

теперь равна просто произведению классической вращательной статистической суммы и степени вырождения ядерного спинового состояния, деленному на число симметрии g . Обобщая (3.5в), получаем статистическую сумму многоатомной молекулы

$$j = g_e \frac{g_{\text{яд}}(T)}{\gamma} v(T). \quad (3.12)$$

Это выражение в большинстве случаев является вполне удовлетворительным приближением. Здесь

g_e — вырождение нижнего электронного состояния,

$g_{\text{яд}}$ — вырождение ядерных спиновых состояний:

$$g_{\text{яд}} = \Pi (2s_n + 1), \quad (3.13)$$

$v(T)$ — вращательная статистическая сумма (классическая, высокотемпературное приближение):

$$v(T) = \pi^{1/2} \left(\frac{8\pi^2 A k T}{\hbar^2} \right)^{1/2} \left(\frac{8\pi^2 B k T}{\hbar^2} \right)^{1/2} \left(\frac{8\pi^2 C k T}{\hbar^2} \right)^{1/2}, \quad (3.14)$$

A, B, C — главные моменты инерции (см. задачу 4),

$v(T)$ — колебательная статистическая сумма:

$$v(T) = \prod_{i=1}^{3n-6} \frac{e^{-hv_i/2kT}}{1 - e^{-hv_i/kT}} = \prod_{i=1}^{3n-6} \frac{e^{-\Theta_i/2T}}{1 - e^{-\Theta_i/T}} \quad \left(\Theta_i = \frac{hv_i}{k} \right), \quad (3.15)$$

v_i ($i = 1, 2, \dots, 3n-6$) — частоты нормальных колебаний; n — число атомов в молекуле,

γ — число симметрии, равное числу тождественных конфигураций, возникающих при вращении молекулы, состоящих из одинаковых атомов.

Заметим, однако, что для линейных многоатомных молекул (например, CO_2) следует использовать формулу (3.9), а не (3.14).

§ 3. Смеси идеальных газов

За исключением случаев низких температур и высоких давлений, смеси газов также можно рассматривать как идеальные газы. Статистическая сумма для смеси, состоящей из N_A молекул сорта A , N_B молекул сорта B, \dots , находящихся в объеме V , имеет вид

$$\begin{aligned} Z_{N_A, N_B, \dots}(V, T) &= \prod_{A, B, \dots} \left(\frac{2\pi m_A k T}{\hbar^2} \right)^{3N_A/2} \frac{V^{N_A}}{N_A!} (j_A)^{N_A} = \\ &= \prod_{A, B, \dots} \frac{j_A^{N_A}}{N_A!}. \end{aligned} \quad (3.16)$$

Здесь j_A, j_B, \dots обозначают статистические суммы для молекул A, B, \dots , а j_A, j_B, \dots — внутренние статистические суммы каждого сорта молекул. Для свободной энергии Гиббса, таким образом, имеем

$$G = \sum N_A \mu_A = \sum n_A \bar{G}_A \quad (n_A — \text{число молей}),$$

$$\mu_A = -kT \left\{ \ln \left[\frac{(2\pi m_A kT)^{3/2}}{\hbar^3} \frac{kT}{p} \right] + \ln j_A - \ln \frac{N_A}{N} \right\}; \quad (3.17)$$

$p = NkT/V$ — полное давление, $N = \sum_A N_A$ — полное число молекул. Из (3.17) легко получить и другие термодинамические функции.

ОТСУПЛЕНИЕ 8

Парадокс Гиббса. Представим себе смесь газов, состоящую из двух сортов молекул: одни молекулы — шары белого цвета, другие молекулы — красные шары. При смешении газов при постоянном давлении и температуре энтропия возрастает на величину

$$\Delta S_{\text{смеш}} = K_1 \left\{ N_w \ln \frac{N_w + N_r}{N_w} + N_r \ln \frac{N_w + N_r}{N_r} \right\},$$

где N_w и N_r — соответственно число белых и красных шаров. Предположим теперь, что по какой-либо причине красные шары непрерывно обесцвечиваются и становятся сначала розовыми, а затем белыми. Таким же образом ведет себя энтропия смеси при таком процессе? Если бы все молекулы были белого цвета, то никакой добавочной энтропии смешения не могло быть. Если бы таковая существовала, то энтропия не была бы аддитивной величиной, что противоречит основному свойству энтропии. Но энтропия смешения должна быть отлична от нуля до тех пор, пока розовый цвет отличим от белого. Обращается ли она скачком в нуль в тот момент, когда розовые шары полностью обесцвечиваются, и может ли быть энтропия такой странной разрывной функцией от интенсивности цвета?

В реальном физическом мире каждая молекула либо тождественна другой молекуле, либо явным образом отличается от нее. В природе изменения не являются непрерывными, как в случае с окрашенными шарами, а существенно дискретны, так как молекулы состоят из атомов, которые в свою очередь состоят из различного числа протонов, нейтронов и электронов. Интересно отметить, что микроскопические законы, какими являются законы термодинамики, отражают дискретную природу микроскопического мира, так как в противном случае вся термодинамика не могла бы быть справедливой.

§ 4. Взаимодействие молекул

В реальных газах молекулы взаимодействуют друг с другом; кроме того, они испытывают беспрерывные соударения, что приводит к отклонениям в поведении реального газа от идеального. Вообще говоря, взаимодействие между молекулами может зави-