

# Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»



Навчально-науковий інститут  
Хімічних технологій та інженерії



## Фізична хімія

### Лекція 7

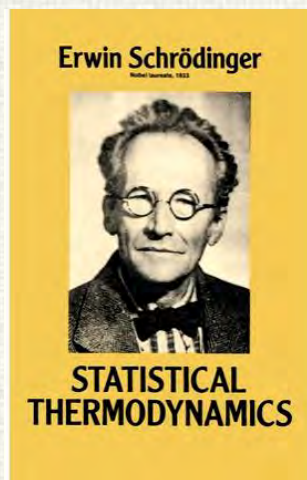
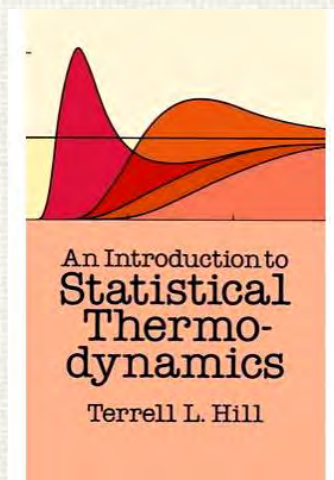
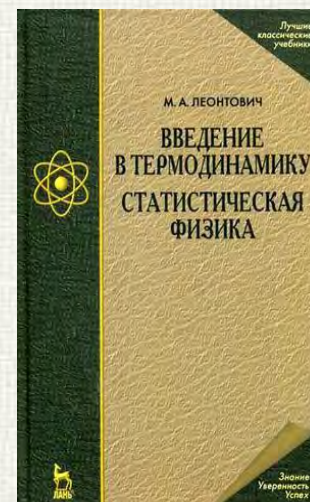
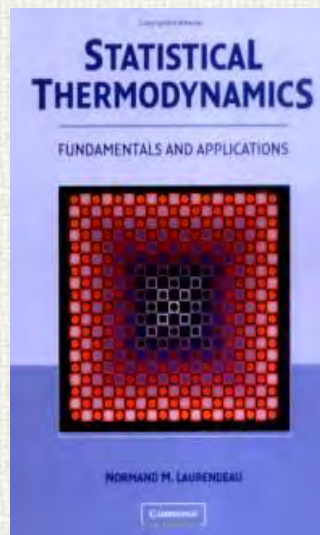
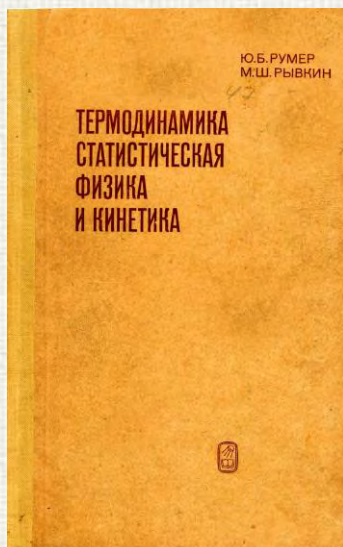
## Статистична термодинаміка

Харків 2023

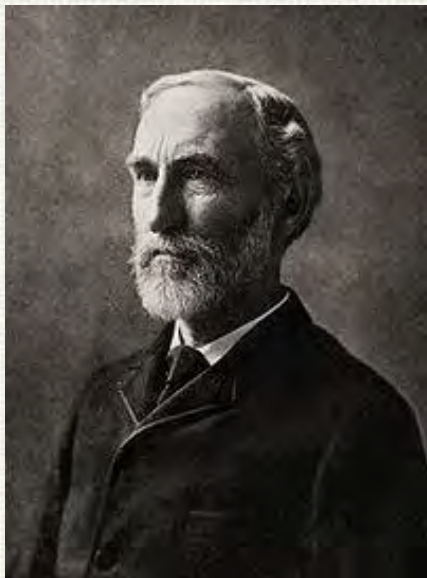
# ЗМІСТ

1. Головні визначення статистичної термодинаміки.
2. Сума за станами, її розрахунок.
3. Визначення термодинамічних величин із використанням суми за станами.

# Статистична термодинаміка...



# Статистична термодинаміка



Джозайя Уиллард  
Гиббс

Статистична термодинаміка, яка ґрунтується на ідеях **Л.Больцмана і Д. Гіббса**, дозволяє зв'язати мікроскопічний (рівень атомів і молекул) і макроскопічний опис рівноваги в хімічній системі. Для такого опису важливі розрахунки макроскопічних термодинамічних функцій на основі молекулярних параметрів хімічних сполук.

