

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ ИНСТИТУТ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ
НАУЧНЫЙ СОВЕТ ПО СИНТЕЗУ, ИЗУЧЕНИЮ И ПРИМЕНЕНИЮ АДСОРБЕНТОВ

ФИЗИЧЕСКАЯ АДСОРБЦИЯ
ИЗ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ФАЗ

Отдельный оттиск

ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»
МОСКВА 1972

МЕТОД ФУНКЦИЙ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ В СТАТИСТИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ АДсорбЦИИ

И. Б. ИВАНОВ, Г. А. МАРТЫНОВ

Софийский государственный университет, Болгария;
Институт физической химии АН СССР, Москва

Введение. При малых степенях заполнения состояние адсорбированного вещества очень близко к состоянию обычного газа. Поэтому для описания подобного рода систем естественно воспользоваться основным методом статистической теории газов — методом вириальных разложений. В случае средних и больших степеней заполнения адсорбированное вещество ведет себя уже подобно жидкости. Это заставляет предполагать, что дальнейшее развитие теории адсорбции должно пойти по пути обобщения методов статистической теории жидкостей. Среди этих методов наиболее перспективным является метод функций распределения. Почти все достижения теории жидкости за последние 10—15 лет так или иначе связаны с этим методом. Однако в теории адсорбции он нашел себе применение только в области малых заполнений (см., например, [1—4]). Мы пытались в какой-то мере восполнить этот пробел, развив один из вариантов метода функций распределения, основанный на использовании уравнения Аринштейна. В настоящей работе мы приведем лишь краткую сводку полученных результатов; более подробное изложение их дано в работах [5—10].

Очевидно, при применении нового математического аппарата сначала необходимо получить уже известные формулы. Это имеет не только методическое, но и некоторое познавательное значение, так как позволяет глубже понять смысл привычных выражений, более четко оценить границы их применимости и т. д. Поэтому в первую очередь мы постарались получить из уравнения Аринштейна [11] наиболее важные точные¹ изотермы адсорбции (изотермы Ленгмюра, Фольмера—де Бура и др.). Но ценность всякого метода определяется новыми результатами, которые можно получить с его помощью. Поэтому мы поставили перед собой еще две задачи: получение уравнения изотермы, обеспечивающего хорошую точность не только при малых, но и при средних степенях заполнения при любом (кроме кулоновского) потенциале взаимодействия адсорбент—адсорбат и адсорбат—адсорбат; и исследование влияния характера локализации адсорбированных молекул на их термодинамические свойства. Последний вопрос безусловно не нов (см., например, [1—4, 12, 13]). Однако теоретически он хорошо изучен только при малых заполнениях, когда взаимодействием адсорбат—адсорбат можно пренебречь; мы же постарались сделать упор на область средних заполнений. Всюду, где это только возможно, мы рассматривали адсорбцию из многокомпонентной или бинарной смеси; там же, где формулы получались слишком громоздкими, мы ограничились рассмотрением однокомпонентных систем.

Формулировка задачи. В методе функций распределения задача вычисления статистической суммы сводится к вычислению функций распределения. В данном случае нас будет интересовать унарная функция рас-

¹ Под точными мы подразумеваем такие изотермы, которые получены в результате точного вычисления статистической суммы для данной приближенной модели.

предела $G_\alpha(\mathbf{r})$, характеризующая распределение частиц сорта α ($\alpha = 1, \dots, m$) в пространстве. По определению $v_\alpha(\mathbf{r}) = v_\alpha G_\alpha(\mathbf{r})$, где $v_\alpha(\mathbf{r})$ — плотность числа частиц сорта α в точке \mathbf{r} ; v_α — значение $v_\alpha(\mathbf{r})$ вдали от поверхности адсорбента. Функции G_α могут быть найдены из системы m уравнений [11]

$$\ln G_\alpha(\mathbf{r}) = \sum_{\sum_{i=1}^m k_i=1}^{\infty} \frac{v_1^{k_1} \dots v_m^{k_m}}{k_1! \dots k_m!} \times \\ \times \int_V K_{\alpha_1, \dots, \alpha_{\sum k_i+1}}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_{\sum k_i+1}) G_{\alpha_2}(\mathbf{r}_2) \dots G_{\alpha_{\sum k_i+1}}(\mathbf{r}_{\sum k_i+1}) d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_{\sum k_i+1}. \quad (1)$$

