

## Ядерные суммы по состояниям и учет изотопного распределения. Некоторые дополнительные сведения.

Для спинов атомных ядер экспериментально установлены следующие закономерности:

- если  $A$  (масса ядра) – чётное, то  $J$  (спин) =  $n$  ( $n = 0, 1, 2, 3, \dots$ ), т.е. спин ядра имеет целочисленное значение;
- если  $A$  – нечётное, то  $J = n + 1/2$ , т.е. спин ядра имеет полуцелое значение;
- чётно-чётные ядра (ядра с четным количеством нейтронов и протонов) в основном состоянии имеют значение спина  $J = 0$ , что указывает на взаимную компенсацию моментов нуклонов в основном состоянии ядра.

Таблица 1. Некоторые характеристики ядер химических элементов.

Элемент	Число протонов	Число нейтронов	Масса	Спин, $J$ , ( $\hbar/2\pi$ )
${}^1_1\text{H}$	1	0	1.07825	1/2
${}^7_3\text{Li}$	3	4	7.0167825	3/2
${}^{20}_{10}\text{Ne}$	10	10	19.99244018	0
${}^{32}_{16}\text{S}$	16	16	31.9720707	0
${}^{35}_{17}\text{Cl}$	17	18	34.968852	3/2
${}^{37}_{17}\text{Cl}$	17	20	36.965902	3/2
${}^{40}_{19}\text{K}$	19	21	39.9639987	4
${}^{50}_{23}\text{V}$	23	27	49.9471609	6

В массах ядер заметен дефект массы.

Вырожденность основного «ядерного» уровня энергии (уровня ядерного спина) определяется соотношением

$$g_{0,\text{яд}} = 2J + 1$$

Например, для атома H

$$A = 1, \quad J = 1/2, \quad g_{0,\text{яд}} = (2 \times 1/2 + 1) = 2$$

Энергии ядерных уровней далеко отстоят друг от друга. Соответствующая характеристическая температура выше доступных на Земле температур. Поэтому, ядерная сумма по состояниям атома определяется вырожденностью основного уровня энергии ядер

$$Q_{\text{яд}} = g_{0,\text{яд}}$$

Соответственно,

$$F_{\text{яд}} - E_0 = -kNT \ln g_{0,\text{яд}}, \quad S_{\text{яд}} = R \ln g_{0,\text{яд}}, \quad c_{V,\text{яд}} = 0 \quad (1)$$

Для молекулы ядерная сумма по состояниям равна произведению ядерных сумм входящих в неё атомов

$$Q_{\text{яд}} = \prod_i g_{0,i,\text{яд}} ; \quad Z_{\text{яд}} = Q_{\text{яд}}^N \quad (2)$$

Вклады ядерных сумм по состоянию в термодинамические функции молекул:

$$F_{яд} - E_0 = -RT \sum_i \ln g_{0,i,яд}, \quad S_{яд} = R \sum_i \ln g_{0,i,яд}, \quad c_{V,яд} = 0 \quad (3)$$

Химические реакции – это переход атомов из молекулы в молекулу. При этом вырожденности основных уровней энергии ядер не меняются. Для любых химических реакций суммы логарифмов  $g_{0,яд}$  для продуктов и реагентов будут одинаковы, и, следовательно, ядерные суммы по состояниям не вносят вклада в термодинамические функции для химических реакций и фазовых превращений. Например, для реакции



$$\Delta(F_{яд} - E_0) = -RT \ln(g_{0,C,яд} \times g_{0,O,яд} \times g_{0,O,яд}) - 1/2RT \ln(g_{0,O,яд} \times g_{0,O,яд}) - RT \ln(g_{0,C,яд} \times g_{0,O,яд}) = 0$$

В термодинамических справочниках ядерные суммы по состояниям обычно не включают в расчет суммы по состояниям системы  $Z$ . Величины  $Z$  без учета ядерной составляющей называются «практическими». «Практические»  $Z$  используют для расчетов химических, фазовых и мембранных равновесий.

Расчет сумм по состоянию требует знания масс атомов и молекул. Масса входит в выражение для поступательной суммы по состояниям. Кроме того, массы атомов, входящих в молекулу, влияют на вращательную и колебательную суммы. В первом случае масса входит в формулу для момента инерции, во втором – меняет частоты колебаний. В природе химические элементы представляют собой смесь изотопов. Расчет сумм по состоянию должен учитывать изотопное распределение.

Вот, как это сделано, например, в таблицах ИВТАНТЕРМО (книга «Индивидуальные термодинамические свойства веществ»).

Вычислены термодинамические величины для каждой изотопной формы, а затем рассчитаны термодинамические величины для одного моля природной изотопной смеси, которая рассматривается как идеальная смесь изотопных форм.

