

## Лекция 3.

### Метод статистической термодинамики

#### 1. Основные положения статистической термодинамики

Основные термодинамические параметры: температура и давление, при помощи которых описывается макроскопическое состояние исследуемых систем, обладают статистической природой, так как выражают свойства веществ, обусловленные действием очень большого числа частиц.

Температура газа определяется средней кинетической энергией его молекул. При неизменных внешних условиях температура остается постоянной, что связано со стационарным распределением молекул по скоростям, хотя отдельные молекулы имеют самые различные скорости. Давление газа — суммарный эффект ударов очень большого числа молекул о стенку сосуда. Статистической природой обладают также объем и плотность газа. Важнейшие термодинамические функции: энтропия, изохорный и изобарный потенциал и другие — зависят от температуры, давления и объема. Значения этих функций представляют собой средние статистические величины, относящиеся к системам, состоящим из большого числа частиц.

Согласно второму началу термодинамики все самопроизвольные необратимые процессы в изолированных системах сопровождаются ростом энтропии. Второе начало термодинамики представляет собой следствие естественного перехода всякой изолированной системы от состояний маловероятных к состояниям более вероятным, т. е. оно представляет собой статистический закон, обладающий большой точностью только для большого числа частиц (макросистем).

Движение одной, изолированной молекулы можно хорошо описать. Труднее описать систему из двух и более взаимодействующих частиц. Системы из большого числа частиц хорошо описываются при помощи теории вероятности.

Состояние любой системы можно описать двояко: или указать каковы значения температуры, объема, давления и других непосредственно измеряемых свойств, — это будет характеристика макросостояния вещества; или указать свойства каждой частицы вещества, т.е. ее положение в пространстве, массу, скорость и направление движения, — это будет характеристика микросостояния вещества. Рассмотрим некоторое количество газа с заданными термодинамическими параметрами  $p, v, T$ . При постоянных внешних условиях макросостояние не меняется, поскольку остаются неизменными значения  $p, v, T$ , но молекулы газа находятся в непрерывном хаотическом движении и их положение и скорости непрерывно меняются. Поэтому данному макросостоянию будет отвечать большое число различных микросостояний, которое и называется термодинамической вероятностью  $G$ . Величина  $G$  представляет собой меру вероятности данного макросостояния: чем больше значение  $G$ , тем вероятнее пребывание системы в данном состоянии. Термодинамическая вероятность выражается целым положительным числом. Молекулы могут отличаться друг от друга положением в пространстве и запасом энергии. Поэтому для описания

состояния газа надо знать не только положение молекул в пространстве, но и их распределение по импульсам  $p = mv$ , где  $m$  — масса молекул;  $v$  — скорость молекулы.

*Микросостояние* — это состояние системы, определяемое одновременным заданием координат и импульсов всех составляющих систему частиц\*.

*Макросостояние* — это состояние системы, характеризуемое небольшим числом макроскопических параметров.

Одно макросостояние может быть реализовано большим числом микросостояний за счет перестановки частиц, не меняющей наблюдаемого макросостояния.

## 2. Фазовое пространство системы.

Для определения числа микросостояний, отвечающих данному макросостоянию, в статистической термодинамике вводится представление о фазовом пространстве. Если классическая система состоит из  $N$  частиц, то ее состояние полностью характеризуется  $6N$  числами:  $3N$  координатами и  $3N$  импульсами. *Фазовым пространством системы* называется  $6N$ -мерное пространство, координаты в котором суть координаты и импульсы всех частиц, образующих систему. Текущее состояние системы описывается точкой в этом пространстве, называемой *фазовой точкой* системы. С течением времени фазовая точка перемещается, описывая *фазовую траекторию*.

Состояние, например, одноатомной молекулы, у которой число степеней свободы равно 3, определяется в данный момент шестью координатами: тремя пространственными координатами  $x, y, z$  и тремя компонентами импульса  $p_x, p_y, p_z$ . Это мгновенное состояние молекулы соответствует точке в шестимерном фазовом пространстве. Если координаты группы молекул  $N_i$  лежат в пределах от  $x$  до  $x + dx$ , от  $y$  до  $y + dy$ , от  $z$  до  $z + dz$ , а компоненты импульса — в пределах от  $p_x$  до  $p_x + dp_x$ , от  $p_y$  до  $p_y + dp_y$  и от  $p_z$  до  $p_z + dp_z$ , то молекулы занимают фазовую ячейку объема  $dx dy dz dp_x dp_y dp_z$ . Фазовое пространство разбивают на фазовые ячейки и рассчитывают число молекул в каждой ячейке; числа молекул  $N_1, N_2, \dots, N_k$  в ячейках соответствуют данному макросостоянию.