($\alpha = 1, \dots, m$)

Здесь ядра $K_{\alpha_1, \dots, \alpha_{\sum k_i+1}}$ — известные функции, представляющие собой комбинации функций Майера $f_{\alpha_i \alpha_j}(\mathbf{r}_{ij}) = \exp\{-U_{\alpha_i \alpha_j}(\mathbf{r}_{ij})/\theta\} - 1$; $\theta = kT$; $U_{\alpha_i \alpha_j}(\mathbf{r}_{ij})$ — энергия парного взаимодействия молекул i и j сорта α_i и α_j ; \mathbf{r}_{ij} — расстояние между их центрами. В (1) сделано предположение, что вдали от поверхности адсорбента газ идеальный.

Уравнение (1) было впервые получено Аринштейном путем функционального дифференцирования канонического распределения Гиббса [11]. Поэтому оно эквивалентно последнему. Уравнение (1) может быть также получено комбинаторным путем [14] или из цепочки уравнений Боголюбова [9, 11].

Найдя G_α из (1), можно по известным формулам найти все термодинамические функции системы. Например, адсорбция по Гиббсу определяется как

$$\Gamma_\alpha = \frac{v_\alpha}{A} \int_V \{G_\alpha(\mathbf{r}) - 1\} d\mathbf{r}, \quad (2)$$

где A — поверхность адсорбента. Для внутренней энергии имеем

$$E_0 = \int_V \sum_{\alpha=1}^m v_\alpha G_\alpha(\mathbf{r}) U_\alpha(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \\ + \frac{1}{2} \int_V \sum_{\alpha, \beta=1}^m v_\alpha v_\beta G_{\alpha\beta}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) U_{\alpha\beta}(\mathbf{r}_{12}) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 + \frac{3}{2} \theta \sum_{\alpha=1}^m N_\alpha, \quad (3)$$

где $U_\alpha(\mathbf{r})$ — энергия частицы α во внешнем поле. Входящая в (3) бинарная функция распределения $G_{\alpha\beta}$ является функционалом от G_α ($\alpha = 1, \dots, m$) и ядер $K_{\alpha_1, \dots, \alpha_{\sum k_i+1}}$. Поэтому, найдя все G_α , можно с помощью (3) рассчитать внутреннюю энергию системы. Получены также выражения, связывающие непосредственно G_α со свободной энергией системы [11], с ее поверхностным натяжением [15] и т. д. Однако удобнее находить соответствующие термодинамические величины не с помощью формул типа (3), а обходным путем. Например, рассчитав Γ_α с помощью (2), можно найти поверхностное натяжение σ из тождества $d\sigma|_{\theta=\text{const}} = -\sum_\alpha \Gamma_\alpha d\mu_\alpha$, где μ_α — химический потенциал.

Объемные эффекты при мономолекулярной адсорбции. Из определения унарной функции распределения следует, что G_α всегда может быть записана в виде

$$G_\alpha(\mathbf{r}) = \gamma_\alpha(\mathbf{r}) g_\alpha(\mathbf{r}), \quad \gamma_\alpha(\mathbf{r}) = \exp\{-U_\alpha(\mathbf{r})/\theta\}, \quad (4)$$

где $g_\alpha(r)$ — коррелятивная функция. Во всех наиболее интересных случаях функция $U_\alpha(r)$ имеет хорошо выраженный минимум при $r = r_\alpha^{\min}$. Поскольку функция $\gamma_\alpha(r) = \exp\{-U_\alpha(r)/\theta\}$ меняется очень быстро, постольку основной вклад во все интегралы в (1) дает область r , близкая к r_α^{\min} . Учитывая это, в (1) можно без большой ошибки заменить $U_\alpha(r)$ на

$$U_\alpha(r) = U_\alpha(r^{\min}) + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 U_\alpha}{\partial r^2} \right)_{r=r^{\min}} (r - r^{\min})^2, \quad (5)$$

а остальные функции, стоящие под знаком интеграла, на их значения в точке r_α^{\min} . Одновременно пределы интегрирования можно расширить до $\pm \infty$, после чего все интегралы сводятся к интегралам типа $\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\alpha x^2} dx = \sqrt{\pi/\alpha}$.

