

Національний технічний університет
«Харківський політехнічний інститут»



Навчально-науковий інститут
Хімічних технологій та інженерії



Фізична хімія

Лекція 7

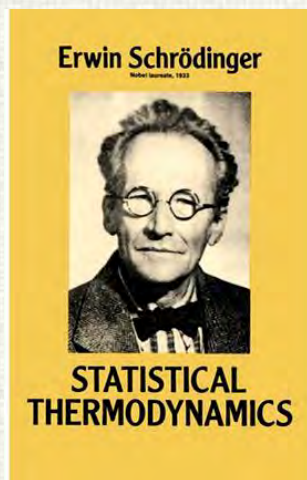
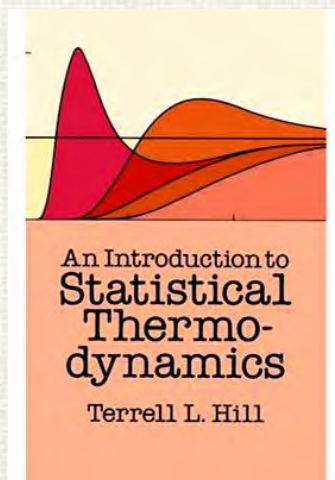
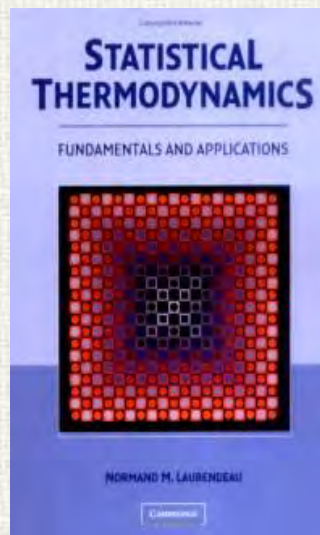
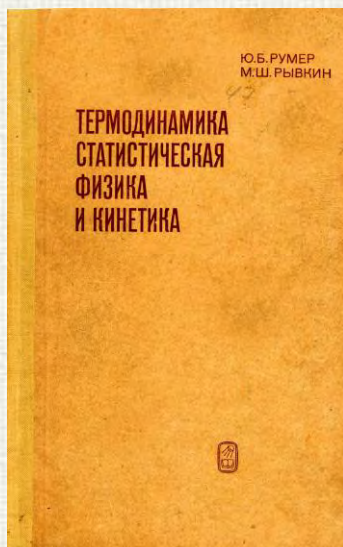
Статистична термодинаміка і елементи синергетики

Харків 2024

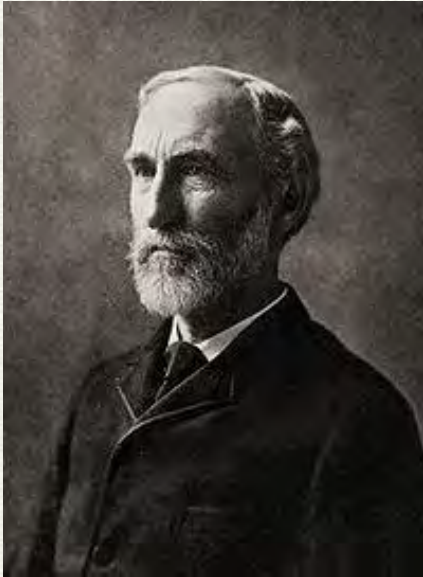
ЗМІСТ

- 1. Головні визначення статистичної термодинаміки.*
- 2. Сума за станами, її розрахунок.*
- 3. Визначення термодинамічних величин із використанням суми за станами.*
- 4. Історичні аспекти синергетики*
- 5. Характеристика відкритих систем*
- 6. Синергетика : Основні визначення*
- 7. Приклади самоорганізації систем*

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 реагентів 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**

Мікроканонічний ансамбль

- Мікроканонічний ансамбль описує ізольовані системи і характеризується змінними: E (енергія), V (об'єм), N (кількість частинок). В ізольованій системі всі мікростани рівноімовірні (*постулат рівної апріорної імовірності*):
- Фазова точка системи з рівною імовірністю може бути знайдена в будь-якій ділянці шару і не виходить за його межі:
- $\rho(p, q) = \text{const}$, якщо $E \leq H(p, q) \leq E + \delta E$,
 $\rho(p, q) = 0$, якщо $E \geq H(p, q) \geq E + \delta E$

Іншими словами, фазова точка системи міститься в тонкому шарі між двома гіперповерхнями постійної енергії у фазовому просторі системи: $H(q, p) = E_{\square}$ та $H(q, p) = E_{\square} + \delta E$.

Канонічний ансамбль

- Канонічний ансамбль описує системи, що знаходяться в тепловій рівновазі з оточуючим середовищем. Теплова рівновага характеризується температурою T , тому функція розподілу також залежить від температури:

$$\rho(p, q) = \text{const} \cdot \exp \left[- \frac{H(p, q)}{kT} \right]$$

$k = 1.38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К – стала Больцмана).

Значення константи визначається з умов нормування.

Великий канонічний ансамбль

■ Великий канонічний ансамбль описує відкриті системи, що знаходяться в тепловій рівновазі і здатні обмінюватись масою з довкіллям. Теплова рівновага характеризується температурою T , а рівновага по числу частинок - хімічним потенціалом μ . Тому функція розподілу залежить від температури і хімічного потенціалу. В явній формі вираз для функції розподілу великого канонічного ансамблю є доволі складним.



В статистичній теорії доводять, що **для систем зі значною кількістю частинок ($\sim 10^{23}$) всі три типи ансамблів еквівалентні** один до одного. Використання будь-якого з них веде до одних і тих же термодинамічних властивостей, тому вибір типу ансамблю для опису термодинамічної системи диктується лише зручністю математичної обробки функції розподілу.