)^{7/2}}{h^5 P^0 \sigma \Sigma (1 - e^{-h\nu/kT})} \right\}, \quad (28)$$

причем деформационное колебание считается дважды вырожденным. Подставляя численные значения констант из табл. 1 и 5, получаем уравнения для свободной энергии Гиббса в очень простой форме. Например [30],

$$\begin{aligned} -(G^0 - E_0^0)/T &= 5,49 + 4R \ln T + R \ln f_{\text{колеб}} \text{ для } \text{SO}_2, \\ -(G^0 - E_0^0)/T &= 7,93 + \frac{7}{2} R \ln T + R \ln f_{\text{колеб}} \text{ для } \text{CS}_2, \\ -(G^0 - E_0^0)/T &= 7,40 + \frac{7}{2} R \ln T + R \ln f_{\text{колеб}} \text{ для } \text{COS}. \end{aligned}$$

Другие значения, полученные с помощью уравнений (27) и (28) этой главы, приведены в табл. 9. Следует иметь в виду, что ни одна из величин этой таблицы не включает влияния ядерного спина.

Таблица 9

Эффективные молярные свободные энергии трехатомных газов ($G^0 - E_0^0$)/ T при 1 ат.м (в кал/*g*-моль·град)

<i>T</i> , °К	H ₂ O [49]	H ₂ S [50]	SO ₂ [51]*	CO ₂ [49]	CS ₂ [51]	COS [51]
298,16	37,23	41,17	50,95	43,58	48,28	47,39
400	39,57	43,53	53,49	45,85	50,90	49,81
500	41,36	45,34	55,50	47,69	53,04	51,79
600	42,83	46,83	57,21	49,28	54,89	53,50
800	45,19	49,27	60,05	51,94	57,97	56,37
1000	47,07	51,24	62,39	54,16	60,51	58,75
1500	50,59	55,06	—	58,54	65,44	63,40

* Кросс [51] использовал значения для S—O=1,46 Å и угол между двумя O—S-связями, равный 122° [52]. Достоверные данные, полученные путем дифракции электронов, подсказывают желательность пересмотра значений моментов инерции молекулы SO₂, приведенных в нашей таблице. Использование более старых данных Гордоном [53], дает значения $-(G^0 - E_0^0)/T$, заниженные на 0,39.

Труднее оценить ошибку, вносимую в эти вычисления при использовании для вращательной суммы по состояниям выражения [46] гл. VIII. В случае симметричной трехатомной молекулы с моментами I_A и I_C ($I_A < I_C$) более точное выражение [31, 32] получается путем умножения использованной здесь предельной функции на величину

$$\left\{ 1 + \frac{1}{12} \frac{h^2}{8\pi^2 I_C kT} \left(1 - \frac{I_A}{I_C} \right) \right\} \exp \left[\frac{1}{4} \frac{h^2}{8\pi^2 I_C kT} \right].$$

Как легко видеть, поправки для большинства молекул малы. Когда I_B не равно I_C , вероятно, следует вводить аналогичный поправочный множитель [33]. В случае воды при 1000° К поправка для G^0 составляет 71 кал/моль. Приведенные значения свободной энергии получены с помощью простых

формул. Такие численные значения можно рассматривать как имеющие точность до 0,15 ед. для $-(G^0 - E^0)/T$, причем неточность связана главным образом с определением межъядерных расстояний и, следовательно, моментов инерции. Следует отметить, что члены, учитывающие взаимодействие отдельных видов внутримолекулярного движения, пренебрежимо малы, даже если температура достигает порядка 1500°K *. Величина эффекта растяжения может быть оценена в случае молекулы воды из следующих данных Фрейденберга и Мекке:

$$\begin{aligned} I_A \times 10^{40} &= 0,996 + 0,045v_\sigma + 0,026v_\pi - 0,098v_\delta, \\ I_B \times 10^{40} &= 1,908 + 0,014v_\sigma + 0,033v_\pi - 0,034v_\delta, \\ I_C \times 10^{40} &= 2,981 + 0,047v_\sigma + 0,062v_\pi - 0,062v_\delta. \end{aligned}$$

Для основного колебательного уровня молекулы $(I_A I_B I_C)^{1/2} = 2,380 \times 10^{-60} \text{ г}^3/2 \cdot \text{см}^3$. Если же каждое из трех колебательных квантовых чисел равно трем, то $(I_A I_B I_C)^{1/2} = 2,210 \cdot 10^{-60}$. Фактически, как мы видели, колебания обуславливают лишь небольшое изменение свободной энергии, а следовательно, и влияние растяжения не велико. Следует отметить, что большие квантовые числа деформационного колебания v_δ обуславливают уменьшение эффективного момента инерции i , таким образом, действуют противоположно большим квантовым числам симметричного v_σ или антисимметричного v_π валентных колебаний.

ПОЛЯРНЫЕ СВОЙСТВА ТРЕХАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ

Спектроскопическое изучение трехатомных молекул столь же важно и столь же интересно, как и анализ электростатических данных, которым мы сейчас и займемся. Как и в случае двухатомных молекул, спектры поглощения и испускания доставляют сведения о межатомных расстояниях и частотах колебаний, тогда как данные о диэлектрических свойствах и рефракции являются источником знания молекулярной поляризуемости и значений дипольных моментов. Так как поляризуемость является мерой деформации электронных орбит, она представляет свойство, общее для всех электронных систем и поэтому для всех типов молекул. Данные для трехатомных молекул включены в табл. 14. Существование постоянного электрического диполя как в случае трехатомных, так и двухатомных молекул обусловлено их асимметрией. Хотя и нет необходимости в привлечении новых принципов, следует отметить важное отличие, состоящее в том, что как поляризуемость, так и постоянный дипольный момент, наблюдаемые для трехатомных молекул, являются сложными величинами. Если геометрия молекулы известна, то обычно оказывается возможным, как показал Дж. Дж. Томсон, разложить вектор общего дипольного момента на составляющие для каждой связи. Однако для определения удельных поляризуемостей, связанных с различными осями молекулы, требуется постановка специальных опытов. Мы ограничимся здесь рассмотрением вопроса об общей поляризуемости и о постоянном дипольном моменте.

Как и при изучении двухатомных молекул, выразим общую мольную поляризацию с помощью уравнения

$$P = \frac{D-1}{D+2} V_m = a + b/T, \quad (29)$$

где D — диэлектрическая постоянная, V_m — мольный объем и T — абсолютная температура. Тогда статическую поляризуемость α_0 и суммарный

* Для воды при 1500°K разность энтропий составляет 0,1276% неисправленного значения.

дипольный момент μ можно получить, зная постоянные a и b из соотношений

$$\alpha_0 = \frac{3}{4\pi N_0} a, \quad (\text{X}, 100)$$

$$\mu = \frac{3}{2} \left(\frac{k}{\pi N_0} \right)^{1/2} b^{1/2}. \quad (\text{X}, 101)$$

Эти соотношения мы применим к нескольким типичным системам трехатомных молекул в газообразном состоянии.

H_2O . Сильно полярные молекулы стремятся ассоциироваться в димеры или более высокие полимеры; отсюда, изучение полярных свойств таких молекул необходимо проводить при относительно высоких температурах, когда степень димеризации мала. Соответствующие условия реализуются в парах воды при температуре выше 400°K . Наиболее точные данные (табл. 10) [34] относятся к системам при постоянной плотности $4,181 \cdot 10^{-4} \text{ г/см}^3$.

Таблица 10

Общая мольная поляризация водяного пара

T	$(1/T) \times 10^3$	$(D-1) \times 10^3$	$P, \text{ см}^3/\text{моль}$ (по данным наблюдений)
393	2,5445	4,0020	57,50
423	2,3640	3,7167	53,40
453	2,2075	3,4881	50,10
483	2,0704	3,2873	47,23

Мольный объем равен $4,309 \cdot 10^4 \text{ см}^3$, а давление — несколько меньше атмосферного.

Исследователи выразили полученную ими зависимость с помощью формулы

$$P = 3,64 + 21\,050/T; \quad (30)$$

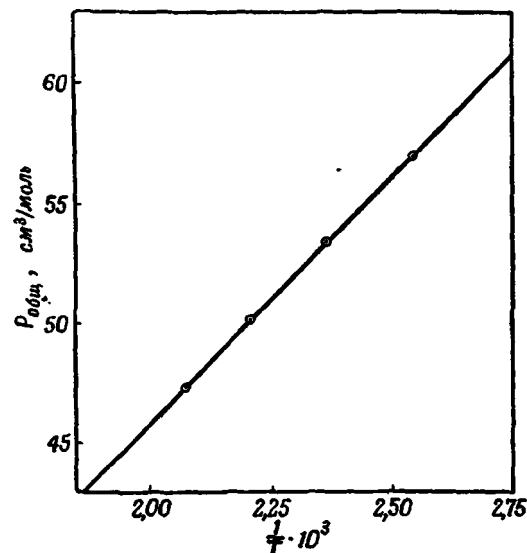
откуда $\mu = 1,84_3 \cdot 10^{-18}$ эл. ст. ед. и $\alpha_0 = 1,43_3 \cdot 10^{-24} \text{ см}^3$. Величина дипольного момента, вычисленная на основе этих данных, несколько меньше значения, найденного ранее Ионом [35], но и эта величина все еще слишком высока. Повторное изучение данных Зенгера и Штейгера показывает, что результат для самой низкой температуры — где имеет место наибольшее отклонение от состояния идеального газа — дает на графике точку, не лежащую на прямой. Отбрасывая эту точку и используя постоянный наклон прямой для высоких температур, получают уравнение, точно воспроизводящее экспериментальные данные:

$$P = 4,27 + 20\,760/T;$$

из него находят $\mu = 1,83_4 \cdot 10^{-18}$ эл. ст. ед. и $\alpha_0 = 1,68_2 \cdot 10^{-24} \text{ см}^3$. В соответствии с этим анализом мы будем пользоваться значением поляризуемости, полученным на основании данных о диэлектрических свойствах; оно меньше значения поляризуемости, получаемого из оптических данных.

Использованный метод определения α_0 представляет собой экстраполяцию, которая в данном случае сводится к распространению данных, полученных для температур вблизи 90° , на область вплоть до 500° (рис. 5). Такой метод хотя и дает достаточно надежное значение градиента b , а следовательно, и дипольного момента, но оставляет некоторую неуверенность в надежности значений постоянной a , а поэтому и значений

поляризуемости. Такое же ограничение имеет место во всех экспоненциальных соотношениях, таких, как зависимость между давлением пара или скоростью реакции и температурой; опыт всегда дает более надежные значения



Р и с. 5. Общая молярная поляризация водяного пара.

интерполяции значения $9,32 \cdot 10^{-3}$, $6,89 \cdot 10^{-3}$ и $5,60 \cdot 10^{-3}$ для $(D-1)$ соответственно при температурах 283,1, 333,1 и 373,1° К и атмосферном давлении. Соответствующие поляризации, т. е. 72,19, 62,77 и 57,16 см³/г-моль, как было найдено, лежат на прямой линии, описываемой эмпирическим уравнением

$$P = 10,58 + 17300/T.$$

Отсюда следует, что

$$\mu = 1,67_4 \cdot 10^{-18} \text{ эл. ст. ед.}$$

$$\text{и } \alpha_0 = 4,16_7 \cdot 10^{-24} \text{ см}^3.$$

Более поздние измерения для той же самой системы [37] привели к уравнению

$$P = 9,38 + 16830/T$$

и значениям констант:

$$\mu = 1,65_2 \cdot 10^{-18} \text{ эл. ст. ед. и } \alpha_0 = 3,69_4 \cdot 10^{-24} \text{ см}^3.$$

Таким образом, нет особых сомнений относительно величины дипольного момента, который можно принять равным $(1,66 \pm 0,01) \cdot 10^{-18}$ эл. ст. ед., но значение поляризуемости, согласно ранней работе Бедекера, превышает значение, найденное Катбертсоном из оптических данных, тогда как, согласно более позднему исследованию Цана, значения α_0 , полученные из обоих источников, согласуются удовлетворительно.

скрытой теплоты испарения или энергии активации, чем расчетные значения, основанные на гипотетических допущениях относительно давления или скорости при бесконечно высокой температуре.

SO₂. Вопрос о строении молекул двуокиси серы представляет исторический интерес. Несмотря на то, что на примерах двухатомных молекул водорода и окиси углерода, а также закиси азота и двуокиси углерода, т. е. молекул трехатомных, было подтверждено теоретическое соотношение Максвелла ($D=n^2$), в случае двуокиси серы наблюдалось противоречие закону и уже в 1885 г. Клеменсис считал это исключением. Тщательное повторение измерений [36] диэлектрической проницаемости подтвердило это заключение. Из чисел, приведенных в табл. 11, Бедекер получил путем

Таблица 11

Значения диэлектрической проницаемости двуокиси серы

T, °K	D	T, °K	D
283,4	1,00928	322,5	1,00734
289,5	1,00893	337,2	1,00669
294,7	1,00869	349,2	1,00634
310,6	1,00794	376,4	1,00551
315,3	1,00765		

CO₂. Как уже упоминалось, на примере двуокиси углерода было раньше всего подтверждено классическое соотношение между коэффициентом преломления и диэлектрической постоянной. Более поздние данные, приведенные в табл. 12, наглядно показывают изменение общей мольной поляризации с температурой, описываемое приближенным уравнением

$$P = 7,29 + 22/T;$$

оно ведет к поляризуемости, равной $2,87 \cdot 10^{-24}$ см³/моль, и к дипольному моменту порядка $0,06 \cdot 10^{-18}$ эл. ст. ед. [37]. Этот результат столь необычен

что к его интерпретации необходимо подходить с большой осторожностью. Спектроскопические данные указывают на линейную структуру молекулы CO₂, а химическое строение говорит о том, что она симметрична, поэтому трудно объяснить наличие постоянного дипольного момента. Последние более точные данные (табл. 13) показывают, что при постоянной температуре величина P возрастает почти линейно с давлением. Значение, экстраполированное к нулевому давлению при 373,1° К в газовой фазе, составляет $7,64$ см³; это дает поляризуемость, равную $3,00_9 \cdot 10^{-24}$ см³/моль. Таким образом, возможно, что данные для газообразной двуокиси углерода, экстраполированные при различных температурах к нулевому давлению, могут дать правильное значение $\mu=0$, которое мы вправе ожидать.

Жидкая двуокись углерода, по-видимому, несколько более полярна, чем газ при том же давлении, но при температуре на 100° ниже; известно, что $P=7,81$ см³ и $\alpha_0=3,076 \cdot 10^{-24}$ см³. Различие, однако, очень мало, так же как и в случае воды, когда $P_{\text{жидк}}=3,707$ см³ при 371° К и 3,714 при 273° К, что соответствует значениям $\alpha_{\text{общ}}=1,460 \cdot 10^{-24}$ и $1,461 \cdot 10^{-24}$ см³. Так как $\alpha_0=1,444 \cdot 10^{-24}$ см³, диполи молекул воды, измеряемые в газовой фазе при низком давлении, должны почти полностью взаимно погашаться в жидкой фазе. Это электростатическое взаимодействие диполей во многом объясняет относительно большие теплоты испарения полярных жидкостей [37а].

HCN. Данные, приведенные в табл. 12 для газообразного цианистого водорода [38], представлены графически в виде кривой на рис. 6 наряду с некоторыми другими, уже рассмотренными кривыми. Таким образом мы видим, что в этом случае линейная зависимость нарушается при низких температурах, когда ассоциация является осложняющим фактором, стремящимся уменьшить эффективный дипольный момент, отнесенный

Таблица 12

Величина мольной поляризации некоторых трехатомных молекул при различных температурах

Молекула	P , см ³ /г-моль	Литературная ссылка	Т°К
CO ₂	7,374	54	199,2
	7,381		200,6
	7,261		286,6
	7,336		293,0
	7,119		469,0
SO ₂	72,61	54	267,6
	72,19	56	283,1
	66,09	54	295,5
	62,77	56	333,1
	54,99	54	366,9
	57,16	56	373,1
	47,49	54	443,8
HCN	118,7	55	303,1
	113,3		310,3
	91,0		345,1
	84,2		368,6
	82,2		380,1
	79,7		394,1
	68,6		474,1

Таблица 13

Мольная поляризация двуокиси углерода при различных давлениях и температурах [57]

Состояние	Температура, °C	Давление, атм	Мольный объем V_m , см ³	$D-1$	$P_{\text{общ.}} = \frac{D-1}{D+2} V_m$, см ³ /моль
Газ	373,1	20	1461	0,01578	7,65
		30	947	0,02457	7,69
		40	691	0,03382	7,70
		50	535	0,04366	7,67
		60	434	0,05411	7,69
		70	361	0,06520	7,68
		80	306	0,07752	7,71
		90	263	0,09071	7,72
		100	229	0,1048	7,73
		125	168,5	0,1452	7,78
		150	130,5	0,1913	7,82
Жидкость	273,1	50	46,75	0,6044	7,84
		75	45,56	0,6190	7,79
		100	44,97	0,6305	7,81
		125	44,34	0,6413	7,81
		150	43,78	0,6509	7,81
		175	43,31	0,6591	7,80
		200	42,85	0,6678	7,80

Таблица 14

Электростатические постоянные некоторых трехатомных молекул в газовой фазе

Молекула	Тип	$\mu \times 10^{18}$, эл. ст. ед.	$a_0 \times 10^{24}$, см ³ /моль	
			D_T	R_0
OCO	Линейная симметричная	0	3,01	—
SCS	То же	0	—	—
NOH	Изогнутая симметричная	1,83	1,68	1,444
NSH	То же	1,02	—	3,642
OSO	» »	1,67	4,17	3,774
ONO	» »	0,4	—	—
OCS	Линейная асимметричная	0,65	—	—
NNO	То же	$0,09 \pm 0,09$	—	2,921
HCN	» »	$\sim 2,0$	$\sim 5,9$	—
O ₃	Изогнутая симметричная	—	—	2,845

к одной молекуле, в точности так же, как это имеет место в случае жидкой воды. При более высоких температурах в первом приближении оправдывается следующее соотношение:

$$P = 15,0 + 25\,500/T.$$

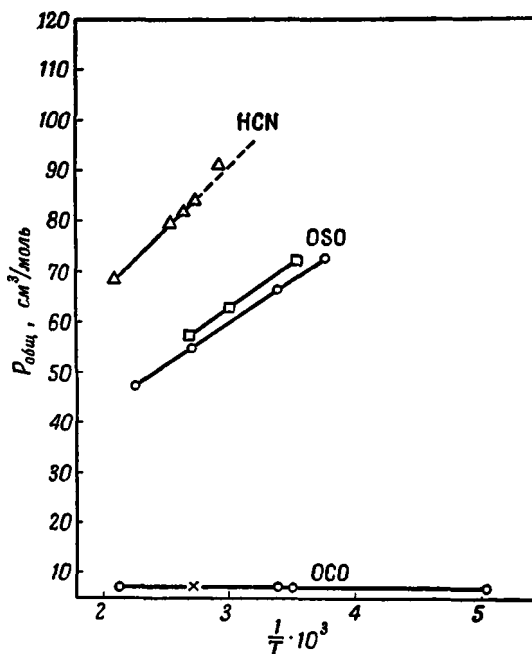
Допустив, что в этой области молекулы не влияют друг на друга, получаем

$$\mu = 2,0_3 \cdot 10^{-18} \text{ эл. ст. ед.}$$

$$\text{и } \alpha_0 = 5,9_1 \cdot 10^{-24} \text{ см}^3.$$

Следует отметить высокую поляризуемость, которую можно сравнивать со значениями, характерными для галогидоводородов (табл. 18, гл. X). Степень димеризации HCN рассмотрена в гл. XIV.

Сводка характеристик полярных свойств. В табл. 14 сведены данные о постоянных дипольных моментах и поляризуемости некоторых трехатомных молекул; при этом обозначение D_T указывает, что значения поляризуемости получены из зависимости диэлектрической постоянной от температуры, а R_0 — из данных о рефракции, экстраполированных для света нулевой частоты.



Р и с. 6. Общая поляризация некоторых трехатомных систем.

△ Фреденхаген и Маске; □ Белекер; ○ Цан; × Улиг, Кирквуд и Кейс.

СТРОЕНИЕ МОЛЕКУЛЫ ВОДЫ

Многочисленные попытки построить на классической основе приемлемую модель молекулы воды оказались несостоятельными. В частности, необходимо было согласовать между собой следующие данные: валентный угол (105°), расстояние между ядрами кислорода и водорода ($0,958 \text{ \AA}$), дипольный момент ($1,834 \cdot 10^{-18}$ эл. ст. ед.), поляризуемость ($1,444 \cdot 10^{-24} \text{ см}^3$) и энергию полной диссоциации на атомы ($218,8 \text{ ккал/моль}$). Классическая теория считала молекулу плоской, исключая возможность расположения электронов вне плоскости нахождения ядер.

Волновая механика предложила более удовлетворительное объяснение строения молекулы воды. Известно, что, когда атом кислорода ($1s^2 2s^2 2p^4$) соединяется с двумя атомами водорода ($1s^1$), два из $2p$ -электронов образуют вместе с $1s$ -электронами атомов водорода две одновалентные связи. При этом остаются два неспаренных $2p$ -электрона. По Вервеку [39], волновые функции этих двух электронов «показывают увеличение концентрации отрицательного электричества в двух направлениях под прямым углом к плоскости расположения ядер НОН. Вследствие этого распределение зарядов в молекуле воды близко к тетраэдрическому, причем в двух углах находятся положительные заряды, а в двух других — отрицательные».

Раулинсон [39a] предложил модель молекулы воды (рис. 7, a), основанную на этих соображениях и использующую дробные значения зарядов, выведенные из дипольного момента.

Попль [39б], используя метод молекулярных орбит, также пришел к выводу, что облака неспаренных электронов концентрируются по другую

Таблица 14а

Координаты точечных зарядов

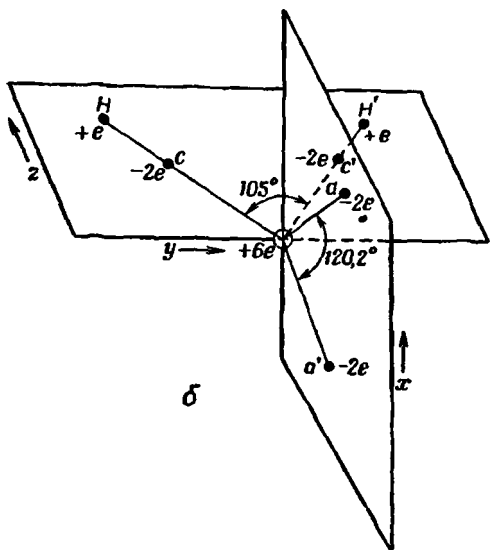
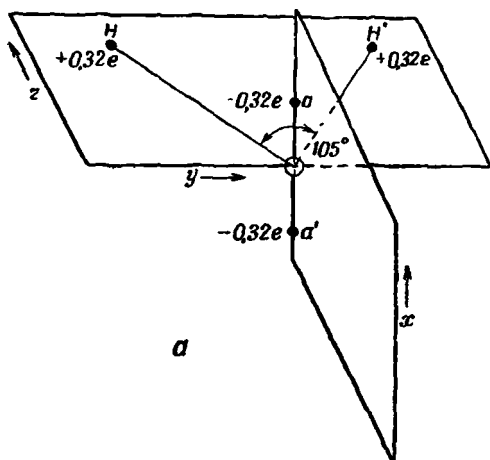
Заряд	Координаты, Å			$\mu_2 \times 10^{18}$
	x	y	z	
+e (протон)	0	$\pm 0,764$	0,586	+5,63
+6e (ион кислорода)	0	0	0	—
-2e (электроны, образующие связь)	0	$\pm 0,463$	0,355	-6,83
-2e (неспаренные электроны)	$\pm 0,275$	0	-0,158	+3,03

сторону от ядра кислорода по сравнению с ядрами водорода. Кроме того, орбиты 2s- и 2p-электронов гибридизированы так же, как в метане, согласно

предложенной Полингом трактовке. Это придает кислороду тетраэдрическую симметрию. Волновая механика не приписывает электрону определенного положения. Однако, как показано для атома водорода, для простых систем возможно определить место, в котором в среднем наиболее вероятно пребывание электрона. Другой метод усреднения, использованный Пошлем и Дуиканом [39в], привел к противоречивым результатам. В итоге эти авторы предложили модель с точечными зарядами, показанную на рис. 7, б. Выраженные в ангстремах координаты зарядов приведены в табл. 14а. Обе модели построены так, чтобы воспроизвести измеренный опытным путем дипольный момент. Однако квадрупольные моменты обеих моделей различны, и до сих пор отсутствуют достоверные экспериментальные значения, с которыми их можно было бы сопоставить.

КРИТИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ

Кажется маловероятным, чтобы силы, действующие между трехатомными молекулами, можно было представить с помощью поля шаровой симметрии. Если бы все же такая возможность существовала, то постоянную B в уравнении Ми для энергии взаимодействия изолированной пары молекул ($\varphi = Ar^{-n} - Br^{-m}$) можно было бы определить, так же как и в случае двухатомных молекул, путем приравнивания $m=6$ и с помощью сложения ориентацион-



Р и с. 7.* Распределение зарядов в молекуле воды по Раулинсону (а) и Пошлю (б).
Займствовано из работы [39г].

ной, индукционной и дисперсионной составляющих:

$$B = \frac{2}{3} \frac{\mu^4}{kT} + 2\mu^2\alpha_0 + \frac{3}{4} \alpha^2 h\nu_e. \quad (\text{X}, 113)$$

С другой стороны, постоянную B можно выразить через постоянные уравнения Ван-дер-Ваальса a и b или через значения критических величин P_c и V_c

$$B = \frac{9}{4} \frac{ab}{\pi^2 N^3} = \frac{9}{4} \frac{P_c V_c^3}{\pi^2 N^3}. \quad (\text{IX}, 24)$$

Данные, приведенные в табл. 15, указывают на приблизительное согласие величины для закиси азота, но для изогнутых молекул значения постоянных, найденных различными способами, согласуются совершенно неудовлетворительно. В гл. VII уже отмечалось, что для этих молекул должна учитываться энергия притяжения, изменяющаяся обратно пропорционально третьей степени расстояния.

Таблица 15

Коэффициенты при r^{-6} в уравнении для энергии межмолекулярного взаимодействия двух одинаковых трехатомных молекул

Молекула	N ₂ O	SO ₂	H ₂ O
$\mu \times 10^{18}$ эл. ст. ед.	0,09	1,67	1,83
$\alpha_0 \times 10^{24}$ см ³	2,921	3,774	1,444
$h\nu_e \times 10^{11}$ эрг	2,212	2,901	2,142
T_c , °К	311,9	430,25	647,3
$2\mu^4/3kT_c$	0,0010	87,84	84,18
$2\mu^2/\alpha_0$	0,0237	10,52	4,838
$3\alpha_0^2 h\nu_e/4$	141,6	309,9	33,51
B (расчитанное значение)	141,6	408,4	122,5
B (из значений P_c, V_c)	92,23	156,8	38,67

ЯВЛЕНИЕ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА [40]

При прохождении луча белого света через чистую прозрачную среду со всех сторон становится заметным слабое голубоватое свечение, что связано с рассеянием части падающего света (Тиндаль). Известно, что свет коротких длин волн рассеивается легче света с более длинными волнами; этим объясняется, согласно Рэлею, не только эффект Тиндаля, но и голубой цвет неба. Если вместо белого света пропускать через вещество луч монохроматического излучения, то свет, обнаруживаемый в направлении, перпендикулярном к падающему лучу, будет содержать наряду с исходным излучением также свет с другими частотами, число которых и интенсивность зависят от рассеивающей среды. Поскольку соответствующие этим частотам смещенные линии, наблюдаемые с помощью спектрографа, много слабее линии исходного света, часто для точного определения их положений и интенсивностей требуются экспозиции продолжительностью в несколько дней. Рассеяние однородного излучения, исключая область рентгеновских лучей, химически чистыми веществами называется комбинационным рассеянием (эффектом Рамана). Существование этого явления было предсказано с помощью следующих простых аргументов.

Рассмотрим центральное соударение кванта $h\nu_1$ падающего света с молекулой, обладающей массой m , которая, как предполагается, движется со ско-

ростью v_1 и наряду с кинетической энергией $mv_1^2/2$ имеет и внутреннюю энергию E_1 . Энергия падающего фотона равна $h\nu_1$, а его импульс, согласно закону де-Бройля [уравнение (116) гл. III], равен $h\nu_1/c$, где c — скорость света. Применение законов сохранения импульса и энергии к системе до и после столкновения дает соотношения

$$h\nu_1/c + mv_1 = h\nu_2/c + mv_2 \quad (31)$$

и

$$h\nu_1 + E_1 + \frac{1}{2} mv_1^2 = h\nu_2 + E_2 + \frac{1}{2} mv_2^2. \quad (32)$$

Конечно, подобные уравнения применимы для любых соударений, но тогда надо принимать во внимание лишь составляющие скоростей вдоль линии центров. Дальнейшая задача состоит в определении той части кванта падающей энергии $h\nu_1$, которая может превращаться в кинетическую энергию при наиболее благоприятных условиях. Наиболее полный обмен энергией происходит, по-видимому, когда $v_1=0$ и $v_2=0$, т. е. когда вся энергия падающего фотона полностью передается молекуле, находившейся первоначально в состоянии покоя. Из уравнения (31) тогда имеем $h\nu_1/c = mv_2$, и наибольший прирост кинетической энергии равен

$$\frac{1}{2} mv_2^2 = \frac{1}{2m} (mv_2)^2 = \frac{1}{2m} \left(\frac{h\nu_1}{c} \right)^2.$$

Поэтому при самых благоприятных условиях в кинетическую энергию может превратиться часть падающей энергии, равная $h\nu_1/2mc^2$, что составляет величину порядка 10^{-11} . Например, для линии 4358 Å ртутного спектра и для четыреххлористого углерода как рассеивающей среды доля $h\nu_1/2mc^2$ равна $9,9 \cdot 10^{-12}$. Отсюда следует, что любое заметное изменение частоты света при прохождении его через среду должно быть связано с изменением внутренней энергии рассеивающей молекулы. Уравнение (32) в этом случае упрощается:

$$\nu_1 - \nu_2 = \frac{1}{h} (E_2 - E_1). \quad (33)$$

Разность между частотами падающего и возникающего излучения называется частотой Рамана. С большим основанием эту величину можно было бы назвать частотой комбинационного рассеяния:

$$\nu_R = \nu_1 - \nu_2. \quad (34)$$

ν_R может быть больше нуля, равно нулю и меньше нуля; соответственно линии рассеянного света будут смещены в сторону красной области спектра, останутся неизменными или сместятся в сторону фиолетовой области. Соответствующие соударения называются неупругими, упругими и сверхупругими. Величины смещений в обоих направлениях одинаковы, так что линии появляются парами; они находятся на одинаковых расстояниях от несмещенной линии, но интенсивности их различны. На измерениях температурной зависимости относительной интенсивности обеих смещенных полос основан один из методов определения постоянной Планка h (гл. III). Хотя комбинационное рассеяние света и находит объяснение с точки зрения гипотезы Смекал, его истинное происхождение следует искать в изменении поляризуемости молекулы за счет колебаний атомов данной молекулы. В результате взаимодействия переменного внутримолекулярного поля, возникающего таким образом, и гармонического поля, связанного с электрической компонентой падающего света, возникают три электромагнитных колебания с частотами ν_L , $\nu_L + \nu_R$ и $\nu_L - \nu_R$, где ν_L — частота падающего света, а ν_R — частота комбинационного рассеяния. Рассмотрим двухатомную молекулу, в которой ядра колеблются относительно положений равновесия с постоянной частотой ν_R . Смещение

x в момент времени t определяется соотношением

$$x = a \cos 2\pi\nu_R t,$$

где a — амплитуда колебания. Электрическое поле, возбужденное падающим светом, изменяется со временем по закону гармонических колебаний:

$$F = F_0 \cos 2\pi\nu_L t,$$

где ν_L — частота света. В гл. VII было показано, что частица с поляризуемостью α , подвергшись действию электрического поля F , приобретает индуцированный дипольный момент $\mu_i = \alpha F$. На основе этих соотношений объяснялась дисперсия света (гл. IX), так как тогда рассматривалось движение электронов и ядра можно было считать находящимися в покое. Однако при решении настоящей задачи необходимо принять в расчет движения ядер, так как они частично увлекают с собой валентные электроны и, таким образом, изменяют поляризуемость связи. Кабаннес* сделал простое допущение о линейной зависимости между поляризуемостью и смещением ядер, приняв

$$\alpha = \alpha_0 + Kx. \quad (35)$$

Индуцированный момент равен, следовательно,

$$\begin{aligned} \mu_i &= \alpha F = (\alpha_0 + Kx) F = (\alpha_0 + Ka \cos 2\pi\nu_R t) (F_0 \cos 2\pi\nu_L t) = \\ &= \alpha_0 F_0 \cos 2\pi\nu_L t + Ka F_0 (\cos 2\pi\nu_L t) (\cos 2\pi\nu_R t). \end{aligned} \quad (36)$$

Воспользовавшись уравнением $\cos A \cos B = \frac{1}{2}[\cos(A+B) + \cos(A-B)]$ находим, что

$$\mu_i = \alpha_0 F_0 \cos 2\pi\nu_L t + \frac{1}{2} Ka F_0 \cos [2\pi(\nu_L + \nu_R) t] + \frac{1}{2} Ka F_0 \cos [2\pi(\nu_L - \nu_R) t]. \quad (37)$$

Таким образом, индуцированный момент складывается из трех частей; первая соответствует величине, индуцирующейся в молекуле в отсутствие межъядерных колебаний; значения двух других гармонически изменяются во времени с частотами, лежащими выше и ниже ν_L . Можно, следовательно, записать

$$\mu_i = \mu_i^0 + \mu_i^+ + \mu_i^-. \quad (38)$$

Энергия поляризации и интенсивность электромагнитного колебания изменяются в каждом случае пропорционально квадрату μ_i . Интенсивность рассеянной радиации слаба, а значит, Ka , равное просто $a(\partial\alpha/\partial x)$, мало по сравнению с α_0 . Когда $\partial\alpha/\partial x$ равно нулю, комбинационного рассеяния не наблюдается. Аналогично в инфракрасном спектре отсутствует поглощение, когда $\partial\mu/\partial x$ равно нулю. Можно считать, что эти выводы классической теории соответствуют правилам отбора квантовой теории.

Техника получения спектров комбинационного рассеяния проста. В качестве источника света чаще всего применяется разрядная трубка с парами ртути, дающая интенсивное излучение следующих длин волн:

Переход	Длина волны (Å)
$2s \rightarrow 2p$	5460,74
$2s \rightarrow 2p_2$	4358,34
$2s \rightarrow 2p_3$	4046,56

Свежий раствор серноокислого хирина поглощает нежелательную линию 4047, лишь слегка уменьшая интенсивность наиболее удобной для работы линии

* Цитируется по книге Борна [41]; см. также обзор работ Плачека, содержащийся в книге Багавантама [40].

4358. Вертикальное освещение в сочетании с надлежащей защитой исключают прямое попадание света в трубку спектроскопа. Вещество, обычно в жидком состоянии, помещается в изогнутую пробирку, снабженную вертикальным плоско-параллельным стеклянным окном, обращенным в сторону спектрографа. После разложения в призме излучаемый свет регистрируется на фотопластинке.

Имеется полная свобода выбора применяемого монохроматического света, так как молекулы среды способны рассеивать свет почти любой длины волны. В этом отношении спектр комбинационного рассеяния более удобен для экспериментальной работы, чем инфракрасный спектр поглощения, ограниченный отдельными областями спектра, для которых поглощающие молекулы оптически активны. Спектры комбинационного рассеяния и инфракрасные спектры позволяют получать взаимно дополняющие данные, так как линии, отсутствующие в одном спектре, часто встречаются в другом. Три факта упрощают интерпретацию спектров комбинационного рассеяния: 1) смещение линий спектра комбинационного рассеяния, т. е. разность волновых чисел падающего и рассеянного света, не зависит от частоты падающего света, 2) смещение линий спектра комбинационного рассеяния в первом приближении не зависит от состояния рассеивающей среды и 3) согласно уравнениям (33) и (34), квант $h\nu_R$ равен разности энергий двух стационарных состояний рассеивающей молекулы, относительно которых имеются точные данные на основании спектров поглощения и испускания:

$$h\nu_R = E_2 - E_1. \quad (39)$$

Сказанное хорошо иллюстрируют данные, приведенные в табл. 16 [42]; в четвертом столбце приведены данные для веществ в жидком состоянии.

Таблица 16

Линии спектров комбинационного рассеяния и ультрафиолетовых спектров азота и кислорода в газообразном и жидком состояниях

Молекула	Длина волны падающего света, Å	Длина волны рассеянного света, Å	Величина смещения в спектре комбинационного рассеяния в случае жидкости, см ⁻¹	Величина смещения в спектре комбинационного рассеяния в случае газа, см ⁻¹	Волновое число из ультрафиолетового спектра
N ₂	4047	4980	4632	—	4633
	4047	4469	2335	2331	2331
	4358	4849	2322	—	—
O ₂	4047	4317	1552	1555	1553
	4358	4647	1551	—	1553
	4358	5027	3049	—	3085

В пятом столбце показано смещение в спектре комбинационного рассеяния для газов, а в шестом столбце частоты колебательного перехода $\nu_2 \rightarrow \nu_1$, полученные из электронно-колебательных спектров поглощения газов в ультрафиолетовой области. Следует напомнить, что, поскольку ядра рассматриваемых молекул одинаковы, молекулы не полярны и, следовательно, не обладают чисто колебательным спектром; однако, будучи электронно-возбужденными, они возвращаются на различные колебательные уровни нижнего электронного состояния и, таким образом, проявляют колебательную структуру в электронной полосе. Основная частота, обусловленная переходом $\nu_1 \rightarrow \nu_0$, так же как и обертона, связанный с переходом $\nu_2 \rightarrow \nu_0$, присутствует в спектрах

обеих молекул. Согласно данным табл. 3 гл. X, основное волновое число в колебательном спектре кислорода равно $1576,78 - 2 \cdot 11,37 = 1554,04 \text{ см}^{-1}$.

P- и *R*-ветви колебательно-вращательных спектров в газах, состоящих из двухатомных молекул с разными ядрами, отвечают соответственно изменениям вращательного квантового числа J на -1 и $+1$, а нулевая линия, отвечающая переходу между двумя колебательными состояниями с одинаковым вращательным квантовым числом, отсутствует, хотя ее положение в голове полосы можно точно определить с помощью уравнения Форстрата. Волновые числа для этих линий, отсутствующих в инфракрасных спектрах галогеноводородов, приведены в последнем столбце табл. 17 вместе с единственными линиями, наблюдаемыми непосредственно в спектрах комбинационного рассеяния для веществ в трех агрегатных состояниях. Согласие

Таблица 17

Волновые числа спектра комбинационного спектра
и инфракрасного спектра для галогеноводородов
и сероводорода

Молекула	Волновые числа линий спектра комбинационного рассеяния, см^{-1}			Волновое число отсутствующей нулевой линии в инфракрасном спектре газа, см^{-1}
	твердое состояние	жидкость	газ	
HCl	2760	2778	2880	2887
HBr	2465	2487	2558	2559
HJ	2160	2165	2233	2230
H ₂ S	2523	2578	2615	2615

чисел двух последних столбцов удовлетворительно. Существенные изменения частот линий спектров комбинационного рассеяния появляются для конденсированных состояний; это указывает на то, что частоты межъядерных колебаний полярных молекул, расположенных близко друг к другу, меньше, чем у изолированных молекул в газообразном состоянии. В случаях двуокиси углерода и сероуглерода нет заметного изменения ν_D . Слабый эффект обнаруживается в растворе, когда молекулы растворителя вызывают уменьшение частоты комбинационного смещения аналогично тому, как на нее влияет присутствие соседних молекул в чистых жидкостях или твердых телах.