Например, в случае нелокализованной адсорбции функция $U_\alpha(r)$ может быть записана в виде¹

$$U_\alpha(z) = \frac{U_\alpha^{\min}}{2} \left\{ \left[\frac{z^{\min}}{z} \right]^9 - 3 \left[\frac{z^{\min}}{z} \right]^3 \right\} \simeq U_\alpha^{\min} + \frac{27 U_\alpha^{\min}}{[z_\alpha^{\min}]^2} (z - z_\alpha^{\min})^2, \quad (6)$$

где z — координата, нормальная к поверхности адсорбента. Отсюда для константы Генри a_α при $U_\alpha^{\min} \gg \theta$ получаем

$$\begin{aligned} a_\alpha &= \int_{z_\alpha^{\min}/3^{1/9}}^{\infty} \{e^{-U_\alpha/\theta} - 1\} dz \simeq e^{-U_\alpha^{\min}/\theta} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{U_\alpha''}{2\theta} (z - z_\alpha^{\min})^2} dz = \\ &= e^{-\frac{U_\alpha^{\min}}{\theta}} z_\alpha^{\min} \sqrt{\frac{2\pi\theta}{27 U_\alpha^{\min}}}. \end{aligned} \quad (7)$$

При $U_\alpha^{\min} = 5\theta$ эта формула определяет a_α с ошибкой 20%, но уже при $U_\alpha^{\min} = 10\theta$ ошибка уменьшается до $\sim 10\%$. Очевидно, при $U_\alpha^{\min} \gg (5 \div 10)\theta$ подобный способ вычисления интегралов является практически точным.

Заметим, что тот же результат можно формально получить, положив

$$\begin{aligned} \gamma_\alpha(r) &= \gamma_\alpha^0(\rho) \delta\left(\frac{z - z_\alpha^{\min}}{h_\alpha}\right); \quad h_\alpha = z_\alpha^{\min} \sqrt{\frac{2\pi\theta}{27 U_\alpha^{\min}}}; \\ \gamma_\alpha^0 &= \exp\left\{-\frac{U_\alpha^{\min}(\rho)}{\theta}\right\}, \end{aligned} \quad (8)$$

где $\delta(z)$ — дельта-функция Дирака; h_α — эффективная ширина потенциальной ямы. Этим приемом, чрезвычайно упрощающим вычисления, мы широко пользовались при конкретных расчетах. Фактически он эквивалентен утверждению, что функция распределения вблизи плоскости $z = z_\alpha^{\min}$ всегда имеет вид (см. [4] и [6])

$$G_\alpha = \gamma_\alpha^0(\rho) g_\alpha(z_\alpha^{\min}, \rho) \exp\left\{-\frac{(z - z_\alpha^{\min})^2}{2h_\alpha^2}\right\}, \quad (9)$$

где зависимость γ_α^0 от ρ учитывает, что U_α^{\min} может меняться в плоскости адсорбции. Эта формула справедлива только при $|z - z_\alpha^{\min}| \leq h_\alpha$; на расстояниях же в несколько молекулярных диаметров $G_\alpha \sim e^{-\beta z} \cos \omega z$ [16]. Наконец, на очень больших расстояниях, как было показано в [17], $G_\alpha(z) - G_\alpha(\infty) \approx U_\alpha(z) \approx z^{-3}$. Однако необходимо подчеркнуть, что в случае мономолекулярной адсорбции средние и большие расстояния дают пренебрежимый вклад в термодинамические функции адсорбированного вещества, если только $U_\alpha^{\min} \gg (5 \div 10)\theta$ (см. [7]).

¹ Формула (6) получается путем интегрирования потенциала Леннарда-Джонса.

Приведенными здесь соображениями по существу исчерпывается вопрос о соответствии между реальной «трехмерной» адсорбцией и ее «двумерной» моделью, лежащей в основе всей современной теории мономолекулярной адсорбции.