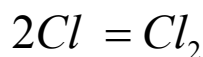
Например, один моль  $Cl_2$  состоит из молекул  $Cl_2^{35,35}$ ,  $Cl_2^{35,37}$ ,  $Cl_2^{37,37}$ . Мольные доли этих форм в природе равны

$$x(Cl_2^{35,35}) = 0,574, \quad x(Cl_2^{35,37}) = 0,367, \quad x(Cl_2^{37,37}) = 0,058$$

Энтропия одного моля двухатомных молекул хлора с учетом изотопного распределения равна

$$S(Cl_2) = x(Cl_2^{35,35})S(Cl_2^{35,35}) + x(Cl_2^{35,37})S(Cl_2^{35,37}) + x(Cl_2^{37,37})S(Cl_2^{37,37}) - (x(Cl_2^{35,35}) \ln x(Cl_2^{35,35}) + x(Cl_2^{35,37}) \ln x(Cl_2^{35,37}) + x(Cl_2^{37,37}) \ln x(Cl_2^{37,37})) \quad (4)$$

Первые три слагаемых рассчитываются через суммы по состояниям для каждой изотопной формы по обычным уравнениям статистической термодинамики. Последняя скобка в (4) – это идеальная энтропия смешения трех изотопных форм. При подсчете энтропий химических реакций эта последняя скобка сокращается, так как химическая реакция не меняет изотопного распределения. Например, для реакции



разность энтропий смешения изотопных форм реагентов и продуктов равна

$$\begin{aligned} \Delta\Delta S_{смеш} = & -\left(x(Cl_2^{35,35}) \ln x(Cl_2^{35,35}) + x(Cl_2^{35,37}) \ln x(Cl_2^{35,37}) + x(Cl_2^{37,37}) \ln x(Cl_2^{37,37})\right) \\ & + 2\left(x(Cl^{35}) \ln x(Cl^{35}) + x(Cl^{37}) \ln x(Cl^{37})\right) \end{aligned} \quad (5)$$

На мольные доли наложены дополнительные условия

$$\left(x(Cl^{35})\right)^2 = x(Cl_2^{35,35}); \quad \left(x(Cl^{37})\right)^2 = x(Cl_2^{37,37}); \quad 2x(Cl^{35})x(Cl^{37}) = x(Cl_2^{35,37}) \quad (6)$$

После подстановки (6) в (5) убеждаемся, что (5) равно нулю. Так будет для любой химической реакции. Точно также, равны нулю изотопные  $\Delta\Delta F_{смеш}$ ,  $\Delta\Delta C_V_{смеш}$

В термодинамических таблицах принято не включать функцию смешения изотопов и изотопных форм в выражение для «практических» термодинамических функций атомов и молекул. Так, табличное значение энтропии молекулы хлора включает в себя только три первых слагаемых выражения (4).

В таблицах ИВТАНТЕРМО энтропии смешения изотопов и ядерные энтропии (3) объединены в сумму и приводятся отдельно, рядом с таблицами «практических» термодинамических функций для каждого атома или молекулы. Вся эта сумма (смешение изотопных форм + ядерная составляющая) сокращается при подсчете энтропий химических реакций.

Рассчитаем такую сумму для элемента хлора. Для обоих изотопов хлора, 35 и 37, спин ядер  $J$  равен  $3/2$ , и, следовательно,

$$g_{0,яд} = 2 \times \frac{3}{2} + 1 = 4$$

Ядерная сумма по состояниям и соответствующая ей энтропия равны

$$\ln Q_{яд} = x(Cl^{35}) \ln(4) + x(Cl^{37}) \ln(4) = 1.386$$

$$S_{яд} = R \ln Q_{яд} = 11.526 \text{ Дж } K^{-1} \text{ моль}^{-1}$$

Энтропия смешения изотопов составляет

$$\Delta S_{\text{смеш}} = -R \left\{ x(\text{Cl}^{35}) \ln(x(\text{Cl}^{35})) + x(\text{Cl}^{37}) \ln(x(\text{Cl}^{37})) \right\} = 4.604 \text{ Дж К}^{-1} \text{ моль}^{-1}$$

Рядом с таблицей для молекулы хлора приводится величина

$$S_{\text{яд}} + \Delta S_{\text{смеш}} = 11.526 + 4.604 = 16.129 \text{ Дж К}^{-1} \text{ моль}^{-1}$$

Фактически, это ядерная составляющая энтропии одного моля хлора с природным содержанием изотопов. Поэтому для всей суммы  $S_{\text{яд}} + \Delta S_{\text{смеш}}$  в таблицах принято обозначение  $S_{\text{яд}}$ .