Правила отбора, отражающие закономерности переходов в спектрах комбинационного рассеяния, можно лучше всего понять с практической и теоретической точек зрения, рассмотрев некоторое воображаемое третье состояние рассеивающей молекулы, занимающей уровень энергии, отличающийся от участвующих в переходе уровней. Тогда правило отбора можно сформулировать следующим образом: переход между состоянием a и состоянием b реализуется только в том случае, если каждое из этих состояний может комбинироваться с третьим состоянием c . Из данных, полученных при изучении инфракрасных спектров, известно, что в случае хлористого водорода, например, могут происходить только переходы, для которых соблюдается соотношение $\Delta J = \pm 1$. Они дают начало ветвям *P* и *R*, но ветвь *Q* отсутствует, так как переходы с $\Delta J = 0$ запрещены. Возвращаясь к спектру комбинационного рассеяния, будем считать молекулу в нижнем энергетическом состоянии вращательно возбужденной до гипотетического состояния c , соответствующего переходу $\Delta J = +1$. Из этого состояния возможны переходы с $\Delta J = \pm 1$; отсюда

следует, что разность между вращательными квантовыми числами начального и конечного состояний a и b равна 0 или ± 2 . Таким образом, правилом отбора являются равенства $\Delta J = 0, \pm 2, \pm 4, \pm 6, \dots$. Следовательно, в спектре комбинационного рассеяния линии хлористого водорода представляют собой чередующиеся через одну линии серии Черни в инфракрасном вращательном спектре с нулевой линией, соответствующей $\Delta J = 0$, и усиленной близко расположенной линией, появляющейся вследствие разрешенных теперь переходов $1 \rightarrow 1, 2 \rightarrow 2$ и т. д. То же самое правило отбора распространяется и на переходы, вызывающие спектры комбинационного рассеяния в случае двухатомных молекул с одинаковыми ядрами. Некоторые из данных, полученных для водорода и дейтерия [43], приведены в табл. 18. Подобные же

Таблица 18

Тонкая вращательная структура колебательных полос в спектрах комбинационного рассеяния водорода и дейтерия (волновые числа в см^{-1})

$\text{H}_2\text{v} (0 \rightarrow 0)$		$\text{H}_2\text{v} (0 \rightarrow 1)$		$\text{D}_2\text{v} (0 \rightarrow 0)$	
ΔJ	ν_R/c	ΔJ	ν_R/c	ΔJ	ν_R/c
$3 \rightarrow 1$	587,3	$0 \rightarrow 0$	4162,1	$1 \rightarrow 1$	2992,2
$2 \rightarrow 0$	354,5	$1 \rightarrow 1$	4156,0	$2 \rightarrow 2$	2986,9
$0 \rightarrow 2$	354,1	$2 \rightarrow 2$	4144,8	$3 \rightarrow 3$	2980,1
$1 \rightarrow 3$	587,5	$3 \rightarrow 3$	4126,9	$4 \rightarrow 4$	2972,4
$2 \rightarrow 4$	814,4	$0 \rightarrow 2$	4498,4	$5 \rightarrow 5$	2962,3
$3 \rightarrow 5$	1034,6	$1 \rightarrow 3$	4713,3	$6 \rightarrow 6$	2948,3

тонкие структуры были найдены для спектров комбинационного рассеяния кислорода, линии которого обладают почти одинаковой интенсивностью, и азота, отличающегося тем, что более полно заняты уровни с нечетными J дают спектр с линиями чередующихся интенсивностей. Определение моментов инерции из тонкой структуры линий спектра комбинационного рассеяния дополняет метод, описанный в гл. X. Спектры комбинационного рассеяния многоатомных молекул [44], естественно, более сложны. Число видов внутренних колебаний в молекуле из n атомов равно $3n - 6$; отсюда для довольно простой молекулы, вроде молекулы метилового спирта, число видов колебаний составляет 12. Из-за симметрии молекулы не все эти колебания наблюдаемы, но, как бы компенсируя это упрощение, могут образовываться обертоны, и комбинации, что ведет к большому разнообразию смещений в спектре комбинационного рассеяния. В добавление к трем упомянутым ранее фактам, упрощающим интерпретацию спектров комбинационного рассеяния, появляется четвертый, заключающийся в том, что данной связи часто соответствует определенная частота, на которую мало влияют изменения в остальной части молекулы.

Для всех не полностью замещенных алифатических соединений характерна, например, рамановская линия с частотой около 2924 см^{-1} . Линия, близкая к 1700 см^{-1} , неизменно обнаруживается в спектрах комбинационного рассеяния кислот, альдегидов, кетонов, хлорзамещенных кислот и сложных эфиров и, естественно, связывается с присутствием карбонильной группы $>C=O$. Пределы изменения частоты, обусловленной карбонильной группой в различных сложных эфирах, видны из данных табл. 19 [45]. Такого рода изменения хотя и несомненны, но малы. Некоторые характерные линии спектра комбинационного рассеяния, которые можно приписать парам атомов в много-

Таблица 19

Влияние замещения на волновые числа смещения линий карбонильной группы в спектре комбинационного рассеяния

R	HCOOR	ClCOOR	CH ₃ COOR	BrCH ₂ COOR	ClCH ₂ COOR	Cl ₂ CHCOOR	Cl ₃ CCOOR
CH ₃	1717	1780	1738	1740	1748	1755	1768
C ₂ H ₅	1715	1772	1736	1738	1747	1750	1763
C ₃ H ₇	1719	1775	1739	1736	1742	1749	1764
C ₄ H ₉	1718	1773	1739	1732	1739	1751	1765
C ₆ H ₁₁	1718	1774	1738	—	1744	1756	1769

атомных молекулах, приведены в табл. 20. Значения для связей С—Н и С—С являются средними из большого числа данных, полученных для алифатических и ароматических углеводородов, а также не полностью замещенных производных соответствующих углеводородов. Данные для связей N—H,

Таблица 20

Типичные частоты комбинационного рассеяния (в см⁻¹) некоторых одновалентных связей

Связь	$\nu_{R/c}$	Связь	$\nu_{R/c}$
H—H	4158	C—C	993
C—H (в ароматических соединениях)	3050	C—N	1033
C—H (в алифатических соединениях)	2924	C—O	1030
N—H	3370	C—S	650
O—H	3650	C—Cl	710
S—H	2572	C—Br	597
		C—I	526

O—H и S—H получены соответственно из спектров аминов, спиртов и меркаптанов. Однако в случае связей углерод—галоген данные относятся только к хлористому, бромистому и иодистому метилу; для более тяжелых гомологов были найдены несколько меньшие значения.

СРЕДНЕЕ ЗНАЧЕНИЕ ВОЗВРАЩАЮЩЕЙ СИЛЫ

Когда атомы, совершающие простое гармоническое колебание, смещены на расстояние x от положения равновесия, возвращающая сила равна

$$X = -fx,$$

где f — постоянная возвращающей силы (силовая постоянная); величина этой постоянной выражается через приведенную массу m^* и частоту колебания следующим соотношением:

$$f = (2\pi\nu)^2 m^*.$$

Если осциллятор находится в основном состоянии, то среднее смещение, равное нулю, согласно классической механике, по квантовой механике составляет

$$\bar{x} = \frac{1}{2\pi} \left(\frac{h}{\pi m^* \nu} \right)^{1/2}. \quad (\text{IV}, 193)$$

Таким образом, среднее значение силы, возвращающей осциллятор обратно в равновесное состояние, взятое по всевозможным смещениям, равно

$$-\bar{X} = \bar{f}x = 2(\pi m^* h)^{1/2} \nu^{3/2}. \quad (40)$$

По определению Кольрауша, средняя возвращающая сила равна $\frac{1}{2}fs$, где s —амплитуда; величина этой силы отличается от приведенного здесь значения на множитель $\pi^{1/2}/2$. Нас, однако, интересуют только относительные значения \bar{X} , особенно когда пара колеблющихся атомов соединена связями различных валентностей. Приведенная масса тогда постоянна для различных осцилляторов и, следовательно, \bar{X} изменяется пропорционально $\nu^{3/2}$. Кольрауш показал, что эта величина прямо пропорциональна валентности (табл. 21). Типичные значения волновых чисел для одновалентных, двухвалентных и трехвалентных связей получены соответственно из спектров аминов, амидов, пирролов; оксимов, кетаминот и изоцианатов; нитрилов, ферроцианидов и цианамидов.

Таблица 21

Влияние валентности на частоты в спектре комбинационного рассеяния

Связь	ν_R/c , см ⁻¹	Связь	ν_R/c , см ⁻¹	Связь	ν_R/c , см ⁻¹
C—C	993	C=C	1620	C≡C	2120
C—N	1033	C=N	1650	N≡N	2150
C—O	1030	C=O	1700	C≡O	2146
Среднее значение	1019	Среднее значение	1657	Среднее значение	2139
Относительное значение ν_R	1	Относительное значение ν_R	1,6	Относительное значение ν_R	2,0
Относительное значение $\nu_R^{3/2}$	1	Относительное значение $\nu_R^{3/2}$	2,1	Относительное значение $\nu_R^{3/2}$	3,0

ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ СВЕДЕНИЯ О ПРИМЕНЕНИИ СПЕКТРОВ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ

Представление о характеристических частотах, присущих связям, хотя и позволяет делать скорее качественные, чем количественные выводы, все же оказалось, пожалуй, наиболее плодотворной идеей, возникшей в связи с усиленным изучением спектров комбинационного рассеяния. Связь как бы оставляет свою подпись в спектре, но, как удачно заметил Вудворд [46], это позволяет установить лишь ее присутствие, но при этом не следует пытаться определить ее характер. Рассмотрим в качестве примера линию спектра комбинационного рассеяния, связанную с колебаниями метильной группы относительно атома иода в иодистом метиле. отождествляя частоту ν_R с частотой валентного колебания ν , мы на основании данных табл. 20 имеем

$$\nu = 1,577 \cdot 10^{13} \text{ сек}^{-1}.$$

Так как

$$m^* = 2,223 \cdot 10^{-23},$$

$$f = (2\pi\nu)^2 m^* = 2,18 \cdot 10^5 \text{ дин/см.}$$

Более точное значение, полученное из инфракрасного спектра Сазерлендом и Деннисоном, равно $2,26 \cdot 10^5 \text{ дин/см.}$ В этом примере \bar{x} равно $3,88 \times 10^{-10} \text{ см}$ и $\bar{X} = -8,47 \cdot 10^{-5} \text{ дин.}$ Легкость получения результатов с помощью спектров комбинационного рассеяния (правда, эти результаты и не столь точны, как полученные из инфракрасных спектров) является в высшей степени важным обстоятельством, особенно при изучении сложных молекул.

Механизмы таутомеризации и полимеризации, установленные другими методами, были подтверждены с помощью спектров комбинационного рассеяния. Так, например, линии, характеризующие этиленовую связь (1632 и 1725 см^{-1}), присутствуют в спектре этилацетоацетата, но отсутствуют в спектре этилдиметилацетоацетата, содержащем, однако, дублет (1707 и 1738), характеризующий карбонильную группу. Линия, свойственная двойной связи, постепенно исчезает в ходе полимеризации метилметакрилата и почти полностью отсутствует в спектре конечного полимера. Это указывает на то, что новые связи возникают за счет размыкания двойных связей.

Были подтверждены также некоторые факты, связанные с явлениями в растворах. Так, в ходе димеризации карбоновых кислот линии комбинационного рассеяния, обязанные своим происхождением исходным карбонильной и гидроксильной группам, оказываются измененными. Большое сходство спектра комбинационного рассеяния иона тетраметиламмония $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]^+$ со спектром третичного бутана $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ подтверждает тетраэдрическое строение, приписываемое этому иону стереоохимией. При изучении спектров комбинационного рассеяния водных растворов азотной и серной кислот умеренных концентраций были получены ясные доказательства существования молекул, недиссоциированных на ионы.

ИОНИЗАЦИОННЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ

Ионизационные потенциалы трехатомных и даже более сложных молекул можно определить, как это показано в гл. X, через константы формулы, описывающей волновые числа линий в ультрафиолетовой области спектра:

$$\omega = \nu/c = (\nu_{\infty}/c) - \frac{R}{(n+a)^2}, \quad (X, 73)$$

где R — постоянная Ридберга и n — целое число. Некоторые из результатов, полученных Прайс [47], приведены в табл. 22. Значения ν_{∞} для трехатомных

Таблица 22

Ионизационные потенциалы, полученные из данных, относящихся к сериям Ридберга в ультрафиолетовом спектре ($R = 109\,678 \text{ см}^{-1}$)

Молекула	a	n	ν_{∞}/c , см^{-1}	$V, \text{ e}$
CO_2	0,21	2, 3, ...	111 250	13,73
CS_2	0,55	3, 4, ...	81 734	10,083
	0,55	3, 4, ...	81 298	10,027
N_2O	0,92	3, 4, ...	102 567	12,66
H_2O	1,05	4, 5, ...	101 780	12,56
H_2S	1,57	4, 5, ...	84 520	10,425
	2,04	5, 6, ...	84 420	10,415
CH_3Cl	0,50	2, 3, ...	90 500	11,17
	0,50	2, 3, ...	91 180	11,25
CH_3Br	0,90	3, 4, ...	85 020	10,488
	0,90	3, 4, ...	87 560	10,803
CH_3J	0,75	6, 7, ...	76 930	9,490
	0,80	6, 7, ...	81 990	10,115
HCOOH	0,40	2, 3, ...	91 370	11,29
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$	0,90	2, 3, ...	73 115	9,02
	0,50	3, 4, ...	73 066	9,02

молекул обычно меньше оптических значений ν_V , приведенных в табл. 7 гл. IX. Ионизационные потенциалы могут быть измерены также методом электронного удара [48]. На основе этих трех источников постепенно накапливаются точные данные об энергетических состояниях электронов в простых молекулах.

Упражнения

1. Валентный угол в молекуле воды равен 105° , а расстояние между ядрами водорода и кислорода составляет 0,96 Å. Приведите доказательства, которые подтверждали бы эти данные.
2. Дайте теоретический анализ колебательного спектра линейной молекулы А—В—А.
3. Изложите в письменной форме сущность эффекта комбинационного рассеяния света.

ЛИТЕРАТУРА

1. Bjerrum, Nernst Festschrift, 1912, p. 90.
2. Eucken, Z. Electrochem., 26, 377, 1920.
3. Rubens, Sitzungs. Preuss. Akad., 1921, p. 8.
4. Slettor, J. Astrophys., 48, 124, 1928.
5. Sackur, Ann. Physik., 40, 95, 1913.
- 5a. Norrish R. G. W., Thrush B. A., Quart. Reviews, 10, 149, 1956
6. Lamb, Higher Mechanics, Cambridge, 1920, p. 187 and 213.
7. Bjerrum N., Verh. d. phys. Ges., 16, 737, 1914; Bailey C. R., Cassie A. B. D., Proc. Roy. Soc., A135, 375, 1932; Cross' P. C., van Vleck J. H., J. Chem. Phys., 1, 350, 1933; Penney W. G., Sutherland G. B. M., Proc. Roy. Soc., A156, 654, 1936; Thomas W. J. O., J. Chem. Phys., 9, 1162, 1951; Torkington, J., Phys. Chem., 56, 336, 1952.
8. Hund, Z. Physik., 43, 805, 1927.
9. Barker, J. Astrophys., 55, 391, 1922; Ellis, Phys. Review, 26, 469, 1925; Schaefer, Philipps, Z. Physik, 36, 641, 1926.
10. Weizel, Bandenspektren, Wien-Harms Handbuch der Experimentalphysik, p. 422.
11. Schaefer, Philipps, Z. Physik, 36, 641, 1926.
12. Eucken, Z. Physik., 37, 714, 1926.
13. Dennison, Z. Physik, 38, 137, 1926.
14. Rodebush, Phys. Review, 40, 113, 1932.
15. Badger, Woo, J. Amer. Chem. Soc., 54, 3523, 1932.
16. Giaque, Egan, J. Chem. Phys., 5, 45, 1937.
17. Brown, Manov, J. Amer. Chem. Soc., 59, 500, 1937.
18. Giaque, Stout, J. Amer. Chem. Soc., 58, 1144, 1936.
19. Long, Kemp, J. Amer. Chem. Soc., 58, 1829, 1936.
20. Cross, J. Chem. Phys., 3, 168, 1935.
21. Barker, Phys. Review, 41, 369, 1932.
22. Rodebush, Phys. Review, 40, 113, 1932.
23. Badger, Woo, J. Amer. Chem. Soc., 54, 3523, 1932.
24. Blue, Giaque, J. Amer. Chem. Soc., 57, 991, 1935.
25. Clusius, Z. Elektrochem., 40, 99, 1934.
26. Cross, J. Chem. Phys., 3, 825, 1935.
27. Kemp, Giaque, J. Amer. Chem. Soc., 59, 79, 1937.
28. Eastman, Chem. Reviews, 18, 257, 1936.
29. Giaque, Kemp, J. Chem. Phys., 6, 40, 1938.
30. Cross, J. Chem. Phys., 3, 825, 1935.
31. Viney, Proc. Camb. Phil. Soc., 29, 142, 1933.
32. Kassel, J. Chem. Phys., 1, 576, 1933.
33. Gordon, J. Chem. Phys., 2, 65, 1934.

34. S ä n g e r, S t e i g e r, *Helv. Phys. Acta*, **1**, 369, 1928.
35. J o n a, *Physikal Z.*, **20**, 14, 1919.
36. B ä d e k e r, *Z. physiol. Chem.*, **36**, 305, 1901.
37. Z a h n, *Phys. Review*, **27**, 455, 1926.
- 37a. V e r w e y, *Rec. trav. chim.*, **60**, 889, 1941.
38. F r e d e n h a g e n, M a s k e, *Z. physikal. Chem.*, **B10**, 142, 1930.
39. V e r w e y, *Rec. trav. chim. Pays-Bas*, **60**, 887, 1941.
- 39a. R o w l i n s o n, *Trans. Faraday Soc.*, **47**, 120, 1951.
- 39b. P o p l e, *Proc. Roy. Soc.*, **A202**, 323, 1950.
- 39в. P o p l e, D u n c a n, *Trans. Faraday Soc.*, **49**, 217, 1953.
- 39r. H i r s c h f e l d e r, C u r t i s s, B i r d, *The Molecular Theory of Gases and Liquids*, Wiley, New York, 1954.
40. S m e k a l, *Naturwiss.*, **11**, 873, 1923; R a m a n, K r i s h n a n, *Nature*, **121**, 501, 1928; K o h l r a u s c h K. W. F., *Der Smekal-Raman, Effekt*, Springer, 1931; *Ergänzungsband*, 1938; B h a g a v a n t a m S., *Scattering of Light and the Raman Effect*, Brooklyn, 1942.
41. B o r n M a x, *Optik*, Springer, Berlin, 1933.
42. В у д, *Физическая оптика*, ОНТИ, 1936.
43. M c L e n n a n S m i t h, W i l h e l m, *Trans. Roy. Soc. Canada*, **23**, 347, 1929.
44. Г е р ц б е р г Г., *Колебательные и вращательные спектры многоатомных молекул*, Издательство, 1949; S h e r p a r d N., A g a r D. M., *Quart. Reviews*, 1953.
45. H i b b e n, *Chem. Reviews*, **18**, 1, 1936.
46. W o o d w a r d, *Ann. Rep. Chem. Soc.*, 1934.
47. P r i c e W. C., *J. Chem. Phys.*, **3**, 256, 1935.
48. M c D o w e l l C. A., *Trans. Faraday Soc.*, **50**, 423, 1954.
49. G o r d o n, *J. Chem. Phys.*, **1**, 309, 1933; **2**, 65, 1934.
50. C r o s s, *J. Chem. Phys.*, **3**, 168, 1935.
51. C r o s s, *J. Chem. Phys.*, **3**, 825, 1935.
52. C r o s s, B r o c k w a y, *J. Chem. Phys.*, **3**, 821, 1935.
53. G o r d o n, *J. Chem. Phys.*, **3**, 336, 1935.
54. Z a h n, *Phys. Review*, **27**, 455, 1926.
55. F r e d e n h a g e n M a s k e, *Z. physikal. Chem.*, **B10**, 142, 1930.
56. B ä d e k e r, *Z. physiol. Chem.*, **36**, 305, 1901.
57. U h l i g, K i r k w o o d, K e y e s, *J. Chem. Physics*, **1**, 155, 1933.

ГЛАВА XII

МНОГОАТОМНЫЕ МОЛЕКУЛЫ. РАССЕЯНИЕ РЕНТГЕНОВСКИХ ЛУЧЕЙ И ЭЛЕКТРОНОВ

При изучении физико-химических свойств молекул, содержащих один, два и три атома, мы видели, как по мере усложнения молекулы все более возрастали и математические трудности. Естественно, возникает вопрос, как далеко удастся продолжить точную математическую трактовку молекулярных систем, пока, так сказать, математический аппарат не рухнет под весом собственной тяжести. В этой главе мы найдем отчасти ответ на этот вопрос. Молекулы довольно большой сложности можно рассматривать с помощью методов, применявшихся для простых молекул, при этом результаты, хотя и не выводятся вполне строго, оказываются достаточно точными и надежными для наших целей. После рассмотрения системы из трех частиц мы расстанемся со строгими методами динамики и должны в дальнейшем довольствоваться приближениями. Однако благодаря обилию экспериментальных данных, имеющих в распоряжении для сложных молекул, можно, например, энтропию молекулы бензола рассчитать с большей точностью, чем измерить. Рассмотрим примерно десяток моделей молекул, мы обобщим законы, которым подчиняется рассеяние коротковолнового излучения, а также электронов, и сравним некоторые экспериментальные данные с данными, полученными спектроскопическими методами [1].

СИММЕТРИЧНЫЕ ЛИНЕЙНЫЕ ЧЕТЫРЕХАТОМНЫЕ МОЛЕКУЛЫ

(Примеры: $\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$ и $\text{N}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{N}$)

Если атомы водорода, углерода и азота сохраняют свои обычные валентности, т. е. соответственно 1, 4 и 3, то единственно возможными структурами для ацетилена и дициана являются показанные выше линейные расположения. Каждая молекула симметрична относительно оси, проходящей через центры всех атомов, образующих молекулу, и относительно двух других осей, перпендикулярных к первой; рассматриваемые молекулы не обладают постоянным дипольным моментом. Вследствие линейной структуры молекулы момент инерции I_x относительно продольной оси равен нулю (рис. 1). Моменты инерции относительно двух других осей равны между собой и составляют

$$I_y = I_z = I = 2m_a \left(\frac{1}{2} r_1 \right)^2 + 2m_b \left(\frac{1}{2} r_1 + r_2 \right)^2 = \frac{1}{2} m_a r_1^2 + \frac{1}{2} m_b (r_1 + 2r_2)^2. \quad (1)$$

Так же как и в случае жестких двухатомных ротаторов, эти молекулы имеют только один момент инерции (и две степени свободы вращения), который можно непосредственно определить из вращательных постоянных B для инфракрасного спектра поглощения:

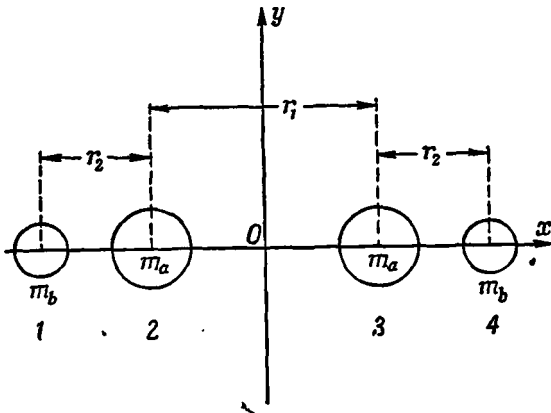
$$I = \frac{h}{8\pi^2 c B} = \frac{27,984 \cdot 10^{-40}}{B (\text{см}^{-1})}. \quad (2)$$

Так как выражение для единственного момента инерции содержит два межатомных расстояния, их нельзя определить, исходя из экспериментально найденного значения I . Если, однако, заместить водород дейтерием, приняв, что r_1 и r_2 остаются при этом неизменными, тогда определение обоих расстояний становится возможным. Например, расстояние между атомами углерода выражается через массу атома углерода m_c следующим уравнением:

$$r_1^2 = \frac{2}{m_c} (2I_{C_2H_2} - I_{C_2D_2}). \quad (3)$$

Опытные данные для ацетилена таковы: $I = 23,648 \cdot 10^{-40} \text{ г/см}^2$; $r_1 = 1,203 \cdot 10^{-8} \text{ см}$ и $r_2 = 1,060 \cdot 10^{-8} \text{ см}$.

Жесткая линейная молекула, состоящая из n атомов, имеет $3n - 5$ видов внутренних движений, причем вычитаемые пять видов представляют три степени свободы поступательного движения молекулы как целого и два вида вращательного движения. Из этих $3n - 5$ видов внутренних движений $n - 1$ являются валентными колебаниями, а $2n - 4$ вида представляют $n - 2$ пар дважды вырожденных колебаний, возникающих вследствие относительного движения атомов в двух направлениях, перпендикулярных оси молекулы. Поскольку у линейных четырехатомных молекул $n = 4$, число видов внутренних движений равно 7. Из них три — линейные колебания различных атомов вдоль оси молекулы и два — деформационные колебания, каждое из которых может происходить в двух направлениях под прямым углом к продольной оси молекулы. Как и в случае трехатомных молекул, частоты различных колебаний можно было бы рассчитать, исходя из масс и возвращающих сил, если бы последние были известны. Практически частоты измеряются с помощью спектров поглощения, а из значений частот уже рассчитываются межатомные расстояния и силовые постоянные. При формулировке динамической задачи в случае сложных молекул, так же как и в случае простых, обычно принимают, что малые изменения межъядерных расстояний и валентных углов относительно их равновесных значений сообщают молекуле потенциальную энергию, являющуюся суммой квадратичных членов. Например, для линейной четырехатомной молекулы, показанной на рис. 1, принимают, что



Р и с. 1. Симметричная линейная четырехатомная молекула.

приходят в двух направлениях под прямым углом к продольной оси молекулы. Как и в случае трехатомных молекул, частоты различных колебаний можно было бы рассчитать, исходя из масс и возвращающих сил, если бы последние были известны. Практически частоты измеряются с помощью спектров поглощения, а из значений частот уже рассчитываются межатомные расстояния и силовые постоянные. При формулировке динамической задачи в случае сложных молекул, так же как и в случае простых, обычно принимают, что малые изменения межъядерных расстояний и валентных углов относительно их равновесных значений сообщают молекуле потенциальную энергию, являющуюся суммой квадратичных членов. Например, для линейной четырехатомной молекулы, показанной на рис. 1, принимают, что

$$V - V^0 = \frac{1}{2} k_1 q_{23}^2 + \frac{1}{2} k_2 (q_{12}^2 + q_{34}^2) + \frac{1}{2} k_3 (\delta_{13}^2 + \delta_{24}^2), \quad (4)$$

где $q_{23} = r_1 - r_1^0$ и $q_{12} = r_2 - r_2^0$, а δ_{13} выражает разность между значением угла, возникающего между связями 12 и 23, и 180° . Верхний индекс указывает на равновесное значение той или иной величины. Выражение для энергии деформации можно представить в несколько иной форме, используя силовую постоянную той же размерности, что и при линейных движениях:

$$\frac{1}{2} k_3 (\delta_{13}^2 + \delta_{24}^2) = \frac{1}{2} k_3 r_1 r_2 (\delta_{13}^2 + \delta_{24}^2). \quad (5)$$

так что

$$k_3 = k_3 / r_1 r_2. \quad (6)$$

Мы не намерены давать здесь ни постановки динамической задачи, ни ее решения, а ограничимся лишь тем, что приведем опытные значения основных колебательных частот, а также найденные из них межъядерные расстояния и силовые постоянные (табл. 1, составлена по данным Герцберга). Рис. 2, показывающий типы совершающихся

движений, также основан на работе Герцберга, только при его составлении не было сделано попытки представить смещения в сопоставимых масштабах. Следует заметить, что расстояние между атомами углерода в дициане, где они связаны одновалентной связью, почти такое же, как и межатомное расстояние в решетке алмаза. Когда же, как, например, в ацетилене, валентная связь оказывается тройной, расстояние уменьшается на 17,8%, а силовая постоянная увеличивается в 3,04 раза, т. е. почти в прямой пропорции к валентности. Сумма по состояниям симметричной линейной четырехатомной молекулы в состоянии идеального газа равна:

$$f = \frac{g(2\pi mkT)^{3/2}Ve}{h^3 N} \frac{8\pi^2 I k T}{\sigma h^2} \times \prod_{i=1}^7 (1 - e^{-h\nu_i/kT})^{-1}, \quad (7)$$

Рис. 2. Виды нормальных внутренних колебаний линейной четырехатомной молекулы.

где m — молекулярный вес, $\sigma = 2$ и колебательная составляющая содержит семь членов, причем два из пяти колебательных движений вырождены. Именно этими слабыми деформирующими движениями обусловлены многие свойства ацетилена, например мольная теплоемкость при постоянном объеме,

Таблица 1

Экспериментальные значения основных частот колебаний (ω в см^{-1}) некоторых линейных четырехатомных молекул и рассчитанные величины межъядерных расстояний r (см) и силовых постоянных k (дин/см)

	C_2H_2	C_2D_2	C_2N_2
ω_1	3374	2700	2322
ω_2	1974	1762	842
ω_3	3287	2427	2149
ω_4 (2)	612	505	506
ω_5 (2)	729	539	226
$r_1 \times 10^8$	1,20	1,20	1,46
$r_2 \times 10^8$	1,06	1,06	1,15
$k_1 \times 10^{-5}$	15,80	15,90	5,22
$k_2 \times 10^{-5}$	5,92	5,99	17,60
$k_3 \times 10^{-5}$	0,120	0,116	0,195

равная $8,4 \text{ кал/град}$ при 273° K , тогда как вероятная величина для жесткой молекулы должна быть равна $4,968 \text{ кал/град}$.

Молярная энтропия газообразного ацетилена при атмосферном давлении находится непосредственно с помощью обычных уравнений:

$$S_{\text{пост}}^0 = R \left(\frac{3}{2} \ln M + \frac{5}{2} \ln T \right) - 2,315, \quad (\text{IX}, 12)$$

$$S_{\text{вращ}}^0 = R \left[\ln \left(\frac{8\pi^2 I k T}{\sigma h^2} \right) + 1 \right] = R \ln (IT/\sigma) + 177,672, \quad (8)$$

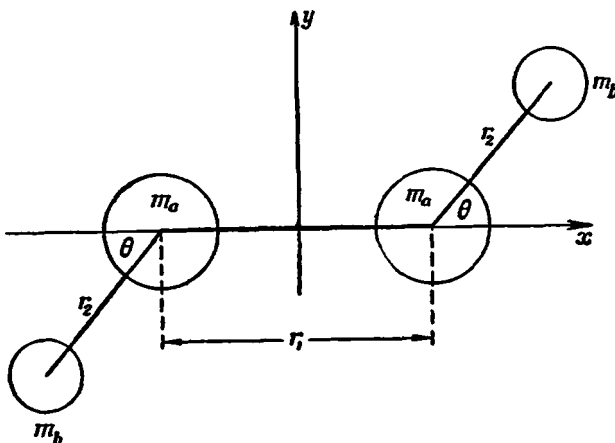
$$S_{\text{колеб}}^0/R = - \sum_{i=1}^7 \ln (1 - e^{-h\nu_i/kT}) + \sum_{i=1}^7 \left(\frac{h\nu_i}{kT} \right) (e^{+h\nu_i/kT} - 1)^{-1}. \quad (9)$$

С помощью спектроскопических констант, приведенных выше, находим, что $S_{298,16}^0 = 35,714 + 10,905 + 1,423 = 48,042 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$. Этот результат нам понадобится при обсуждении процесса полимеризации ацетилена в бензол.

ЧЕТЫРЕХАТОМНЫЕ МОЛЕКУЛЫ ТИПОВ «КРЕСЛА» И «ВАННЫ»

(Примеры: H-O-O-H ; Cl-S-S-Cl)

Цепочечные модели молекулы перекиси водорода и однохлористой серы единственно совместимы с нормальными валентностями, а именно: 1 для водо-



Р и с. 3. Четырехатомная молекула типа «кресла».

рода и хлора и 2 для кислорода и серы. Плоская модель типа «кресла» показана на рис. 3, из которого видно, что моменты инерции относительно осей x и y соответственно равны

$$I_x = 2m_b r_2^2 \sin^2 \theta \quad (10)$$

и

$$I_y = 2m_a \left(\frac{1}{2} r_1 \right)^2 + 2m_b \left(\frac{1}{2} r_1 + r_2 \cos \theta \right)^2 = \frac{1}{2} m_a r_1^2 + \frac{1}{2} m_b (r_1 + 2r_2 \cos \theta)^2. \quad (11)$$

Кроме того,

$$I_z = I_x + I_y. \quad (12)$$

Плоская модель типа «ванны» показана на рис. 4; как и в случае других моделей, молекула помещена в плоскости xy с центром тяжести в начале

координат. Чтобы найти расстояние l между центром «ванны» и началом координат, берем моменты относительно оси x :

$$2m_b(r_2 \sin \theta - l) = 2m_a l;$$

$$l = \left(\frac{m_b}{m_a + m_b} \right) r_2 \sin \theta.$$

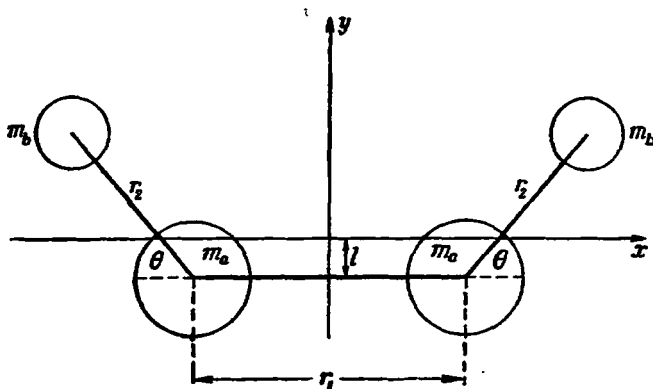
Момент инерции относительно оси y , очевидно, тот же, что и в ранее рассмотренном примере. Однако для момента инерции относительно оси x получается выражение

$$I_x = 2[m_a l^2 + m_b (r_2 \sin \theta - l)^2], \quad (13)$$

которое после подстановки вместо l его значения принимает вид

$$I_x = 2 \left(\frac{m_a m_b}{m_a + m_b} \right) r_2^2 \sin^2 \theta. \quad (14)$$

Что же касается момента инерции относительно оси z , то он и в данном случае равен сумме двух других моментов. Чтобы облегчить принятие решения,



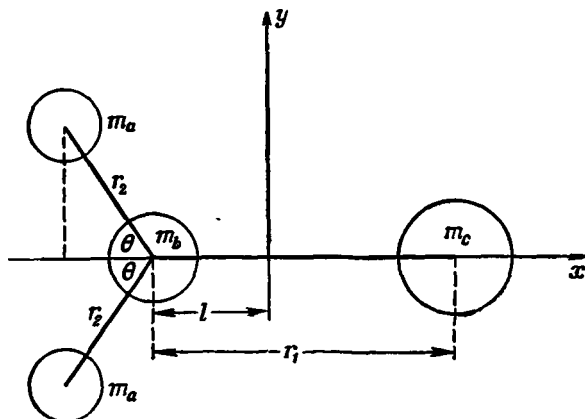
Р и с. 4. Четырехатомная молекула типа «ванны».

какая из двух моделей применима к перекиси водорода и пригодны ли они вообще, заметим, что дипольный момент модели «кресла» равняется нулю, а для модели «ванны» он составляет в отсутствие поляризации $2 \mu_2 \sin \theta$ и направлен вдоль оси y ; здесь μ_2 —момент связи, соединяющий атомы a и b . По данным наблюдений величина дипольного момента перекиси водорода ($\sim 2,1 \cdot 10^{-18}$ эл. ст. ед.) ближе к величине дипольного момента воды ($1,834 \cdot 10^{-18}$ эл. ст. ед.), чем к нулю, и поэтому, казалось бы, напрашивается вывод о правильности плоской модели «ванны». Однако наряду с необходимостью учета эффектов поляризации имеются другие соображения, говорящие против плоской модели и в пользу принятия структуры, в которой один из атомов водорода лежит в плоскости, наклоненной на угол ϕ к плоскости xz и проходящей через центр соседнего атома кислорода. По оценке Сазерленда и Пенни [2], величина ϕ лежит между 90 и 100° . Сколько-нибудь надежно предсказать теоретическое значение невозможно, а получение точных экспериментальных значений моментов инерции затруднительно вследствие самопроизвольного разложения $2\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$ как в газовой фазе, так и в растворе. Однако, вряд ли приходится сомневаться в том, что молекула перекиси водорода скручена и что расстояние кислород—кислород в H_2O_2 равно $1,48 \times 10^{-8}$ см.

СИММЕТРИЧНЫЕ Y-ОБРАЗНЫЕ МОЛЕКУЛЫ

(Примеры: H_2CO , Cl_2CO)

Когда один атом в четырехатомной молекуле непосредственно связан с тремя другими атомами, из которых два одинаковы, получается симметричная Y-образная структура, показанная на рис. 5. Допустим, что центр тяжести



Р и с. 5. Симметричная Y-образная четырехатомная молекула.