Локализованная адсорбция [5, 8, 9]. В этом случае

$$\gamma_{\alpha}(\mathbf{r}) = \gamma_{\alpha}^0(\rho) \delta\left(\frac{z - z_{\alpha}^{\min}}{h_{\alpha}}\right) = \gamma_{\alpha}^{00} \delta\left(\frac{z - z_{\alpha}^{\min}}{h_{\alpha}}\right) \sum_{i=1}^{N_{\alpha}} \frac{\delta[(\rho - \rho_i^z)/A_{\alpha}]}{2\pi\rho}, \quad (10)$$

где ρ_i^z — координаты адсорбционного центра ($i=1, \dots, N_{\alpha}$); A_{α} — эффективная площадь адсорбционного центра. Здесь для простоты мы полагаем, что все центры одинаковы. Соответствующее значение A_{α} может быть легко получено из точного вида адсорбционного потенциала $U_{\alpha}(\mathbf{r})$ с помощью формулы (5). Чтобы полностью определить систему, необходимо еще задать энергию парного взаимодействия $U_{\alpha\beta}(r_{ij})$. Если площадь адсорбционного центра такова, что на него не могут одновременно сесть две молекулы и если расстояние между соседними центрами больше радиуса действия межмолекулярных сил, то оказывается, что достаточно знать только значение $U_{\alpha\beta}(0)$. Поскольку молекулы взаимно непроницаемы, то $U_{\alpha\beta}(0) = +\infty$ и функция Майера

$$f_{\alpha_i\alpha_j} = -\delta_{ij} = \begin{cases} -1, & i=j \\ 0, & i \neq j, \end{cases} \quad (11)$$

где i, j — номера адсорбционных центров. Подставляя (10) и (11) в (1) и точно суммируя ряд, получим

$$a_{\alpha} v_{\alpha} = \tau_{\alpha} \exp \left\{ - \sum_{\substack{m \\ \sum_{i=1}^m k_i = 1}} \frac{\left(\sum_{i=1}^m k_i - 1 \right)!}{k_1! \dots k_m!} \tau_1^{k_1} \dots \tau_m^{k_m} \right\} = \\ = \frac{\tau_{\alpha}}{1 - \sum_{\beta=1}^m \tau_{\beta}} \quad (\alpha = 1, \dots, m), \quad (12)$$

где константа Генри $a_{\alpha} = h_{\alpha} A_{\alpha} \gamma_{\alpha}^{00}$, а степень заполнения поверхности $\tau_{\alpha} = A_{\alpha} \Gamma_{\alpha} = a_{\alpha} v_{\alpha} g_{\alpha}(r_{\alpha}^{\min})$. Решая (12) относительно τ_{α} , получим систему уравнений Ленгмюра

$$\tau_{\alpha} = \frac{a_{\alpha} v_{\alpha}}{1 + \sum_{\beta=1}^m a_{\beta} v_{\beta}} \quad (\alpha = 1, \dots, m) \quad (13)$$

для адсорбции из смеси m компонентов.

Простейшим обобщением (13) является учет сил притяжения между молекулами, сидящими на соседних центрах. В этом случае (11) надо заменить на

$$f_{\alpha_i\alpha_j} = -\delta_{ij} + (1 - \delta_{ij}) f_{\alpha_i\alpha_j}^a, \quad (14)$$

где $f_{\alpha_i\alpha_j}^a = 0$, когда расстояние между двумя центрами r_{ij} больше периода решетки и $f_{\alpha_i\alpha_j}^a = \text{const} \neq 0$ для ближайших соседей. Для потенциала (14) нам не удалось просуммировать все члены ряда (1). Однако если $|f_{\alpha_i\alpha_j}^a| \ll 1$, то в (1) можно просуммировать все члены ряда, обусловленные силами

отталкивания между молекулами [первое слагаемое в (14)], а силы притяжения [второе слагаемое в (14)] учесть лишь с точностью до членов порядка $\{f_{\alpha_i \alpha_j}^a\}^2$. Это позволяет ограничиться вычислением только первого члена ряда, стоящего в правой части (1), так как второй член дает уже вклад порядка $\{f_{\alpha_i \alpha_j}^a\}^2$ и выше, третий — порядка $\{f_{\alpha_i \alpha_j}^a\}^3$ и выше, и т. д. В результате при $m = 2$ получаем

$$\begin{aligned} a_\alpha v_\alpha &= \frac{\tau_\alpha}{1 - (\tau_\alpha + \tau_\beta)} \exp \{-c [f_{\alpha\alpha}^a \tau_\alpha + f_{\alpha\beta}^a \tau_\beta]\}, \\ a_\beta v_\beta &= \frac{\tau_\beta}{1 - (\tau_\alpha + \tau_\beta)} \exp \{-c [f_{\beta\alpha}^a \tau_\alpha + f_{\beta\beta}^a \tau_\beta]\}, \end{aligned} \quad (15)$$