## 3. Статистический вес макросостояния.

Элемент фазового пространства для системы из  $N$  частиц равен

$$d\Gamma = d^{3N}q \, d^{3N}p = (d^3q \, d^3p)^N \quad (64)$$

или

$$d\Gamma = \prod_i^N d^3q_i \, d^3p_i \quad (65)$$

Например

Если разбить все фазовое пространство на ячейки объемом  $\Gamma_0$ , полагая, что **на одну ячейку приходится одно микросостояние**, то число состояний в объеме  $d\Gamma$  окажется равным

$$dG = d\Gamma / \Gamma_0 \quad (66).$$

В рамках классической механики нужно положить  $\Gamma_0 \rightarrow 0$ . Согласно квантовой механике элементарный объём следует выбрать равным

$$\Gamma_0 = (2\pi\hbar)^{3N},$$

где  $\hbar$  – постоянная Планка.

Поэтому число микросостояний (число элементарных ячеек) в элементе фазового пространства  $d\Gamma$  можно найти по формуле

$$dG = d\Gamma / (2\pi\hbar)^{3N} \quad (67).$$

Т.е. согласно сказанному одной ячейке соответствует одно микросостояние. Различные ячейки отвечают различным микросостояниям, но могут отвечать одному макросостоянию, если получаются перестановками одинаковых частиц.

Пусть суммарный объём ячеек, отвечающих некоторому макросостоянию, есть  $\Gamma$ . Тогда число микросостояний, реализующих данное макросостояние, равно

$$G = \Gamma / (2\pi\hbar)^{3N} \quad (68).$$

Величина  $G$  называется статистическим весом рассматриваемого макросостояния (или термодинамической вероятностью). Она пропорциональна обычной вероятности  $W$  реализации данного макросостояния.

#### 4. Статистический вес макросостояния (термодинамическая вероятность).

##### а) Пример способов распределения $N$ молекул в $m$ пространственных ячейках.

Пусть система содержит  $N = 4$  частицы, а её фазовое пространство состоит из двух ячеек  $m = 2$  (ящиков).

*1	*3
*4	*2

Каждая молекула с равной вероятностью  $p$  может находиться как в первой, так и во второй ячейке. Поэтому вероятность того, что молекула 1 окажется в первой ячейке, равна  $p_1^1 = 1/2$ . Пребывание в первой ячейке молекулы 1 и пребывание в той же ячейке молекулы 2 являются статистически независимыми событиями. Поэтому вероятность одновременного нахождения в левой части (первой ячейке) сосуда молекул 1 и 2 равна произведению вероятностей т.е.  $p_1^1 p_1^1 = p_1^2 = (1/2)^2 = 1/4$ . Продолжая рассуждения получим, что вероятность  $p_1$  одновременного нахождения в первой ячейке всех четырёх молекул равна  $(1/2)^4 = 1/16 = p_1^4$ .

Рассуждения показывают, что вероятность любого размещения (например, в первой находятся 1 и 4, а во второй 2 и 3), также равна  $(1/2)^4$ . Т.е. вероятность всех распределений одинакова и равна

$$p_1^1 p_1^1 p_1^1 p_1^1 = p_1^4 = 1/16.$$

В таблице 1 приведены все мыслимые способы распределения молекул между первой и второй ячейками.

Таблица 1

Макросостояния			Микросостояния для соответствующих макросостояний		Число способов реализации данного макросостояния (G), статвес, термодинамическая вероятность	Вероятность макросостояния (W)
№	Число частиц в 1 ячейке	Число частиц во 2 ячейке	Номера молекул в 1 ячейке	Номера молекул во 2 ячейке		
I	0	4	–	1,2,3,4	1	1/16
II	1	3	1 2 3 4	2,3,4 1,3,4 1,2,4 1,2,3	4	4/16
III	2	2	1,2 1,3 1,4 2,3 2,4 3,4	3,4 2,4 2,3 1,4 1,3 1,2	6	6/16
IV	3	1	1,2,3 1,2,4 1,3,4 2,3,4	4 3 2 1	4	4/16
V	4	0	1,2,3,4	–	1	1/16

Всего  $2^4 = 16$  способов для 5 различных макросостояний.