сти молекулы находится в начале координат на расстоянии l от атома b по линии, соединяющей атомы b и c . Приравнявая моменты массы относительно оси y , получим

$$m_c(r_1 - l) = m_b l + 2m_a(l + r_2 \cos \theta),$$

откуда

$$l = \frac{m_c r_1 - 2m_a r_2 \cos \theta}{\Sigma m}.$$

Момент инерции относительно той же оси равен

$$I_y = 2m_a(l + r_2 \cos \theta)^2 + m_b l^2 + m_c(r_1 - l)^2.$$

Подставляя в это уравнение выражение для l , получим окончательный результат

$$I_y = \frac{m_c(2m_a + m_b)}{\Sigma m} r_1^2 + \frac{2m_a(m_b + m_c)}{\Sigma m} r_2^2 \cos^2 \theta + \frac{4m_a m_c}{\Sigma m} r_1 r_2 \cos \theta. \quad (15)$$

Момент инерции относительно оси x , очевидно, равен

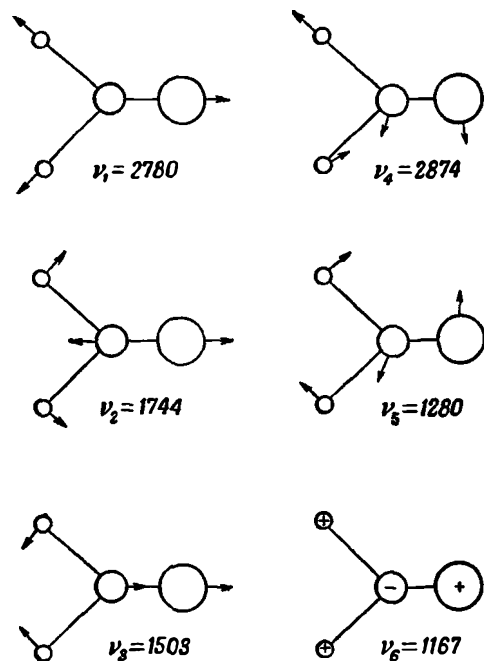
$$I_x = 2m_a r_2^2 \sin^2 \theta, \quad (16)$$

так же как и для симметричной изогнутой трехатомной молекулы. Сумма этих двух моментов равна I_z , как и в предыдущих примерах. Действительно, соотношение $I_x + I_y = I_z$, как легко видеть, является общим для плоских молекул, если моменты инерции относятся к вращению вокруг центра тяжести молекулы. Поскольку из анализа спектров поглощения получаются только две константы, определение трех неизвестных величин, а именно r_1 , r_2 и θ , невозможно без дополнительных данных. Так, например, исходя из значений I_x и I_y для молекулы формальдегида, равных $2,977 \cdot 10^{-40}$ и $21,65 \cdot 10^{-40} \text{ г} \cdot \text{см}^2$, можем, во-первых, принять, что 2θ равно углу правильного тетраэдра. В этом случае $r_1 = 1,19 \cdot 10^{-8} \text{ см}$ и $r_2 = 1,15 \cdot 10^{-8} \text{ см}$. Во-вторых, можно допустить, что r_2 как и в этилене, равно $1,071 \cdot 10^{-8} \text{ см}$; тогда r_1 оказывается равным $1,225 \cdot 10^{-8} \text{ см}$, а $2\theta = 123^\circ 26'$ (по Герцбергу).

Если принять допущение о наличии простого поля сил, действующего вдоль валентных связей, то применительно к случаю Y-образной молекулы, это позволяет получить следующее выражение:

$$V - V^0 = \frac{1}{2} [k_1 (r_1 - r_1^0)^2 + 2k_2 (r_2 - r_2^0)^2 + k_3 r^2 (\theta - \theta^0)^2 + k_4 r_1^0 r_2^0 (\theta - \theta^0)^2 + k_5 r_1^0 r_2^0 \cos^2 \theta^0 (\theta - \theta^0)^2] \quad (17)$$

для приращения потенциальной энергии, когда межъядерные расстояния и валентный угол претерпевают небольшие изменения по сравнению с их равновесными значениями. Например, в применении к молекуле формальдегида квадратичные члены в этом соотношении, считая слева направо, выражают прирост потенциальной энергии вследствие: 1) растяжения связи углерод—кислород, 2) растяжения двух связей углерод—водород, 3) увеличения и уменьшения валентного угла между направлениями связей углерод—водород (движение, напоминающее движение клещей или ножниц), 4) изменения направления связи углерод—кислород относительно направлений двух других связей (как бы «влияет хвост» молекулы) и 5) перемещения атома углерода вверх и вниз относительно плоскости чертежа (молекула как бы «качается»). Решение динамической задачи показывает, что система обладает шестью невырожденными частотами. Соответствующие типы движений показаны на рис. 6, где даны также экспериментальные значения частот для молекулы формальдегида.



Р и с. 6. Виды колебаний и основные частоты молекулы формальдегида.

валентную частоту двойной связи углерод—кислород. «Ножничное» колебание представлено частотой ν_3 ; изменение валентного угла в метиленовой группе НСН дает в случае большинства углеводородов частоту около 1460 см^{-1} .

ПЛОСКИЕ ЧЕТЫРЕХАТОМНЫЕ СИММЕТРИЧНЫЕ СТРУКТУРЫ

(Примеры: BF_3 , NO_2^-)

Рассмотрим три одинаковых атома с массой m , симметрично расположенных в одной плоскости и непосредственно связанных с центральным атомом (рис. 7). Моменты инерции молекулы относительно осей x и y соответственно равны

$$I_x = 2m \cdot \frac{3}{4} r^2 = \frac{3}{2} m r^2 \quad (18)$$

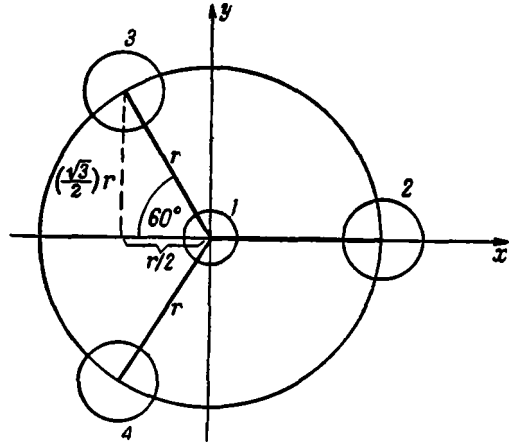
и

$$I_y = m r^2 + 2m \left(\frac{r}{2} \right)^2 = \frac{3}{2} m r^2. \quad (19)$$

Эта модель молекулы является частным случаем симметричной Y-образной молекулы, рассмотренной в предыдущем разделе (при условии, что $m_a = m_c$, $r_1 = r_2$ и $\theta = 60^\circ$). Если исходить из известной массы атома фтора и спектроскопического значения момента инерции молекулы $\text{BF}_3 (78,9 \cdot 10^{-40} \text{ г} \cdot \text{см}^2)$, то межъядерное расстояние бор—фтор будет равно $1,296 \cdot 10^{-8} \text{ см}$. Число вращательных степеней свободы равно трем, число симметрии σ — также трем, ибо именно три неразличимых положения молекулы обнаруживаются при повороте на $120, 240$ и 360° . Следовательно, число видов внутренних колебаний равно шести. Допуская опять поле валентных сил и принимая, что малые смещения сопровождаются увеличением потенциальной энергии, выражаемым суммой квадратичных членов, получим уравнение

$$V - V^0 = \frac{1}{2} [k_1 (q_{12}^2 + q_{13}^2 + q_{14}^2) + k_2 r^2 (\delta_{23}^2 + \delta_{24}^2 + \delta_{34}^2) + k_3 r^2 (\Delta_{12}^2 + \Delta_{13}^2 + \Delta_{14}^2)], \quad (20)$$

где k с индексами — соответствующие силовые постоянные, q с индексами — приращения межатомных расстояний, δ с индексами — изменения валентных углов в плоскости чертежа и Δ с индексами — отклонения валентной связи от этой плоскости. Индексы относятся к номерам атомов, как они даны на рис. 7. Соответствующие движения являются растягивающими, изгибающими и раскачивающими. Решение динамической задачи показывает наличие только четырех основных видов колебаний, два из которых дважды вырождены. Некоторые экспериментальные данные, собранные Герцбергом, приведены в табл. 2. Невырожденными частотами являются ν_1 , соответствующая



Р и с. 7. Симметричная четырехатомная молекула или ион с центральным атомом.

Таблица 2

Основные частоты колебаний (ω в см^{-1}) и силовые постоянные k (дин/см) для некоторых симметричных плоских четырехатомных молекул и ионов (по Герцбергу)

Молекула или ион	r_e , Å	ω_1	ω_2	ω_3 (2)	ω_4 (2)	$k_1 \times 10^{-6}$	$k_2 \times 10^{-6}$	$k_3 \times 10^{-5}$
BF_3	1,295	888	691	1446	480	8,83	0,37	0,87
BCl_3	1,73	471	462	958	243	4,63	0,16	0,42
BBr_3	1,87	279	372	806	151	3,66	0,13	0,29
CO_3^{2-}	1,343	1063	879	1415	680	10,65	0,51	1,46
NO_3^-	1,243	1050	831	1390	720	10,39	0,64	1,47
SO_3^{2-}	—	1069	652	1330	532	10,77	0,46	1,60

одновременным симметричным радиальным смещениям трех внешних атомов относительно центрального, и ν_2 , представляющая движение центрального атома перпендикулярно плоскости чертежа.

Плоские симметричные структуры галогенидов бора были подтверждены методом дифракции электронов [3].

В связи с теориями конденсированных состояний материи может представить известный интерес модель молекулы, в которой все четыре атома одинаковы. Независимо от допущения наличия поля валентных сил или поля центральных сил наименьшая частота колебания плоской четырехатомной системы равна

$$\nu_1 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k_1}{m}}. \quad (21)$$

Здесь k_1 — силовая постоянная и m — масса одного атома. Две другие частоты в случае модели с полем центральных сил находятся в следующем соотношении с ν_1 :

$$\nu_1^2 : \nu_2^2 : \nu_3^2 \approx 1 : 3 : 4. \quad (22)$$

Следует заметить, что частота ν_e , характеризующая изолированную пару, не появляется и что [согласно уравнению (206) гл. II]

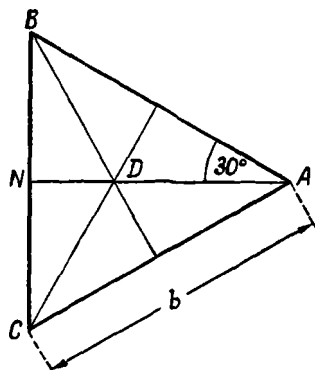
$$\nu_e^2 : \nu_1^2 \approx 2 : 1. \quad (23)$$

Имеются данные, свидетельствующие о том, что некоторые радикалы, такие, как CH_3 , имеют строение такое же, как у молекул и ионов, перечисленных в табл. 2.

ПИРАМИДАЛЬНЫЕ ЧЕТЫРЕХАТОМНЫЕ МОЛЕКУЛЫ

(Примеры: NH_3 , PH_3 , P_4)

Правильная пирамида представляет собой симметричную структуру, построенную на равностороннем треугольном основании. Рассмотрим сначала основание (рис. 8) с длиной стороны, равной b . Из свойств равностороннего треугольника известно, что линия, соединяющая один из углов с центром треугольника, делит при продолжении противоположную сторону пополам. Таким образом, например, $B\bar{N} = C\bar{N} = \frac{b}{2}$.



Р и с. 8. Равносторонний треугольник как основа правильной пирамиды.

Отсюда следует, что расстояние от вершины каждого угла до центра равно $b/\sqrt{3}$. При построении модели мы помещаем три одинаковых атома с массой m каждый в точки A , B и C , а отличный от них атом с массой M — в вершине P , находящейся на высоте H над плоскостью основания. На рис. 9 высота H пирамиды показана вертикальной линией DP , расположенной по оси z . Обозначим валентный угол APC (или APB , или BPC) через θ ; центр тяжести G совместим с началом координат, причем он окажется на высоте h над плоскостью основания. Далее обозначим ребро AP (или BP , или CP) через r . Смотри на пирамиду с какой-либо из граней, нетрудно заметить, что $\sin(\theta/2) = (b/2)/r$; поэтому

$$b = 2r \sin(\theta/2). \quad (24)$$

По теореме Пифагора $H^2 = r^2 - (b^2/3)$. Отсюда высота пирамиды

$$H = r \left[1 - \frac{4}{3} \sin^2\left(\frac{\theta}{2}\right) \right]^{1/2}. \quad (25)$$

Чтобы определить моменты относительно оси x , удобно считать линию NA проходящей параллельно оси x (на расстоянии h под ней), так что атомы

в точках B и C находятся на расстоянии l от этой оси, причем $l^2 = h^2 + (b/2)^2$.
 Общий момент атома, находящегося в точке B , равен ml , а z -его составляющая в плоскости xz равна $ml \cos \varphi = mh$.
 Определив моменты относительно оси x , получим

$$3mh = M(H - h).$$

Отсюда

$$h = \left(\frac{M}{M+3m} \right) H. \quad (26)$$

Момент инерции относительно оси x равен

$$I_x = mh^2 + 2m \left[h^2 + \left(\frac{b}{2} \right)^2 \right] + M(H - h)^2 = m \left(3h^2 + \frac{1}{2} b^2 \right) + M(H - h)^2. \quad (27)$$

Подставляя в это уравнение выражения, найденные для b , H и h , получим

$$I_x = 2mr^2 \sin^2(\theta/2) + \left(\frac{3mM}{3m+M} \right) r^2 \left[1 - \frac{4}{3} \sin^2(\theta/2) \right]. \quad (28)$$

Аналогичное соотношение получается для момента инерции относительно оси y . Момент относительно оси z не зависит от M и равен

$$I_z = 3m(AD)^2 = 3m(b^2/3) = mb^2 = 4mr^2 \sin^2(\theta/2). \quad (29)$$

На основании изложенного вполне ясно, что между тремя моментами инерции и высотой пирамиды H существует следующее соотношение:

$$I_x = I_y = \frac{1}{2} I_z + \left(\frac{3mM}{3m+M} \right) H^2. \quad (30)$$

Когда H равно нулю, вновь получают уравнения для плоской «симметричной» модели. Если бы два момента инерции были спектроскопически определяемы, то можно было бы преобразовать эти выражения так, чтобы определить как r , так и θ . Исключая угол, получаем, например, соотношение

$$r^2 = \left(\frac{1}{3m} + \frac{1}{M} \right) I_x + \frac{1}{2} \left(\frac{1}{3m} - \frac{1}{M} \right) I_z. \quad (31)$$

Однако, как показано ниже, из данных инфракрасного спектра можно определить только I_x (или I_y).

Перед применением этих уравнений к экспериментальным результатам удобно переписать их, введя угол α между осью z и ребрами PA , PC и PB . Мы видели, что $\sin(\theta/2) = (b/2)r$; из рис. 9 ясно, что $\sin \alpha = (b/\sqrt{3})/r$. Отсюда

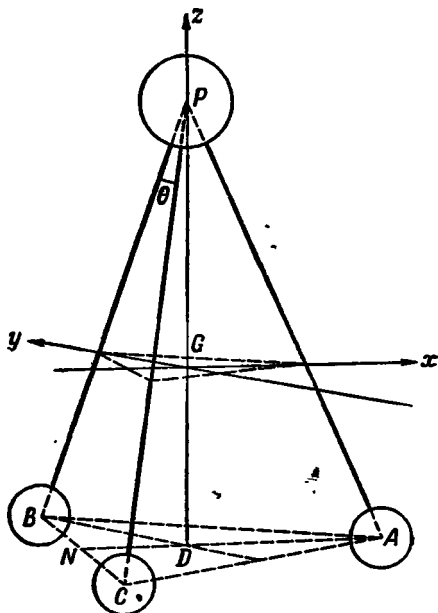
$$\sin(\theta/2) = \frac{\sqrt{3}}{2} \sin \alpha. \quad (32)$$

Таким образом,

$$b = \sqrt{3} r \sin \alpha, \quad (33)$$

$$H = -r \cos \alpha, \quad (34)$$

$$I_z = 3mr^2 \sin^2 \alpha \quad (35)$$



Р и с. 9. Правильная пирамида.

и

$$I_x = \frac{1}{2} I_z + \left(\frac{3mM}{3m+M} \right) r^2 \cos^2 \alpha. \quad (36)$$

Эти выражения окажутся необходимыми при рассмотрении более сложных молекул.

Электрические моменты трех эквивалентных связей в симметричной пирамидальной молекуле можно разложить на составляющие — одни действующие в плоскости xy , и другие, действующие в направлении оси z .

Первые из таких составляющих взаимно уничтожаются, а вторые суммируются. Вращение вокруг оси z не затрагивает дипольного момента, тогда как вращение вокруг осей, перпендикулярных оси z , изменяет его направление; таким образом, это движение может возбуждаться при поглощении излучения. Поэтому определить на основании чисто инфракрасных спектров можно только момент I_x (или I_y). В трех следующих примерах частоты линий поглощения выражаются так:

$$\text{NH}_3; (\nu/c) = 19,890(J+1) - 0,00178(J+1)^2,$$

$$\text{ND}_3; (\nu/c) = 10,26(J+1) - 0,00045(J+1)^2,$$

$$\text{PH}_3; (\nu/c) = 8,892(J+1) - 0,000348(J+1)^2,$$

где J — вращательное квантовое число. Моменты инерции I_x или I_y получаются непосредственно из коэффициентов при $J+1$, так же как и в случае двухатомных молекул. При умножении на 10^{40} г·см² они выражаются следующими числами: 2,815 (NH_3); 5,457 (ND_3) и 6,296 (PH_3).

В случае поля валентных сил для выражения энергии смещения как функции приращений q трех межатомных расстояний и трех инкрементов δ , соответствующих изменениям вершинных углов θ , достаточно двух силовых постоянных:

$$V - V^0 = \frac{1}{2} [k_1(q_{PA}^2 + q_{PB}^2 + q_{PC}^2) + k_2 r^2 (\delta_{APB}^2 + \delta_{BPC}^2 + \delta_{CPA}^2)]. \quad (37)$$

Решение динамической задачи показывает наличие четырех основных частот внутренних колебаний, из которых два не вырождены и два вырождены дважды. Угол α между направлением главной оси симметрии и направлением какой-либо из валентных связей определяется через массы и частоты уравнением

$$\sec^2 \alpha = \left(\frac{2\nu_3\nu_4}{\nu_1\nu_2} \right)^2 + \left(\frac{3m-M}{3m+M} \right). \quad (38)$$

В табл. 3 даны опытные частоты колебаний и рассчитанные из них силовые постоянные, а также углы α .

Сумма по состояниям для симметричной пирамидальной четырехатомной молекулы имеет вид

$$f = \frac{g [2\pi(3m+M)kT]^{3/2} \nu_e}{h^3 N} \times \frac{\pi^{1/2} (8\pi^3 kT)^{3/2} (I_x I_y I_z)^{1/2}}{\sigma h^3} \times \prod_{i=1}^6 (1 - e^{-h\nu_i/kT})^{-1}. \quad (39)$$

Основное электронное состояние синглетно ($g=1$), а число симметрии σ равно 3. Мы применим уравнение (39) для вычисления мольной энтропии газообразного фосфина при атмосферном давлении и при его температуре кипения (185,70° К). При данных условиях для этой молекулы величины $h\nu/kT$ настолько велики, что колебательное движение не дает заметной составляющей энтропии. После подстановки численных значений констант, формула

для S (в *кал/моль·град*) принимает вид

$$S = R \left[\frac{3}{2} \ln \bar{M} + 4 \ln T + \frac{1}{2} \ln (I_x I_y I_z) - \ln \sigma \right] + 265,330, \quad (40)$$

где \bar{M} — молекулярный вес ($O_2=32$).

Несмотря на существование трех кристаллических фаз фосфина, Клузиус и Франк [4] сумели измерить теплоемкости и скрытые теплоты фазовых

Таблица 3

Экспериментальные значения частот колебаний (ω в см^{-1}) и величины выведенных констант для некоторых симметричных пирамидальных четырехатомных молекул

(по Герцбергу)

Молекула	ω_1	ω_2	ω_3 (2)	ω_4 (2)	$k_1 \times 10^{-5}$, дин/см	$k_2 \times 10^{-5}$, дин/см	α
NH ₃	3337	950	3414	1628	6,42	0,41	111°
ND ₃	2419	749	2555	1191	6,58	0,44	111
PH ₃	2327	991	2421	1121	3,09	0,33	118
PD ₃	1694	730	—	806	3,16	0,35	118
PF ₃	890	531	840	486	5,38	1,15	118
PCl ₃	510	257	480	190	2,66	0,43	116
PBr ₃	380	162	400	116	1,69	0,41	115
AsF ₃	707	341	644	274	4,61	0,52	120
AsCl ₃	410	193	370	159	2,42	0,26	121
SbCl ₃	360	165	320	134	2,10	0,21	123
BiCl ₃	288	130	242	96	1,49	0,14	123

переходов, плавления и испарения с большой точностью, и калориметрическая энтропия получила значение $46,39 \pm 0,10$ *кал/моль·град*. Во времена, когда выполнялось это исследование, имелось много сомнений относительно значений двух моментов инерции. Термические данные дали упомянутым авторам возможность выбрать значения I_x и I_y , приведенные выше (Райта и Рэндалла), а также результат $I_z = 8,26 \cdot 10^{-40}$ *г·см²* (Иоста и Андерсона). Рассчитанная энтропия была принята равной $46,385$ *кал/моль·град*.

Ионы ClO_3^- и BrO_3^- представляют дальнейшие примеры рассматриваемого здесь структурного класса, для большинства из членов которого теперь имеются стандартные значения термодинамических функций.

Применим теперь методы, рассмотренные в этом разделе, для определения некоторых свойств симметричной пирамидальной молекулы, образованной из четырех одинаковых атомов, когда сторона основания b равна боковому ребру r , т. е. молекулы, имеющей форму правильного тетраэдра с незанятым центром. Поскольку $b=r$ и $M=m$, из уравнений (33)—(35) следует, что углы между осью фигуры и ребрами задаются выражением

$$\sin \alpha = \frac{1}{\sqrt{3}}, \text{ или } \alpha = 144^\circ 44'. \quad (41)$$

Высота пирамиды равна

$$H = \left(\frac{2}{3} \right)^{1/2} r, \quad (42)$$

и расстояние между центром тяжести и основанием составляет

$$h = \frac{1}{4} H. \quad (43)$$

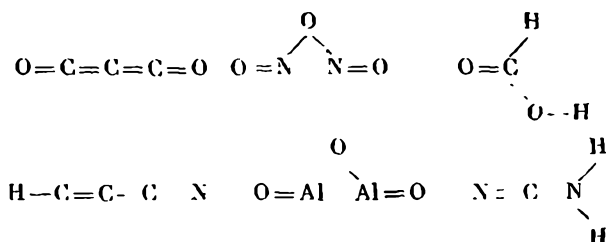
Окончательно получаем

$$I_x = I_y = I_z = mr^2. \quad (44)$$

Этот принцип соблюдается при построении молекул фосфора P_4 и мышьяка As_4 .

ПЯТИАТОМНЫЕ МОЛЕКУЛЫ

Молекулы, содержащие пять атомов, могут принимать многообразные очертания; простейшими являются линейная, изогнутая и разветвленная модели, представляемые недоокисью углерода, цианистым винилом, азотистым ангидридом, окисью алюминия, муравьиной кислотой и цианамидом:



Наибольший интерес для химика представляют пятиатомные молекулы, в которых центральный четырехвалентный атом связан с четырьмя одновалентными атомами. В случае углерода в качестве центрального атома — это множество производных метана, являющихся первыми членами многочисленных рядов соединений. Изучение этих соединений представляет естественное вторжение физико-химика в область структурной органической химии алифатических соединений.

ПЯТИАТОМНЫЕ МОЛЕКУЛЫ; СИММЕТРИЧНЫЙ ВОЛЧОК

(Примеры: CH_3Cl , $CHCl_3$, $[SO_3S]^{2-}$)

Пусть b на рис. 10 обозначает длину стороны равностороннего треугольника ABC , в углах которого находятся три одинаковых атома с атомным весом m_a каждый. H — высота построенной на этом основании правильной пирамиды с наклонным ребром r_1 . Пусть вершина P занята атомом с атомным весом m_c . Над вершиной на расстоянии r_2 по линии, продолжающей высоту, в точке Q находится пятый атом, с атомным весом m_b . Центр тяжести G такой молекулы лежит, по-видимому, на главной оси DPQ , которую для удобства можно совместить с осью z системы координат. Пусть α выражает угол между этой главной осью и каждым из трех на-

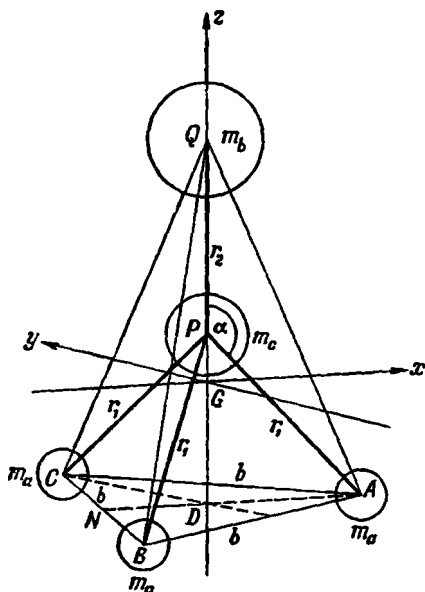


Рис. 10. Пятиатомная молекула типа симметричного волчка.

правлений валентных связей PA , PB и PC . Требуется найти моменты инерции такой молекулы относительно ее центра тяжести. Как и в примере с пирамидой, рассмотренной выше, момент инерции относительно оси z не зависит от числа и масс атомов, лежащих на этой оси. Ясно, что

$$I_z = 3m_a r_1^2 \sin^2 \alpha. \quad (45)$$

Приводим далее моменты масс относительно оси x :

$$3m_a h = m_c (H - h) + m_b (H - h + r_2),$$

здесь h — высота центра тяжести над основанием и

$$H = -r_1 \cos \alpha.$$

Отсюда

$$h = -\left(\frac{m_b + m_c}{\Sigma m}\right) r_1 \cos \alpha + \left(\frac{m_b}{\Sigma m}\right) r_2.$$

Легко видеть, что момент инерции молекулы относительно оси x равен

$$I_x = m_a h^2 + 2m_a \left(h^2 + \frac{b^2}{4}\right) + m_c (H - h)^2 + m_b (H - h + r_2)^2,$$

причем

$$b = \sqrt{3} r_1 \sin \alpha. \tag{46}$$

После исключения h , b и H получаем

$$I_x = I_y = \frac{3}{2} m_a r_1^2 + \frac{m_b (3m_a + m_c)}{\Sigma m} r_2^2 + \frac{3m_a (m_b + m_c - 3m_a)}{2\Sigma m} r_1^2 \cos^2 \alpha - \frac{6m_a m_b}{\Sigma m} r_1 r_2 \cos \alpha. \tag{47}$$

Как и в случае пирамидальных молекул, именно эти последние моменты определяются с помощью инфракрасной спектроскопии. Из них можно получить, приняв правильные значения α , межъядерные расстояния; величину угла можно найти из моментов молекул, содержащих изотопы. Спектры комбинационного рассеяния позволяют определить как I_z , так и I_x . В табл. 4 приведены некоторые результаты, полученные с применением уравнения Бьеррума. Небольшое увеличение I_z с возрастанием молекулярного веса показывает, что $r_1 \sin \alpha$ также увеличивается; если же r , т. е. расстояние С—Н, остается постоянным, изменение I_z должно явиться следствием постепенного увеличения угла α , как это показывают данные последнего столбца таблицы.

Таблица 4

Моменты инерции, межъядерные расстояния и валентные углы некоторых молекул типа CH_3X

Молекула	$I_z \times 10^{-40}$ г·см ²	$I_x \times 10^{-40}$, г·см ²	$r_{\text{C-H}} \times 10^8$, см	α
CH_3H	5,337	5,337	1,0936	109° 28'
CH_3D	5,337	7,218	1,0936	109° 28'
CH_3F	5,489	32,95	1,398	111° 48'
CH_3Cl	5,492	63,6	1,767	111° 52'
CH_3Br	5,508	87,83	1,936	112° 6'
CH_3I	5,514	111,84	2,144	112° 12'
CH_3NH_2	8,00	—	1,48	—

Для выражения зависимости увеличения потенциальной энергии от малых смещений относительно положения равновесия достаточно четырех силовых постоянных. Обозначая приращения межъядерных расстояний через q , а приращения углов — через δ , получаем, согласно закону Гука,

$$V - V^0 = \frac{1}{2} (3k_1 q_{\text{CH}}^2 + k_2 q_{\text{CX}}^2 + 3k_3 r_{\text{CH}}^2 \delta_{\text{HCH}}^2 + 3k_4 r_{\text{CH}} r_{\text{CX}} \delta_{\text{HCH}} \delta_{\text{HCX}}). \tag{48}$$

Решив динамическую задачу, Лехнер показал, что девять видов внутренних колебаний состоят из трех невырожденных и трех дважды вырожденных колебаний.

Таблица 5

Основные частоты колебаний (ω в см^{-1}) некоторых молекул типа XCY_3 ($\nu = \omega c$)

Основные частоты	CH_3D	CH_3F	CH_3Cl	CH_3Br	CH_3I	CHCl_3
ω_1	2204,6	2964,5	2866,2	2972	2969,8	3033
ω_2	1476,7	1475,3	1354,9	1305,1	1251,5	667
ω_3	2982	1048,2	732,1	611	532,8	364
$\omega_4(2)$	3030,2	2982,2	3041,8	3055,9	3060,3	1205
$\omega_5(2)$	1306,4	1471,1	1454,6	1445,3	1440,3	760
$\omega_6(2)$	1156,0	1195,5	1015	952	880,1	262

В табл. 5 ν_1 — частота симметричного колебания трех атомов водорода, являющаяся, так же как и ν_2 , характеристической для предельных углеводородов. ν_3 представляет собой частоту колебания метильной группы относительно замещающего атома (или группы в метиламине). Из вырожденных колебаний два с частотами ν_4 и ν_5 являются, за исключением хлороформа, характеристическими для метиленовой группы $-\text{CH}_2-$. Наконец, ν_6 — это частота деформационного колебания относительно главной оси.

На основе спектроскопических констант типа приведенных в табл. 4 и 5 легко можно рассчитать термодинамические функции пятиатомных молекул в идеальном газовом состоянии; для этого используется молекулярная сумма по состояниям:

$$f = \frac{(2\pi mkT)^{3/2} V e}{h^3 N} \frac{1}{\pi \sigma} \left[\frac{8\pi^3 (I_x I_y I_z)^{1/3} kT}{h^2} \right]^{3/2} \prod_{i=1}^9 (1 - e^{-h\nu_i/kT})^{-1}. \quad (49)$$

Число симметрии для правильной пирамиды равно 3, а $I_x = I_y$. Молярная энтропия (в $\text{кал/моль} \cdot \text{град}$) газообразного бромистого метила при $298,16^\circ \text{K}$ и атмосферном давлении выражается уравнениями:

$$S_{\text{пост}} = \frac{3}{2} R \ln M + \frac{5}{2} R \ln T - R \ln P \text{ (атм)} - 2,315 = 39,564$$

$$S_{\text{вращ}} = \frac{1}{2} R \ln (I_x I_y I_z) + \frac{3}{2} R \ln T - R \ln 3 + 267,645 = 18,442$$

$$S_{\text{колеб}} = R \sum_{i=1}^9 [(h\nu_i/kT) (e^{+h\nu_i/kT} - 1)^{-1} - \ln(1 - e^{-h\nu_i/kT})] = 0,720$$

58,726

Расчеты выполнены Игеном и Кэмпом [5], использовавшими спектроскопические константы; их данные несколько отличаются от приведенных в наших таблицах. Эти же авторы калориметрически определили стандартную энтропию, получив значение $58,61 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$, что находится в удовлетворительном согласии с расчетными данными. Теплоемкость определяется уравнением

$$C_p = R \left[4 + \sum_{i=1}^9 \left(\frac{h\nu_i}{2kT} \operatorname{cosech} \frac{h\nu_i}{2kT} \right)^2 \right]. \quad (50)$$

В настоящее время этим путем вычислены [6] обычные термодинамические функции большинства пятиатомных молекул в газовой фазе.

ПЯТИАТОМНЫЕ МОЛЕКУЛЫ; ПРАВИЛЬНЫЕ ТЕТРАЭДРЫ

(Примеры: CH_4 , SO_4^{2-})

Сконструируем, как это уже было проделано (рис. 10), модель пятиатомной молекулы путем построения двух правильных пирамид на общем основании, но примем на этот раз равными все ребра большой фигуры, т. е. $\overline{AB} = \overline{BC} = \overline{CA} = \overline{AQ} = \overline{BQ} = \overline{CQ}$. Теперь в добавление к общему соотношению

$$b = \sqrt{3} r_1 \sin \alpha \quad (46)$$

получим также, что

$$\sin(\alpha/2) = (b/2)/r_2.$$

Воспользовавшись тригонометрическим уравнением

$$\sin \alpha = 2 \sin(\alpha/2) \cos(\alpha/2),$$

можно представить функцию угла в виде

$$\cos(\alpha/2) = r_2 / \sqrt{3} r_1.$$

Положим, наконец, $r_1 = r_2$ и завершим построение правильного тетраэдра с атомом в центре (рис. 11).

Для такой структуры

$$\cos(\alpha/2) = 1/\sqrt{3}.$$

Но, поскольку

$$\cos \alpha = 2 \cos^2(\alpha/2) - 1,$$

получаем

$$\cos \alpha = -1/3$$

и

$$\alpha = 109^\circ 28'. \quad (51)$$

Это хорошо известный угол между направлениями любых двух связей в правильном тетраэдре. В такой структуре все четыре угловых атома обычно имеют одинаковые массы. Подставляя $m_a = m_b$ в уравнения (45) и (47), находим, что

$$I_x = I_y = I_z = (8/3) m r^2. \quad (52)$$

Поэтому правильный тетраэдр имеет только один момент инерции, причем его величина не зависит от массы центрального атома.

Для нахождения числа симметрии необходимо принять во внимание, что оно равно числу неразличимых конфигураций атомов, реализуемых путем вращения молекулы или ее частей. Если при данном атоме в вершине Q вращать молекулу вокруг оси z , то после поворота на 120 , 240 и 360° получатся три неразличимых расположения. Но ту же операцию можно повторить с любым из четырех атомов, находящихся в вершинах. Отсюда число симметрии равно $3 \times 4 = 12$.

Из уравнений предыдущего раздела мы находим также, что

$$H = h = r/3. \quad (53)$$

Следовательно, центр тяжести и геометрический центр молекулы совпадают. В этом случае молекула полностью симметрична, не имеет постоянного

дипольного момента и не способна к непосредственному поглощению энергии, ведущему к возбуждению вращательных уровней.

Для того чтобы выразить прирост потенциальной энергии, связанный с небольшими смещениями от равновесных положений, необходимо знать всего лишь две силовые постоянные. Пользуясь прежними обозначениями и отметив индексом 1 центральный атом, получим

$$V - V^0 = \frac{1}{2} k_1 (q_{12}^2 + q_{13}^2 + q_{14}^2 + q_{15}^2) + \frac{1}{2} k_2 r^2 (\delta_{12}^2 + \delta_{13}^2 + \delta_{14}^2 + \delta_{23}^2 + \delta_{24}^2 + \delta_{34}^2). \quad (54)$$

Из девяти видов колебаний не вырождено только одно симметричное (четыре угловых атома одновременно движутся наружу или внутрь); $\nu_1 = (\frac{1}{2} \pi) \times (k_1/m)^{1/2}$, где m — масса одного углового атома.

Частота второго вида колебания больше в $\sqrt{3}$ раза; это колебание дважды вырождено. Два остающихся гармонических колебания вырождены трижды. Опытные значения частот приведены в табл. 6 вместе с выведенными значениями силовых постоянных. В свое время Иоосом [7] была сделана попытка вычисления k_1 и k_2 на основе электростатической теории, дополненной эмпирическим выражением для энергии отталкивания; эта попытка имела такой же ограниченный успех, как и аналогичные расчеты для молекулы воды (гл. XI).

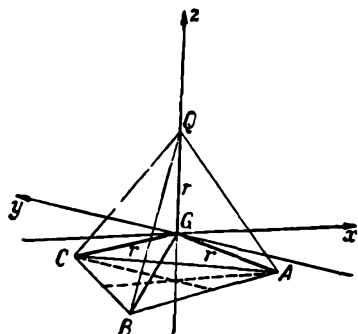


Рис. 11. Правильный тетраэдр.

Таблица 6

Основные частоты колебаний и силовые постоянные некоторых молекул и ионов, имеющих структуру пятиатомных тетраэдров

Молекула или ион	ω_1	ω_2 (2)	ω_3 (3)	ω_4 (3)	$k_1 \times 10^5$	$k_2 \times 10^5$
	см ⁻¹				дин/см	
CH ₄	2914	1526	3020	1306	5,04	0,461
NH ₄ ⁺	3033	1685	3134	1397	5,64	0,562
SiH ₄	2187	978	2183	910	2,84	0,189
CF ₄	904	437	1265	630	9,14	0,713
CCl ₄	458	218	776	314	4,38	0,331
CBr ₄	267	123	672	183	3,36	0,237
ClO ₄ ⁻	935	462	1102	628	8,24	0,670
SO ₄ ²⁻	981	451	1104	613	9,07	0,639
PO ₄ ³⁻	980	363	1082	515	9,05	0,414

Сумма по состояниям симметричной тетраэдрической пятиатомной молекулы в газообразном состоянии определяется уравнением

$$f = \frac{(2\pi mkT)^{3/2} kTe}{h^3 P} \frac{\pi^{1/2} (8\pi^2 I kT)^{3/2}}{\sigma} \prod_{i=1}^9 (1 - e^{-h\nu_i/hT})^{-1}. \quad (55)$$

Оно справедливо в том случае, если колебания гармоничны, вращение подчиняется классическим законам и газ идеален. Таким образом, энтропия газообразной системы выражается (в кал/моль·град) следующим соотноше-

нием:

$$\begin{aligned}
 S &= S_{\text{пост}} + S_{\text{вращ}} + S_{\text{колеб}} = \\
 &= R \left[\frac{3}{2} \ln M + \frac{5}{2} \ln T - \ln P (\text{атм}) \right] - 2,315 + \\
 &+ R \left[\frac{3}{2} \ln T + \frac{3}{2} \ln I - \ln \sigma \right] + 267,645 + \\
 &+ R \sum_{i=1}^9 [x(e^x - 1)^{-1} - \ln(1 - e^{-x})], \tag{56}
 \end{aligned}$$

где

$$x = \frac{h\nu}{kT} = \frac{hc\omega}{kT} = 1,43868 \frac{\omega}{T}. \tag{57}$$

В табл. 7 показаны результаты применения этих уравнений со значением $\sigma = 12$ к метану и четыреххлористому углероду в газообразном состоянии при давлении 1 атм и температуре 298,16° К.

Таблица 7

Значения энтропии метана и четыреххлористого углерода, определенные спектроскопическим и калориметрическим методами

	CH ₄	CCl ₄
$r(\text{C}-\text{X}) \times 10^{-8}, \text{ см}$	1,093	1,768
$I \times 10^{40}, \text{ г}\cdot\text{см}^2$	5,298	487,60
$S^0_{\text{пост}}$	34,273	40,919
$S^0_{\text{вращ}}$	10,161	23,636
$S^0_{\text{колеб}}$	0,102	9,488
$S^0_{298,16} (\text{вычисленная})^*$	44,536	74,043
$S^0_{298,16} (\text{опытная})^{**}$	44,49 ± 0,10	73,7 ± 0,30

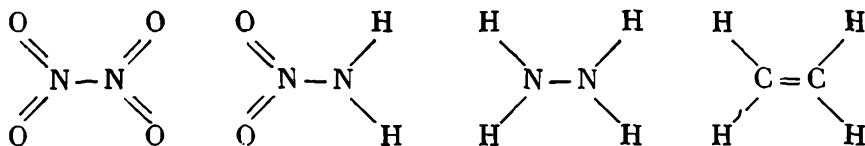
* Эти расчетные значения соответствуют идеальному газовому состоянию.
 ** Значения установлены калориметрическим методом.