где c — число ближайших соседей в решетке. Эта изотерма является обобщением известной изотермы Фрумкина [18] и Фаулера—Гуггенгейма [19] на случай адсорбции из бинарной смеси. Можно показать, что учет взаимодействия со вторыми и третьими соседями в квадратной решетке ($c = 4$) приводит к увеличению показателя экспоненты в (15) приблизительно на 20% (при расчете принималось, что молекулы взаимодействуют по закону 6—12).

Нелокализованная адсорбция [5, 8, 9, 10]. При нелокализованной адсорбции $\gamma_\alpha(\mathbf{r}) = \gamma_\alpha(z)$, где $\gamma_\alpha(z)$ задано уравнением (8). Подставляя (8) в (1) и используя (2), получим для бинарной смеси ($m = 2$)

$$\begin{aligned} a_\alpha v_\alpha &= \Gamma_\alpha \exp \left\{ - \sum_{n_\alpha + n_\beta = 1}^{\infty} \frac{B_{n_\alpha, n_\beta}}{n_\alpha! n_\beta!} \Gamma_\alpha^{n_\alpha} \Gamma_\beta^{n_\beta} \right\}, \\ a_\beta v_\beta &= \Gamma_\beta \exp \left\{ - \sum_{n_\alpha + n_\beta = 1}^{\infty} \frac{B_{n_\alpha, n_\beta}}{n_\alpha! n_\beta!} \Gamma_\alpha^{n_\alpha} \Gamma_\beta^{n_\beta} \right\}, \end{aligned} \quad (16)$$

где

$$a_\alpha = h_\alpha \gamma_\alpha^0, \quad \Gamma_\alpha = a_\alpha v_\alpha g_\alpha(z_\alpha^{\min}) \quad (\alpha = 1, 2)$$

и

$$B_{n_\alpha, n_\beta} = \int_A K_{\alpha_1, \dots, \alpha_{n_\alpha}, \beta_{n_\alpha+1}, \dots, \beta_{n_\alpha+n_\beta}}(\rho_1, \dots, \rho_{n_\alpha+n_\beta}) d\rho_1, \dots, d\rho_{n_\alpha+n_\beta}. \quad (17)$$

Если $z_\alpha^{\min} \neq z_\beta^{\min}$, то в (17) n_α интегрирование ведется по плоскости $z = z_\alpha^{\min}$ и n_β интегрирование — по плоскости $z = z_\beta^{\min}$.

Если в уравнении (16) положить $v_\beta = \Gamma_\beta = 0$, то получим изотерму Уилкинса [20—22]

$$a^* v = \tau \exp \left\{ \sum_{n=1}^{\infty} \frac{B_{n+1}}{n!} \tau^n \right\}, \quad (18)$$

где $\tau = r_0^2 \Gamma$ — степень заполнения поверхности; r_0 — диаметр адсорбирующихся молекул; $B_n = -r_0^{-2(n-1)} B_{n,1}$ и $a^* = r_0^2 a = r_0^2 h \gamma^0$.

Значения коэффициентов $B_n = B_n(\theta)$ существенным образом зависят от межмолекулярного потенциала $U_{\beta\alpha}(r)$, что делает невозможным суммирование показателей экспонент в (16) в общем виде. Поэтому всегда приходится ограничиваться вычислением нескольких первых членов. В [8, 9] нами было показано, что в случае системы твердых шариков одного сорта вычисление только одного коэффициента B_2 по уравнению (18) обеспечивает высокую степень точности вплоть до $\tau \leq 20\%$; вычисление пяти коэффициентов расширяет область применимости этого уравнения

до $\tau \leq 50\%$. Там же было установлено, что для твердых шариков (18) практически совпадает с изотермой Гельфанда—Фриша—Лебовица

$$av = \tau \exp \left\{ \left[\frac{\pi}{4} \tau \left(3 - \frac{\pi}{2} \tau \right) \left(1 - \frac{\pi}{4} \tau \right)^2 \right] - \ln \left(1 - \frac{\pi}{4} \tau \right) \right\}, \quad (19)$$

полученной в результате приближенного вычисления уравнения состояния двумерного газа шариков [23].

