

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-

сеть от внутреннего состояния молекулы, но такого рода эффектами обычно пренебрегают. Таким образом, рассматривается влияние межмолекулярных взаимодействий лишь на часть статистической суммы, связанную с поступательным движением, в то время как внутренние статистические суммы считаются неизменными. Тогда полная статистическая сумма для газа, состоящего из N одинаковых молекул, запишется в виде

$$Z_N(T, V) = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3N/2} j(T)^N Q_N; \quad (3.18)$$

здесь Q_N представляет собой конфигурационный интеграл (2.32) в классическом приближении

$$Q_N = \frac{1}{N!} \int \dots \int e^{-U(r_1, r_2, \dots)/kT} dr_1 \dots dr_N, \quad (3.19)$$

где

$$U = \sum_{(i, j)} u(r_{ij}) \quad (3.20)$$

— потенциал, описывающий взаимодействие молекул. [Суммирование производится по парам (ij) .] Обычно его записывают в виде суммы парных потенциалов взаимодействия $u(r_{ij})$, зависящих от расстояния r_{ij} между i -й и j -й молекулами. В приближении, в котором внутренние степени свободы рассматриваются по отдельности, $u(r_{ij})$ есть потенциал центральных сил, зависящий только от расстояния r_{ij} . (Сделанные здесь предположения не обязательно выполняются в действительности. Если исключить простой случай одноатомного газа, то молекулярные взаимодействия, вообще говоря, зависят от ориентации молекул. Не всегда справедливо и предположение о парном характере взаимодействия. Однако, несмотря на это, упрощенные модели молекулярных взаимодействий часто приводят к весьма удовлетворительному согласию с экспериментальными данными.)

Вид зависимости $u(r_{ij})$ в принципе может быть найден теоретически. Существует, однако, очень много полуэмпирических выражений, которые обычно и используются. Наиболее широко известен потенциал Леннарда — Джонса

$$u(r) = \frac{A}{r^n} - \frac{B}{r^m} \quad (m < n), \quad (3.21)$$

в котором m обычно полагают равным 6 в соответствии с характером изменения сил ван дер Ваальса, а $n = 12$. Такой выбор n не имеет принципиального физического обоснования, а делается лишь в целях математического удобства.