Франк и Клузиус [8] нашли для метана удовлетворительно согласующиеся значения. Значение же стандартной энтропии CCl₄ (74,28 кал/моль·град), рассчитанное Иостом и Блэром [9], на 0,24 кал/моль·град больше приведенной здесь величины; эти исследователи принимали расстояние $r(\text{C}-\text{Cl})$ равным 1,825 Å, что соответствует моменту инерции $519,55 \cdot 10^{-40} \text{ г}\cdot\text{см}^2$. Первое калориметрически полученное значение энтропии равнялось 74,35 [10]; более позднее значение, приведенное в табл. 7, принадлежит Хиксу, Гулею и Стивенсону [11].

ШЕСТИАТОМНЫЕ МОЛЕКУЛЫ; ЗАТОРМОЖЕННОЕ ВРАЩЕНИЕ

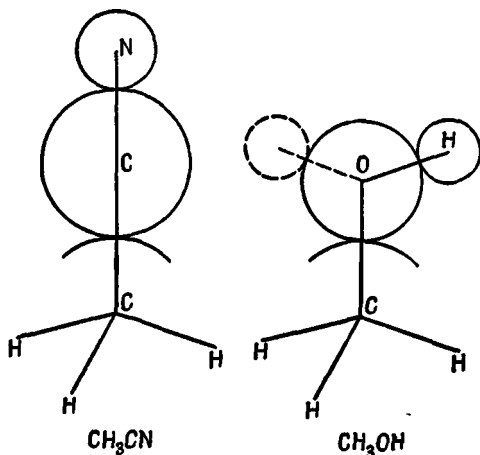
Сложные молекулы разлагаются на составные части термически или фотохимически; наоборот, они могут образоваться из составных частей; четырехокись азота, например, образуется при соединении двух молекул двуокиси. Поэтому было бы естественно ожидать появления в измененном виде

в спектре большой молекулы линий поглощения, характерных для отдельных ее частей. Это предположение обычно оправдывается. Так, например, в спектрах шестиатомных молекул



появляются линии поглощения, характерные для трехатомных молекул или радикалов, из которых могут быть образованы шестиатомные молекулы. То же самое наблюдается и в случае шестиатомных молекул, имеющих форму тетраэдра. Спектр цианистого метила CH_3CN подходит на спектр метана (CH_4), но отличается от него новыми линиями 918 и 2249 см^{-1} , характеризующими

связь $\text{C}-\text{C}$, так же как и в этане, и связь $\text{C}\equiv\text{N}$, так же как в цианистом водороде. Аналогично спектр метилового спирта CH_3OH подходит на спектр метана с двумя новыми линиями — одной, типичной для связи $\text{C}-\text{O}$, и другой (с волновым числом 3682), характерной для связи $\text{O}-\text{H}$, как и в случае воды. Это правило приближенного постоянного частот, характеризующих связи, уже обсуждавшееся в разделе, посвященном спектрам комбинационного рассеяния (гл. XI), упрощает теоретическое рассмотрение сложных молекул и создает основу количественного анализа с помощью инфракрасных спектров поглощения.



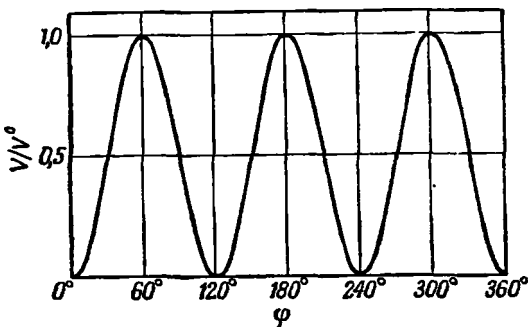
Р и с. 12. Схемы молекул цианистого метила и метилового спирта.

Сопоставим структуры цианистого метила и метилового спирта. На основе изучения более простых молекул известно, что две связи в $\text{C}-\text{C}\equiv\text{N}$ вытянуты в линию, а две связи в $\text{C}-\text{O}-\text{H}$ расположены под углом. Соответствующее размещение атомов в цианистом метиле и метиловом спирте показано на рис. 12. Представим себе метильную группу фиксированной в качестве подставки, поддерживающей замещающие атомы. Теплоемкость газообразного дициана показывает, что группа CN не вращается вокруг главной оси молекулы. Атом водорода, связанный с атомом кислорода, способен, однако, к такому движению, которое по своей природе является заторможенным вращением, рассмотренным в гл. II. При малых смещениях атома водорода перпендикулярно плоскости чертежа возникает гармоническое колебание; однако при сообщении достаточной энергии атом может описать полную окружность вокруг главной оси молекулы. Совершая такой круг, атом пересекает три плоскости, каждая из которых содержит другой атом водорода. Такое движение подобно движению детской карусели, у которой лошадка трижды подпрыгивает в течение полного оборота карусели вокруг столба. Приняв простейшее допущение относительно вида функции потенциальной энергии, можно следующим образом объяснить эти эффекты:

$$V = (1/2) V_0 (1 - \cos n\varphi) = V_0 \sin^2 (n\varphi/2). \quad (58)$$

Здесь V_0 — максимум потенциальной энергии, или высота барьера; φ — угол между плоскостью, в которой находится атом водорода, и плоскостью, от

которой ведется отсчет; наконец, n — число максимумов и минимумов, проходящих в течение полного оборота. С $n=3$ это уравнение потенциальной энергии дает график, показанный на рис. 13. Заторможенное вращение, подобно поступательному движению, колебанию и свободному вращению, имеет свою составляющую в средней энергии молекулы, ее теплоемкости и энтропии, и поэтому его можно количественно изучить разнообразными средствами [12]. Так, например, опытное значение энтропии газообразного этана при атмосферном давлении и температуре $184,1^\circ\text{K}$ равно $49,54 \pm 0,15$ кал/моль·град. Значение же, рассчитанное из спектроскопически определенных моментов инерции и частот колебаний, составляет $48,69$ кал/моль·град. Разницу в $0,85$ кал/моль·град можно объяснить, допустив наличие слабого гармонического колебания (290 см^{-1}), или внутреннего косинусоидального барьера высотой 2750 кал/моль [13]. Следующая табличка содержит некоторые значения энергетических барьеров (в ккал/моль), полученные главным образом из соответствующих долей теплоемкости газов:



Р и с. 13. Заторможенное вращение водородного атома гидроксила в молекуле метилового спирта.

CH_3OH	CH_3SH	CH_3NH_2	CH_3CH_3	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$	$\text{C}(\text{CH}_3)_4$	$(\text{CH}_3)_3\text{N}$	$(\text{CH}_3)_2\text{CO}$
1,30	1,46	3,00	2,75	3,30	4,42	4,27	2,8
			$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{F}$	3,30			

Только два максимума приходится преодолевать внутреннему молекулярному вращению, возможному в четырехокиси азота, гидразине и этилене, причем барьеры имеют большие высоты, чем указанные здесь.

МОЛЕКУЛА БЕНЗОЛА

Родоначальниками гомологических рядов предельных и ароматических углеводородов являются соответственно метан и бензол. Мы видели, что спектроскопические данные полностью подтверждают правильную тетраэдрическую структуру, которая в органической химии давно приписывалась метану. Мы покажем теперь, как аналогичные доказательства дают такое же подтверждение правильной плоской гексагональной структуре, приписанной органической химией бензолу.

Пусть шесть атомов углерода, образующих внутренний шестиугольник, лежат в плоскости xy (т. е. в плоскости $z=0$). Геометрические свойства правильного шестиугольника таковы, что расстояние r_1 каждого атома углерода от центра равно расстоянию, разделяющему два соседних атома. Примем, что в той же плоскости лежат и шесть атомов водорода, причем каждый из них находится на радиальном расстоянии r_2 от углеродного атома, с которым он связан (рис. 14), и, следовательно, на расстоянии r_1+r_2 от начала координат и центра тяжести. Тогда момент инерции относительно оси z будет равен

$$I_z = 6 [m_C r_1^2 + m_H (r_1 + r_2)^2]. \quad (59)$$

Выражение для момента инерции относительно оси y имеет вид

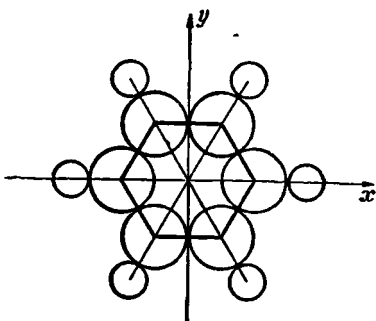
$$I_y = 2m_C r_1^2 + 4m_C \left(\frac{1}{2} r_1\right)^2 + 2m_H (r_1 + r_2)^2 + 4m_H \left[\frac{1}{2} (r_1 + r_2)\right]^2 = 3 [m_C r_1^2 + m_H (r_1 + r_2)^2]. \quad (60)$$

Моменты I_x и I_y равны между собой и каждый составляет половину I_z . Исходя из известных масс атомов углерода и водорода, а также расстояний

$$r_1 = r_{C-C} = 1,397 \cdot 10^{-8} \text{ см}; r_2 = r_{C-H} = 1,084 \times 10^{-8} \text{ см}, \text{ находим, что}$$

$$I_x = I_y = 147,63 \cdot 10^{-40} \text{ г} \cdot \text{см}^2.$$

Число симметрий σ для молекулы бензола равно 12. Это легко видеть, представив себе вращение молекулы в плоскости чертежа. При этом через каждые 60° мы будем получать шесть неразличимых положений. Кроме того, молекулу можно повернуть на 180° около оси x , это даст еще шесть неразличимых конфигураций. Далее, имеются три степени свободы вращения, как вообще у всякой нелинейной молекулы; три степени свободы поступательного движения, как вообще у свободной частицы; и наконец, поскольку число атомов равно 12, число внутренних колебаний составляет 30. Однако основных колебаний всего 20, из них 10



Р и с. 14. Молекула бензола.

невырожденных и 10 вырожденных дважды. Молекулярная сумма по состояниям бензола (для идеального газа) равна

Таблица 8

Колебательные составляющие энтропии бензола при $298,16^\circ \text{ K}$

Невырожденные колебания			Дважды вырожденные колебания		
обозначение колебания	ω , см ⁻¹	S , кал/моль·град	обозначение колебания	ω , см ⁻¹	S , кал/моль·град
1	3062	0,00001	11	849	0,34738
2	992	0,09949	12	3045	0,00002
3	1190	0,04412	13	1485	0,02584
4	671	0,34634	14	1037	0,16488
5	3063	0,00001	15	3047	0,00002
6	1008	0,09232	16	1596	0,01611
7	1520	0,01094	17	1178	0,09246
8	538	0,57435	18	606	0,88848
9	1854	0,00321	19	1160	0,09974
10	1145	0,05314	20	404	1,90900
$\Sigma S = 1,22393$			$\Sigma S = 3,54393$		

невырожденных и 10 вырожденных дважды. Молекулярная сумма по состояниям бензола (для идеального газа) равна

$$f = \frac{(2\pi m k T)^{3/2} k T e}{h^3 P} \frac{\pi^{1/2} (8\pi^2 k T)^{3/2} (I_x I_y I_z)^{1/2}}{\sigma h^3} \prod_{i=1} (1 - e^{-h\nu_i/kT})^{-1}. \quad (61)$$

Соответственно три составляющих энтропии даются уравнениями:

$$S_{\text{пост}} = R \left[\frac{3}{2} \ln M + \frac{5}{2} \ln T - \ln P (\text{атм}) \right] - 2,315,$$

где M — молекулярный вес;

$$S_{\text{вращ}} = R \left[\frac{3}{2} \ln T + \frac{1}{2} \ln (I_x I_y I_z) - \ln \sigma \right] + 267,645,$$

где σ равна 12;

$$S_{\text{колеб}} = R \sum_{i=1}^{30} [x_i (e^{x_i} - 1)^{-1} - \ln (1 - e^{-x_i})], \quad (62)$$

где $x_i = hv_i/kT$. Определенные Герцбергом [14] частоты показаны в табл. 8, которая включает также энтропии, соответствующие каждому виду колебаний. Как будет видно, 89% энтропии обусловлено шестью наиболее слабыми колебаниями. Стандартная энтропия газообразного бензола, рассчитанная Лордом и Эндрюсом [15], которые использовали несколько отличающиеся значения констант и иное распределение частот, немного расходится с энтропией, вычисленной здесь (табл. 9). Превосходное согласие с калориметри-

Таблица 9

Энтропия газообразного бензола (*кал./моль·град*)
при 1 атм и 298,16° К

	По данным Лорда и Эндрюса	Принято в этой книге
$S^{\circ}_{\text{пост}}$	38,98	38,989
$S_{\text{вращ}}$	20,79	20,774
$S_{\text{колеб}}$	4,75	4,768
S° (спектроскопическая)	64,52	64,531
S° (калориметрическая)	64,457 ± 0,12	

ческим значением энтропии 64,457 *кал./моль·град* [16] подтверждает плоскую модель молекулы и ее двенадцатикратную симметрию. Аналогичным путем можно рассчитать многие другие свойства бензола и его производных.

ИЗМЕНЕНИЯ ЭНЕРГИИ, СВЯЗАННЫЕ С ДЕФОРМАЦИЕЙ МОЛЕКУЛЫ

При изменении в трехатомной системе угла между связями от равновесного значения θ^0 до значения θ имеет место приращение потенциальной энергии:

$$V - V^0 = \frac{1}{2} k r_{12}^0 r_{23}^0 (\theta - \theta^0)^2, \quad (63)$$

где r^0 — равновесные значения межъядерных расстояний и k — силовая постоянная деформации. Справедливость этого приближенного уравнения подтверждается вытекающими из него следствиями; его применение ограничено малыми деформациями. Тем не менее оно приложимо к деформациям, представляющим интерес с точки зрения химии.

С помощью констант, приведенных в табл. 1, можно определить энергию, требующуюся для изгиба двух боковых связей в ацетилене, пока они обе не окажутся под углом 60° (1,045 рад) к направлению центральной связи.

Эта энергия равна

$$V - V^0 = 2 \cdot \frac{1}{2} k_3 r_{\text{CH}}^2 (1,045)^2 = 24,2 \text{ ккал/моль.}$$

Некоторые другие деформационные постоянные приведены в табл. 10. Во всех трехатомных системах, за исключением случаев $\text{H}-\text{C}-\text{X}$, $r_{12} = r_{23}$.

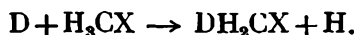
Таблица 10

Постоянные возвращающей силы для деформации нормального валентного угла

Связи	Молекула	Валентный угол	$r_{23} \times 10^8$, см	$k \times 10^{-5}$, дин/см
H—C—H	CH ₄	109°28'	1,0936	0,461
H—C—F	CH ₃ F	111 48	1,398	0,62
H—C—Cl	CH ₃ Cl	111 52	1,767	0,38
H—C—Br	CH ₃ Br	112 6	1,936	0,30
H—C—J	CH ₃ J	112 12	2,144	0,24
F—C—F	CF ₄	109 28	1,36	0,713
Cl—C—Cl	CCl ₄	109 28	1,768	0,331
Br—C—Br	CBr ₄	109 28	1,94	0,237
H—N—H	NH ₃	106 47	1,014	0,41
H—O—H	H ₂ O	105 3	0,958	0,69
F—O—F	F ₂ O	104	1,42	0,55
Cl—O—Cl	Cl ₂ O	111	1,70	0,41
C—O—C	(CH ₃) ₂ O	111	1,43	—
H—S—H	H ₂ S	92 16	1,346	0,45
O=S=O	SO ₂	119 2	1,432	0,80
O=C=O	CO ₂	180	1,160	0,6

Для галогенметиллов приведены результаты Герцберга, основанные на допущении, что во всех этих случаях $r_{12} = r_{\text{CH}} = 1,0936 \cdot 10^{-8}$ см. Недавно это допущение было подтверждено с помощью микроволновых измерений. Согласно полученным данным, энергия, требующаяся для приведения трех атомов водорода в упомянутых молекулах в одну плоскость с атомами углерода, равна (в кал/моль): 4630 (CH₄); 9950 (CH₃F); 7750 (CH₃Cl); 6850 (CH₃Br) и 6120 (CH₃J).

Таким образом, по меньшей мере эти количества энергии представляются необходимыми для осуществления реакций замещения



В случае аммиака энергия, требующаяся для приведения трех атомов водорода в одну плоскость с атомом азота, оценивается в пределах 2260—4860 кал в зависимости от того, какой угол θ принимается —111° или 106°47'. Наконец, представляет интерес найти энергию, необходимую для изменения валентного угла молекулы воды от равновесного значения 105°3' до 90°, так как именно последнее значение более приемлемо при построении модели ионных гидратов; соответствующая величина равна 3160 кал/моль.

ДЛИНЫ СВЯЗЕЙ И СИЛОВЫЕ ПОСТОЯННЫЕ

Изучение инфракрасных спектров, равно как и спектров комбинационного рассеяния, показывает, что длины и упругости связи остаются постоянными только в ряду соединений, обладающих сходным строением [17]. Длина

связи углерод—водород и соответствующие силовые постоянные найдены приблизительно одинаковыми во всех насыщенных углеводородах ряда метана. В этиленовых, ацетиленовых и ароматических углеводородах длина этой связи меньше, а силовая постоянная больше. В табл. 11 [14, 18] приведены

Таблица 11
Длина связей и силовые постоянные

Связь	Иалученное соединение	Межъядерное расстояние $\times 10^8$, см	Силовая постоянная $\times 10^{-3}$, дин/см
N—H	NH ₃	1,016	6,42
O—H	H ₂ O	0,958	7,0
C—H	CH ₄	1,093	5,04
C—H	C ₂ H ₄	1,071	5,10
C—H	C ₂ H ₂ , HCN	1,059	5,87
C—H	C ₆ H ₆	1,084	5,00
C—F	CF ₃ F	1,392	5,70
C—Cl	CH ₃ Cl	1,768	3,40
C—Br	CH ₃ Br	1,933	2,84
C—J	CH ₃ J	2,13	2,29
C—O	(CH ₃) ₂ CO	1,43	5,00
C=O	H ₂ CO	1,225	13,45
C=O	CO ₂	1,160	15,5
C≡O	CO	1,128	18,9
C—C	C ₂ H ₆	1,573	5,08
C=C	C ₂ H ₄ , C ₂	1,353	9,70
C≡C	C ₂ H ₂	1,205	15,81
C=C	C ₆ H ₆	1,40	7,83
C—N	CH ₃ NH ₂	1,48	4,85
C≡N	BrCN	1,158	16,9
N=O	NO ₂	1,188	9,1
N≡O	N ₂ O	1,186	13,7
N≡N	N ₂ O, H ₃ ⁻	1,126	14,8
N N	N ₂	1,098	22,83

другие примеры, свидетельствующие о том, что значение силовой постоянной для связей, которым нельзя приписать целочисленной валентности, лежит между значениями силовых постоянных для тех случаев, когда может идти речь о целочисленных валентностях. Связь углерод—углерод в бензоле является хорошим примером, подтверждающим это правило; ее прочность находится между прочностями связей углерод—углерод в этане и этилене. Можно, таким образом, сказать, что валентность или кратность связи углерод—углерод в бензоле лежит между 3/2 и 5/3.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕЖЪЯДЕРНЫХ РАССТОЯНИЙ
ИЗ ИЗМЕРЕНИЙ РАССЕЯНИЯ РЕНТГЕНОВСКИХ ЛУЧЕЙ
И ЭЛЕКТРОНОВ

Для измерения расстояний между ядрами атомов существуют еще два метода, имеющие много общего, хотя и отличающиеся друг от друга, а также и от уже описанных методов. Основаны они на том, что эффективность, с которой вещество рассеивает рентгеновские лучи и электроны, пропорциональ-

на электронной плотности в рассеивающем материале и, таким образом, меняется по ходу лучей с некоторой закономерностью; из последней можно определить расстояния между атомами и их взаимное расположение. Теоретическое рассмотрение вопроса состоит в решении уравнения Шредингера для фотонов или электронов в сложном поле внутри атома, содержащего много электронов, или внутри молекулы, содержащей много атомов. Свойства внутренних полей во всех свободных атомах или ионах могут быть получены как методом Гартри, так и другими способами; известны также приближенные методы расчета поля внутри совсем простых молекул, вроде молекул воды и метана.

Мы, однако, не будем излагать волновую теорию явлений рассеяния отчасти потому, что это область физики, а также потому, что абсолютные значения межъядерных расстояний, определение которых является нашей основной целью, лишь в редких случаях можно получить без привлечения некоторых дополнительных данных, например данных о валентности атомов или о среднем объеме молекул. Мы ограничимся рассмотрением когерентного рассеяния, т. е. явлений дифракции, для которых длина волны падающего излучения не изменяется. Наиболее важные стороны некогерентного рассеяния были обсуждены в связи с эффектом Комптона. Выведем сначала выражения для радиуса и рассеивающей способности изолированного электрона. Общая энергия изолированной пары электронов с массой m и зарядом $-e$, разделенных расстоянием a и находящихся в вакууме, равна

$$\varepsilon = \frac{mu_1^2}{2} + \frac{mu_2^2}{2} + \frac{e^2}{a} = \text{const.} \quad (64)$$

Пусть сначала электроны разделены бесконечно большим расстоянием, а их скорости будут $u_1 = c$ и $u_2 = -c$, где c представляет (недостижимую) скорость света. Тогда вначале

$$\varepsilon = mc^2.$$

По мере сближения электронов их относительная скорость уменьшается, пока на расстоянии a_0 не станет равной нулю. Теперь

$$\varepsilon = e^2/a_0,$$

где a_0 — наименьшее расстояние сближения центров обоих электронов. Из этих соотношений следует, что

$$a_0 = e^2/mc^2 = 2,80 \cdot 10^{-13} \text{ см.} \quad (65)$$

Более точное [19] определение приводит к несколько большему значению.

С целью вывода выражения для рассеивающей способности рассмотрим фотонный или электронный луч, содержащий n частиц в единице объема и падающий перпендикулярно со скоростью v на единицу поверхности вещества однородного состава, содержащего n_e электронов в единице объема. Число частиц, достигающих единицы поверхности, равно nv .

При умножении этого числа на энергию, приходящуюся на частицу, получается интенсивность луча I . В верхнем слое (толщиной dl) бомбардируемого вещества содержится $n_e dl$ электронов, каждый из которых представляет для ударяющих частиц, принимаемых теперь за точки, мишень площадью $4\pi a_0^2$. В секунду число столкновений между ударяющими частицами и электронами в слое равно $nv \cdot 4\pi a_0^2 n_e dl$. Если каждое соударение ведет к полному рассеянию, то относительное уменьшение интенсивности луча определяется из соотношения

$$- \frac{dI}{I} = 4\pi a_0^2 n_e dl.$$

Интегрируя и замечая, что $I = I_0$, когда $l = 0$, получаем

$$I = I_0 e^{-\mu l}, \quad (66)$$

где

$$\mu = 4\pi a_0^2 n_e \quad (67)$$

называется коэффициентом поглощения. Таким образом, интенсивность рассеянного излучения при прохождении толщины l равняется

$$I_s = I_0 - I = I_0 (1 - e^{-\mu l}); \quad (68)$$

для малых значений μl отношение равно

$$I_s/I_0 = \mu l = 4\pi a_0^2 n_e l. \quad (69)$$

Но $n_e l$ равно общему числу рассеивающих электронов; отсюда находим рассеивающую способность одного электрона:

$$I_s/I_0 = 4\pi a_0^2 = 4\pi \left(\frac{e^2}{mc^2} \right)^2. \quad (70)$$

Такова доля энергии падающего луча (на единицу поперечного сечения), рассеиваемая одним электроном. Иными словами, это отношение энергии, рассеянной одним электроном, к общей энергии луча, падающего на единицу поверхности рассеивающего вещества. В классическом выводе Дж. Дж. Томсона принимается, что заряд электрона заключен в пространстве, линейные размеры которого малы по сравнению с длиной волны излучения, и что все рассеивающие электроны действуют независимо. В этом случае в выражении для I_s/I_0 появляется множитель $2/3$.

Учитывая далее, что I_s является полной энергией, рассеянной одним электроном в секунду, интенсивность рассеянного излучения на расстоянии R от него равна $I_s/4\pi R^2$, если допустить равные вероятности всех направлений. Следовательно,

$$\frac{I_s}{I_0} = \left(\frac{a_0}{R} \right)^2 = \left(\frac{e^2}{Rmc^2} \right)^2. \quad (71)$$

Отношение амплитуд рассеянного и падающего излучений можно записать в виде

$$\frac{A_s}{A_0} = \frac{e^2}{Rmc^2}. \quad (72)$$

Если все Z электронов в атоме имели бы случайное распределение и действовали независимо, то с полным основанием можно было бы ожидать для атома в Z раз большего значения A_s/A_0 по сравнению со значением для единственного электрона. Отношение I_s/I_0 было бы тогда в Z^2 раз больше, чем для единственного электрона. Известно, однако, что электроны не действуют независимо и что распределение их вокруг ядра отнюдь не случайно. На самом деле отношение рассеянной и начальной интенсивностей для атома определяется соотношением

$$\frac{I_s}{I_0} = \left(\frac{e^2}{Rmc^2} \right)^2 f^2, \quad (73)$$

где f — число, приближающееся при некоторых условиях к Z . Эти условия оказываются соответствующими очень малым углам рассеяния [20].

Рассматривая распределение электронов вокруг атомного ядра, положим, что $P(r)$ является вероятностью обнаружения одного электрона на расстоянии r от ядра в шаровом слое объемом $4\pi r^2 dr$. Тогда, если n_e — средняя концентрация электронов, их число в рассматриваемом элементе объема равно

$$n_e P(r) \cdot 4\pi r^2 dr = U(r) dr, \quad (74)$$

где $U(r)$ — функция Гартри, определяемая этим уравнением [21]. Интегрируя по всему объему атома, получаем

$$4\pi n_e \int P(r) r^2 dr = \int U(r) dr = Z. \quad (75)$$

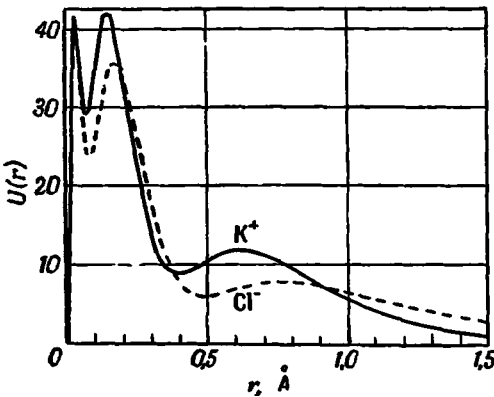
Далее, обычным способом можно показать, что для такого распределения средний атомный коэффициент рассеяния будет равен

$$f = \int_0^{\infty} U(r) \frac{\sin sr}{sr} dr; \quad (76)$$

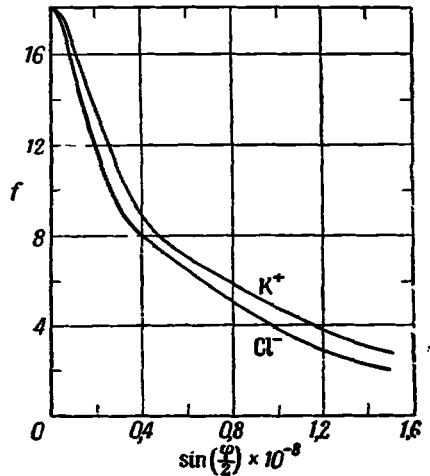
здесь s является величиной, имеющей размерность обратной длины и определяемой через длину волны падающей радиации и угол скольжения $\varphi/2$ следующим уравнением:

$$s = \frac{4\pi}{\lambda} \sin\left(\frac{\varphi}{2}\right). \quad (77)$$

На рис. 15 представлено графическое изображение зависимости $U(r)$ от r для ионов калия и хлора, согласно расчетам Джеймса и Бриндлея на основании теории Гартри. Пики соответствуют электронам в слоях K , L и M ,



Р и с. 15. Функция Гартри, дающая распределение электронов в ионах калия и хлора (по Джеймсу и Бриндлею).



Р и с. 16. Зависимость атомного коэффициента рассеяния от $\sin(\varphi/2)$.

а общая площадь под той или иной кривой равна 18, т. е. общему числу внеядерных электронов. Рис. 16, заимствованный из работы тех же авторов, показывает зависимость атомного коэффициента рассеяния f от $\sin(\varphi/2)$. Существуют также и другие методы расчета f , и его значение можно в настоящее время считать известным для всех элементов. Комбинируя написанные выше уравнения, можно представить отношение амплитуд рассеянной и падающей радиаций в следующем виде:

$$\frac{A_s}{A_0} = \frac{e^2}{Rmc^2} \int_0^{\infty} U(r) \frac{\sin sr}{sr} dr. \quad (78)$$

Путем сравнения опытного отношения амплитуд рассеянных и падающих рентгеновских лучей при различных углах рассеяния с отношениями, полу-

чаемыми из уравнения (78), можно рассчитать плотность отрицательного электричества как функцию расстояния r от ядра. Это сравнение является основой любой работы по дифракции рентгеновских лучей.

В качестве простейшего и наиболее ясного примера использования этих явлений можно указать случай, позволяющий вывести закон отражения рентгеновских лучей от поверхности кристалла — закон Брэгга—Вульфа. В самом деле, каждый атом или ион в кристалле действует в качестве центра, от которого излучение рассеивается во всех направлениях, совместимых с законами оптики. Однако излучение, рассеянное в направлении связи между двумя атомами, многократно усиливается рассеянием излучения в том же направлении другими атомами. Суммарная дифракция в избранном направлении составляет одно из брэгговских отражений. Другое применение, некоторые обоснования которого были даны в гл. VII, принадлежит Дебаю, Менке и Принсу; оно позволяет установить распределение атомов в жидкости. Наконец, метод смешанных порошков, развитый независимо Гуллоом, а также Дебаем и Шерером, позволил сэкономить большое количество труда. В этом методе рентгеновские лучи рассеиваются во всех направлениях маленькими частицами смеси кристаллов, причем структура одного из них (обычно каменной соли) должна быть известна. В этом случае измерение межъядерных расстояний производится относительным методом, который сводится к измерению диаметров дифракционных колец, принадлежащих изученному и неизученному рассеивающим веществам.

Согласно классической теории общей рассеивающей способности единственного электрона именно в ее полной форме, а не в элементарном варианте, приводящем к уравнению (71), I_s/I_0 является функцией угла рассеяния, но не зависит от длины волны рассеиваемого излучения. Опыт и более полная теория, чем упоминавшаяся выше, показывают зависимость отношения рассеяния как от φ , так и от λ . Подобную же зависимость дает и выведенная в гл. V формула Резерфорда для отношения интенсивности — I_s α -частиц, отклоненных на угол φ , на расстоянии R от рассеивающего объекта к интенсивности I_0 падающего луча:

$$\frac{I_s}{I_0} = \left[\frac{ZeE}{2Mv^2R} \operatorname{cosec}^2 \left(\frac{\varphi}{2} \right) \right]^2 \quad (V, 14)$$

Здесь E — заряд и Mv — импульс α -частицы, а Ze — заряд ядра рассеивающего атома. Для рассеяния под прямым углом $\varphi/2$ равно 45° и $(1/2) \operatorname{cosec}^2(\varphi/2)$ равняется 2, так что и в данном случае получается уравнение той же формы, что и уравнение (71), но с другими значениями заряда, массы и скорости. Применяя формулу Резерфорда к рассеянию электронов атомами, заменим заряд ядра Ze суммарным зарядом электронов, равным $-Ze$, и заряд E зарядом электрона $-e$. Далее, вместо импульса Mv рассеиваемой частицы подставим, согласно закону де-Бройля, величину h/λ , где λ — длина волны, связанная с потоком электронов. После всех этих подстановок формула Резерфорда принимает вид

$$\frac{I_s}{I_0} = \left[\frac{me^2\lambda^2Z}{2Rk^2 \sin^2(\varphi/2)} \right]^2 \quad (79)$$

с помощью уравнения 60 гл. III для наименьшего радиуса a атома водорода получим

$$\frac{I_s}{I_0} = \left[\frac{\lambda^2}{8\pi^2 a R \sin^2(\varphi/2)} \right]^2 \quad (80)$$

или, используя уравнение (77),

$$\frac{I_s}{I_0} = \left(\frac{8\pi^2 me^2}{Rk^2 s^2} \right)^2 Z^2 \quad (81)$$

Логически мы могли бы ожидать, что эта формула даст правильное значение отношения рассеяния электронов центральным электрическим зарядом $-Ze$. Однако фактически, как уже говорилось, электроны не действуют подобным образом, ибо они распределены вокруг ядра концентрическими слоями. Борн показал, что заменой Z^2 на $(Z-f)^2$ вводится вполне достаточная поправка на распределение электронов. Здесь f —атомный коэффициент рассеяния для данного атома по отношению к рентгеновским лучам. Если же имеются два типа атомов, то вводится произведение $(Z_i-f_i)(Z_j-f_j)$. Для определения среднего отношения рассеяния для атома из данных опытов, проведенных с очень большим числом атомов в молекулах, неупорядоченно распределенных в газовой фазе, используется метод усреднения Вирля. Как и в предыдущем разделе, он ведет к следующей форме закона рассеяния электронов молекулами газа:

$$\frac{I_s}{I_0} = \left(\frac{8\pi^2 m e^2}{R h^2 s^2} \right)^2 \sum_i \sum_j (Z_i - f_i)(Z_j - f_j) \frac{\sin s r_{ij}}{r_{ij}}. \quad (82)$$

Суммирование проводится по всем близко расположенным парам атомов в рассматриваемой молекуле.

В случае применения этого уравнения при обработке фотоснимков, полученных при рассеянии электронов молекулами газа, величиной f обычно пренебрегают, так как когерентное атомное рассеяние не обнаруживает максимумов. Опытные значения I_s/I_0 наносят на один график в виде функции переменной s , или $(4\pi/\lambda) \sin(\varphi/2)$, а теоретические значения I_s/I_0 , рассчитанные с помощью уравнения Борна при допущении вероятных значений r_{ij} , наносят на другой график также в виде функции s . Рассчитанные кривые строятся вновь и вновь с другими значениями r_{ij} до тех пор, пока теоретическая и опытная кривые не совместятся [22]. Если рассеивающая молекула содержит более двух атомов и определению подлежат несколько значений r_{ij} , то расчету должны быть предпосланы некоторые сведения о модели молекулы. Эта сложная задача, однако, может, как показали Полинг и Броквей [23], решаться проще при использовании другого метода усреднения.

ОПЫТНЫЕ ДАННЫЕ

Метод дифракции электронов, примененный к симметрично-пирамидальным четырехатомным молекулам, ведет к значению угла θ при вершине, лежащему в пределах от 100 до 108° . Тогда в соответствии с уравнением (32) угол между направлениями валентной связи и главной оси равен $110^\circ 50'$ — $117^\circ 50'$, что согласуется с данными табл. 3. Метод дифракции электронов молекулами газов; как и другие методы, непрерывно совершенствовался с мо-

Таблица 12

Межъядерные расстояния в пирамидальных и правильных тетраэдрических молекулах, установленные на основании данных о дифракции электронов в газах

Молекула	r , Å	Молекула	r , Å	Молекула	r , Å
PF ₃	1,52	CCl ₄	1,755	Pb(CH ₃) ₄	2,30
PCl ₃	2,00	CBr ₄	1,93	Ni(CO) ₄	1,82
AsF ₃	1,72	C(CH ₃) ₄	1,55	SiCl ₄	2,00
ArCl ₃	2,16	Si(CH ₃) ₄	1,93	TiCl ₄	2,21
N(CH ₃) ₃	1,47	Ge(CH ₃) ₄	1,98	GeCl ₄	2,08
CF ₄	1,36	Sn(CH ₃) ₄	2,18	SnCl ₄	2,30

мента его разработки. В развитии метода важную роль сыграло изучение четыреххлористого углерода [24]. Первые из полученных результатов вряд ли представляли шаг вперед по сравнению с тем, что было известно из установленной тетраэдрической симметрии и плотности жидкости. Позже симметрия была более полно подтверждена, а межъядерные расстояния измерены с точностью до $\pm 0,005 \text{ \AA}$. В табл. 12 приведены некоторые данные из статьи Броквея. Расстояния относятся к главной связи, например к связям азота с углеродом в триметилаmine, углерода с углеродом в третичном бутане и никеля с углеродом в тетракарбониле никеля. Метод дифракции электронов был также использован для измерения межатомных расстояний в димерах карбоновых кислот, в которых две молекулы соединены водородными связями.

СРАВНЕНИЕ НЕКОТОРЫХ ОПЫТНЫХ ДАННЫХ

В табл. 13 приведены некоторые межъядерные расстояния и валентные углы, определенные, с одной стороны, с помощью инфракрасной спектроскопии, а с другой — методом дифракции электронов молекулами в газовой фазе,

Таблица 13

Величины межъядерных расстояний (\AA) и валентных углов, полученные методами инфракрасной спектроскопии и дифракции электронов

Молекула	Инфракрасное поглощение			Дифракция электронов		
	r_1	r_2	θ	r_1	r_2	θ
Cl_2	1,988			2,01		
Br_2	2,284			2,28		
I_2	2,667			2,65		
ICl	2,321			2,30		
CO_2	1,160			1,13		
CS_2	1,554			1,54		
OCS	1,160	1,560		1,16	1,56	
FOF	1,42	—	104°	1,41	—	$100 \pm 3^\circ$
ClOCl	1,70	—	105	1,68	—	$115 \pm 4^\circ$
OSO	1,432	—	122	1,45	—	$124 \pm 15^\circ$
NNO	1,126	1,186	180	2,38	—	180°
				$(r_1 + r_2)$		
NCCN	1,060	1,203	180	1,16	1,43	180°
$\text{OC} \begin{matrix} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{H} \end{matrix}$	1,19	1,15	$109^\circ 28'$	1,15	—	—
FCH_3	1,398	1,0936	$111 \text{ } 48$	1,42	—	—
ClCH_3	1,767	1,0936	$111 \text{ } 52$	1,77	—	—
BrCH_3	1,936	1,0936	$112 \text{ } 6$	(2,06)	—	—
ICH_3	2,144	1,0936	$112 \text{ } 12$	(2,28)	—	—
CCl_4	—	—	—	1,755	—	$109^\circ 28'$

причем первые данные взяты из предыдущих разделов этой главы, а вторые — из статьи Броквея. За исключением дидиана, в случае которого обнаруживается противоречие, данные обеих серий удовлетворительно согласуются. Ошибка опыта в случае расстояний, определенных методом дифракции, не постоянна, но обычно составляет около $0,04 \text{ \AA}$. Таким образом, дифракционные

данные для формальдегида подтверждают первое из двух спектроскопических значений, а также показывают, что угол HCH в этой молекуле значительно меньше угла в правильном тетраэдре. По дифракционным данным валентный угол в хлористом метиле и хлороформе равен $112 \pm 2^\circ$; это является серьезным подтверждением результатов Герцберга для галогенметилов (табл. 4).