Видно, что макросостояние II, характеризуемое тем, что в первой ячейке находится одна молекула, а во второй – три, реализуется с помощью четырёх распределений. Следовательно вероятность этого состояния  $4/16 = W$ .

$$p_1^1 p_2^3 G = W$$

В зависимости от распределения частиц по ячейкам возможны пять различных макросостояний (I – V). При подсчёте числа микросостояний следует учесть, что расположение частиц в пределах одной ячейки не играет роли. Тогда полное число различных микросостояний оказывается равным 16.

В общем случае, если  $p_i$  – вероятность попадания частицы в  $i$ -ю ячейку, то

$$p_1 + p_2 + p_3 + \dots + p_m = 1 \quad (68 \text{ a}).$$

Согласно выводам теории вероятности при использовании  $\mu$  - пространства для  $N$  различных элементов, которые нужно разместить по  $m$  различным ячейкам, при условии, что в  $i$ -ю ячейку ( $i = 1, 2, 3, \dots, m$ ) попадает точно  $N_i$  элементов,

1	2	3	4		m-1	m
$N_1$	$N_2$	$N_3$	$N_4$	.....	$N_{m-1}$	$N_m$

и при условии  $N_1 + N_2 + N_3 + \dots + N_i + \dots + N_m = N$ ,

$$\sum_{i=1}^m N_i = N \quad (69)$$

число размещений определяется по формуле

$$G = \frac{N!}{N_1! N_2! N_3! \dots N_m!} \quad (70)$$

(имеется  $N!$  перестановок  $N$  частиц, а  $N_i!$  перестановок внутри  $i$ -й ячейки не меняют макросостояния).

Можно показать, что вероятность рассматриваемого макросостояния есть

$$W = G p_1^{N_1} p_2^{N_2} p_3^{N_3} \dots p_m^{N_m} \quad (71).$$

Вычислим по формуле (82) статистический вес, соответственно, для случаев I, II, III, IV (таблица 1)

$$G = \frac{N!}{N_1! N_2!}$$

$$G_I = \frac{4!}{0! 4!} = 24/24 = 1; \quad G_{II} = \frac{4!}{1! 3!} = 24/6 = 4;$$

$$G_{III} = \frac{4!}{2! 2!} = 24/4 = 6; \quad G_{IV} = \frac{4!}{3! 1!} = 24/6 = 4.$$

Вычислим по формуле (83) вероятность макросостояния, соответственно, для случаев 1, 2, 3, 4 (таблица 1)

$$W_I = 1 p_1^0 p_2^4 = 1 (1/2)^0 (1/2)^4 = 1/16;$$

$$W_{II} = 4 p_1^1 p_2^3 = 4 (1/2)^1 (1/2)^3 = 4/16;$$

$$W_{III} = 6 p_1^2 p_2^2 = 6 (1/2)^2 (1/2)^2 = 6/16;$$

$$W_{IV} = 4 p_1^3 p_2^1 = 4 (1/2)^3 (1/2)^1 = 4/16.$$

Во всех случаях  $p_1 + p_2 = 1$ .

В случае, когда все 4 частицы соберутся в одной из ячеек равна  $1/16 + 1/16 = 1/8$ .

Это достаточно большая величина. Однако в случае реальных систем, когда в четырёх см<sup>3</sup> воздуха содержится  $10^{20}$  молекул вероятность того, что все молекулы соберутся в одной из половин сосуда равна

$$2/2^{10^{20}} = 10^{-31}10^{19} \approx 0$$

### **б) Энтропия и статистический вес.**

Термодинамическая вероятность  $G$  равная числу конфигураций, является мерой внутреннего беспорядка системы. Состояние, соответствующее идеальному порядку, осуществляется только одной конфигурацией, и  $G$  для него имеет минимальное значение, равное 1.

Между энтропией  $S$  данного состояния системы и мерой беспорядка  $G$  этого состояния должна иметь место какая-то зависимость

$$S = f(G) \quad (72).$$

Математический вид этой функции можно получить следующим образом.

Пусть системы I и II независимы друг от друга. Системе I соответствует энтропия  $S_1$  и термодинамическая вероятность  $G_1$  такая, что  $S_1 = f(G_1)$ . Системе II аналогично  $S_2$  и термодинамическая вероятность  $G_2$  такая, что  $S_2 = f(G_2)$ .