В даний час подібні обчислення можливі для газів і розведених рідких розчинів. Так, наприклад, можна розрахувати константу рівноваги хімічної реакції, якщо знати будову та енергетичні характеристики молекул реактантів і продуктів.



Людвиг Бóльцман

# Статистична термодинаміка: передумови

- **Статистична фізика** – гілка теоретичної фізики, присвячена вивченню властивостей і поведінки макроскопічних систем на підставі уявлень про їх атомно-молекулярну будову. Розділ статистичної фізики, у якому досліджують системи, що знаходяться у рівноважному стані, носить назву статистична термодинаміка.
- **Статистична термодинаміка** дозволяє розраховувати різноманітні молекулярні характеристики систем : середню швидкість молекул газу, кількість співударянь молекул газу одна з одною, параметри взаємодії у рідинах і газах і т.і.



# Класична і статистична термодинаміка

- Для опису систем, що складаються з великої кількості частинок, можна застосовувати два підходи: **мікроскопічний і макроскопічний**.
- **Макроскопічний підхід**, який застосовує класична термодинаміка, характеризує тільки макростани системи і використовує для цього незначну кількість змінних, наприклад, три: температуру, об'єм і кількість частинок. Якщо система знаходиться в стані рівноваги, то її макроскопічні параметри є сталими, тоді як мікроскопічні параметри змінюються з часом. Це означає, що кожному макростану відповідає декілька (насправді нескінченна кількість) мікростанів.
- **У мікроскопічному підході**, що ґрунтується на класичній або квантовій механіці, досконально характеризується мікростан системи, наприклад, координати та імпульси кожної частинки в будь-який проміжок часу. Мікроскопічний опис потребує розв'язання класичних або квантових рівнянь руху для величезної кількості змінних. Так, кожний мікростан ідеального газу в класичній механіці описується  $6N$  змінними ( $N$  - кількість частинок):  $3N$  координат і  $3N$  проекцій імпульсу.

# Класична і статистична термодинаміка

Термодинамічна  
система

```
graph TD; A[Термодинамічна система] --> B[Макростан]; A --> C[Мікростан]; B --> D[3 параметра : T, V, N]; C --> E[6 N параметрів: x, y, z, p_x, p_y, p_z];
```

**Макростан**

3 параметра :  $T, V, N$

**Мікростан**

6  $N$  параметрів:  
 $x, y, z, p_x, p_y, p_z$

# Статистична термодинаміка

- Статистична термодинаміка встановлює зв'язок між цими двома підходами. Основна ідея полягає в наступному: якщо кожному макростану відповідає значна кількість мікростанів, то кожен з них робить свій внесок у макростан. Тоді властивості макростану можна розраховувати як середнє по всіх мікростанах, тобто підсумовувати їх внески з урахуванням статистичної ваги.
- Усреднення по мікростанах проводять з використанням поняття **статистичного ансамблю**. **Ансамбль** - це нескінченний набір ідентичних систем, що знаходяться у всіх імовірних мікростанах, які відповідають одному макростану. Кожна система ансамбля - це один мікростан. Весь ансамбль описується деякою **функцією розподілу** по координатах і імпульсах  $(p, q, t)$ , яка визначається наступним чином:  
 $P(p, q, t) dp dq$  - це імовірність того, що система ансамбля знаходиться в елементі об'єму  $dp dq$  поблизу точки  $(p, q)$  в момент часу  $t$ .
- **Сенс функції розподілу полягає в тому, що вона визначає статистичену вагу кожного мікростану у макростані.**



# Статистична термодинаміка

- Існування функції розподілу складає сенс *головного постулату класичної статистичної механіки* :
- **Макроскопічний стан системи однозначно задається деякою функцією розподілу, що задовольняє умовам нормування і позитивної визначеності.**

Для рівноважних систем і рівноважних ансамблів функція розподілу не залежить явно від часу:

$$\rho = \rho(p, q).$$

- Явний вид функції розподілу залежить від типу ансамбля. Розрізняють три основних типи ансамблів:
- **Мікροканонічний ансамбль**
- **Канонічний ансамбль**
- **Великий канонічний ансамбль**