Оба метода дополняют друг друга. Инфракрасная и микроволновая спектроскопия дают только три относящиеся к обсуждаемому вопросу константы — три момента инерции, из которых можно вычислить с большой точностью три константы, характеризующие расположение ядер. Это точные методы, но их применимость ограничена возможностью изучения молекул довольно простого строения. Метод дифракции электронов не является универсальным, он не может быть применен к связям, оканчивающимся атомом водорода; этот метод менее точен, но в принципе он может применяться шире, чем метод инфракрасной спектроскопии.

ДИПОЛЬНЫЕ МОМЕНТЫ МНОГОАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ

Методы, описанные в разделах, посвященных двухатомным и трехатомным молекулам, непосредственно применимы для определения электрического момента более сложных молекул; полученные с их помощью результаты нередко оказывали помощь в установлении строения этих молекул.

Таблица 14

Мольная поляризация ($\text{см}^3/\text{моль}$) газообразного аммиака при различных температурах

Т, °С	P (по данным наблюдений)	P (вычисленное значение)
50	48,29	48,48
100	42,91	42,87
150	38,73	38,59
200	35,21	35,21

Во втором столбце табл. 14 приведена мольная поляризация газообразного аммиака, экстраполированная к низким давлениям [25].

В последнем столбце этой таблицы даны значения поляризации, вычисленные по линейному уравнению

$$P = 6,63 + 13520/T.$$

Из этих данных следует, что поляризуемость равна $2,61 \cdot 10^{-24} \text{ см}^3$, а дипольный момент — $1,48 \cdot 10^{-18}$ эл. ст. ед. В табл. 15 приведены данные Гроувза

Таблица 15

Дипольные моменты галогенных алкилов и фенила ($\times 10^{18}$ эл. ст. ед.)

	F	Cl	Br	I	CN	NO ₂	OH
CH ₃	1,81	1,87	1,80	1,64	3,94	3,54	1,69
C ₂ H ₅	—	2,05	2,01	1,87	4,04	3,58	1,69
C ₃ H ₇	—	2,10	2,13	2,01	4,05	3,57	1,65
C ₄ H ₉	—	2,11	2,15	2,08	4,09	3,55	1,65
C ₆ H ₅	1,45	1,55	1,53	1,31	3,93	3,98	1,66

и Сагдена [26] для соединений алкилов в газовой фазе, дополненные менее точными результатами наблюдений для галогенфенилов в растворе. Данные, взятые из обзора Сиджвика, Хэмпсона и Марсдена [27], показывают влияние замещения в бензольном кольце на дипольный момент (табл. 16). Можно заметить, что парасоединения при одинаковых А и В не полярны, за исключением случая *п*-фенилдиаммина. Поэтому при устойчивом состоянии этой молекулы атомы водорода аминогруппы должны находиться вне плоскости бензольного кольца. Когда же два заместителя лежат в плоскости кольца, то возможно, по крайней мере в принципе, определить дипольные моменты орто-, мета- и парасоединений (μ_o , μ_m и μ_p) из моментов μ_1 и μ_2 отдельных связей. Углы между двумя моментами связей должны быть равны 60, 120 или 180°, и, следовательно,

$$\mu_o^2 = \mu_1^2 + \mu_1\mu_2 + \mu_2^2, \quad (83)$$

$$\mu_m^2 = \mu_1^2 - \mu_1\mu_2 + \mu_2^2, \quad (84)$$

$$\mu_p = \mu_1 - \mu_2. \quad (85)$$

Исключая μ_1 и μ_2 , получаем уравнение

$$\mu_p^2 = \frac{3}{2}\mu_m^2 - \mu_o^2. \quad (86)$$

Если замещающие группы одинаковы, то $\mu_p = 0$ и

$$\mu_o = \frac{3}{2}\mu_m. \quad (87)$$

Как легко видеть, эти уравнения [28] лишь весьма приближены; можно полагать, что связи С—С, лежащие между связями С—А и С—В, мешают

вследствие своей поляризуемости простому наложению двух электростатических полей [29]. Приближенность обсуждаемых уравнений выясняется и в химии алифатических углеводородов, так как дипольный момент хлороформа ($1,1 \cdot 10^{-18}$ эл. ст. ед.) отличается от дипольного момента хлористого метила, при этом разница оказывается большей, чем можно приписать допустимому изменению валентных углов

в обеих молекулах. Саттон и другие авторы показали, как в некоторых случаях можно рассчитать электрические моменты отдельных групп. Если закон разложения применим к молекуле аммиака, для которой, как мы видели, $\mu = 1,48 \cdot 10^{-18}$ эл. ст. ед., а угол между связями N—H и осью молекулы

Таблица 16
Дипольные моменты ($\times 10^8$ эл. ст. ед.)
соединений типа AC_6H_4B

А	Б	Положение А и В		
		орто	мета	пара
Cl	Cl	2,2	1,4	0
Br	Br	1,9	1,4	0
J	J	1,7	1,1	0
NH ₂	NH ₂	1,4	1,8	1,5
NO ₂	NO ₂	6,0	3,8	0
Br	J	1,8	1,1	0,5
Cl	OH	1,3	2,1	2,3
NO ₂	OH	3,1	3,9	5,0
NO ₂	NH ₂	4,4	4,8	6,5
Cl	NH ₂	1,8	2,8	3,0
Cl	NO ₂	4,1	3,4	2,5
Br	NO ₂	4,1	3,3	2,5
J	NO ₂	3,7	3,3	2,6

Таблица 17

Моменты связей $\mu \times 10^{18}$ эл. ст. ед. (+ →)

Связь	μ	Связь	μ
O—H	-1,53	C—Br	+1,48
N—H	-1,31	C—J	1,29
C—H	-0,33	C—O	0,86
C—F	+1,51	C=O	2,4
C—Cl	1,56	C≡N	3,6

равен 111° , то $\mu_{\text{NH}_2} = 3\mu_{\text{NH}} \cos 111^\circ$, так что $\mu_{\text{NH}} = -1,38 \cdot 10^{-18}$ эл. ст. ед. Для молекулы воды с моментом $1,834 \cdot 10^{-18}$ эл. ст. ед. и валентным углом 105° подобным же образом получаем $\mu_{\text{OH}} = 1,51 \cdot 10^{-18}$ эл. ст. ед. Сравнивая эти значения с величинами дипольных моментов спиртов, видим, что дипольный момент связи С—Н должен быть мал. Первое определение Саттона привело к значению около $0,2 \cdot 10^{-18}$ эл. ст. ед.; оценка с помощью химической кинетики [30] дала величину $(0,27 \pm 0,13) 10^{-18}$ эл. ст. ед. В табл. 17 указаны моменты других связей, выведенные Смитом [31] на основе критического обсуждения имевшихся данных.

Упражнения

1. Опишите основные свойства электронных спектров простых неорганических молекул. Какие выводы можно сделать из анализа этих спектров?
2. Охарактеризуйте один из надежных методов определения длины, энергии, направления и полярности валентной связи. Выберите одну из этих величин и укажите на ее значение в общей теории валентности.
3. По результатам каких опытов можно установить строение молекул закиси азота, перекиси водорода, ацетилена и фосфина?
4. Расскажите о современных взглядах на валентность. Рассмотрите в качестве примеров молекулы кислорода, аммиака и метана; приведите, где это возможно, экспериментальные данные.
5. Дайте критическую и сравнительную оценку методов, позволяющих определить длину связей и величины валентных углов молекул в газообразном состоянии.

Какое значение эти величины имеют для объяснения свойств, связанных с дипольными моментами?

6. Укажите методы измерения межатомных расстояний в молекулах газа.

Измерения методом электронной дифракции привели к следующим межъядерным расстояниям в молекуле углекислого газа: 1,19, 1,36, 2,55, 3,74 Å. Инфракрасный спектр углекислого газа содержит ряд полос поглощения либо *P*- и *R*-, либо *P*-, *Q*- и *R*-ветвей с частотами отличными от частот спектра комбинационного рассеяния. В области частот колебаний группы С—Н была обнаружена линия с частотой 3329 см^{-1} (сравните с линиями 3020 см^{-1} для CH_4 и 3105 см^{-1} для C_2H_4). Диэлектрическая проницаемость газа не зависит от температуры. Выскажите обоснованное предположение о возможном строении этой молекулы.

7. Какое значение имеют дипольные моменты для выяснения строения молекул?

Прокомментируйте следующие опытные данные:

а) дипольные моменты молекулы CH_2Cl и CHCl_2 соответственно равны 1,87 и 1,07 D;

б) дипольный момент молекулы $\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{Cl}$ составляет 1,27 D при 25°C и 1,57 при 315°C .

Дипольный момент группы С—Cl по сравнению с дипольным моментом С—Н принятым за 0, можно считать равным 1,87 D.

ЛИТЕРАТУРА

1. Герцберг Г., Колебательные и вращательные спектры многоатомных молекул, Издательство, 1949; Кольрауш К., Спектры комбинационного рассеяния, Издательство, 1952; Stuart H. A., Die Struktur der freien Moleculs, Springer, Berlin, 1952; Sutherland G. B. B. M., Infra-red and Raman Spectra, Methuen, London, 1936.
2. Sutherland, Penney, J. Chem. Phys., 2, 492, 1934.
3. Brockway, Rev. Mod. Physics, 8, 231, 1936.
4. Clusius, Frank A., Z. physikal. Chem., B34, 405, 1936.
5. Egan, Kemp, J. Amer. Chem. Soc., 60, 2097, 1938.
6. Gelles E., Pitzer K. S., J. Amer. Chem. Soc., 75, 5259, 1953.

7. Joos, Z. *Electrochem.*, 26, 723, 1925.
8. Frank A., Clusius K., *Z. physikal. Chem.*, B36, 291, 1937.
9. Jost, Blair, *J. Amer. Soc.*, 55, 2610, 1933.
10. Lord, Blanchard, *J. Chem. Phys.*, 4, 707, 1936.
11. Hicks, Hooley, Stevenson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 66, 1065, 1944.
12. Kassel, *J. Chem. Phys.*, 4, 276, 1936; Pitzer, *ibid.*, 5, 469, 1937; Aston, *Chem. Reviews*, 27, 59, 1940.
13. Pitzer, *Trans. Faraday Soc.*, 47, 1, 1951; Catalano, Pitzer, *J. Phys. Chem.*, 62, 873, 1958; Davies M. M., Jonathan N., *Trans. Faraday Soc.*, 54, 469, 1958.
14. Герцберг Г., *Колебательные и вращательные спектры многоатомных молекул*, Издательство, 1949.
15. Lord, Andrews, *J. Phys. Chem.*, 41, 149, 1937.
16. Oliver G. D., Eaton M., Huffmann H. M., *J. Amer. Chem. Soc.*, 70, 1502, 1948.
17. См. Sheppard N., Agar J. N., *Quart. Reviews*, VII, 19, 1953.
18. Sutherland G. B. B. M., *Ann. Rep. Chem. Soc.*, 33, 53, 1936; Sutherland, Dennison, *Proc. Roy. Soc.*, A148, 250, 1935; Linnett J. W., *Quart. Reviews*, I, 73, 1947.
19. Born, *Atomic Physics*, Blackie, London (1935); Compton A. H., Allison S. K., *X-Rays in Theory and Experiment*, McGraw-Hill, New York, 1934.
20. См. Bragg W. L., *The Crystalline State*, Vol. I, General Survey, by Bragg W. H., Bell, London, 1933; vol. II, *Optical Principles of the Diffraction of X-rays*, by R. W. James, 1948.
21. Hartree D. R., *Proc. Camb. Phil. Soc.*, 24, 89, 1928.
22. См. Thomson G. P., Cochran W., *Theory and Practice of Electron Diffraction*, Macmillan, London, 1939.
23. Pauling L., Brockway L. O., *J. Amer. Chem. Soc.*, 57, 2684, 1935; см. также Harvey R. B., Bauer S. H., *ibid.*, 76, 859, 1954.
24. См. Brockway L. O., *Rev. Mod. Physics*, 8, 231, 1936.
25. Uhlig, Kirkwood, Keyes, *J. Chem. Phys.*, 1, 155, 1933.
26. Groves, Sugden S., *Trans. Chem. Soc.*, 158, 1937.
27. Sidwick N. V., Hampson G. C., Marsden R. J. B., *Trans. Faraday Soc.*, 30, Appendix, 1937.
28. См. Le Fèvre R. J. W., *Dipole Moments*, 2nd. ed., Methuen, London, 1948.
29. Sutton L. E., *Proc. Roy. Soc.*, A133, 668, 1931.
30. *Trans. Faraday Soc.*, 34, 94, 1938.
31. Smyth C. P., *J. Phys. Chem.*, 41, 209, 1937; cf. Partington J. R., *An Advanced Treatise on Physical Chemistry*, Vol. V, p. 476, 1954.

ГЛАВА XIII

КРИСТАЛЛЫ

Наблюдение совершенной симметрии самых обыкновенных кристаллов с их плоскими гранями и строго определенными углами весьма естественно ведет к предположению, что составные части кристаллов — будь то молекулы, атомы или ионы — размещаются правильным повторяющимся образом. Например, геометрически правильные кубы, появляющиеся при испарении рассола, более чем ясно указывают, что частицы, из которых образован кристаллический хлористый натрий, размещены в пространстве точно в точках пересечения кубической сетки. Предположение Лауэ (гл. I), как теперь хорошо известно, полностью подтвердилось в этом и во многих других случаях.

Более того, метод определения строения кристаллов оказался наиболее плодотворным из имеющихся в настоящее время способов исследования вещества в твердом состоянии.

Вопросы кристаллохимии, излагаемые в этой главе, касаются определения строения кристаллов, расстояний между частицами, составляющими простые кристаллы, а также энергии, определяющей их устойчивость. Если бы были известны законы, которым подчиняются силы взаимодействия молекул, атомов или ионов, то можно было бы дедуктивно установить строение твердого вещества при абсолютном нуле, исходя из того, что в этих условиях потенциальная энергия системы должна иметь минимальное значение.

Однако в общем случае такие законы неизвестны полностью и должны выводиться из поддающихся измерению свойств кристаллов.

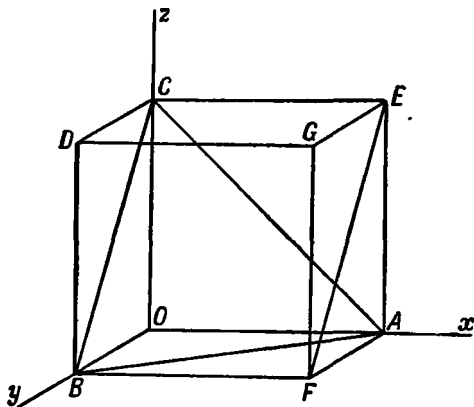
Первые опыты В. Г. и В. Л. Брэггов, описанные в гл. I в связи с определением числа Авогадро, преследовали две цели, а именно: при допущении правильно размещенной в пространстве решетки установить электромагнитный характер и определить длину волны рентгеновских лучей или по известному излучению определить тип решетки и расстояния между частицами, образующими данный кристалл. Надо сказать, что имеются независимые методы контроля обоих объектов измерения, так как, с одной стороны, стандартные дифракционные решетки дают непосредственное измерение длины волны, а с другой стороны, плотность простых кристаллов ограничивает узкими пределами размеры решетки. Первоначальные методы измерений претерпели в последующем многочисленные весьма существенные изменения и были в значительной мере усовершенствованы; об этом частично уже говорилось в гл. XII.

В настоящее время с помощью рентгеновских лучей могут изучаться даже такие сложные кристаллы, как кристаллы белков. Однако в этой главе мы ограничимся рассмотрением простых структур и основных теоретических положений.

ТОЧКИ И ПЛОСКОСТИ РЕШЕТКИ

Различные поверхности кристаллов обладают неодинаковыми свойствами, мелкие кристаллы по своим свойствам отличаются от больших кристаллов; поэтому, говоря вообще о структуре кристалла [1], удобно рассматривать брусок, как бы вырезанный из кристалла бесконечно больших размеров. Такой типичный элемент должен обладать тем упорядоченным внутренним строением, которое соответствует внешним формам кристалла.

Среди бесчисленных точек внутри кристалла должны быть такие, которые по своему окружению неразличимы одна от другой. Такие точки называют узлами решетки; они могут совпадать или не совпадать с положением частиц, составляющих кристалл. Линии, соединяющие узлы, лежат в плоскостях, находящихся по отношению друг к другу под определенными углами. Плоскости делят кристалл на ячейки, число которых равно числу узлов. Первой целью изучения кристалла является определение размеров и формы элементарной ячейки, а второй — определение размещения частиц, составляющих ячейку, и расстояний между ними. Решение обеих задач облегчается благодаря знанию законов и фактических данных кристаллографии и неорганической химии. Так, например, арсенаты и фосфаты щелочных металлов изоморфны; в кристаллах этих солей катионы могут быть различными, а внешняя форма кристаллов при этом сохраняется (закон изоморфизма Митчерлиха).



Р и с. 1. Узлы и плоскости решетки

Изоморфизм селенатов и сульфатов щелочных металлов позволил отнести селен к числу элементов, родственных кислороду. Кристаллы семиводного сульфата цинка ($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), будучи помещенными в насыщенный раствор сульфата никеля, обрастают кристаллами семиводного сульфата никеля ($\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$); подобным же образом ведет себя сернокислый марганец ($\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) в растворе сернокислой меди (закон нарастания Куппа).

На рис. 1 показана элементарная ячейка кристалла, в которой узлы решетки A, B, C, D, E, F и G находятся в углах куба. Из плоскостей представляют интерес для дальнейшего изложения только те, на которых лежат узлы решетки; их можно разделить на группы в соответствии с пересечениями плоскостей с прямоугольными осями X, Y и Z . Различные плоскости обозначаются индексами, представляющими обратные величины длин отрезков, отсекаемых плоскостями на осях координат Ox, Oy и Oz , причем за единицу измерения принимают длину ребра ячейки. Таким образом, плоскость, на которой лежат точки A, F, G и E , пересекает ось Ox в точке A , а другие оси — в бесконечности; поэтому она называется плоскостью (100). Точки E, C, B и F лежат на одной из плоскостей (011), а точки A, B и C — на плоскости (111). Ясно, что расстояние между соседними плоскостями (100) равно ребру ячейки l и что расстояния между двумя соседними плоскостями других классов находятся в следующих соотношениях:

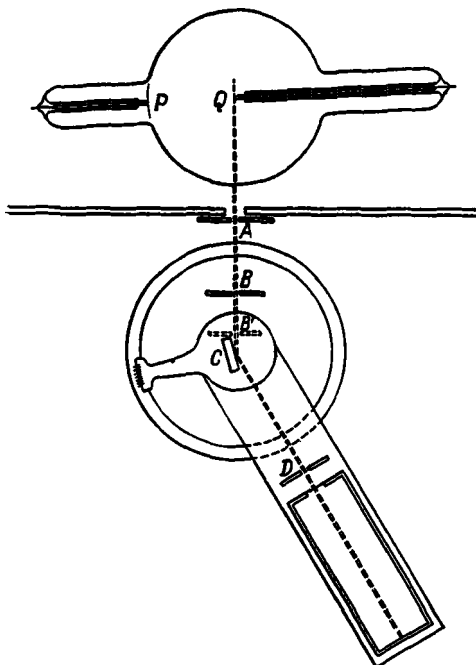
$$d_{(100)} : d_{(110)} : d_{(111)} = 1 : \frac{1}{\sqrt{2}} : \frac{1}{\sqrt{3}}.$$

ЗАКОН БРЭГГА; ИОНИЗАЦИОННЫЙ СПЕКТРОМЕТР

Вывод закона Брэгга для отражения рентгеновских лучей от различных плоскостей кристаллов уже приводился в гл. I. Этот закон может быть записан в следующем виде:

$$2d \sin \theta = n\lambda; \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (I,37)$$

Принцип действия ионизационного спектрометра, с помощью которого был подтвержден закон, показан на рис. 2. Рентгеновская трубка, схематически показанная в верхней части рисунка, излучает однородные лучи с длиной волны от 0,125 до 2 Å. При напряжении 30 000 в, наложенном на алюминиевый катод *P* и охлаждаемый водой молибденовый антикатод *Q*, происходит интенсивное излучение рентгеновских лучей, большая часть которых имеет длину волны 0,712 Å. Лучи пропускают через щель в свинцовом экране *A* на плоскую грань кристалла *C*, закрепленного в центре спектрометра. Кристалл фиксирован на вращающемся столе, угол поворота которого измеряется обычным образом с помощью нониуса. Вместе со столом, будучи с ним жестко связанной, вращается вокруг того же центра ионизационная камера (см. нижнюю часть рисунка). Ее поворачивают до положения, при котором отраженный луч проникает внутрь камеры. Последняя содержит пары легко ионизируемого бромистого метила, а также изолированный электрод, связывающий заполненное паром пространство с электрометром. Наиболее интенсивное



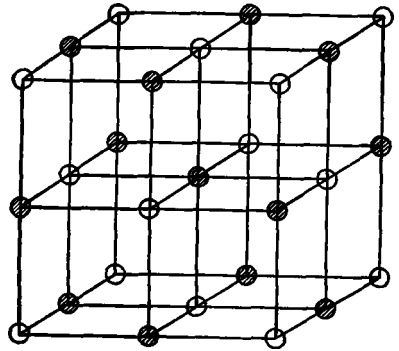
Р и с. 2. Ионизационный спектрометр Брэгга.

отражение имеет место при углах падения θ , определяемых уравнением Брэгга, причем θ составляет половину угла направлениями *QABC* и *CD*. Самое простое и к тому же первое применение ионизационного спектрометра было связано с изучением галогенидов щелочных металлов.

ПРОСТАЯ, КУБИЧЕСКАЯ РЕШЕТКА; ГАЛОГЕНИДЫ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

В случае кристалла каменной соли (хлористый натрий), закрепленного так, что ребро куба располагается параллельно оси спектрометра, угол θ , измеренный для отражения первого порядка (т. е. при $n=1$), дает $l=3,65\lambda$, где l — постоянная решетки и λ — длина волны. Когда же кристалл закреплен в положении, при котором диагональ грани параллельна оси спектрометра, получается $l=2,58\lambda$. Найденные расстояния относятся как $1:\sqrt{2}$; это означает, что узлы решетки в плоскостях, отражающих в первом случае, отстоят дальше, чем в плоскостях, обуславливающих отражение во втором случае. Поэтому соответствующие им узлы решетки должны находиться в середине граней куба.

Теперь необходимо сделать некоторые допущения относительно причин, определяющих отражение рентгеновских лучей. Позже будет показано, что частицами, составляющими кристаллы солей, являются ионы; известно также, что способность к отражению рентгеновских лучей изменяется приблизительно пропорционально изменению атомного веса; отсюда можно сделать обоснованный вывод, что в случае хлористого натрия отражают главным образом ионы хлора. Следующей по важности величиной после угла падения является интенсивность отраженного луча. Можно ожидать, что интенсивности отражения от данного ряда плоскостей (переменные в хлористом натрии) в случае хлористого калия должны быть значительно ближе друг к другу, если не совсем равными. Предположение это полностью оправдывается. Относительные размеры ячеек в обоих случаях хорошо согласуются со значениями, полученными из плотностей. Так, для сильвина (KCl), закрепленного таким образом, что диагональ грани параллельна оси спектрометра, получается $l=2,87\lambda$; отсюда $l(KCl)/l(NaCl) = 2,87/2,58 = 1,11_3$. Если оба кристалла имеют одинаковую кубическую структуру, то длины ребер ячеек должны относиться так же, как кубические корни молярных объемов, т. е. $(37,46/26,94)^{1/3} = 1,11_6$. Таким образом, структура, изображенная на рис. 3, отвечает данным значениям плотностей.



Р и с. 3. Элементарная ячейка простой кубической решетки (тип каменной соли).

В простой кубической решетке ближайшими соседями любого иона являются шесть ионов противоположного знака, каждый из которых отстоит от центрального иона на $l/2$.

Таблица 1

Постоянные решеток галогенидов щелочных металлов (в Å), полученные рентгеноскопически и методом дифракции электронов. Значения, взятые в скобки, относятся к солям, неизоморфным с каменной солью

Элемент	F	Cl	Br	I
H	—	5,50	—	6,18
Li	4,020 4,027	5,143 5,136	5,489 5,495	6,000 6,019
Na	4,619 4,641	5,628 5,669	5,962 5,963	6,462 6,469
K	5,36 5,356	6,277 6,319	6,586 6,630	7,072 7,078
Rb	5,63	6,571	6,868	7,325
Cs	6,01	(4,11)	(4,29)	(4,562)

Последующие ионы — 12 ионов того же знака — удалены от центрального на расстоянии $l/\sqrt{2}$.

Если считать ионы сферическими, то нетрудно заметить, что только одна целая сфера полностью помещается внутри элементарной ячейки. Сферы с центрами в середине граней находятся наполовину снаружи ячейки; сферы с центрами в серединах ребер — на три четверти снаружи ячейки; наконец, сферы с центрами в углах — только одной восьмой частью попадают внутрь кубической ячейки. Поэтому элементарная ячейка содержит

$1 + (12 \times \frac{1}{4}) = 4$ щелочных иона и $(6 \times \frac{1}{2}) + (8 \times \frac{1}{8}) = 4$ иона галогена, т. е. количество вещества, соответствующее всего четырем молекулам. Из рис. 3 также ясно, что, в то время как плоскости (100) и (101) содержат ионы обоих родов, в плоскости (111) лежат ионы только определенного вида.

Таким образом, становится понятной причина появления отражений переменной интенсивности от плоскости (111) в хлористом натрии и фактически одинаковая интенсивность отражений от соответствующих плоскостей в хлористом калии.

Все галогениды, за исключением хлористого, бромистого и иодистого цезия, кристаллизуются в простой кубической решетке. В табл. 1 приведены значения длин ребер ячеек; причем первые числа представляют значения,

Таблица 2

Постоянные решеток окислов и сульфидов металлов II группы (размеры ячеек в Å; тип кристалла указан в скобках)

Элемент	Окисел	Сульфид
Be	2,70; 4,39 (ZnO)	4,85 (ZnS)
Mg	4,203 (NaCl)	5,190 (NaCl)
Ca	4,797 (NaCl)	5,68 (NaCl)
Sr	5,10 (NaCl)	5,87 (NaCl)
Ba	5,50 (NaCl)	6,35 (NaCl)

полученные методом рентгеноструктурного анализа, а вторые — методом дифракции электронов. Средняя ошибка первых составляет около $\pm 0,004 \text{ \AA}$, а вторых — $\pm 0,006 \text{ \AA}$ [2]. Различие между данными двух наблюдений иногда превышает суммарное значение ошибок опыта. Измерения плотности подтверждают скорее результаты метода электронной дифракции. Так, из плотностей LiCl ($2,068 \text{ г/см}^3$), LiBr ($3,464 \text{ г/см}^3$) и LiI ($4,061 \text{ г/см}^3$) расчетные величины постоянных решетки равны соответственно 5,134; 5,487 и 6,014 Å [3]. Расстояние между ионами можно легко найти на основе результатов, приведенных в табл. 1. Между ионом хлора и одним из шести соседних с ним ионов натрия оно равно 2,814 Å, между ионом брома и одним из 12 ближайших ионов брома в RbBr—4,856 Å.

Большинство окислов и сульфидов двухвалентных металлов образуют кристаллы, относящиеся к типу каменной соли, как это можно видеть из табл. 2. Решетка серпистого бериллия относится к кубическому типу, но обладает симметрией более низкого порядка (решетка типа цинковой обманки см. стр. 480). Окись бериллия кристаллизуется в гексагональной системе, элементарная ячейка которой определяется двумя постоянными решетки (стр. 482).

В табл. 2—10 сведены некоторые из многочисленных физико-химических данных, критически рассмотренных и расположенных в алфавитном порядке Влкковым [4]. Из данных табл. 1 и 2 вполне очевидно, что расстояния между ионами в солях нельзя разложить на сумму постоянных для каждого иона величин, как это предполагалось при нахождении данных в табл. 5 гл. I.

ГРАНЕЦЕНТРИРОВАННАЯ КУБИЧЕСКАЯ РЕШЕТКА; БЛАГОРОДНЫЕ ГАЗЫ В ТВЕРДОМ СОСТОЯНИИ

Мы видели, что в элементарной ячейке галогенидов щелочных металлов ионы одного знака занимают места в каждом углу и в центре каждой грани. Поэтому, если остающиеся узлы решетки не заняты ионами противоположного знака, расстановка частиц, составляющих ячейку, была бы такой, как показано на рис. 4. Атомы благородных газов в твердом состоянии упорядочены именно по этому образцу, причем ячейки

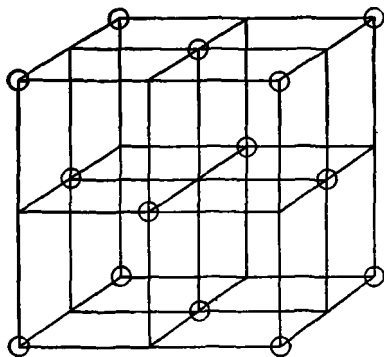


Рис. 4. Элементарная ячейка кубической гранецентрированной решетки.

имеют размеры, приведенные в табл. 3. Элементарная ячейка содержит четыре атома, каждый из которых окружен 12 соседями, находящимися на равных расстояниях $l/\sqrt{2}$. Определив радиус атома как половину наименьшего расстояния между ними в кристалле, получим $r = l/2\sqrt{2}$. Численные значения r приведены в последнем столбце табл. 3. Их интересно сравнить с молекулярными размерами, полученными другими методами (см. табл. 7 гл. XIV). Следует, однако, напомнить, что измеренная величина представляет собой просто расстояние между атомами, когда кристалл находится в состоянии с наименьшей энергией, и что атомный радиус является условной величиной.

Таблица 3

Размеры кристаллических ячеек инертных элементов и радиусы атомов

Элемент	Ребро ячейки l , Å	Радиус r , Å
He	—	—
Ne	4,52	1,60
Ar	5,43	1,92
Kr	5,59	1,97
Xe	6,18	2,18

ОБЪЕМОЦЕНТРИРОВАННАЯ КУБИЧЕСКАЯ РЕШЕТКА; ЩЕЛОЧНЫЕ МЕТАЛЛЫ

Обратимся снова к решетке каменной соли и рассмотрим структуру, получающуюся при сохранении иона натрия в центре и восьми ионов хлора по углам. Теперь центральный ион (рис. 5) окружен восемью соседними ионами, находящимися на равных расстояниях $(l/\sqrt{3})/2$.

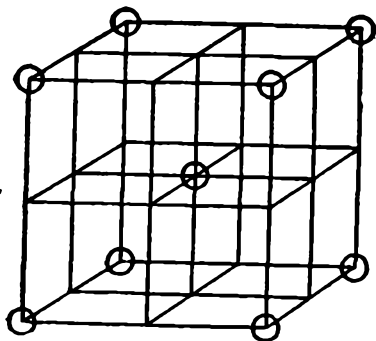


Рис. 5. Элементарная ячейка кубической объемноцентрированной решетки.

Если же допустить, что во всех занятых узлах решетки находятся не ионы натрия и хлора, а одинаковые атомы, то получится объемноцентрированная решетка, в которой кристаллизуются щелочные металлы. В смысле использования пространства эта упаковка менее экономна, чем гранецентрированная кубическая, так как в данном случае элементарная ячейка содержит только половинное число атомов; она свойственна всем элементам главной подгруппы первой группы, а для элементов побочной подгруппы характерна более плотная упаковка (табл. 4). Приведенные в табл. 4 радиусы найдены и в этом случае на основе данного выше определения; их отношения к размерам ячеек характерны для каждого типа решетки ($2r = \frac{1}{2}l\sqrt{3}$ — для объемноцентрированного куба и $2r = \frac{1}{2}l\sqrt{2}$ для гранецентрированного куба). Эти радиусы

больше радиусов соответствующих атомов инертных газов, причем разница увеличивается с атомным весом вследствие уменьшения притяжения ядром периферических электронов в атомах, способных образовывать валентные связи.

Хлористый цезий и соединения цезия с более тяжелыми галогенами, перечисленные в табл. 1, кристаллизуются с образованием объемноцентрированной решетки.

Ион цезия окружен восемью ионами галогена, находящимися в углах единичной ячейки, и аналогично каждый ион галогена окружен восемью ионами цезия.

Таблица 4

Кристаллические ячейки элементов I группы и радиусы атомов

Элемент	Тип кристаллической ячейки	Ребро ячейки l , Å	Радиус r , Å
Li	Объемноцентрированный куб	3,50	1,52
Na	»	4,30	1,86
K	»	5,20	2,25
Cu	Гранецентрированный куб	3,597	1,272
Rb	Объемноцентрированный куб	5,62	2,43
Ag	Гранецентрированный куб	4,078	1,442
Cs	Объемноцентрированный куб	6,05	2,62
Au	Гранецентрированный куб	4,070	1,440

СТРУКТУРА АЛМАЗА

Установление строения алмаза [5] дало очень серьезное физическое подтверждение принятого в химии положения о том, что нормальные валентности атома углерода направлены из центра к углам правильного тетраэдра. Мольный объем кубического кристалла алмаза равен $3,418 \text{ см}^3$, а следовательно, средний объем, приходящийся на один атом, составляет

$$V_m/N_0 = 3,418/6,024 \cdot 10^{23} = 5,674 \cdot 10^{-24} \text{ см}^3.$$

Единичная ячейка с ребром l должна содержать целое, вероятно, малое число n атомов углерода, так что

$$l^3 = n \cdot 5,674 \cdot 10^{-24} \text{ см}^3,$$

или

$$l = n^{1/3} \cdot 1,784 \text{ Å}.$$

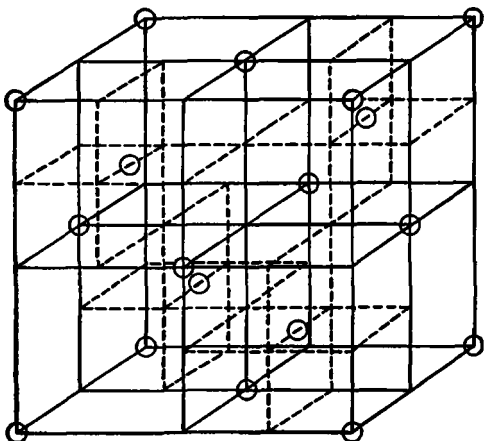
Рентгеноструктурный анализ дает следующее выражение, определяющее расстояние между плоскостями решетки:

$$d = \lambda/2 \sin \theta = 0,885 \text{ Å}.$$

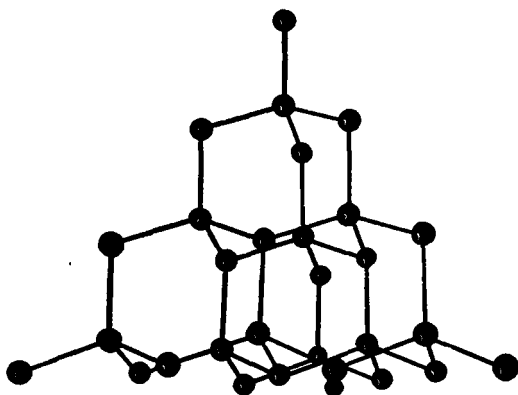
Это расстояние равно половине l при $n = 1$ и одной четверти l при $n = 8$; оно несовместимо ни с одним из промежуточных значений n . Поэтому элементарная ячейка содержит или один, или восемь атомов (если не больше). Отражение от грани (111) приводит к значению $d = 2,05 \text{ Å}$, что исключает первую возможность, так как расстояние между плоскостями (111) в кубе равно $l/\sqrt{3}$, если l — ребро куба. Однако при $n = 8$ получаем в согласии с данными, основанными на плотности, величину $2,05\sqrt{3} = 3,551$.

Таким образом, элементарная ячейка в кристалле алмаза представляет собой гранецентрированный куб, содержащий восемь атомов углерода. При этом положения четырех атомов фиксированы, так как заняты каждый угол и центр каждой грани. Что же касается положений четырех других атомов, то они определяются главным образом требованиями симметрии. Все атомы должны быть равнозначны по отношению к своим соседям, а единственная конфигурация, совместимая с этим требованием, получается путем воображаемого смещения всех точек решетки гранецентрированного куба на расстояние $l/4$ вдоль каждой из осей координат. В результате получается передвижение всех узлов, занятых исходной гранецентрированной решеткой на расстояние $(l\sqrt{3})/4$ вдоль диагонали куба. Это вносит четыре новых точки

в исходную структуру* и дает элементарную ячейку, содержащую теперь восемь атомов, причем появившиеся вновь занимают центры чередующихся малых кубов (рис. 6). Восемь атомов в углах соответствуют только одному целому атому в ячейке, а шесть атомов в центрах граней составляют всего три атома в ячейке. Рассмотрим теперь какой-либо из четырех малых кубов, содержащих атомы в центре. Как видно, углы этих кубов так же через один занимаются атомами; соединив центральный атом с находящимися по углам, видим, что он удален от них на одинаковое расстояние $l\sqrt{3}/4$; линии, соединяющие атомы, оказываются в точности совпадающими с линиями.



Р и с. 6. Элементарная ячейка решетки алмаза.



Р и с. 7. Строение алмаза (по Брэггу)

проведенными из центра правильного тетраэдра к его углам. Поэтому, освобождаясь от лишних линий и оставляя основной костяк, можем представить реальное расположение атомов в том виде, как оно схематически показано на рис. 7. Ребро l единичной ячейки, как мы видели, равно 3,551 Å (значение, полученное позже, составляет 3,5597 Å), откуда расстояние углерод — углерод в алмазе равно

$$l\sqrt{3}/4 = 1,542 \text{ \AA}.$$

Другие элементы той же группы периодической системы, за исключением свинца, образующего гранецентрированную решетку, кристаллизуются подобным же образом; соответствующие значения постоянных решетки и межатомных расстояний приведены в табл. 5. Может быть, естественно

Таблица 5

Постоянные решеток элементов IV группы

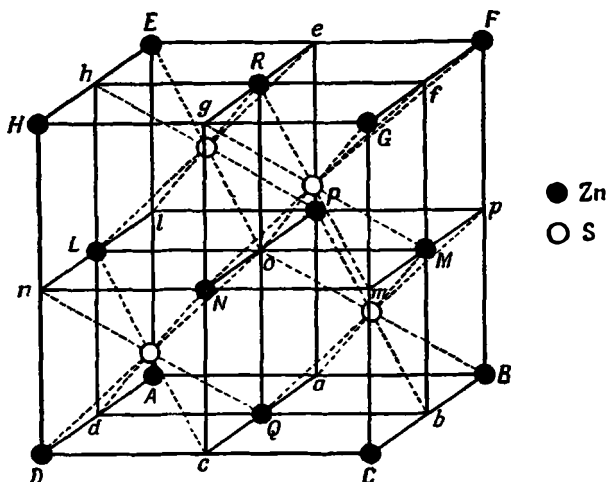
Элемент	Тип кристалла	Ребро ячейки, l , Å	Расстояние атом—атом, Å
C	Алмаз	3,5597	1,542
Si	»	5,42	2,347
Ge	»	5,62	2,433
Sn (серос)	»	6,46	2,797
Pb	Гранецентрированный куб	4,920	3,481

* Имеются в виду четыре узла (один угловой и три центра граней) исходного куба, попадающие внутрь нового куба.— Прим. перев.