Рассмотрим совокупность систем I + II как одну III, которой соответствуют  $S_3$  и  $G_3$ , так что  $S_3 = f(G_3)$ .

Т.к. энтропия является аддитивной величиной, то

$$S_3 = S_1 + S_2 \quad (73)$$

С другой стороны, вероятности независимых событий перемножаются т.е.

$$G_3 = G_1 \cdot G_2 \quad \text{и} \quad S_3 = f(G_1 \cdot G_2)$$

и учитывая (85)

$$f(G_1 \cdot G_2) = f(G_1) + f(G_2) \quad \ln(xy) = \ln(x) + \ln(y)$$

Решением является логарифмическая функция

$$\ln(G_1 \cdot G_2) = \ln(G_1) + \ln(G_2)$$

следовательно получаем

$$S = k \ln G \quad (74)$$

$k$  – коэффициент пропорциональности. Называется **соотношением Больцмана**.

При 0 К идеальный кристалл имеет  $S = 0$ ,

$$\text{тогда} \quad \ln G_0 = 0 \quad G_0 = 1.$$

Применение этого соотношения к идеальному газу показывает, что входящая в него постоянная  $k$  совпадает с постоянной Больцмана

$$k = 1,380662 \cdot 10^{-23} \text{ Дж/К.}$$

**в) Закон распределения в Гиббса.**

Для нахождения термодинамически равновесного (наиболее вероятного) состояния нужно найти условия, при которых величина  $G$  (термодинамическая вероятность, стат. вес) достигает максимума.

Пусть изолированная система состоит из  $N$  одинаковых частиц, но обладающих различной энергией. Пусть каждая из  $N_1$  молекул обладает энергией  $E_1$ , каждая из  $N_2$  –  $E_2$  и т.д.  $E_i$  – энергия  $i$  – ячейки. Тогда полная энергия системы

$$E = E_1 N_1 + E_2 N_2 + E_3 N_3 + \dots + E_i N_i + \dots + E_m N_m = \sum_{i=1}^m E_i N_i \quad (75)$$

а числа  $N_1, N_2 \dots$  связаны

$$N_1 + N_2 + N_3 + \dots + N_i + \dots + N_m = \sum_{i=1}^m N_i = N = \text{const.} \quad (69)$$

Будем считать состояние системы известным и определённым, если известно распределение молекул по энергетическим уровням, т.е. известны числа  $N_1, N_2 \dots$

Термодинамическая вероятность или статистический вес данного макросостояния определяется соотношением (82)

$$G = \frac{N!}{N_1! N_2! N_3! \dots N_m!} \quad (70).$$

Ранее между вероятностью и энтропией

$$S = k \ln G \quad (74)$$

Подставим (82) в (86)

$$\ln G = S/k = \ln N! - \ln N_1! - \ln N_2! - \dots = \ln N! - \sum_{i=1}^m \ln N_i! \quad (76)$$

Используя формулу Стирлинга при больших  $N_i$

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

получим

$$\begin{aligned} \ln G = S/k &= N \ln N - N - \sum_{i=1}^m N_i \ln N_i + \sum_{i=1}^m N_i = N \ln N - \sum_{i=1}^m N_i \ln N_i \\ &= \sum_{i=1}^m N_i \cdot \ln N - \sum_{i=1}^m N_i \ln N_i = - \sum_{i=1}^m N_i \ln(N_i / N) \end{aligned} \quad (77)$$

$$d(\ln G) = - \sum_{i=1}^m dN_i \cdot \ln N_i \quad (78)$$

Экстремальность  $G$  означает, что

$$d(\ln G) = 0 \quad \text{т.е.}$$

$$\sum_{i=1}^m dN_i \cdot \ln N_i = 0 \quad (79)$$

Это соотношение справедливо для любого состояния; используем его для нахождения законов, характеризующих состояние равновесия, когда  $S$  и  $G$  принимают максимальные значения.

Для изолированной системы нужно добавить ещё два условия постоянства общего числа молекул и полной энергии из (81) и (87)

$$\delta N = \sum_{i=1}^m dN_i = 0 \quad (80)$$

$$\delta E = \sum_{i=1}^m E_i dN_i = 0 \quad (81).$$

Можно показать, используя метод Лагранжа для трёх последних уравнений, что

$$\ln N_i + \alpha + \beta E_i = 0, \quad \text{где } \alpha \text{ и } \beta \text{ - подобранные множители,}$$

которые представляются в виде

$$N_i = e^{-\alpha} \cdot e^{-\beta E_i}$$

Можно показать, что

$$\beta = 1/kT \quad \text{и пусть } \alpha = -\ln A$$

тогда получим распределение

$$N_i = K \cdot e^{-E_i/kT} \quad (82)$$

Это основное уравнение называется распределением Гиббса или каноническое распределение Гиббса. Открыто в 1901 г.