Изотерма (19) в отличие от изотермы Ленгмюра (12) уже не допускает обобщения на системы, в которых между молекулами действуют не только силы отталкивания, но и силы притяжения [24], так как в (18) все B_n дают вклад в члены первого порядка малости по f^a . Так, например, в случае прямоугольной потенциальной ямы, когда

$$U(r) = \begin{cases} +\infty, & 0 \leq r < r_0 \\ -U_0, & U_0 > 0, r_0 \leq r \leq 2r_0; \\ 0, & 2r_0 < r \leq \infty \end{cases} \quad (20)$$

$$f(r) = \begin{cases} -1, & 0 \leq r < r_0 \\ f^a = e^{U_0/\theta} - 1, & r_0 \leq r \leq 2r_0 \\ 0, & 2r_0 < r \leq \infty \end{cases}$$

имеем

$$B_2 = B_2^0 - 3\pi f^a; \quad B_3 = B_3^0 - 12,21 f^a + 164,5 (f^a)^2 - 22,0 (f^a)^3 \text{ и т. д.}, \quad (21)$$

где $B_2^0 = \pi$, $B_3^0 = 5,78$ и т. д. — значения коэффициентов для системы твердых шариков. Отсюда видно, что если нам надо в уравнении (19) учесть силы притяжения с точностью до членов порядка f^a , то необходимо просуммировать все члены ряда (18), что, по всей вероятности, невозможно. Конечно, если τ мало, можно ограничиться вычислением нескольких первых коэффициентов B_n . Но тогда мы обязаны с той же точностью вычислять силы отталкивания, что эквивалентно возврату от (19) к первоначальной формуле (18).

Интегрируя термодинамическое тождество $d\sigma|_{\eta=\text{const}} = -\sum_{\alpha} \Gamma_{\alpha} d\mu_{\alpha}$ в предположении, что Γ_{α} задано формулой (18), $\mu_{\alpha} = \mu_{\alpha}^0 + \theta \ln v_{\alpha}$ (идеальный газ), получим для поверхностного натяжения

$$\sigma = -\theta (\Gamma_{\alpha} + \Gamma_{\beta}) + \sum_{n_{\alpha} + n_{\beta} = 2}^{\infty} \frac{n_{\alpha} + n_{\beta} - 1}{n_{\alpha}! n_{\beta}!} B_{n_{\alpha} n_{\beta}} \Gamma_{\alpha}^{n_{\alpha}} \Gamma_{\beta}^{n_{\beta}}. \quad (22)$$

Поскольку удельная свободная энергия $F = \sigma + \sum_{\alpha} \mu_{\alpha} \Gamma_{\alpha}$ [21], то

$$F = F^{\text{id}} - \sum_{n_{\alpha} + n_{\beta} = 1}^{\infty} \frac{B_{n_{\alpha} n_{\beta}}}{n_{\alpha}! n_{\beta}!} \Gamma_{\alpha}^{n_{\alpha}} \Gamma_{\beta}^{n_{\beta}}, \quad (23)$$

где свободная энергия идеального газа во внешнем поле

$$F^{\text{id}} = \Gamma_{\alpha} \mu_{\alpha}^0 + \Gamma_{\beta} \mu_{\beta}^0 - \theta (\Gamma_{\alpha} + \Gamma_{\beta}) + \theta \Gamma_{\alpha} \ln (\Gamma_{\alpha}/a_{\alpha}) + \theta \Gamma_{\beta} \ln (\Gamma_{\beta}/a_{\beta}). \quad (24)$$

Наконец, для удельной энтропии $S = -k(\partial F/\partial \theta)_{\Gamma_{\alpha} \Gamma_{\beta}}$, где k — константа Больцмана, получаем

$$S = S^{\text{id}} + k \sum_{n_{\alpha} + n_{\beta} = 2}^{\infty} \frac{1}{n_{\alpha}! n_{\beta}!} \frac{d(B_{n_{\alpha} n_{\beta}})}{d\theta} \Gamma_{\alpha}^{n_{\alpha}} \Gamma_{\beta}^{n_{\beta}}, \quad (25)$$