было бы ожидать, что и карборунд SiC образует аналогичную решетку. Четыре из известных типов его кристаллов принадлежат к гексагональной системе, но одна модификация близко напоминает по своей структуре алмаз. Величины так называемых радиусов атомов получаются путем деления пополам межатомных расстояний (табл. 5).

СТРУКТУРА ЦИНКОВОЙ ОБМАНКИ

Сернистый цинк ZnS кристаллизуется в двух хорошо известных модификациях, носящих название цинковой обманки и вюрцита и принадлежащих соответственно к кубической и гексагональной системам. Изучение



Р и с. 8. Решетка цинковой обманки.

углов и интенсивностей отражения рентгеновских лучей от поверхности кристалла цинковой обманки показало, что ее единичная ячейка в точности напоминает алмаз, за исключением того, что атомы, занимающие центры малых кубов, отличаются химически от атомов в углах и центрах граней большого куба (рис. 8) [6]. Ряд двухатомных молекул с атомами одинаковой валентности образует кристаллы типа цинковой обманки; постоянные решеток некоторых из них приведены в табл. 6. Тенденция к образованию кри-

Таблица 6

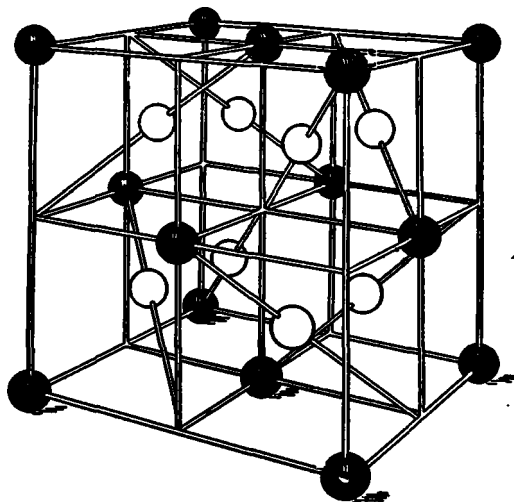
Постоянные решеток кристаллов типа цинковой обманки (Å)

Соединение	Ребро ячейки	Соединение	Ребро ячейки	Соединение	Ребро ячейки
AgJ	6,491	CdTe	6,41	CSi	4,348
BeS	4,85	ZnS	5,43	HgS	5,84
BeSe	5,07	ZnSe	5,65	HgSe	6,07
BeTe	5,54	ZnTe	6,07	HgTe	6,36
AlP	5,42	GaP	5,436	CuCl	5,407
AlAs	5,62	GaAs	5,635	CuBr	5,681
AlSb	6,13	GaSb	6,118	CuJ	6,047

сталлов этого типа представляется более заметной для соединений, содержащих атомы высоких валентностей; отнесение галогенидов меди к этой категории является несколько удивительным, так как фторид, хлорид и бромид серебра образуют решетку типа каменной соли (со значениями постоянной решетки 4,92; 5,545 и 5,755 Å соответственно). В кристаллах класса цинковой обманки каждый атом одного рода окружен четырьмя атомами другого рода.

СТРУКТУРА ФЛЮОРИТА

Рассмотрим еще раз гранецентрированную кубическую решетку, характерную для структуры алмаза. В алмазе центры малых кубов заняты через один атомами того же типа, что углы и центры граней большого куба. В цинковой обманке эти места заняты атомами (или ионами) другого типа. Если в центрах *всех* малых кубов находятся атомы, отличающиеся от атомов в углах и на гранях, то получается структура, изображенная на рис. 9. Первым изученным примером этого типа был фторид кальция CaF_2 , по которому эта кубическая решетка [7] и получила свое название. Каждый ион кальция окружен восемью ионами фтора, находящимися на расстоянии $1/\sqrt{3}$ от него, а каждый ион фтора окружен находящимися на том же расстоянии четырьмя ионами кальция. В табл. 7 приведены постоянные решеток некоторых кристаллов, принадлежащих к этому в высшей степени симметричному типу.



Р и с. 9. Элементарная ячейка в структуре флюорита (CaF_2). Черные шарики изображают атомы кальция, белые — атомы фтора.

Все кристаллы, с которыми мы имели дело до сих пор, относятся к кубической системе. За исключением кристаллов галогенидов щелочных металлов, а также окислов и сульфидов щелочноземельных элементов (простая кубическая решетка) и щелочных металлов, дающих объемноцентрированные кристаллы, все типы кристаллов можно получить из гранецентрированного куба. Их связь с такой решеткой можно свести к нижеследующему.

Таблица 7

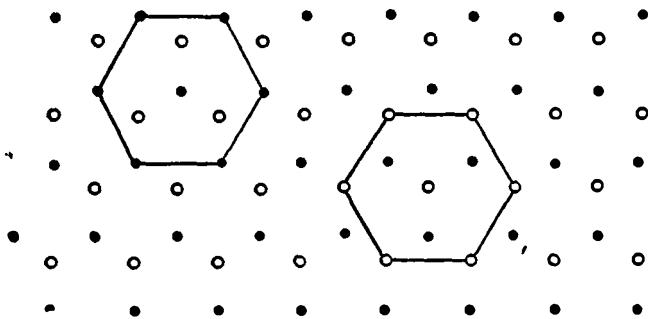
Постоянные решеток кристаллов типа флюорита (Å)

Соединение	Ребро ячейки	Соединение	Ребро ячейки	Соединение	Ребро ячейки
Li_2O	4,61	CaF_2	5,46	CeO_2	5,41
Li_2S	5,70	SrF_2	5,86	ThO_2	5,59
Cu_2S	5,59	SrCl_2	7,00	ZrO_2	5,07
Cu_2Se	5,75	CdF_2	5,40	PrO_2	5,36
Mg_2Si	6,39	PbF_2	5,93	UO_2	5,47
Mg_2Sn	6,78				
Mg_2Pb	6,78				

Если в качестве исходной элементарной ячейки взять гранецентрированный куб, то можно представить следующие случаи: а) центры малых кубов не заняты — получается решетка типа благородных газов; б) центры малых кубов заняты через один атомами, не отличающимися от других, — получается решетка типа алмаза; в) центры малых кубов заняты через один отличающимися от других атомами или ионами — получается решетка типа цинковой обманки; г) центры всех малых кубов заняты отличающимися от других атомами или ионами — получается решетка типа флюорита.

ПЛОТНАЯ ГЕКСАГОНАЛЬНАЯ УПАКОВКА

Систему, состоящую из одинаковых шаров, можно двумя способами упаковать так, чтобы между шарами оставалось возможно меньше свободного пространства. Один способ размещения ведет к кубической решетке, другой,



Р и с. 10. Соседние слои в плотно упакованной гексагональной решетке.

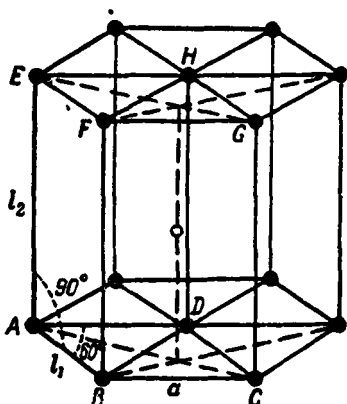
рассматриваемый здесь, — к гексагональной. Система конструируется следующим образом. Пусть ряд соприкасающихся шаров, центры которых на рис. 10 представлены точками, находится в непосредственном контакте с некоторым числом подобных рядов, расположенных в той же плоскости. Поверх этого слоя шаров расположен второй слой, центры которого изображены кружочками. Центры шаров третьего слоя располагаются непосредственно над центрами первого слоя. Получающаяся гексагональная структура ясно представлена на рис. 10. Пространственное расположение показано на рис. 11, где зачерненные кружочки представляют центры атомов первого и третьего слоев, а белые кружочки (на чертеже всего один) — центры атомов во втором слое. Элементарная ячейка представлена параллелепипедом $ABCDEFGH$ и содержит два атома, а именно: один целый атом из второго слоя и части восьми угловых атомов, принадлежащих к другим слоям и частично входящих в смежные параллелепипеды.

Основание элементарной ячейки показано на рис. 12; высота OP дает расстояние между параллельными плоскостями, занятыми центрами сфер. Ясно, что $BQ = l_1/2$, а поэтому $BO = BQ/\cos 30^\circ = (l_1/2)/\sqrt{3}/2 = l_1/\sqrt{3}$. Расстояние PO между параллельными слоями определяется по теореме Пифагора

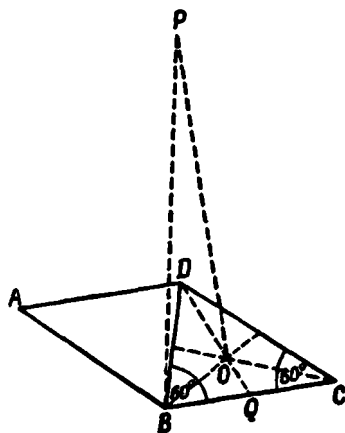
$$\overline{PC}^2 = \overline{PB}^2 - \overline{BO}^2 = l_1^2 - \frac{l_1^2}{3},$$

откуда $PO = l_1\sqrt{2/3}$. Но PO равно половине второго размера ячейки l_2 , так что $l_2/l_1 = \sqrt{8/3} = 1,633$ представляет собой отношение осей, характеризующее плотную гексагональную упаковку шаров. Гексагональная упаковка свойственна большинству элементов II группы периодической системы, однако отношение

l_2/l_1 несколько меньше значения, ожидаемого для шаров в случае бериллия, и возрастает с атомным весом до значений, превышающих теоретическое значение этого отношения (табл. 8). И во II группе элементов, так же как и в I



Р и с. 11. Гексагональная ячейка.



Р и с. 12. Основа гексагональной ячейки.

группе, структура решетки, характерная для более легких элементов этих групп, не сохраняется для всех элементов, и некоторые из них образуют кристаллические формы, характерные для элементов VIII и I групп. Отношение

Таблица 8

Постоянные решеток элементов II группы периодической системы

Элемент	Тип решетки	l_1 , А	l_2 , А	$l_2:l_1$
Be	Гексагональная плотная упаковка	2,283	3,607	1,580
Mg	Гексагональная плотная упаковка	3,220	5,230	1,624
Ca	Гранецентрированная кубическая	5,66	—	—
Zn	Гексагональная плотная упаковка	2,657	4,948	1,862
Sr	Гранецентрированная кубическая	6,05	—	—
Cd	Гексагональная плотная упаковка	2,98	5,63	1,89
Ba	Объемцентрированная кубическая	5,01	—	—
Hg	Гексагональная	—	—	—

l_2/l_1 ближе к теоретическому для некоторых переходных и редкоземельных металлов, причем среднее экспериментальное значение (1,613) согласуется с теоретическим с точностью до 1% (табл. 9).

Таким образом, допущение, что атомы похожи на шары, представляется очень близким к истине, и нам остается показать, какая часть общего объема кристалла приходится на долю свободного пространства.

Таблица 9

Постоянные решеток металлов (кроме II группы), имеющих плотную гексагональную упаковку

Элемент	Атомный номер	l_1 , Å	l_2 , Å	l_2/l_1	Другой тип решетки
Ti	22	2,92	4,67	1,60	—
Cr	24	2,717	4,418	1,626	Объемноцентрированная кубическая
Co	27	2,514	4,105	1,632	
Zr	40	3,23	5,14	1,59	Гранецентрированная кубическая
Ru	44	1,686	4,272	1,591	
Ce	58	3,65	5,96	1,63	—
Er	68	3,74	6,10	1,63	—
Hf	72	3,32	5,46	1,64	—
Re	75	2,752	4,448	1,625	—
Os	76	2,714	4,32	1,592	—
Tl	81	3,47	5,52	1,59	Гранецентрированная кубическая

Площадь основания элементарной ячейки равна $\overline{BC} \cdot \overline{DQ} = l_1 \cdot l_1 \sin 60^\circ = (l_1^2 \sqrt{3})/2$, и, следовательно, ее объем $(l_2 l_1^2 \sqrt{3})/2$. Но $l_2 = l_1 \sqrt{8/3}$, откуда объем ячейки будет равным $l_1^3 \sqrt{2}$. Ячейка содержит два атома; отсюда часть общего объема кристалла, приходящаяся на один атом, составляет $l_1^3/\sqrt{2}$. Если, однако, атом представляет собой геометрически правильный шар, то его объем равен $(4/3)\pi r^3 = \pi l_1^3/6$, так как $l_1 = 2r$ в случае соприкасающихся шаров. Отсюда на долю объема кристалла, занятую веществом, приходится $\pi/3\sqrt{2}$, или 74%, а на долю свободного пространства остается 26%. Произведем подобные же расчеты для структуры алмаза; найдем, что, если рассматривать атомы углерода как соприкасающиеся шары, отношение занятого объема к общему объему кристалла равно $\pi/\sqrt{3}/16$, и свободное пространство составляет 66% общего объема.

ДИМОРФИЗМ

Многие элементы и соединения кристаллизуются в двух формах и поэтому называются диморфными. Так, белый фосфор относится к кубической системе, а черный — к гексагональной; при кристаллизации железа образует как гранецентрированную решетку, так и объемноцентрированную; серое олово имеет кубическую решетку, а белое — тетрагональную. Вообще говоря, две модификации обладают различными свободными энергиями, а следовательно, и различными давлениями пара при всех температурах, исключая точку перехода ($T_{пер}$), в которой кривые свойство — температура пересекаются. Переходы одной кристаллической формы в другую следует рассматривать как теоретически возможные при всех температурах; вероятность таких переходов может изменяться в широких пределах. При низких температурах галогениды аммония кристаллизуются в объемноцентрированные кубы, а при более высоких температурах образуется простая кубическая решетка типа каменной соли; размеры соответствующих ячеек показаны в табл. 10. Расстояние a между катионом и ближайшим к нему анионом равно, как мы видели, $l\sqrt{3}/2$ для решетки типа хлористого цезия и $l/2$ для типа хлористого натрия. Значения a для двух модификаций упомянутых галогенидов приведены в третьем и седь-

мом столбцах табл. 10. Далее, объемноцентрированный кристалл содержит внутри элементарной ячейки количество вещества, соответствующее только двум составляющим кристалл частицам, т. е. одной молекуле; отсюда объем

Таблица 10

Постоянные решеток некоторых диморфных солей

Соль	Решетка CsCl при температурах ниже $T_{пер}$			$T_{пер}$, °K	Решетка NaCl при температурах выше $T_{пер}$		
	l , Å	a , Å	v , Å ³		l , Å	a , Å	v , Å ³
NH ₄ Cl	3,866	3,55	57,8	458	6,53	3,27	69,6
NH ₄ Br	4,047	3,51	66,3	411	6,90	3,45	82,1
NH ₄ J	4,37	3,78	83,4	256	7,244	3,62	95,0

на одну молекулу равен просто l^3 . Простая решетка каменной соли имеет внутри ячейки количество вещества, соответствующее четырем молекулам; молекулярный объем поэтому равен $l^3/4$. Эти величины также приведены в табл. 10. Хотя, как видно из таблицы, переход галогенидов аммония от решетки CsCl к решетке NaCl сопровождается расширением, расстояние между катионом и анионом уменьшается. Ион аммония в решетке типа хлористого цезия окружен восемью ионами галогена, а в газообразном соединении связан только с одним ионом галогена. Таким образом, решетка типа хлористого натрия представляет собой промежуточное состояние, в котором два различных иона сближены. В действительности, однако, процесс испарения не обязательно следует по этому пути; испарение, кроме того, осложняется химическим разложением.

Наиболее яркий пример диморфизма наблюдается в случае углерода, существующего в формах алмаза и графита. Если тетраэдр химии алифатических соединений представлен в кристаллографии алмазом, то правильный плоский шестиугольник химии ароматических соединений обнаруживается в расположении атомов графита. С полуторной кратностью связи углерод — углерод в бензоле согласуется расстояние углерод — углерод в плоском шестиугольнике графита — оно имеет меньшее значение (1,42 Å), чем в алмазе или насыщенных углеводородах [8]. В графите (рис. 13) проявляется необычный тип связи между слоями, содержащими шестиугольники. Слои отстоят друг от друга сравнительно далеко (3,40 Å), и слабость этой связи как бы компенсируется прочностью бензолподобной структуры в слоях. Эти факты объясняют два из наиболее примечательных свойств графита: а именно: его высокая электропроводность обязана своим

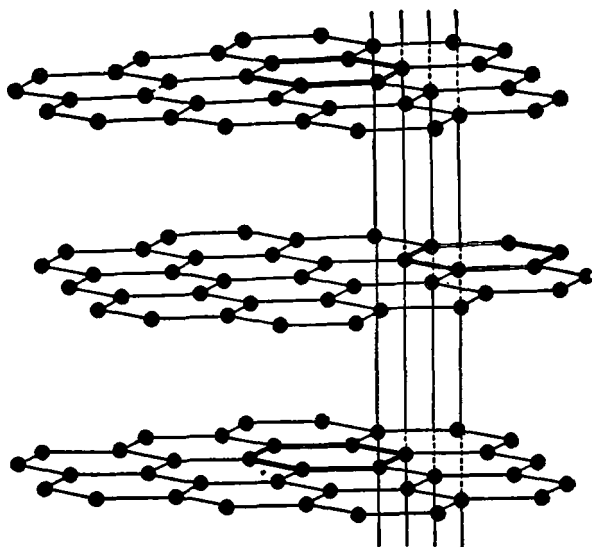


Рис. 13. Графит.

происхождением рядам сопряженных связей в шестиугольниках слоев, а его маслянистые (смазочные) свойства — слабости сил, которыми эти слои удерживаются вместе. Брэгг образно сравнивал графит с колодой легко скользящих карт.

РАССТОЯНИЕ УГЛЕРОД — УГЛЕРОД

Связь между двумя атомами, несомненно, имеет свой собственный характер, но это не значит, что на нее не влияют соседние атомы. Например, выражение «связь углерод — хлор» весьма неточно, так как побуждает нас игнорировать тот факт, что такая связь никогда не существует изолированно от других. Приведение в логически стройную систему термохимических данных ведет к заключению, которое для химика почти инстинктивно представляется правильным — энергия, требующаяся для отрыва атома хлора от атома углерода, зависит от других валентных связей атома углерода. Энергия диссоциации соединенных атомов зависит от расстояния между ними в состоянии минимума потенциальной энергии. Термины «длина связи» и «прочность связи» представляют собой неточные выражения, применяемые соответственно вместо межатомного расстояния и энергии диссоциации; они получают определенные значения только в том случае, если указана структура остальной части молекулы. Вопрос о количестве энергии, требующейся для разрыва отдельных связей, рассмотрен в гл. XX.

Термохимические исследования, а также измерения, выполняемые с помощью рентгеновских лучей, не только позволяют получить значения межатомных расстояний и энергий диссоциаций, но часто оказываются достаточно точными для изучения изменений этих величин в зависимости от природы остальных частей молекулы. Так, расстояния углерод — углерод в различных молекулах изменяются, как это видно из табл. 11 [9], в широких пределах. Соответствующие данные были получены путем анализа методом Фурье рентгеновских лучей, отраженных от кристаллов различных веществ. В тех случаях, когда возможно сравнение, приведенные данные оказываются в соответствии с данными, полученными из полосатых спектров простых молекул. Обсуждение квантовомеханической интерпретации полученных результатов слишком отвлечет нас от основной темы настоящей главы.

Таблица 11

Некоторые значения расстояний углерод—углерод (Å)

C—C (алмаз, алифатические углеводороды)	1,542
C—C ₆ H ₆ (диофенил, фталоцианины)	1,48—1,49
C—C ₆ H ₆ (стильбен)	1,44—1,45
C—C (щавелевая кислота)	1,43
C—C (графит)	1,42
C—C (нафталин, антрацен)	1,41
C—C ₆ H ₆ (толан)	1,40
C—C (бензол)	1,397
C=C (стильбен)	1,33—1,35
C=C (этилен)	1,353
C≡C (ацетилен, толан)	1,205

КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ КООРДИНАЦИОННОГО ЧИСЛА ИОНОВ

Рентгенографический анализ безводных ионных соединений, а также их гидратов помогает в определении числа молекул воды, составляющих в водном растворе первый слой, окружающий ион. Результаты легче интерпретировать

в случае иона сферической формы, чем иона цилиндрического, такого, как OH^- , или иона линейной конфигурации, например J_3^- , или плоского иона, такого, как CO_3^{2-} .

Рассмотрим сначала ион лития Li^+ . В кристаллическом LiOH каждый ион лития окружен четырьмя ионами гидроксила OH^- . В кристалле $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ каждый ион металла окружен двумя молекулами H_2O и двумя ионами OH^- ; общее координационное число и в данном случае равно четырем. В кристаллическом моногидрате сернокислого лития $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ возможны два типа окружения для иона лития; в одном Li^+ окружен четырьмя атомами кислорода из сульфат-иона, в другом же в окружение входят три из упомянутых атомов и еще один атом кислорода, принадлежащий молекуле воды. Было бы, однако, ошибкой сделать вывод, что координационное число иона лития равно четырем во всех кристаллах, содержащих кислород или воду. Так, в тригидрате $\text{LiX} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, где X означает Cl, Br, J, ClO_3 , NO_3 , ClO_4 , каждый ион лития окружен шестью молекулами H_2O . Изменение координационного числа иона лития в кристаллических гидратах сказывается на форме кривых растворимости — температура. Таким образом, например, твердые вещества, выделяющиеся из водных растворов гидроксида лития и сульфата лития между -18 и $+100^\circ\text{C}$, представляют собой моногидраты $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Однако при охлаждении насыщенных растворов хлористого лития твердым веществом, выделяющимся сначала, является безводная соль LiCl . Между 98 и $12,5^\circ\text{C}$ выделяется моногидрат $\text{LiCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$; при еще более низких температурах появляются ди- и тригидраты. Представляется разумным предположение, что число молекул воды, координирующихся с ионом в насыщенном растворе, равно числу молекул воды, окружающих его в устойчивой форме гидрата, находящегося

Таблица 12

Координационное число с катионов в различных кристаллах

Катион	Кристаллы	c
Li^+	LiOH ; $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$; $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$; $\text{LiX} \cdot \text{H}_2\text{O}$	4; 4; 4; 6
K^+	$[\text{K}(\text{H}_2\text{O})_6]$ $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{SO}_4)_2$	6
Cu^{2+}	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	6
NH_4^+	NH_4F	4
Be^{2+}	$\text{Be}(4\text{H}_2\text{O})\text{SO}_4$	4
Mg^{2+}	$\text{Mg}(\text{OH})_2$; $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	6; 6
Ca^{2+}	CaF_2 ; $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	8
Sr^{2+}	$[\text{Sr}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{OH})_2$	8
Zn^{2+}	$\text{Zn}(\text{BrO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	6
Cd^{2+}	$\text{Cd}(\text{OH})\text{Cl}$; $3\text{CdSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	6; 6
Al^{3+}	$\text{Al}(\text{OH})_3$; $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	6; 6
Ni^{2+}	$\text{Ni}[6\text{H}_2\text{O}]\text{SO}_4$; $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	6; 8

в равновесии с раствором. Согласно этому предположению, координационное число c иона лития в водных растворах галоидных солей уменьшается от 6 до 4 с возрастанием температуры. Сводка некоторых данных приведена в табл. 12. Для малых ионов, таких, как Li^+ , Be^{2+} и NH_4^+ , с часто равно 4. Для ионов, вроде Sr^{2+} , оно равно 8. Наконец, для ионов промежуточных размеров координационное число часто равняется 6. В монографиях по кристаллохимии [10] приводятся различные эмпирические закономерности изменения координационного числа.

СОТНОШЕНИЕ МЕЖДУ МОЛЕКУЛЯРНЫМ ОБЪЕМОМ И РАССТОЯНИЕМ МЕЖДУ МОЛЕКУЛАМИ

Если молекулы расположены симметрично, как это имеет место в кристалле, общий объем V , занимаемый N одинаковыми молекулами, а также молекулярный объем v пропорциональны третьей степени среднего расстояния a между соседними молекулами; при этом предполагается, что число молекул в рассматриваемой частице вещества во много раз превышает координационное число c . Тогда

$$\begin{aligned} V &= \kappa N a^3, \\ v &= \kappa a^3. \end{aligned} \quad (1)$$

Коэффициент пропорциональности κ , имеющий величину порядка единицы, можно легко определить для всех типов правильных размещений, исходя из геометрии строения твердого тела. Некоторые примеры даны в табл. 13.

Таблица 13

Структурная постоянная ($v = \kappa a^3$)

Тип решетки	Координационное число, c	Пример	κ
Простая кубическая	6	Каменная соль	1
Объемноцентрированная кубическая	8	Щелочные металлы	$4/3 \sqrt{3}$
Гранецентрированная кубическая	12	Инертные элементы	$1/\sqrt{2}$
Гексагональная плотная упаковка	12	Соприкасающиеся шары	$1/\sqrt{2}$
Тетраэдрическая кубическая	4	Алмаз	$(2/\sqrt{3})^3$

Из данных таблицы видно, что изменение расположения в системе молекул от кубического гранецентрированного к кубическому объемноцентрированному при условии сохранения постоянного расстояния между молекулами, сопровождалось бы увеличением объема на 8,8%. Таково полученное на опыте увеличение объема метана при плавлении. Однако более вероятно, что такое перераспределение имеет место скорее при переходе одной твердой фазы в другую, чем при плавлении (см. гл. XVI). В этом разделе термин «молекула» включает также атомы и ионы.

ИЗМЕНЕНИЕ РАССТОЯНИЯ МЕЖДУ МОЛЕКУЛАМИ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ

Когда твердое тело, нагреваемое при постоянном давлении, одинаково расширяется во всех направлениях, коэффициент объемного расширения в три раза больше коэффициента линейного расширения. Это положение справедливо для рассмотренных ранее кубических систем, для которых

$$\alpha = \frac{1}{v} \left(\frac{dv}{dT} \right)_P = \frac{3}{a} \left(\frac{da}{dT} \right)_P. \quad (2)$$

В табл. 14 даны экспериментальные значения, относящиеся к галогенидам щелочных металлов при комнатной температуре.

Как было установлено, увеличение расстояния между молекулами в данном случае пропорционально квадрату температур, так что

$$a = a_0 + bT^2. \quad (3)$$

Если такой закон выполняется, то коэффициент расширения при абсолютном нуле также равен нулю, а своего максимального значения он достигает при температуре, равной $(a_0/b)^{1/2}$. В случае твердой двуокиси углерода зависимость расстояния между молекулами от температуры передается уравнением [11]

$$a \times 10^8 \text{ см} = 3,91 + 3,31 \times 10^{-6} T^2.$$

Объяснение термического расширения твердых тел было дано Фишмейстером [11а], Флетчером [11б], Добсом и Джонсом [11в]. Молярные объемы углеводородов метанового ряда были измерены при 20° К [12]; используя коэффициенты расширения при низких температурах, удалось определить молярные объемы этих твердых тел при абсолютном нуле. Как было найдено, их зависимость от числа атомов углерода в молекуле передается следующим уравнением:

$$V_0(C_nH_{2n+2}) = 13,0 + 13,7n \text{ см}^3/\text{моль}.$$

Установление такого простого соотношения сыграло значительную роль в развитии теории сил, действующих между большими молекулами.

Коэффициент расширения кристаллического хлористого аммония возрастает с температурой, образуя резкий максимум при 242° К, когда значение коэффициента приблизительно в 30 раз превышает величины, соответствующие температурам 241 и 243° К [13]. По обе стороны от этой точки кристалл сохраняет один и тот же тип решетки, и аномалия, как можно думать, связана с началом свободного вращения пона аммония. Однако такого рода объяснение не годится для никеля, который при температуре 653° К ведет себя подобным же образом.

Неизотропные кристаллы имеют два или более коэффициентов расширения. Наиболее известным примером является кальций, для которого при комнатной температуре $\alpha_1 = +2,491 \cdot 10^{-5} \text{ град}^{-1}$ и

$$\alpha_2 = -0,556 \cdot 10^{-5} \text{ град}^{-1}.$$

ЭНЕРГИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ

Так же как силы различного рода способны удерживать атомы в молекуле, имеется много различных типов сил, связывающих вместе молекулы в конденсированном состоянии материи. Они включают и относительно слабые силы, являющиеся следствием дисперсионного эффекта, и мощные силы взаимодействия между ионами. Прямое электростатическое взаимодействие диполей играет важную роль в определении устойчивости твердых тел, образованных из полярных молекул, вроде воды, хлористого водорода, карбоновых кислот, спиртов и аминов. Так, замещение одного из атомов водорода метильной группы в уксусной кислоте аминогруппой приводит к повышению точки плавления от 289,66 до 508° К; это заставляет думать, что молекулярной единицей в кристаллическом глицине является двузарядный ион $\overset{+}{N}H_3CH_2CO\overset{-}{O}$, а не молекула NH_2CH_2COOH . Энергия притяжения в кристалле такого рода должна

слагаться из нескольких составляющих. Рассмотрим сначала простейший тип кристалла, которым является гранецентрированная структура, характерная для всех инертных газов в твердом состоянии, за исключением гелия. Как было показано, каждый атом в этих кристаллах симметрично окружен 12 другими. Кроме того, единственной силой притяжения, которую можно себе представить в данном случае, является сила, связанная с дисперсионным эффектом и изменяющаяся обратно пропорционально седьмой степени межатомного расстояния a . Таким образом, уравнение Ми [см. уравнения (23) и (27) гл. VII] может быть применено для определения энергии взаимодействия изолированной пары молекул с $m = 6$ и значением B , даваемым теориями Лондона или Слейтера и Кирквуда или полученным Леннард-Джонсом из вириальных коэффициентов газов. С константами, свойственными такой решетке (гл. VII), получается, что

$$\left. \begin{aligned} \frac{u_s}{\Phi_e} &= \frac{\lambda_{\text{крист}}}{D_e} = 8,610 \quad (n = 12; m = 6) \\ \text{или} \\ \frac{u_s}{\Phi_e} &= \frac{\lambda_{\text{крист}}}{D_e} = 9,676 \quad (n = 9; m = 6). \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

Леннард-Джонсом [14] найдено среднее значение отношения скрытой теплоты возгонки $\lambda_{\text{крист}}$ при абсолютном нуле температуры к энергии диссоциации изолированной пары молекул D_e , полученной из вириальных коэффициентов, для Ne, Ar, N₂, O₂, CO и CH₄; оно оказалось равным $9,25 \pm 1,12$. Эти результаты показывают, что теория находится на правильном пути и попытки улучшить ее являются обнадеживающими.

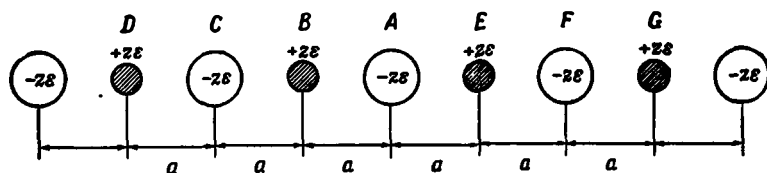
Несколько более сложной математически, но более ранней исторически является теория энергетических состояний кристаллических солей.

ТЕОРИЯ ИОННОЙ РЕШЕТКИ ПО БОРНУ

Главное допущение, лежащее в основе борновской теории кристаллических солей [15], состоит в том, что структурными единицами, из которых построены кристаллы, являются ионы, отталкивающие и притягивающие друг друга по закону Кулона. Кроме того, ионы подвержены действию сил внутреннего отталкивания, изменяющихся обратно пропорционально n -й степени расстояния. Мы применим эту теорию к кристаллическим галогенидам щелочных металлов. Используя константы табл. 1 и опытные значения сжимаемости, можно рассчитать энергию решетки, т. е. энергию, требующуюся для разложения кристалла на газообразные ионы, бесконечно удаленные друг от друга. Чтобы сделать более понятным способ суммирования кулоновских составляющих, рассмотрим сначала линейное расположение разноименных ионов с равными зарядами (рис. 14). Пусть $+ze$ и $-ze$ будут соответственно зарядами катиона и аниона. Ион A испытывает кулоновское притяжение двух своих непосредственных соседей B и E ; потенциальная энергия, связанная с этим взаимодействием, равна $2 \times (-z^2e^2/a)$. Ион A испытывает также кулоновское отталкивание от следующих своих соседей F и C , причем энергия равна $2 \times (+z^2e^2/2a)$. Отсюда общая кулоновская энергия взаимодействия иона A со всеми ионами в ряду равна

$$\begin{aligned} u_c &= 2 \left\{ -\frac{z^2e^2}{a} + \frac{z^2e^2}{2a} - \frac{z^2e^2}{3a} + \dots \right\} = -2 \frac{z^2e^2}{a} \left\{ 1 - \frac{1}{2} + \frac{1}{3} - \dots \right\} = \\ &= -\frac{2z^2e^2 \ln 2}{a}. \end{aligned}$$

Рассмотрим теперь модель, более близко представляющую реальный кристалл. Принцип суммирования остается прежним, но численные значения получаются иные. Рис. 3 показывает, что в решетке каменной соли по окружен



Р и с. 14. Линейное расположение ионов.

шестью противоположно заряженными ионами на расстоянии a , 12 ионами с одинаковым зарядом на расстоянии $a\sqrt{2}$ и т. д. Таким образом, кулоновская энергия в расчете на один ион оказывается равной

$$u_c = -\frac{e^2}{a} \left\{ \frac{6}{\sqrt{1}} - \frac{12}{\sqrt{2}} + \frac{8}{\sqrt{3}} - \dots \right\}.$$

Величина в скобках, очевидно, не зависит ни от чего, кроме известной геометрии кристалла; она была вычислена Маделунгом, данные которого частично приведены в табл. 15 [16].

Таким образом, энергия взаимодействия одного иона с остальной частью кристалла равна

$$u_c = -z^2 e^2 \alpha / a,$$

Полная кулоновская энергия кристалла, содержащего N ионов, равна $U = \frac{1}{2} Nu_c$,

и, следовательно, средняя энергия одного иона составляет $\frac{1}{2} u_c$. Средняя кулоновская энергия одной молекулы будет, таким образом, равна u_c . Суммирование энергии внутреннего отталкивания проводится таким же образом; однако в этом случае все члены положительны и ряд быстро сходится.

Можно записать соотношение

$$\begin{aligned} u_i &= \frac{A}{a^n} \left[\frac{6}{(\sqrt{1})^n} + \frac{12}{(\sqrt{2})^n} + \frac{8}{(\sqrt{3})^n} + \dots \right] = \\ &= \frac{6A}{a^n} \left[\frac{1}{(\sqrt{1})^n} + \frac{2}{(\sqrt{2})^n} + \frac{4/3}{(\sqrt{3})^n} + \dots \right], \end{aligned}$$

где A — константа энергии отталкивания, а n — целочисленная постоянная уравнения Ми. При более строгом вычислении сумму следует представлять в виде двух рядов, так как отталкивание находящихся на равном расстоянии одинаковых и неодинаковых ионов может быть различным. Однако этим обстоятельством можно пренебречь, поскольку энергия отталкивания быстро уменьшается с расстоянием и накладываются другие ограничения. Обозначая величину, стоящую в квадратных скобках, через s_n , можем выразить среднюю энергию на молекулу уравнением

$$u = u_i + u_c = \frac{6As_n}{a^n} - \frac{\alpha z^2 e^2}{a}. \quad (5)$$

Таблица 15

Константа Маделунга для некоторых кристаллических решеток

Тип решетки	Константа Маделунга α
Каменная соль	1,747558
Хлористый цезий	1,762670
Цинковая обманка	6,5221
Флюорит	5,03878
Куприт	4,3224

Таблица 16

Определение энергий решеток галогенидов щелочных металлов первым методом Борна

Соль	$a_0 \times 10^8, \text{ см}$	$\beta \times 10^{12},$ (дин/см ²)-1	n	$-U_0, \text{ ккал/моль}$		$Q \times 10^9, \text{ см}$
				вычисленное значение	по данным наблюдений	
LiF	2,014	1,53	5,86	238	238	3,29
LiCl	2,570	3,48	6,66	191	192	3,72
LiBr	2,746	4,28	7,00	180	182	3,67
LiJ	3,010	7,2	6,15	161	170	3,41
NaF	2,330	(1,90)	(8,00)	217	214	3,16
NaCl	2,849	4,16	8,16	178	179	3,30
NaBr	2,982	5,09	8,02	169	171	3,46
NaJ	3,236	7,1	7,98	156	160	3,32
KF	2,679	3,3	8,05	189	189	3,27
KCl	3,149	5,64	8,87	163	163	3,16
KBr	3,304	6,66	9,08	155,5	156,5	3,42
KJ	3,538	8,54	9,29	146	148	3,26
RbF	2,815	(3,64)	(8,80)	178	181	3,29
RbCl	3,286	7,4	8,12	154	158	3,28
RbBr	3,434	7,95	8,72	152	151	3,47
RbJ	3,663	9,58	9,49	141	143	3,37
CsF	3,005	(3,07)	(13,0)	177	172	3,13
CsCl	3,559	5,9	13,1	148,5	148	2,81
CsBr	3,716	7,0	13,2	142	142	2,87
CsJ	3,952	9,3	12,7	133,5	135	2,66

Расстояние между ионами a_0 , соответствующее минимуму потенциальной энергии, находится путем использования условия $du/da = 0$, когда $a = a_0$:

$$a_0^{n-1} = \frac{n \cdot 6 \cdot A s_n}{\alpha z^2 e^2}. \quad (6)$$

Следовательно, минимальное значение энергии на молекулу равно

$$u_0 = -\frac{\alpha z^2 e^2}{a_0} \left(1 - \frac{1}{n}\right). \quad (7)$$

В дальнейшем используем уравнение Борна и Ланде

$$\frac{1}{\beta} = -\frac{m n u_0}{9 v_0}, \quad (\text{VII}, 58)$$

заметив, что в данном случае $m = 1$, а молекулярный объем $v_0 = 2a_0^3$. Отсюда

$$\frac{1}{\beta} = -\frac{n u_0}{18 a_0^3}. \quad (8)$$

Исключая u_0 , получаем следующее уравнение для определения n :

$$n = 1 + \frac{18 a_0^4}{\beta \alpha z^2 e^2}. \quad (9)$$

В четвертом столбце табл. 16 даны значения n , найденные с помощью этого уравнения. Как видно из приведенных данных, n возрастает приблизительно

от 6 для фтористого лития до 13 для иодистого цезия. Для расчета энергии решетки $-u_0$ из экспериментальных значений расстояний между ионами и величин сжимаемости при постоянной температуре следует исключить n из уравнений (7) и (9); в результате получим выражение

$$-u_0 = \left(\frac{\alpha z^2 e^2}{a_0} \right) \frac{1}{1 + (\beta \alpha z^2 e^2 / 18 a_0^3)}. \quad (10)$$

Используя расстояния между ионами, вычисленные из постоянных решеток, приведенных в табл. 1, а также изотермические сжимаемости, данные Борном и Майером [17], находим величины энергии решеток, указанные в пятом столбце табл. 16. Они хорошо согласуются со значениями энергий, рассчитанными Шерманом [18] методом Борна. Однако это совпадение случайно, так как Шерман принимал для энергии диссоциации молекулы фтора 63,3 ккал/моль.