### г) Статистическая сумма (сумма по состояниям)

Статистическая термодинамика, возникшая на основе кинетической теории веществ, позволяет непосредственно из свойств молекул, полученных с помощью спектроскопических исследований, определить термодинамические свойства вещества, а следовательно, и рассчитать химическое равновесие, не прибегая к трудоемким и дорогостоящим калориметрическим измерениям при низких температурах.

Уравнения статистической термодинамики применимы к идеальным газам ( $p \rightarrow 0$ ). При использовании этих уравнений для высоких давлений необходимы соответствующие пересчеты.

Суммарную энергию, которой обладают молекулы газа, можно разделить на поступательную и внутримолекулярную. Последняя включает вращательную энергию (вращение молекулы вокруг центра тяжести), колебательную энергию (колебания атомов и групп атомов в молекуле), электронную энергию (электронное возбуждение), энергию спинов (ориентация *магнитных* моментов) ядер атомов в электромагнитном поле молекулы и так называемую «нулевую энергию» (энергия при  $T = 0$  К, состоящую из энергии химической связи и нулевой колебательной энергии).

Энергия возбуждения различных степеней свободы различна: если возбуждения поступательных степеней свободы требуется энергия порядка  $10^{-21}$  Дж/моль, то для вращательных необходимо  $10^1 - 10^2$  Дж/моль, для колебательных —  $10^3 - 10^5$  Дж/моль, а для электронных —  $10^8$  Дж/моль. Поэтому при обычных температурах поступательные и вращательные степени свободы возбуждены полностью, колебательные степени свободы возбуждены только *при* повышенных температурах, а возбуждение электронных уровней требует температур в несколько тысяч градусов. Если известна энергия вещества при различных температурах, то вычисление термодинамических функций представляет собой уже очень простую задачу.

Энергия вещества (системы), так же как и другие его термодинамические свойства, связана со статистической суммой по состояниям. В этой связи, прежде всего, рассмотрим сумму по состояниям или иначе - функцию распределения.

В любой молекулярной системе, находящейся в состоянии равновесия, число молекул, обладающих энергией  $E$ , пропорционально фактору Больцмана  $e^{-E/kT}$  где  $e$  — основание натуральных логарифмов,  $E$  — энергия одной молекулы,  $k$  постоянная Больцмана ( $1.3803 \cdot 10^{-16}$  эрг/К),  $T$  — абсолютная температура. В такой системе содержится некоторое число молекул ( $N_1$ ) с энергией  $E_1$ , некоторое число молекул ( $N_2$ ) с энергией  $E_2$  и т.д. Полное число молекул в системе равно  $N$ , причем

$$N = N_1 + N_2 + N_3 + \dots = \sum N_i, \quad (69)$$

а полная энергия системы

$$E = N_1 E_1 + N_2 E_2 + N_3 E_3 + \dots = \sum N_i \varepsilon_i. \quad (75)$$

Учитывая (82)  $N_i = K \cdot e^{-E_i/kT}$  и (69)  $\sum_{i=1}^m N_i = N$

получим

$$\sum N_i = K \cdot \sum e^{-E_i/kT} \quad K = \sum N_i / \sum e^{-E_i/kT}$$

подставим в (82)

$$\frac{N_i}{\sum N_i} = \frac{e^{-E_i/kT}}{\sum e^{-E_i/kT}} \quad (83)$$

Величина  $Z = \sum e^{-E_i/kT}$  называется суммой по состояниям и представляет собой сумму всех факторов Больцмана, т.е.

$$Z = e^{-E_1/kT} + e^{-E_2/kT} + e^{-E_3/kT} + \dots \quad (84)$$

С увеличением энергии  $E_i$ , которой обладает молекула в  $i$ -том состоянии, фактор Больцмана ( $e^{-E/kT}$ ) уменьшается. Энергия распределяется таким образом, что молекул с меньшим запасом энергии много, молекул богатых энергией — мало. Ряды, изображаемые уравнением (84), сходятся быстро, и хотя в принципе суммирование следует проводить до бесконечности, на практике часто оказывается достаточно учесть только несколько первых слагаемых.