Целое число, ближайшее к n для KCl, это 9. Константа энергии отталкивания A , согласно уравнению (6), равна

$$A = \frac{\alpha z^2 e^2 a_0^{n-1}}{6 s_{11} n}. \quad (11)$$

Принимая $n=9$ и $s=1,1048$, находим, что для KCl $A=6,55 \cdot 10^{-81}$ эрг·см⁹. Этот результат следует сравнить с величиной $6,18 \cdot 10^{-81}$ [табл. (12) гл. VII], характерной для пары атомов аргона. Одно из наиболее существенных положений теории кристаллов, разработанной Борном, и теории газов, разработанной Леннард-Джонсом, состоит в том, что константы силы отталкивания для изоэлектронных структур должны быть почти одинаковыми. Таким образом, как это имеет место в настоящем примере, заполненные электронные оболочки катиона и аниона отталкивают друг друга с такой же силой, что и заполненные оболочки соответствующих атомов инертных газов. Это важный вывод, хотя он и не означает, что принятое выражение для силы отталкивания вполне правильно. И действительно, как показывает квантовая теория, более вероятно, что сила отталкивания изменяется в зависимости от расстояния по экспоненциальному закону [19]. В соответствии с этим Борн в своей теории впоследствии принял экспоненциальную зависимость и выразил потенциальную энергию одной молекулы кристаллической одно-одновалентной соли, обладающей кубической решеткой, следующим уравнением:

$$\tilde{u} = 6be^{(r_1+r_2-a)/\rho} - \alpha e^2/a, \quad (12)$$

где b , r_1 , r_2 и ρ — эмпирические константы, α — как и прежде, постоянная Маделунга и a — расстояние между ионами. Используя условие равновесия ($du/da=0$, когда $a=a_0$), можем исключить некоторые из констант и получить

$$u = -\frac{\alpha e^2}{a} \left[1 - \frac{a_0}{a^2} e^{-(a-a_0)/\rho} \right]. \quad (13)$$

Следовательно, энергия решетки равна

$$-u_0 = \frac{\alpha e^2}{a_0} \left(1 - \frac{\rho}{a_0} \right). \quad (14)$$

В это выражение мы подставим опытные значения энергий решеток и определим ρ . Результаты расчетов приведены в последнем столбце табл. 16, из которой видно, что 15 из полученных значений отличаются не более чем на 5% от среднего значения $\rho=3,31 \cdot 10^{-9}$ см. Борн и Майер приняли в качестве лучшего среднего значения $3,45 \cdot 10^{-9}$ см. Если константу b разложить на составляющие для одинаковых и неодинаковых ионов, получают результаты, подобные приведенным в табл. 17 [20].

В дальнейшем теория Борна была улучшена благодаря учету дисперсионной энергии. В этом случае средняя потенциальная энергия молекулы соли выражается уравнением

$$u = cbe^{(r_1+r_2^{-a})/a} - \alpha e^2/a - cBs_0/a^6, \quad (15)$$

в котором B может быть рассчитано на основе теории Лондона или Слейтера и Кирквуда, s_0 является постоянной суммирования Леннарда-Джонса и Ингхама

Таблица 17

Константы отталкивания галогенидов щелочных металлов

Ион	$r_+ \times 10^8,$ см	$b_+ \times 10^{12}$	Ион	$r_- \times 10^{18},$ см	$b_- \times 10^{12}$
Li ⁺	0,475	3,962		1,110	24,96
Na ⁺	0,875	12,63	F ⁻	1,475	71,90
K ⁺	1,185	31,02	Cl ⁻	1,600	103,3
Rb ⁺	1,320	45,87	Br ⁻	1,785	176,6
Cs ⁺	1,455	67,85	I ⁻		

(гл. VII) и s — координационное число. В случае хлористого лития дисперсионный эффект исчезающе мал; для иодистого натрия он составляет 3,66% кулоновской энергии. Дисперсионный эффект становится все более и более существенным с увеличением поляризуемости ионов. Пренебрежение им объясняет слишком низкие значения q , полученные для последних трех солей в табл. 16. При высоких значениях поляризуемостей галогенидов серебра, за исключением фтористого серебра, пренебрежение дисперсионным эффектом ведет к столь значительным последствиям, что значения n и q в члене, выражающем отталкивание, оказываются отрицательными и поэтому лишены физического смысла.

Сама форма уравнений (7) и (14) показывает, что энергия решетки для ионов более высоких валентностей при одном и том же расстоянии между ионами должна бы изменяться пропорционально квадрату валентности, если только число n или a_0/q остается прежним. В целом энергии решеток поливалентных солей (табл. 18) оказываются более чем в z^2 раз больше значений для одно-одновалентных галогенидов щелочных металлов; отсюда, если q является универсальной постоянной, минимальное значение расстояния между ионами в одно-одновалентных кристаллах превышает соответствующее расстояние

Таблица 18

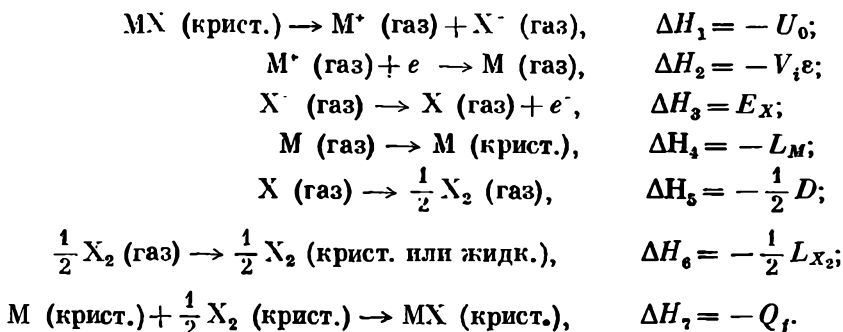
Энергии решеток солей, содержащих двухвалентные ионы (ккал/г-моль)

Металл	F ₂	Cl ₂	Br ₂	I ₂	O	S
Be	826	713	692	670	1080	—
Mg	689	595	577	553	940	778
Ca	617	525	508	487	842	722
Sr	580	504	489	467	791	687
Ba	547	468	463	440	747	656
Zn	—	642	633	620	970	852
Cd	662	598	593	563	911	802
Hg	—	624	624	630	940	842
Pb	590	534	528	497	850	732
Mn	—	589	—	—	920	841
Cu	—	660	—	—	990	890

в соединениях элементов с более высокой валентностью, таких, как окись кальция или нитрид алюминия. Этот вывод согласуется с данными об электронных структурах ионов, входящих в состав солей*.

ЦИКЛ БОРНА — ГАБЕРА

Экспериментальные значения энергии решетки — U можно получить путем рассмотрения термодинамического цикла, предложенного Борном [22] и Габером [23]. Если обозначить через M грамм-атом металла, а через X — грамм-атом галогена, то последовательность изменений в цикле можно представить в следующем виде:



Первая стадия представляет собой полное расщепление кристалла на газообразные ионы, сопровождающееся увеличением теплосодержания, равным энергии решетки. Второй стадией является нейтрализация металлического иона присоединением к нему электрона, третьей — нейтрализация иона галогена путем отрыва электрона. Увеличение энергии в процессе нейтрализации иона металла равно $-V_i \epsilon$, где V_i — первый ионизационный потенциал (гл. III и V).

Величина E_X равна работе, которая должна быть затрачена для удаления электрона от иона галогена; эта величина известна под названием сродства электрона к атому. Ее можно определить измерением равновесных концентраций M , M^+ , X и X^- , например с помощью масс-спектрометра, в струе пара соли, испускаемой накаленной вольфрамовой нитью [24]. В четвертой стадии конденсируется пар металла; L_M — теплота сублимации металла, определяемая по изменению давления пара в зависимости от температуры (гл. XV). На пятой стадии происходит соединение двух атомов галогена в газовой фазе с образованием одной молекулы; D — выражает энергию диссоциации молекулы (гл. X и XX). В шестой стадии газообразный галоген конденсируется, переходя в жидкое или твердое состояние; L_{X_2} — теплота испарения или сублимации на 1 г-моль. Последней стадией является соединение твердого металла и кристаллического (или жидкого) галогена в кристаллическую соль. Q_f представляет теплоту, выделяющуюся при этой химической реакции. Из перечисленных семи стадий складывается замкнутый круговой процесс, к которому можно применить уравнение, выведенное в гл. VI:

$$\Sigma \Delta H = 0.$$

В приведенном расчете опущены все члены, связанные с работой расширения $p\Delta V$, так как их сумма равна нулю. Уравнение может быть использовано для данных при любой температуре; мы применим его к $298,16^\circ \text{K}$. Подставляя раз-

* Более полный расчет энергий решеток см. [21].

личные выражения для ΔH , получаем

$$-U_0 = L_M + V_i e + \frac{1}{2} L_{X_2} + \frac{1}{2} D \dots E_X + Q_f$$

Энергия решетки
Испарение и ионизация металла
Испарение, диссоциация и зарядание галогена
Теплота химической реакции

Из величин, стоящих в правой части уравнения, наименее точно известно сродство электрона к атому галогена. Борн первоначально полагался на приближенное опытное значение 71 ккал/г-атом для иода, исходя из которого на основе учета степени экранирования он получил значения в 78, 88 и 92 ккал/г-атом для Br, Cl и F. Эти величины, за возможным исключением последней, оказались близкими к правильным.

ПРИМЕНЕНИЕ ЦИКЛА БОРНА — ГАБЕРА

Сущность применения замкнутого цикла операций состоит в том, что для цикла из s стадий необходимо знать только $s-1$ значений энергии. В связи с этим круговой процесс или цикл позволяет определить изменение энергии в некоторой стадии, которое или трудно, или невозможно получить непосредственно. Иллюстрируем это положение путем применения цикла Борна — Габера к различным задачам.

1) *Определение энергии решетки некоторых солей.* Приведенное выше уравнение можно непосредственно применить к одно-одновалентным солям; при этом значения теплот образования можно заимствовать из работы Биховского и Россини [24а] и принять значения сродства к электрону, данные Бейли. Другие данные можно найти в соответствующих разделах этой книги. Результаты представлены в табл. 19.

2) *Определение сродства к электрону атомов и радикалов.* Если известна энергия решетки соли, то это же уравнение можно использовать для определения сродства к электрону атомов или радикалов, из которых образуются анионы. Исходя из значений $-U_0$, даваемых уравнением (10), Шерман нашел, что $-E_X$ равно 168 ккал для атома кислорода, 79 ккал для атома серы и 74 ккал для радикала CN.

3) *Определение теплоты возгонки солей.* Если известны энергии диссоциации молекул в газообразном состоянии, как в случае галогенидов серебра, то определить теплоту возгонки соли можно с помощью очень простого кругового процесса. Обозначив изменение энергии в виде увеличения теплосодержания и выразив его в килокалориях, выполним для хлорида, бромиды и иодида серебра следующие расчеты [25]:

	AgCl	AgBr	AgJ
MX (крист.) $\rightarrow M^+$ (газ) + X^- (газ)	212,7	209,5	207,3
M^+ (газ) + $e^- \rightarrow M$ (газ)	-174,0	-174,0	-174,0
X^- (газ) $\rightarrow X$ (газ) + e^-	86,6	80,9	73,2
M (газ) + X (газ) $\rightarrow MX$ (газ)	-71,7	-59,9	-48,4
MX (крист.) $\rightarrow MX$ (газ)	53,6	56,5	57,9

Непосредственное сравнение с опытом в этом случае невозможно, но, как известно, сумма теплот плавления и испарения хлористого серебра составляет при различных температурах около 47,4 ккал [26].

4) *Определение энергии диссоциации молекул солей на ионы.* Рассмотрим сначала прямые измерения скрытых теплот испарения солей. Хотя давление пара солей обычно исключительно мало, его все же можно измерить с помощью кварцевого диска, подвешенного в вакууме на некотором расстоянии над

Таблица 19

Экспериментальные значения энергии кристаллической решетки галогенидов щелочных металлов и серебра при 298,16°K

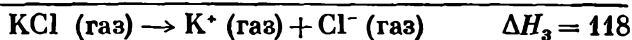
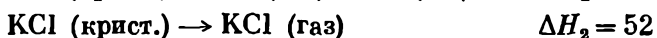
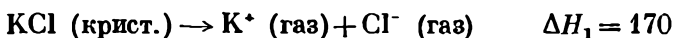
Соль	L_M	V_i	$\frac{1}{2} L_{X_2}$	$\frac{1}{2} D_{X_2}$	$-E_X$	O_f	$-U_0$
LiF	37,07	125,79	0	18,86	82,1	146,3	245,9
NaF	25,98	120,04	0	18,86	82,1	136,0	218,8
KF	21,51	101,56	0	18,86	82,1	134,5	194,3
RbF	20,51	97,79	0	18,86	82,1	131,3	186,3
LiCl	37,07	125,79	0	28,97	86,6	97,7	202,9
NaCl	25,98	120,04	0	28,97	86,6	98,2	186,6
KCl	21,51	101,56	0	28,97	86,6	104,2	169,6
RbCl	20,51	97,79	0	28,97	86,6	102,9	163,6
LiBr	37,07	125,79	3,76	22,74	80,9	83,7	192,2
NaBr	25,98	120,04	3,76	22,74	80,9	86,0	177,7
KBr	21,51	101,56	3,76	22,74	80,9	93,7	162,4
RbBr	20,51	97,79	3,76	22,74	80,9	93,0	156,9
LiJ	37,07	125,79	7,42	18,05	73,2	64,8	179,9
NaJ	25,98	120,04	7,42	18,05	73,2	68,8	167,1
KJ	21,51	101,56	7,42	18,05	73,2	78,3	153,7 ¹
RbJ	20,51	97,79	7,42	18,05	73,2	78,5	149,1 ¹
AgF	66,1	173,96	0	18,86	82,1	48,7	225,5
AgCl	66,1	173,96	0	28,97	86,6	30,30	212,7
AgBr	66,1	173,96	3,76	22,74	80,9	23,82	209,5
AgJ	66,1	173,96	7,42	18,05	73,2	14,94	207,3

нагретой солью. С одной стороны, на диск действует направленная вниз сила тяжести, с другой — его поднимает вверх совместное действие ударяющихся молекул пара, кручения нити, к которой подвешен диск, и измеряемой электромагнитной силы, притягивающей прикрепленную к подвеске маленькую полоску железа.

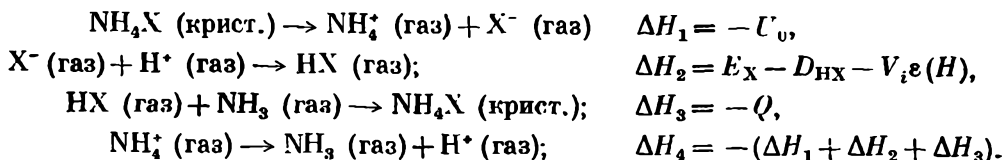
Во втором столбце табл. 20 приведены найденные Дейтцом [27] с помощью этого метода значения давления пара хлористого калия для различных температур. Эти значения, как видно из третьего столбца, воспроизводятся уравнением

$$\lg p \text{ (дин/см}^2\text{)} = 13,461 - 11,300/T,$$

которое соответствует увеличению теплосодержания на 52 ккал при испарении 1 г-моля соли. Комбинируя это значение с энергией решетки, легко получаем энергию диссоциации газообразной молекулы соли на ионы:

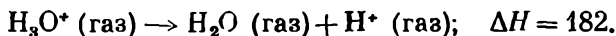


5) *Определение сродства протона к аммиаку.* Можно ввести некоторые изменения в цикле Борна — Габера с целью определения энергии W , требующейся для отрыва протона от газообразного иона аммония [28]. Рассмотрим следующий цикл:



Увеличение теплосодержания в первой стадии представляет собой энергию решетки кристаллического галогенида аммония, известную с достаточной точностью для хлористой, бромистой и иодистой солей, кристаллизующихся в решетке типа CsCl. С меньшей точностью эта энергия известна для фтористого аммония, решетка которого относится к типу вюрцита [18]. Увеличение теплосодержания, связанное со второй стадией, равно взятой с обратным знаком энергии диссоциации на ионы газообразного галогенида водорода. ΔH третьей стадии — это также взятая с обратным знаком теплота образования кристаллической соли из газообразных аммиака и галогенида водорода. Значение, относящееся к фтору, опять несколько сомнительно. Из данных, приведенных в табл. 21, видно, что ΔH_4 составляет, вероятно, 216 ± 7 ккал/моль; это согласуется с оценкой, данной ван-Аркемем и де-Буром.

По оценке Шермана [18] сродство газообразной молекулы воды к протону равно



Сделанное при определении этой величины допущение состояло в том, что энергии решеток кристаллических NH_4ClO_4 и $\text{HClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ или H_3OClO_4 одинаковы. Эти кристаллы, как показал Фольмер [29], изоморфны, обладают почти

Таблица 21
Определение сродства аммиака к протону

Соль	ΔH_1	ΔH_2	ΔH_3	ΔH_4
NH_4F	177,5 (?)	-363,7	-36,6	223
NH_4Cl	153,3	-327,3	-41,9	216
NH_4Br	147,4	-317,4	-44,9	215
NH_4I	143,6	-309,1	-43,3	209

равными постоянными решеток и почти одинаково отражают рентгеновские лучи. Оценка сродства молекулы воды к протону, данная Шерманом, хотя

и приближительна, ведет, однако, к очень интересным следствиям. Так, она помогает объяснить относительно высокую теплоту растворения протона в воде, которая, согласно различным определениям, лежит между 258 и 283 ккал/г-ион (гл. XVIII) и более чем вдвое превышает теплоту гидратации любого другого иона. В принципе здесь возможны два объяснения.

1. Если протон присоединяет к себе 4 молекулы воды, то следовало бы ожидать, что теплота гидратации будет равна приблизительно 728 ккал/г-атом за вычетом очень большой энергии отталкивания четырех молекул воды.

2. Процесс гидратации протекает в две стадии, первая из которых соответствует газовой реакции, рассмотренной в этом разделе, а вторая — гидратация комплекса H_3O^+ . В этом втором случае следует ожидать малого изменения объема; энергия гидратации должна быть близка к соответствующим значениям для других ионов. По-видимому, это действительно так, ибо парциальный мольный объем иона водорода в воде составляет только 0,2 см³.

На основании сказанного теплота гидратации H_3O^+ лежит между 76 и 101 ккал и оказывается сравнимой с теплотой гидратации иона калия.

ПОТЕНЦИАЛЬНАЯ ЭНЕРГИЯ МОЛЕКУЛ СОЛЕЙ В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ

Если по аналогии с уравнением (12), которое дает среднюю потенциальную энергию молекулы соли в кристалле, принять, что потенциальная энергия единичной молекулы в газовой фазе может быть задана в виде

$$u = be^{(r_1+r_2-a)/a} - \varepsilon^2/a, \quad (16)$$

то оказывается возможным простое теоретическое объяснение некоторых свойств газообразных молекул [30]. Как можно заметить, член, соответствующий энергии отталкивания, более не умножается на координационное число, а постоянная Маделунга заменяется единицей, так как теперь рассматривается изолированная пара ионов. Что же касается констант r_1 , r_2 и q , то они остаются теми же, что и для соответствующих кристаллов. Из условия устойчивости ионной пары (du/da равно нулю, когда $a = a_e$) имеем

$$be^{(r_1+r_2-a_e)/a_e} = \varepsilon^2 q/a_e^2. \quad (17)$$

С другой стороны, соответствующее условие равновесия в кристалле с решеткой типа каменной соли имеет вид

$$6be^{(r_1+r_2-a_e)/a_e} = \alpha \varepsilon^2 q/a_e^2. \quad (18)$$

Отсюда можно получить соотношение

$$\left(\frac{a_e}{a_0}\right)^2 e^{(a_0-a_e)/a_e} = 6/\alpha = 3,4334, \quad (19)$$

из которого легко найти равновесное расстояние a_e в молекуле, зная равновесное расстояние a_0 в кристалле. В втором столбце табл. 22 приведены некоторые значения, полученные этим путем Фервеем и де-Буром.

Как видно, они не очень отличаются от суммы основных радиусов, приведенных в табл. 17. Здесь же следует отметить позже поясняемый факт, что межъядерные расстояния в молекулах газа меньше, чем в кристалле; это соотношение обратно найденному для атомов инертных газов [уравнение (52) гл. XIII].

Исключая b из уравнений (16) и (17), определяем среднюю энергию газообразной молекулы, когда межъядерное расстояние равно a :

$$u = \frac{\varepsilon^2 q}{a_e^2} e^{-(a-a_e)/a_e} - \frac{\varepsilon^2}{a}. \quad (20)$$

Таблица 22

Приближенные оценки расстояний между ионами и энергией в газообразных молекулах солей

Соль	$a_e \times 10^8, \text{ см}$	$(r_1+r_2) \times 10^8, \text{ см}$	$-U_0$ ккал/моль	$-U_e$ ккал/моль	$L,$ ккал/моль
LiF	1,25	1,59	246	192	54
LiCl	1,97	1,95	203	140	63
LiBr	2,14	2,08	192	130	62
LiJ	2,43	2,26	180	117	63
NaF	1,64	1,98	219	160	59
NaCl	2,22	2,35	187	126	61
NaBr	2,39	2,48	178	110	68
NaJ	2,68	2,66	167	108	59
KF	2,05	2,30	194	134	60
KCl	2,58	2,66	170	111	59
KBr	2,72	2,79	162	106	56
KJ	2,97	2,97	154	99	55
RbF	2,23	2,43	186	125	61
RbCl	2,72	2,80	164	106	58
RbBr	2,88	2,92	157	101	56
RbJ	3,13	3,11	149	95	54

Следовательно, энергия диссоциации на ионы молекулы, находящейся в устойчивом состоянии (энергия минимальна), выражается соотношением

$$-u_e = \frac{e^2}{a_e} \left(1 - \frac{q}{a_e} \right), \quad (21)$$

аналогичным уравнению (14). В предпоследнем столбце табл. 22 приведены численные значения в килокалориях на 1 моль. Скрытая теплота возгонки равна

$$\lambda_s = u_e(\text{пар}) - u_0(\text{кристалл}) = e^2 \left[\frac{a}{a_0} \left(1 - \frac{q}{a_0} \right) - \frac{1}{a_e} \left(1 - \frac{q}{a_e} \right) \right]. \quad (22)$$

Отнесенные к 1 моль результаты расчетов по этой формуле приведены в последнем столбце таблицы. Экспериментальное значение для хлористого калия, приведенное к комнатной температуре, составляет 54 ккал и удовлетворительно согласуется с вычисленным значением. Некоторые из межъядерных расстояний, измеренные для этих молекул, также подтверждают приведенные данные. Именно получаются следующие расстояния (в ангстремах): 2,36 (NaCl), 2,71 (NaJ), 2,67 (KCl), 2,79 (RbCl) и 3,18 (RbJ).

При разложении уравнения (20) для потенциальной энергии изолированной молекулы соли по степеням $(a - a_e)$ находим, что коэффициент при первой степени пропадает. Пренебрегая степенями выше второй, получаем выражение для частоты колебания ионов

$$\nu_e = \frac{e}{2\pi a_e} \frac{1}{\sqrt{q\mu}}, \quad (23)$$

где μ — приведенная масса. Численные значения частот изменяются от $35,74 \cdot 10^{12} \text{ сек}^{-1}$ для молекулы фтористого лития до $5,67 \cdot 10^{12} \text{ сек}^{-1}$ для иодистого рубидия. Поступая подобным же образом в случае кристалла и замечая, что энергия взаимодействия одного иона с остальным кристаллом равна средней потенциальной энергии одной молекулы, находим, что частота колебания иона с массой m_i равна

$$\nu_i = \frac{\varepsilon}{2\pi a_0} \sqrt{\frac{\alpha}{\rho m_i}}. \quad (24)$$

Пользуясь этой формулой, находим, что для иона калия в хлористом калии ν_i равно $9,02 \cdot 10^{12} \text{ сек}^{-1}$, а для иона хлора — $9,80 \cdot 10^{12} \text{ сек}^{-1}$. Эти значения, несомненно, выше средних наблюдаемых частот (см. табл. 4 гл. III), но по порядку величины правильны. Более точная теория Борна и Кармана [31] трудна математически.

Изложенная здесь теория приближена; таковой она является главным образом из-за пренебрежения электростатической индукцией, учет которой, как показано Борном и Гейзенбергом, а также Кирквудом, необходим для правильного понимания устойчивости и полярности двухатомных молекул. Основываясь на положениях теории, изложенной в гл. X, можно следующим образом выразить потенциальную энергию пары поляризующихся ионов в газообразном состоянии:

$$u = be^{-(a-a_e)/a} - \frac{\varepsilon^2}{a} - \frac{\varepsilon^2}{2a} \left[\left(\frac{\alpha_1 + \alpha_2}{a^3} \right) + \frac{4\alpha_1\alpha_2}{a^6} \right] \left(1 - \frac{4\alpha_1\alpha_2}{a^6} \right)^{-1} - \frac{B_{12}}{a^6}. \quad (25)$$

В целях определения ошибки, возникающей вследствие пренебрежения индукционным эффектом, опустим все члены, содержащие a^{-6} , и получим

$$u = be^{-(a-a_e)/a} - \frac{\varepsilon^2}{a} - \frac{\varepsilon^2 \bar{\alpha}}{a^4}, \quad (26)$$

где $\bar{\alpha}$ — средняя поляризуемость, равная

$$\bar{\alpha} = \frac{1}{2} (\alpha_1 + \alpha_2). \quad (27)$$

Тогда энергия диссоциации пары ионов, находящейся в нижнем энергетическом состоянии, определяется соотношением

$$-u_e = \frac{\varepsilon^2}{a_e} \left(1 - \frac{e}{a_e} \right) + \frac{\varepsilon^2 \bar{\alpha}}{a_e^4} \left(1 - \frac{4e}{a_e} \right). \quad (28)$$

Последний член, выражающий индукционную энергию, оказывается равным 7,8 ккал для иодистого рубидия и поэтому составляет значительную часть общей энергии молекулы. Чтобы превратить выражение для потенциальной энергии изолированной молекулы в парообразной фазе в соответствующее выражение для кристалла, следует умножить каждый член уравнения (25) на число, зависящее от типа решетки. Коэффициент в выражении для энергии отталкивания равен s , т. е. координационному числу, коэффициентом в выражении для кулоновской энергии является постоянная Маделунга α , коэффициент при B_{12} представляет собой c , умноженное на константу, величина и форма которой даны Леннард-Джонсом и Полингом. Коэффициент при члене с a^{-4} равен нулю, так как в кристалле в центре иона поле всех окружающих его ионов равно нулю. Это объясняет, почему в полярной газообразной молекуле ядра находятся ближе друг к другу, чем в кристалле.

СТАТИСТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ОДНОАТОМНЫХ КРИСТАЛЛОВ

Ранее были рассмотрены два важных свойства кристаллов, а именно: взаимное расположение частиц и расстояние между ними, с одной стороны, и, с другой стороны, величина и форма выражения сил, определяющих устой-

чивость кристаллов при абсолютном нуле. Теперь определим с помощью статистической теории свойства кристаллов при достижимых температурах. До сих пор это было возможно только для кристаллов, образованных из атомов. В гл. III была изложена теория Эйнштейна, который использовал данное впервые Планком квантовое выражение для средней энергии линейного осциллятора. Мы ознакомились также с теорией Эйнштейна, измененной Дебаем, который дополнил планковское выражение для энергии функцией распределения частот. Эти теории можно теперь представить в ином виде, пользуясь суммами состояний.

В кристалле, состоящем из N атомов возможны $3N-3$ видов внутреннего движения. Это число можно считать равным $3N$. Допускается, что в одноатомном твердом теле все эти движения представляют собой гармонические колебания около положений равновесия. Если все атомы колеблются с одной и той же частотой ν , как допускал Эйнштейн, то для любого атома разрешены следующие дискретные уровни энергии:

$$\varepsilon = \left(\nu + \frac{1}{2} \right) h\nu; \quad \nu = 0, 1, 2, 3, \dots \quad (\text{IV}, 68)$$

Если g представляет собой степень вырождения уровней энергии линейного осциллятора, то его сумма по состояниям равна

$$f = g \sum_{\nu=0}^{\infty} e^{-\left(\nu + \frac{1}{2}\right) h\nu/kT} = g e^{-h\nu/2kT} (1 - e^{-h\nu/kT})^{-1} = g/2 \operatorname{sh}(h\nu/2kT), \quad (29)$$

а соответствующая сумма по состояниям для трехмерного осциллятора примет вид

$$f = g^3 e^{-(3/2) h\nu/kT} (1 - e^{-h\nu/kT})^{-3} = [g/2 \operatorname{sh}(h\nu/2kT)]^3. \quad (30)$$

При использовании методов, описанных в гл. VIII, эта формула ведет к следующим выражениям для полной энергии, энтропии, свободной энергии и теплоемкости:

$$E = 3N h\nu \left[\frac{1}{2} + (e^{h\nu/kT} - 1)^{-1} \right], \quad (31)$$

$$S = 3Nk \left\{ \ln [g/(1 - e^{-h\nu/kT})] + \frac{h\nu/kT}{e^{h\nu/kT} - 1} \right\}, \quad (32)$$

$$A = \frac{3}{2} N h\nu - 3NkT \ln [g/(1 - e^{-h\nu/kT})] \quad (33)$$

и

$$C_V = 3Nk \left(\frac{h\nu}{2kT} \operatorname{cosech} \frac{h\nu}{2kT} \right)^2. \quad (34)$$

При высоких температурах $\operatorname{sh}(h\nu/2kT)$ приближается к $h\nu/2kT$; отсюда следует, что для высоких температур можно записать формулы (30а), (31а), (32а), (33а) и (34а). Соответствующие приближения для низких температур дают формулы (31б), (32б), (33б) и (34б).

$$f = \left(\frac{gkT}{h\nu} \right)^3, \quad (30a)$$

$$E = 3NkT, \quad (31a) \quad E = 3N h\nu \left(\frac{1}{2} + e^{-h\nu/kT} \right), \quad (31b)$$

$$S = 3Nk \left[\ln \left(\frac{gkT}{h\nu} \right) + 1 \right], \quad (32a) \quad S = 3Nk [\ln g + (h\nu/kT) e^{-h\nu/kT}], \quad (32b)$$

$$A = -3NkT \ln \left(\frac{gkT}{h\nu} \right), \quad (33a) \quad A = \frac{3}{2} N h\nu - 3NkT \ln g, \quad (33b)$$

$$C_V = 3N, \quad (34a) \quad C_V = 3Nk (h\nu/kT) e^{-h\nu/kT}, \quad (34b)$$

Если же допустить, как это сделал Планк, некое распределение частот, а не одну частоту, общую для всех атомов, то число осцилляторов с частотами в пределах между ν и $\nu + d\nu$ следующим образом выразится через предельную частоту ν_m , ведущую к разрыву связи:

$$dZ = (9N \nu_m^3) \nu^2 d\nu. \quad (\text{III}, 38)$$

Для линейного колебания какого-либо определенного атома сумма по состояниям равна, как и прежде,

$$f_1 = g \sum_{k_1=0}^{\infty} e^{-(k_1 + \frac{1}{2}) h\nu_1 / kT} = g e^{-\frac{1}{2} (h\nu_1 / kT)} (1 - e^{-h\nu_1 / kT})^{-1}. \quad (29)$$

Аналогичное выражение справедливо и для другого определенного атома с его другой частотой ν_2

$$f_2 = g \sum_{k_2=0}^{\infty} e^{-(k_2 + \frac{1}{2}) h\nu_2 / kT} = g e^{-\frac{1}{2} (h\nu_2 / kT)} (1 - e^{-h\nu_2 / kT})^{-1}$$

и для всех $3N$ движений. В частности, для последнего из них имеем

$$f_{3N} = g \sum_{k_{3N}=0}^{\infty} e^{-(k_{3N} + \frac{1}{2}) h\nu_{3N} / kT} = g e^{-\frac{1}{2} (h\nu_{3N} / kT)} (1 - e^{-h\nu_{3N} / kT})^{-1}. \quad (35)$$

Сумма по состояниям для всей системы выражается произведением

$$F = f_1 f_2 f_3 \dots f_{3N} = \prod_{i=1}^{3N} f_i.$$

Поэтому, положив $G = g^{3N}$, получим

$$\begin{aligned} F &= G \left(\frac{e^{-h\nu_1 / 2kT}}{1 - e^{-h\nu_1 / kT}} \right) \left(\frac{e^{-h\nu_2 / 2kT}}{1 - e^{-h\nu_2 / kT}} \right) \dots \left(\frac{e^{-h\nu_{3N} / 2kT}}{1 - e^{-h\nu_{3N} / kT}} \right) = \\ &= G \prod_{i=1}^{3N} e^{-h\nu_i / 2kT} (1 - e^{-h\nu_i / kT})^{-1}. \end{aligned}$$

Отсюда

$$\ln F = \ln G - \sum_{i=1}^{3N} \left(\frac{h\nu_i}{2kT} \right) - \sum_{i=1}^{3N} \ln (1 - e^{-h\nu_i / kT}). \quad (36)$$

Первую сумму рассмотрим отдельно:

$$\sum_{i=1}^{3N} \left(\frac{h\nu_i}{2kT} \right) = \frac{h}{2kT} \sum_{i=1}^{3N} \nu_i.$$

Чтобы получить сумму всех вибрационных частот, проинтегрируем по всей системе произведение νdZ , где ν — частота, свойственная некоторому числу dZ видов колебаний. Таким образом,

$$\sum_{i=1}^{3N} \nu_i = \int_0^{\nu_m} \nu dZ = \frac{9N}{\nu_m^3} \int_0^{\nu_m} \nu^3 d\nu = \frac{9}{4} N \nu_m. \quad (37)$$

Средняя арифметическая частота, которую можно отождествить с единой частотой, в теории Эйнштейна, очевидно, равна

$$\bar{\nu} = \frac{\sum \nu_i}{3N} = \frac{3}{4} \nu_m. \quad (38)$$

Следовательно, второй член в логарифме большой суммы по состояниям (36) равен $\frac{9}{8} N \left(\frac{h\nu_m}{kT} \right)$. Поэтому, определяя характеристическую температуру с помощью соотношения

$$\theta = \frac{h\nu_m}{k}, \quad (\text{III}, 41)$$

получим

$$\sum_{i=1}^{3N} \left(\frac{h\nu_i}{kT} \right) = \frac{9}{8} N \left(\frac{\theta}{T} \right). \quad (39)$$

Аналогичным образом вторая сумма в уравнении (36) принимает вид

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^{3N} \ln(1 - e^{-h\nu_i/kT}) &= \int_0^{3N} \ln(1 - e^{-h\nu/kT}) dz = \\ &= \frac{9N}{\nu_m^3} \int_0^{\nu_m} \ln(1 - e^{-h\nu/kT}) \nu^2 d\nu, \end{aligned}$$

так что

$$\ln F = \ln G - \frac{9}{8} N \left(\frac{h\nu_m}{kT} \right) - \frac{9N}{\nu_m^3} \int_0^{\nu_m} \ln(1 - e^{-h\nu/kT}) \nu^2 d\nu. \quad (40)$$

Если положить

$$F = f^N,$$

то логарифм суммы по состояниям f в расчете на одну молекулу будет, очевидно, равен

$$\ln f = 3 \ln g - \frac{9}{8} \left(\frac{h\nu_m}{kT} \right) - \frac{9}{\nu_m^3} \int_0^{\nu_m} \ln(1 - e^{-h\nu/kT}) \nu^2 d\nu, \quad (41)$$

Определенный интеграл в этом выражении нельзя, вообще говоря, вычислить аналитически. Интегрирование возможно только в предельных случаях низкой и высокой температур. Однако из уравнения (41) непосредственно получается общее выражение для энергии системы из N атомов [32]:

$$E = NkT^2 \frac{d \ln f}{dT} = \frac{9}{8} N h \nu_m + \frac{9Nh}{\nu_m^3} \int_0^{\nu_m} \frac{\nu^3 d\nu}{e^{h\nu/kT} - 1}. \quad (42)$$

Это уравнение более точно, чем уравнение (39) гл. III, так как оно включает член остаточной энергии $\frac{9}{8} N h \nu_m$, равный также, согласно уравнению (38), $\frac{3}{2} N h \bar{\nu}$.

При высоких температурах вместо $(1 - e^{-h\nu/kT})$ можно взять $h\nu/kT$ и получить

$$\ln f = 3 \ln g - \frac{9}{\nu_m^3} \int_0^{\nu_m} \nu^2 \ln \left(\frac{h\nu}{kT} \right) d\nu. \quad (43)$$

Поскольку

$$\int y^2 \ln y dy = \frac{y^3}{3} \left\{ \ln y - \frac{1}{3} \right\},$$

получается, что

$$\ln f = 3 \ln(gkT/h\nu_m) + 1$$

или

$$f = \left(\frac{gkT}{h\nu_m} \right)^3 e. \quad (44)$$

Таким образом, энергия при высокой температуре равна, как и прежде, $3NkT$, но выражение для энтропии принимает теперь вид

$$S = Nk \left[3 \ln \left(\frac{gkT}{h\nu_m} \right) + 4 \right]. \quad (45)$$

Применяя уравнение (38), получаем

$$S = 3Nk \left[\ln \left(\frac{gkT}{h\nu} \right) + 1,0456 \right]. \quad (46)$$

Таким образом, следствия теории Эйнштейна и видоизменения этой теории для высоких температур различаются очень мало. Следует также заметить, что различие между уравнениями (30а) и (44) точно соответствует разнице между суммами по состояниям молекулы, движущейся в некоторой ячейке, и молекулы, свободно перемещающейся от одной ячейки к другой (гл. VIII). Результат в обоих случаях выражается математически появлением основания натуральных логарифмов e , хотя физическая картина различна. Именно в твердом теле атомы или обладают определенными частотами колебаний, или способны ими обмениваться. С другой стороны, в примере с перемещением молекулы или связаны с определенными ячейками, или способны перемещаться из одной ячейки в другую.

Большой практический интерес представляет частная форма, принимаемая уравнением (40) при низких температурах. Вводя переменную x , определяемую следующим соотношением:

$$x = \frac{h\nu}{kT}$$

и замечая, что

$$d\nu = \frac{kT}{h} dx = \nu_m \left(\frac{\theta}{T} \right) dx,$$

а также

$$\frac{\theta}{T} = x \frac{\nu_m}{\nu},$$

можно переписать уравнение (40) в такой форме:

$$\ln F = \ln G - \frac{9}{8} N \left(\frac{\theta}{T} \right) - 9N \left(\frac{T}{\theta} \right)^3 \int_0^{\theta/T} x^2 \ln(1 - e^{-x}) dx. \quad (47)$$

В тех случаях, когда температура низка, определенный интеграл можно заменить, исходя из соотношения

$$\int_0^{\infty} x^2 \ln(1 - e^{-x}) dx = -\frac{\pi^4}{45}, \quad (48)$$

так что

$$\ln F = \ln G - \frac{9}{8} N \left(\frac{\theta}{T} \right) + \frac{\pi^4}{5} N \left(\frac{T}{\theta} \right)^3 \quad (49)$$

и

$$\ln f = 3 \ln g - \frac{9}{8} \left(\frac{h\nu_m}{kT} \right) + \frac{\pi^4}{5} \left(\frac{kT}{h\nu_m} \right)^3 \quad (50)$$

или

$$\ln f = 3 \ln g - \frac{3}{2} \frac{h\bar{\nu}}{kT} \left[1 - \frac{9}{10} \left(\frac{\pi kT}{2h\bar{\nu}} \right)^4 \right]. \quad (51)$$

Поэтому энергия системы при низких температурах равна

$$E = \frac{9}{8} N h \nu_m + \frac{3\pi^4}{5} N \frac{(kT)^4}{(h\nu_m)^3} \quad (52)$$

и, следовательно, теплоемкость при постоянном объеме

$$C_V = \frac{12}{5} N k \pi^4 \left(\frac{kT}{h\nu_m} \right)^3. \quad (53)$$

В расчете на 1 г-моль ($N = N_0$) удельная теплоемкость выразится в соответствии с прежним выводом

$$C_V = \frac{12}{5} R \pi^4 \left(\frac{T}{\theta} \right)^3 = 233,782 R \left(\frac{T}{\theta} \right)^3. \quad (\text{III.41})$$

Калориметрические определения, на которые в предыдущих главах часто делались ссылки, обобщаются законом кубов Дебая

$$C_V = \alpha T^3.$$

Таким образом, сравнение с предыдущим уравнением позволяет получить константу

$$\alpha = \frac{233,782 R}{\theta^3}.$$

Наконец, согласно уравнению (50) этой главы и уравнению (20) гл. VIII, теоретическое выражение для энтропии кристалла при низких температурах получит вид

$$S = Nk \left\{ 3 \ln g + \frac{4\pi^4}{5} \left(\frac{kT}{h\nu_m} \right)^3 \right\}. \quad (54)$$

Поэтому при абсолютном нуле энтропия кристалла выражается соотношением

$$S_0 = 3Nk \ln g \quad (55)$$

и в согласии с третьим законом термодинамики равна нулю для не вырожденных систем ($g = 1$).

УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ ДЛЯ ОДНОАТОМНОГО ТВЕРДОГО ТЕЛА

Если в сумму по состояниям

$$f = [2 \operatorname{sh}(h\nu/2kT)]^{-3} e^{-u/kT} \quad (56)$$

подставить уравнения (47) и (50) гл. VII, выражающие среднюю потенциальную энергию и частоту колебания, получится следующее соотношение для энергии (на 1 г-атом):

$$E = (3/2) N_0 h \nu \operatorname{cth}(h\nu/2kT) + N_0 u. \quad (57)$$

Нужные для расчетов константы определяют на основании термических [32а] и кристаллографических [32б] данных. Для кристаллического ксенона получаются значения: $-u_0 = 2,702 \cdot 10^{-13}$ эрг/атом $= 3890$ кал/г-атом; $a_0 = 4,31 \cdot 10^{-8}$ см; $m = 6$ и $n = 11$ [32в].

Разность полных энергий при температуре плавления и абсолютном нуле принимает вид

$$E_m - E_0 = (3/2) N_0 h \nu_m \operatorname{cth} (h \nu_m / 2kT_m) - (3/2) h \nu_0 + N_0 (u_m - u_0) = 964,3 - 123,3 + 124,5 = 965,5. \quad (58)$$

Таким образом, 13% подводимой энергии расходуется на расширение решетки, а остающиеся 87% — на увеличение колебательной энергии. То, что увеличение полной энергии так близко к $3RT_m = 962$ кал, в значительной мере случайно, так как колебания при температуре плавления квантованы. Уравнение состояния имеет вид

$$\frac{Pv_0}{kT} = \frac{(h\nu/kT)}{e^{h\nu/kT} - 1} \cdot \frac{1}{2} \frac{(n+2)(n-1)(a_0/a)^{n+3} - (m+2)(m-1)(a_0/a)^{m+3}}{(n-1)(a_0/a)^n - (m-1)(a_0/a)^m} + \frac{m u_0}{3(m-n)kT} \left[\left(\frac{a_0}{a} \right)^{n+3} - \left(\frac{a_0}{a} \right)^{m+3} \right]. \quad (59)$$

Здесь a_0 — найденное опытным путем межатомное расстояние при $T=0$, а $-u_0 = \lambda_0$, т. е. теплоте возгонки при той же температуре. С некоторыми исправлениями [32г] это уравнение применяли для изучения условий, определяющих предельную устойчивость кристалла.

ДЕФЕКТЫ В ОДНОАТОМНОМ ТВЕРДОМ ТЕЛЕ

Согласно некоторым данным, кристаллы хотя бы и химически чистых веществ редко обладают совершенной решеткой, к представлению о которой привели результаты первых исследований в области рентгеноструктурного анализа. Рассмотрим сначала значения числа Авагадро N_0 , найденные путем деления мольного объема ($V_m = M/\rho$) кристалла на молекулярный объем ($v = \kappa a^3$).

Молекулярный вес M , плотность ρ и междядерное расстояние можно измерить с точностью до 0,0001. Тем не менее значения $N_0 = V_m/v$, найденные для кристаллов различных чистых веществ, не согласуются друг с другом (за исключением кальцита и алмаза) и превышают достоверное значение N_0 , установленное другими способами. Эти факты можно объяснить так, что если решетки кальцита и алмаза правильны, то большинство других кристаллов содержат нарушения, дефекты (а именно некоторые из узлов решетки остаются незаполненными). Эта точка зрения подтверждается большим числом данных. Например, без некоторого числа пустых ячеек в остальном правильно образованного кристалла было бы трудно объяснить диффузию в металлах и относительно высокую электропроводность кристаллических солей.

Различают дефекты двух видов. Если атом покидает свой узел и застревает в междоузлии, то говорят о дефекте по Френкелю. Если же при передвижении с исходного узла атом занимает другой узел решетки, то это сопровождается увеличением объема кристалла и образованием дефекта по Шоттки. В этом случае строение кристалла отличается от идеального только тем, что некоторые узлы остаются незаполненными. Иначе говоря, кристалл идеален во всех отношениях, за исключением присутствия небольшого числа дырок атомного размера.

Число N_h дырок, являющихся следствием дефектов по Шоттки, в кристалле из N_m атомов можно определить следующим образом (если дырок настолько мало, что появление двух в соседних узлах невероятно). Полное число связей, которые могут образоваться между всеми соседними узлами, равно $\frac{1}{2} c (N_m + N_h)$, где c — координационное число. Из них cN_R относится к «связям» между атомами и пустыми узлами; их энергия равна нулю. Таким образом, число кон-

тактов атом — атом равно

$$\frac{1}{2} c (N_m + N_h) - c N_h = \frac{1}{2} c (N_m - N_h).$$

Обозначая через φ энергию взаимодействия одной пары, получим сумму взаимодействий атомов, расположенных по соседству, а именно $U = \frac{1}{2} c \varphi (N_m - N_h)$.

Пусть сумма по состояниям атома, находящегося по соседству с дыркой, выражается через f_0 , а сумма по состояниям атома, окруженного другими атомами, — через f_m . Учитывая достижимость всех узлов для любого атома, получаем большую сумму по состояниям:

$$F = \frac{(N_m + N_h)!}{N_m! N_h!} \cdot f_m^{N_m - c N_h} \cdot f_0^{c N_h} \cdot e^{-U/kT}. \quad (60)$$

Наиболее вероятное распределение соответствует максимальному значению F или минимуму свободной энергии; оно получается путем приравнивания $d \ln F / d N_h$ нулю. Тогда получается

$$\frac{N_h}{N_m + N_h} = \left(\frac{f_0}{f_m} \right)^c e^{\frac{1}{2} c \varphi / kT}. \quad (61)$$

Пренебрегая различием двух атомных сумм по состоянию и замечая, что при допущении взаимодействия только ближайших соседей $\frac{1}{2} c \varphi = -\lambda_0$, получаем

$$\frac{N_h}{N_m} = \frac{1}{e^{\lambda_0 / kT} - 1}. \quad (62)$$

Это отношение равно $7,9 \cdot 10^{-6}$ для кристаллического ксенона при температуре плавления, когда $\lambda_0 / kT_m = 11,75$. Если дырки распределены по кристаллу равномерно, то расстояния между ними в 50 раз больше расстояния между атомами.

Согласно этим расчетам, дефекты по Шоттки могут лишь крайне незначительно влиять на коэффициент расширения одноатомного твердого тела. Другой расчет можно основать на противоположной точке зрения, предполагающей, что термическое расширение имеет место вследствие образования дырок атомного размера, а межатомные расстояния не изменяются. Если w составляет работу, необходимую для создания одной дырки, то получилось бы отношение

$$\frac{V}{V_0} = \frac{N_m + N_h}{N_m} = \frac{1}{1 - e^{-w/kT}}. \quad (63)$$

В случае неона, аргона, криптона и ксенона отношение объема при температуре плавления к объему при абсолютном нуле равно $1,107 \pm 0,004$. Из этого значения следует, что отношение w/kT_m должно равняться $7/3$. Таким образом, член, выражающий работу, приблизительно в пять раз меньше λ_0 . Правильное значение энергии лежит, вероятно, между этими пределами, а теория, рассчитывающая на получение более удовлетворительного результата, должна учитывать распределение энергии w между некоторым числом осцилляторов.

НЕХИМИЧЕСКИЕ ИЗМЕНЕНИЯ В КРИСТАЛЛАХ

Теплоемкости одноатомных твердых тел монотонно увеличиваются с возрастанием температуры пока не достигается точка плавления. В случае двухатомных и еще более сложных молекул кривая теплоемкость — температура часто проходит через острый максимум, указывающий на изменение, природа которого изучалась многими исследователями. В случае неполярных веществ—

азота, кислорода и металла — вряд ли можно сомневаться в том, что прерывность соответствует появлению свободного вращения молекулы около ее центра тяжести. В веществах, перечисленных выше, переходы происходят при низких температурах; в твердом же водороде молекулы свободно вращаются при всех доступных измеренных температурах. Окись углерода в отношении температуры перехода значительно отличается от азота, на который она очень походит по другим признакам, и, как можно думать, причина расхождения связана со слабой полярностью молекулы CO [33]. Однако не следует слишком тесно связывать переходы в твердой фазе с высокой полярностью, так как кривые теплоемкостей кристаллических HF, H₂O и NH₃ непрерывны, тогда как для HCl, H₂S и PH₃ они имеют разрывы. Изменения, которым подвергаются при нагревании галогениды водорода (кроме HF), также представляются связанными с появлением вращательного движения, хотя этот эффект несколько маскируется несомненным изменением типа решетки. Переходы галогенидов аммония, исключая NH₄F, обусловлены, очевидно, общей причиной, которая, по-видимому, связана с появлением свободного вращения иона аммония. При температуре около 400° К нитрат калия претерпевает свой единственный переход типа «твердое тело — твердое тело», а нитрат аммония — четвертый переход в ряду своих разнообразных превращений.

Таблица 23

Различные нехимические изменения в кристаллах

Соединение	Температура перехода, °К	Новое движение, появляющееся после перехода, или изменение типа решетки
N ₂	35,61	Вращение молекулы
CO	61,55	» »
O ₂	43,5	» »
CH ₄	20,4	» »
HCl	98,9	Вращение молекулы; изменение решетки — переход ромбической системы в кубическую
HBr	89	Вращение молекулы; возможно также изменение решетки
IJ	70	Вращение молекулы; изменения решетки нет
NH ₄ Cl	243	Вращение иона NH ₄ ⁺
NH ₄ Br	235	То же
NH ₄ I	231	» »
NaNO ₃	548	Вращение иона NO ₃ ⁻
KNO ₃	401	» »
NH ₄ NO ₃	213	Вращение иона NH ₄ ⁺
NH ₄ NO ₃	255	Изменение решетки — переход гексагональной системы в ромбическую
NH ₄ NO ₃	357	Изменение решетки — переход ромбической системы в тетрагональную
NH ₄ NO ₃	398	Вращение иона NO ₃ ⁻
CH ₃ OH	159	Вращение гидроксильной группы
(CH ₃) ₂ SO ₄	203	Вращение метильных групп

В обоих случаях изменение связано с появлением свободного вращения иона NO₃⁻ вокруг его главной оси. Другие примеры, взятые из статьи Смита [33], приведены в табл. 23; материал таблицы основан не только на теплоемкостях и кристаллографических данных, но и на измерениях диэлектрической постоянной.

В случае неполярных соединений полная поляризация P не зависит от их физического состояния: отсюда плавление, сопровождаемое обычно увеличением объема, связано также с уменьшением (небольшим) диэлектрической проницаемости. С другой стороны, полярным соединениям часто свойственны низкие значения P в кристаллическом состоянии и высокие — в жидком. Например, плавление льда сопровождается большим увеличением P и диэлектрической проницаемости D . Переходы в твердом теле, подобно переходам твердого тела в жидкость, можно точно проследить с помощью измерений диэлектрической проницаемости.

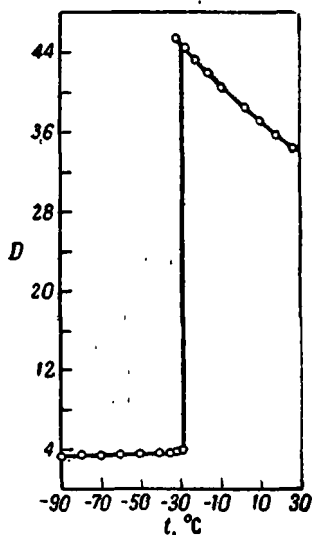


Рис. 15. Диэлектрическая проницаемость при 70 кГц нитрометана вблизи точки плавления (по Смиту).

Так, рис. 15 показывает увеличение D нитрометана при плавлении. В гл. XV изложены некоторые теории, объясняющие эти явления.

ВОЗГОНКА

Величины давления пара твердых тел невелики и поэтому их удобно измерять методом эффузии [уравнение (2) гл. XV]. Давления пара над твердыми бензойной кислотой и бензофеноном измерены настолько точно для разных температур [34], что любое из этих веществ можно использовать для калибровки прибора, работающего по методу эффузии. В табл. 24 приведены некоторые из характерных данных, полученных в результате большой работы, выполненной Брэдли [35], Девисом [35а] и их сотрудниками. В случае хлористого калия Брэдли не только подтвердил значение теплоты возгонки, полученное Дейцом, но и измерил коэффициенты конденсации для каждой из плоскостей кристалла. Так, при всех температурах было получено значение 0,72 для плоскостей (100) и (111), а также 0,56 — для плоскости (110). Коэффициент конденсации для ромбической

Таблица 24

Давление пара и теплоты сублимации некоторых твердых веществ

Кристалл	$\lg p$, мм рт. ст.	L , ккал/моль
KCl	10,451—11 310/ T	51,72
S_8 (ромбическая)	11,763—5240/ T	23,89
$n-C_{16}H_{34}$	19,466—6579/ T	30,1
$n-C_{17}H_{36}$	19,738—6866/ T	31,4
$n-C_{18}H_{38}$	22,831—7995/ T	36,6
$C_{10}H_8$	10,597—3783/ T	17,30
C_6H_5COOH	12,8699—4775,7/ T	21,85±0,1
$(C_6H_5)_2CO$ (крис. I)	17,46—4966/ T	22,70
$(C_6H_5)_2CO$ (крис. II)	17,19—4818/ T	22,00
$(C_6H_5)_2CO$ (жидк.)	14,75—4087/ T	18,70
$o-C_6H_4(COOC_4H_9)_2$	11,502—4790/ T	21,91
$(n-C_9H_{19})_3CN$	13,772—5626/ T	25,73
$(n-C_{10}H_{21})_3CN$	19,63—7981/ T	36,51

Продолжение таблицы 24

Кристалл	lg p м.м рт. ст.	L, ккал/моль
<i>n</i> -C ₁₆ F ₃₄	14,61—5464/T	25,01
CH ₃ CONH ₂	11,8468—4050,1/T	18,52±0,08
<i>n</i> -C ₁₇ H ₃₈ CONH ₂	24,449—10230/T	46,8±0,3
<i>n</i> -C ₉ H ₁₉ CONHCH ₃	14,594—5370,6/T	24,57
<i>n</i> -C ₁₅ H ₃₁ CONHCH ₃	18,309—7530/T	34,54
(CH ₂ COOH) ₂	14,068—6132/T	28,1±0,8
(C ₂ H ₄ COOH) ₂	15,463—6757/T	30,9±0,3
(C ₉ H ₁₈ COOH) ₂	18,185—8644/T	39,6±0,8

серы равен 0,73 и также не зависит от температуры. Для других кристаллов коэффициенты конденсации найдены равными единице. Если теплоты сублимации трех нормальных углеводородов использовать совместно со значением 2,52 ккал/моль, полученным Эйкенем и Карватом для кристаллического метана [36], то экспериментальные данные по теплотам возгонки веществ этого гомологического ряда можно представить в следующем виде:

$$L(C_nH_{2n+2}) = 0,70 + 1,82n.$$

Это уравнение нельзя считать точным, так как теплоты относятся к различным температурам; все же оно показывает, что добавление метиленовой группы увеличивает энергию решетки кристалла приблизительно на одну и ту же величину. В гл. XI обсуждено подобное же соотношение для жидких веществ. Девис также установил линейное соотношение для *N*-метиламидов:

$$L(C_nH_{2n+1} \cdot CONHCH_3) = 9,57 + 1,66n,$$

а также для старших членов ряда первичных амидов с прямой цепью

$$L(C_nH_{2n+1}CONH_2) = 17,6 + 1,72n.$$

Задача исследований, в результате которых появились эти соотношения, состояла в разложении полной энергии решетки на различные составляющие. Если, например, каждый атом фтора в жидком фторированном гексадекане соприкасается с *v* атомами фтора соседних молекул, то можно написать соотношение $v D_e = L/17$, где D_e представляет собой энергию, требующуюся для разделения двух атомов фтора, если каждый из них ковалентно связан с атомом углерода. Сопоставление с энергией сублимации фтора помогает определить D_e ; с другой стороны, можно постулировать правдоподобное значение *v* и таким образом найти часть энергии решетки, приходящуюся на долю атомов углерода. Ясно, что каждая FCF-группа во фторзамещенном углеводороде добавляет к энергии решетки примерно столько же, сколько и каждая HCN группа в соответствующем углеводороде. Более удовлетворительное распределение энергии основано на дополнении сведений по энергиям решетки данными рентгеноструктурного анализа и частотами внутримолекулярных колебаний, полученными методами инфракрасной спектроскопии. (Девис [35a]).

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА СЛОЖНЫХ МОЛЕКУЛ

Для развития науки типично, что экспериментаторы успешно продвигаются в исследовании сложных систем, не дожидаясь, пока теоретики объяснят простые. Это особенно справедливо в случае кристаллов; теория одноатомных твердых тел еще далека от совершенства, а уже достигнуты большие успехи в рентгеноскопическом исследовании сложнейших белковых

молекул [37]. Действительно, молекулярный вес гемоглобина равен 67 000 [38] в безводном состоянии и 90 700 в виде кристаллического гидрата.



Р и с. 16. Модель молекулы миоглобина.

Белая фигура изображает полипептидную цепь, а серый диск — гемо-группу. Маленькие шарики — это положения различных тяжелых атомов, использованных для определения структуры. Размеры в ангстремах.

Новейшие рентгеноскопические исследования гемоглобина основаны на рассмотрении двух изоморфных кристаллов: одного, образованного из чистого белка, и другого — из комплекса, состоящего из ртути или других тяжелых атомов, связанных с определенными местами белковой молекулы [39—41]. Кендрю [42] впервые удалось сконструировать объемную модель молекулы белка. Это была молекула миоглобина (рис. 16), состоящая из одной гемо-группы. Ее молекулярный вес равен 17 000. Установлено [43], что молекула гемоглобина состоит из четырех таких цепей и четырех гемо-групп. Она состоит из двух одинаковых половин, образующих тело приблизительно сферической формы с размерами $55 \times 55 \times 70$ Å.

Упражнения

1. Обсудите соотношение между структурами и свойствами в следующих случаях: а) алмаз, б) лед, в) хлористый натрий, г) железосинеродистый калий, д) хлористый полород.

2. Коротко обобщите главнейшие результаты, способствовавшие развитию химии и полученные при изучении а) теплоемкостей и б) рентгеновских лучей.

3. Опишите в соответствии с данными рентгеноструктурного анализа схему размещения атомов в твердых элементах группы гелия.

Атомы алюминия образуют гранецентрированную кубическую решетку с постоянной решетки $4,04 \cdot 10^{-8}$ см. Приняв плотность металла равной $2,698$ г/см³, подсчитайте число Авогадро ($A_1 - 27,1$).

4. Обсудите термодинамические круговые процессы, предложенные для определения: а) энергии сублимации графита и б) сродства электрона к атомам галогенов.

5. Объясните, что представляет собой цикл Борна, и покажите, как с его помощью можно получать подтверждения гипотезы о том, что кристаллы каменной соли и других подобных солей построены из неполизованных атомов.

6. Обсудите различные явления, которые могут быть результатом заторможенного вращения и частичного взаимобмена структурных единиц в кристаллической решетке.

ЛИТЕРАТУРА

1. Bragg W. H., An Introduction to Crystal Analysis, Bell, London, 1928; The Crystal-line State, Vol. 1. General Survey, Bell, London, 1933.
2. Thomson G. P., Cochran W., Theory and Practice of Electron Diffraction, Macmillan, London, 1939.
3. Ott, Physikal. Z., 24, 209, 1923.
4. Wyckoff, The Structure of Crystals, 2nd ed., Reinhold, New York, 1931.
5. Bragg W. H., Bragg W. L., Proc. Roy. Soc., A89, 277, 1913.
6. Bragg W. H., Bragg W. L., The Crystalline State, Vol. 1, p. 53, Bell, London, 1933.
7. Bragg W. L., Proc. Roy. Soc., A89, 468, 1914.
8. Hassel, Mark, Z. Physik., 23, 269, 1924; Bernal, Proc. Roy. Soc., A106, 749, 1924.
9. Robertson J. M., J. Chem. Soc., 131, 1938.
10. Wells, Structural Inorganic Chemistry, Oxford, 1945; Evans R. C., Crystal Chemistry, Cambridge, 1939.
11. Keesom, Köhler, Physica, 1, 655, 1933—1934.
- 11a. Fischmeister H. F., Acta Cryst., 9, 446, 1956.
- 11b. Fletcher G. C., Phil. Mag., 8, No. 47, 639, 1957.
- 11в. Dobbs E. R., Jones G. O., Report on Progress in Physics, XX, 516, 1957.
12. Biltz, Liebig's Ann., 453, 265, 1927.
13. Wooster W. A., Crystal Physics, Cambridge, 1938.
14. Lennard-Jones, Physica, 4, 10, 1937.
15. Born M., Atomtheorie des festen Zustandes, Teubner, Leipzig, 1923. Born M., Huang K., Dynamical Theory of Crystal Lattices, Oxford, 1954.
16. Madelung, Physikal. Z., 19, 524, 1918; Sherman J., Chem. Reviews 11, 93, 1932; Partington J. R., An Advanced Treatise on Physical Chemistry, Vol. III, p. 381, Longmans, London, 1952.
17. Born M., Mayer J. E., Z. Physik, 75, 1, 1932.
18. Sherman J., Chem. Reviews, 11, 93, 1932.
19. Unsöld, Z. Physik, 82, 563, 1927; Pauling, J. Amer. Chem. Soc., 49, 765, 1927.
20. Huggins M. L., Mayer J. E., J. Chem. Phys., 1, 643, 1933.
21. Van Arkel, de Boer, Chemische Bindung als elektrostatische Erscheinung, Hirzel, Leipzig, 1931.

22. Born, Verh. d. Deutsch. Physikal. Ges., 21, 13, 1919.
23. Haber, Verh. d. Deutsch. Physikal. Ges., 21, 750, 1919.
24. Mayer J. E., Z. Physik, 61, 798, 1930; Bailey T. L., J. Chem. Physics, 28, 792, 1958.
- 24a. Bichowsky, Rossini, Thermochemistry of Chemical Substances, Reinhold. New York, 1936; Nat. Bureau of Standards, Selected Values of Thermodynamic Properties, 1954.
25. Mayer J. E., Levy R. B., J. Chem. Phys., 1, 647, 1933.
26. Ward A. G., Trans. Faraday Soc., 33, 37, 1937.
27. Deitz, J. Chem. Phys., 4, 575, 1936.
28. Grimm H., Handbuch der Physik., 24, 519, 1927; van Arkel, de Boer, Physica, 7, 354, 1927.
29. Volmer, Ann., 440, 200, 1924.
30. Verwey, de Boer, Rec. trav. chim., 55, 432, 1936.
31. Born, von Karman, Physikal. Z., 13, 301, 1912.
32. Tolman R. C., The Principles of Statistical Mechanics, Oxford, 1938, p. 587.
- 32a. Clusius, Z. Physikal. Chem., B31, 459, 1931; Clusius, Riccoboni, ibid., 38, 81, 1938.
- 32b. Ruhemann, Simon, Z. physikal. Chem., 15, 389, 1932.
- 32c. Moelwyn-Huges, Z. physikal. Chem., Neue Folge, 15, 270, 1958.
- 32r. Henkel, J. Chem. Physics, 23, 681, 1955.
33. Smyth C. P., Chem. Reviews, 19, 329, 1936.
34. Neumann K., Völker E., Z. physikal. Chem., A161, 33, 1932.
35. Bradley R. S., Shellard, Proc. Roy. Soc., A198, 239, 1949; Bradley, ibid., A205, 553, 1951; Bradley, Volans, ibid., A217, 508, 1953; Bradley, Cleasly, Trans. Chem. Soc., 1690, 1953.
- 35a. Davies M. M., Jones J. I., Trans. Faraday Soc., 50, 1042, 1954; Davies, Jones A. H., Thomas G. H., ibid., 55, 1100, 1329, 1959; Davies, Thomas, ibid., 56, 185, 1960.
36. Eucken, Karwat's, Z. physical. Chem., 112, 467, 1924.
37. Hodgkin D. C., Perutz M. F., Ann. Rep. Chem. Soc., 48, 361, 1952; Kendrew J. C., Progress in Biophysics and Biophysikal Chemistry, 4, 244, 1954
38. Adair, Proc. Roy. Soc., A126, 16, 1929.
39. Bragg W. L., Perutz M. F., Acta Cryst., 5, 277, 1952.
40. Bragg W. L., Perutz M. F., Proc. Roy. Soc., A123, 425, 1952.
41. Bragg, Kendrew, Perutz, Proc. Roy. Soc., A203, 321, 1950.
42. Kendrew J. C., Nature, Lond., 182, 764, 1958.
43. Perutz, Endeavour, 17, 190, 1958.

СО Д Е Р Ж А Н И Е

К Н И Г А 1

Предисловие	5
Предисловие автора	9
Г л а в а I. Экспериментальные основы молекулярно-кинетической теории	11
Атомная природа материи.— Абсолютная шкала температур.— Законы идеальных газов.— Численное значение газовой постоянной.— Кинетическая теория газов.— Законы идеальных растворов.— Определение числа Авогадро N_0 .— Принятое значение числа Авогадро и постоянной Больцмана.— Диаметры молекул.— Упражнения.— Литература.	
Г л а в а II. Кинетическая теория газов	33
Вывод закона Больцмана.— Простейшие применения закона Больцмана.— Законы статистического усреднения, закон Максвелла — Больцмана.— Применение закона Максвелла — Больцмана к идеальным газам.— Число столкновений.— Средняя длина свободного пробега.— Число тройных соударений.— Явления переноса в идеальных газах.— Вязкость идеальных газов.— Теплопроводность идеальных газов.— Термо- и электропроводность металлов.— Самодиффузия в идеальных газах.— Диффузия в смесях идеальных газов.— Теория броуновского движения.— Броуновское движение, рассматриваемое как проблема хаотизации.— Теорема вириала.— Уравнение Рэлея.— Простейшие молекулярные модели.— Упражнения.— Литература.	
Г л а в а III. Экспериментальные основания квантовой теории	88
Распределение энергии при термическом излучении.— Теплоемкость кристаллов.— Теплоемкость простых твердых тел при низких температурах.— Фотовольтрический эффект.— Спектр атома водорода; главное квантовое число.— Прямое экспериментальное доказательство существования дискретных уровней энергии. Резонансный потенциал и потенциал ионизации.— Принцип соответствия.— Эллиптические орбиты; азимутальное квантовое число.— Эффект Зеемана; магнитное квантовое число.— Спектры щелочных металлов; спиновое квантовое число.— Эффект Штарка.— Эффект Комптона; импульс световых квантов.— Соотношение де-Бройля. Длина волны частиц, обладающих массой покоя.— Волны и частицы.— Численное значение постоянной Планка.— Упражнения.— Литература.	
Г л а в а IV. Математический аппарат квантовой теории	133
Явление отражения и преломления света.— Свободное движение точечной частицы.— Квантовомеханические эквиваленты классических величин импульса и энергии.— Физический смысл ψ -функции.— Линейный гармо-	

нический осциллятор.— Трехмерный гармонический осциллятор. - Водородоподобный атом.— Общие результаты квантовомеханического рассмотрения атома водорода.— Жесткий ротатор.— Линейный ангармонический осциллятор. - Линейный электрический осциллятор в однородном электростатическом поле. - Связанные электрические осцилляторы.— Решение уравнения Шредингера для водородоподобного атома, находящегося в однородном электрическом поле.— Туннельный эффект. Потенциальные барьеры различного вида. Принцип неопределенности Гейзенберга.— Молекула водорода; ковалентная связь. - Квантовомеханическая теория направленной валентности. - Упражнения.— Литература.

Глава V. Химические элементы 187

Периодичность химических свойств.² Периодичность физических свойств. Катодные лучи.— Определение заряда ядра.— Рентгеновские спектры элементов.— Радиоактивность.— α -Частицы.— Скорость радиоактивного распада.— Длина пробега α -частиц.— Радиоактивные элементы.— Изотопы.— Нейтроны, позитроны и другие субатомные частицы.— Наведенные ядерные превращения.— Атомные спектры.— Обозначения, используемые при описании электронов в атомах.— Описание состояний атомов.— Расположение электронов в атомах.— Спектры магнитного резонанса. Упражнения.— Литература.

Глава VI. Химическая термодинамика 234

Первый закон.— Второй закон.— Третий закон.— Некоторые следствия первого и второго законов термодинамики.— Соотношения Максвелла.— Теплоемкость, свободная энергия, уравнение Гиббса—Гельмгольца.— Другой вывод соотношений Максвелла.— Соотношение между теплоемкостями C_p и C_v .— Однокомпонентные системы.— Теплоемкость, энтропия и свободная энергия твердых тел.— Плавление; теплоемкость, энтропия и свободная энергия жидкости.— Испарение; теплоемкость, энтропия и свободная энергия пара или газа.— Уравнение Клаузиуса—Клапейрона.— Давление пара чистых твердых тел и жидкостей в области низких температур.— Соотношение между постоянной упругости пара и энтропией.— Разность теплоемкостей вещества в двух фазах, находящихся в равновесии.— Термохимия.— Циклические процессы.— Химический потенциал.— Равновесие.— Парциальные мольные величины. Более общая формулировка первого и второго законов термодинамики.— Уравнение Дюгема—Маргулеса.— Правило фаз.— Упражнения.— Литература.

Глава VII. Энергия межмолекулярного взаимодействия 269

Взаимодействие двух ионов.— Постоянный электрический диполь.— Ион-дипольное взаимодействие.— Поле постоянного диполя.— Взаимодействие двух постоянных диполей.— Квадрупольные моменты.— Поляризуемость; электростатическая индукция.— Общие замечания относительно электростатической энергии и электростатических сил.— Потенциальная энергия и некоторые другие свойства изолированной пары частиц.— Другая удобная форма уравнения Ми.— Потенциальная энергия системы частиц.— Частота колебания частиц в конденсированных системах.— Соотношение между некоторыми свойствами изолированной пары частиц и свойствами частицы в конденсированной системе.— Методы определения постоянных в уравнении Ми.— Определение произведения $m\mu$ по сжимаемости; метод Борна—Ланде.— Определение произведения $m\mu$

из термических данных для твердых тел. — Определение n по вязкости газов; метод Рэля — Чепмена. — Определение A , B , n и m по вириальным коэффициентам газов; метод Леннард-Джонса. — Определение A и B по радиальной функции распределения; метод Гильдебранда. — Определение суммы $m+n$ по зависимости сжимаемости от давления. — Определение суммы $m+n$ по формулам Грюнейзена. — Общее рассмотрение свойств некоторых неполярных молекул в предположении, что $m=6$. Обобщение уравнения Мн. — Постоянные межмолекулярного взаимодействия для пар неодинаковых молекул. Обсуждение уравнения Ми. — Упражнения. — Литература.

Глава VIII. Основы статистической термодинамики. Суммы по состояниям 308

Связь суммы по состояниям с термодинамическими функциями. — Вырожденность. — Расчеты простейших сумм по состояниям. — Полные суммы по состояниям. Сумма по состояниям для классических степеней свободы. — Сумма по состояниям для частицы в поле земного притяжения. — Сумма по состояниям для частицы, находящейся под действием земного притяжения и центробежной силы. — Сумма по состояниям для линейного движения, когда энергия смещения пропорциональна $K_n q^n$. — Сумма по состояниям для гармонического осциллятора при условии, что полное число колебательных квантов ограничено. — Сумма по состояниям для плоского вращения. Сумма по состояниям для пространственного вращения жесткой двухатомной молекулы. — Сумма по состояниям Ланжевена. Мольная сумма по состояниям для равновесных систем изомеров. — Упражнения. — Литература.

Глава IX. Атомы. Рефракция 331

Давление. — Теплоемкости. — Энтропия. — Постоянные давления пара. Свободная энергия и химический потенциал. — Определение методом Лондона постоянной B из уравнения для энергии притяжения молекул. — Более точное выражение для поступательной суммы по состояниям. — Постоянная a в уравнении Ван-дер-Ваальса и скрытая теплота испарения (расчеты по методу Лондона). — Отклонения от идеальности, связанные с ассоциацией. — Сравнение двух методов. — Определение статической поляризуемости из опытных данных. — Сравнение мольных рефракций жидкостей и паров. — Правило Ландольта. — Классическая теория молекулярной рефракции. — Эквивалентное число электронов, принимающих участие в дисперсии света. — Мультиплетная дисперсия. — Различные способы определения постоянной B . Квантовая теория атомной поляризуемости. — Ионная рефракция. Упражнения. — Литература.

Глава X. Двухатомные молекулы. Спектры поглощения 359

Простые молекулярные модели. — Полосатые спектры двухатомных молекул. — Уровни энергии двухатомных молекул. — Определение межъядерного расстояния r_0 по положению полос вращательного спектра. — Определение основной частоты ν_c из колебательного спектра. — Определение r_0 из колебательно-вращательного спектра. — Точное выражение для уровней энергии двухатомных молекул. — Потенциальная энергия двухатомных молекул. — Спектроскопическое определение энергии диссоциации. — Сводка энергий диссоциаций двухатомных молекул. — Определение потенциала ионизации из спектров поглощения в ультрафиолетовой области. — Сравнение физико-химических величин, полученных спектроскопическим и калориметрическим методами. — Более точное определение термодинамических величин из спектроскопических данных. — Орто-

и параводород.— Полярные свойства двухатомных молекул.— Определение постоянного дипольного момента.— Представление о двухатомных молекулах как о поляризующихся парах ионов.— Силы межмолекулярного взаимодействия двухатомных молекул.— Упражнения.— Литература.

Глава XI. Трехатомные молекулы. Комбинационное рассеяние света 405

Модель трехатомной молекулы.— Выражения для моментов инерции.— Экспериментальное определение моментов инерции.— Определение межъядерных расстояний и валентных углов из моментов инерции.— Динамика системы из трех частиц.— Экспериментальное определение основных частот колебаний. Молекулярная сумма по состояниям трехатомных молекул (в случае идеального газа).— Стандартные энтропии газообразных систем трехатомных молекул.— Сводка стандартных значений энтропий.— Определение свободной энергии Гиббса (для стандартного состояния).— Полярные свойства трехатомных молекул.— Строение молекулы воды.— Критические явления.— Явление комбинационного рассеяния света.— Среднее значение возвращающей силы.— Дополнительные сведения о применении спектров комбинационного рассеяния.— Ионизационные потенциалы.— Упражнения.— Литература.

Глава XII. Многоатомные молекулы. Рассеяние рентгеновских лучей и электронов 438

Симметричные линейные четырехатомные молекулы.— Четырехатомные молекулы типов «кресла» и «ванны».— Симметричные Y-образные молекулы.— Плоские четырехатомные симметричные структуры.— Пирамидальные четырехатомные молекулы.— Пятиатомные молекулы; симметричный волчок.— Пятиатомные молекулы; правильные тетраэдры.— Шестиатомные молекулы; заторможенное вращение.— Молекула бензола.— Изменения энергии, связанные с деформацией молекулы.— Длины связей и силовые постоянные.— Определение межъядерных расстояний из измерений рассеяния рентгеновских лучей и электронов.— Опытные данные.— Сравнение некоторых опытных данных.— Дипольные моменты многоатомных молекул.— Упражнения.— Литература.

Глава XIII. Кристаллы 472

Точки и плоскости решетки.— Закон Брэгга; ионизационный спектрометр.— Простая кубическая решетка; галогениды щелочных металлов.— Гранецентрированная кубическая решетка; благородные газы в твердом состоянии.— Объемноцентрированная кубическая решетка; щелочные металлы.— Структура алмаза.— Структура цинковой обманки.— Структура флюорита. Плотная гексагональная упаковка.— Диморфизм.— Расстояние углерод — углерод.— Кристаллографическое определение координационного числа ионов.— Соотношение между молекулярным объемом и расстоянием между молекулами.— Изменение расстояния между молекулами в зависимости от температуры.— Энергия кристаллической решетки.— Теория ионной решетки по Борну.— Цикл Борна — Габера.— Применение цикла Борна — Габера.— Потенциальная энергия молекул солей в газовой фазе.— Статистическая теория одноатомных кристаллов.— Уравнение состояния для одноатомного твердого тела.— Дефекты в одноатомном твердом теле.— Нехимические изменения в кристаллах.— Возгонка.— Кристаллическая структура сложных молекул.— Упражнения.— Литература.

К Н И Г А 2

Глава XIV. Газы	525
Глава XV. Металлы	575
Глава XVI. Жидкости	616
Глава XVII. Растворы неэлектролитов	675
Глава XVIII. Растворы электролитов	741
Глава XIX. Поверхностные явления	807
Глава XX. Химическое равновесие в гомогенных системах	859
Глава XXI. Равновесие в гетерогенных системах	916
Глава XXII. Кинетика реакций в газах	966
Глава XXIII. Кинетика гетерогенных и фотохимических реакций	1028
Глава XXIV. Кинетика реакций в растворах	1074
Приложения	1114
Предметный указатель	1131