Сумма по состояниям ( $Z$ ) относится к полному числу молекул ( $N$ ), как больцмановский фактор ( $e^{-E_i/kT}$ ) к ( $N_i$ ) — числу молекул в заданном состоянии с энергией  $E_i$ . Таким образом, сумму по состояниям можно считать обобщенным фактором Больцмана.

#### д) Вырожденность

Запишем выражение для суммы по состояниям в следующем виде:

$$Z = e^{-\varepsilon_a/kT} + e^{-\varepsilon_b/kT} + e^{-\varepsilon_c/kT} + e^{-\varepsilon_d/kT} + e^{-\varepsilon_f/kT} + \dots$$

и рассмотрим частный случай, когда энергетические уровни  $\varepsilon_a$  и  $\varepsilon_b$  расположены настолько близко друг к другу, что их можно считать практически совпадающими. В этом случае первые два члена можно заменить на  $2e^{-\varepsilon_0/kT}$ , где  $\varepsilon_0 = \varepsilon_a = \varepsilon_b$ . Аналогичным образом предположим, например, что совпадают энергетические уровни  $\varepsilon_c, \varepsilon_d$  и  $\varepsilon_f$ . В этом случае три слагаемых можно заменить выражением  $3e^{-\varepsilon_1/kT}$ , где  $\varepsilon_1 = \varepsilon_c = \varepsilon_d = \varepsilon_f$ . 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:

$$Z = g_0 \cdot e^{-\varepsilon_0/kT} + g_1 \cdot e^{-\varepsilon_1/kT} + \dots = \sum g_i \cdot e^{-\varepsilon_i/kT}. \quad (85)$$

Для атомного состояния вырожденность равна мультиплетности терма 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  $2I+1$ , где  $I$  — 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  $2I+1$  для вращательного уровня с квантовым числом  $I$ . Если второй атом отличается от первого то это дает сомножитель  $(2s_2 + 1)$ . Поэтому для двухатомной молекулы, построенной из различных ядер, так называемая спиновая вырожденность или спиновый квантовый вес равен

$$g_s = (2s_1 + 1) \cdot (2s_2 + 1).$$

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 обеими нечетными атомными массами соблюдается следующее правило:

$$g_s = (2s + 1)s \text{ для четных значений } I \text{ и}$$

$$g_s = (2s + 1)(s + 1) \text{ для нечетных значений } I.$$

Для ядер с четными атомными массами:

$$g_s = (2s + 1)s \text{ для нечетных значений } I \text{ и}$$

$$g_s = (2s + 1)(s + 1) \text{ для четных значений } I.$$

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, т.к. большинство химических реакций происходит без изменения ядерного спина и соответствующие им статистические веса сокращают.

#### е) Связь суммы по состояниям с термодинамическими функциями

Продифференцировав уравнение (84) по температуре при постоянном объеме получим

$$\left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_V = \frac{\varepsilon_1}{kT^2} e^{-\varepsilon_1/kT} + \frac{\varepsilon_2}{kT^2} e^{-\varepsilon_2/kT} + \dots = \frac{1}{kT^2} \sum_0^\infty \varepsilon_i \cdot e^{-\varepsilon_i/kT}. \quad (86)$$

Умножим обе части равенства на  $kT^2$  и разделим на  $Z$ . Учитывая, что  $dx/x = d \ln x$ , запишем

$$\frac{kT^2}{Z} \left( \frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_V = \frac{e^{-\varepsilon_1/kT}}{Z} \varepsilon_1 + \frac{e^{-\varepsilon_2/kT}}{Z} \varepsilon_2 + \dots = \frac{1}{Z} \sum_0^\infty e^{-\varepsilon_i/kT} \cdot \varepsilon_i. \quad (87)$$

Преобразовав это соотношение с помощью уравнения (83), получим

$$NkT^2 \left( \frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_V = N_1 \varepsilon_1 + N_2 \varepsilon_2 + \dots = \left( \sum_0^\infty N_i \varepsilon_i \right) \quad (88)$$

Из уравнений (10.2) и (10.11) следует, что

$$U = NkT^2 \left( \frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_V. \quad (89)$$

Это уравнение в общем виде связывает молекулярную величину — сумму по состояниям  $\mathbf{Z}$  с внутренней энергией для системы, состоящей из  $N$  одинаковых молекул при постоянной температуре  $T$ .