

**Національний технічний університет
«Харківський політехнічний інститут»**



**Навчально-науковий інститут
Хімічних технологій та інженерії**



Фізична хімія

Лекція 7

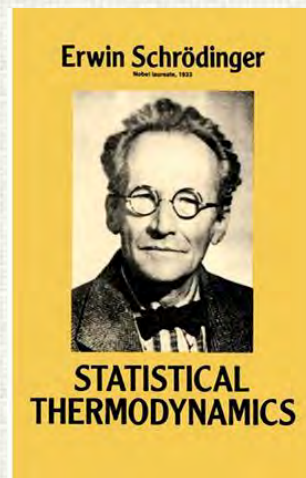
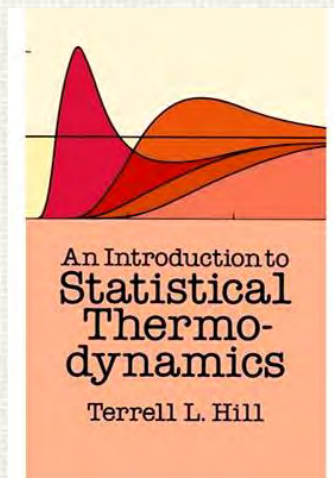
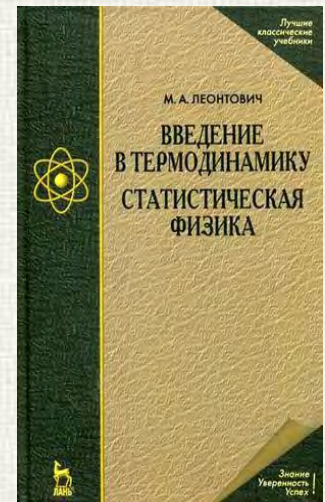
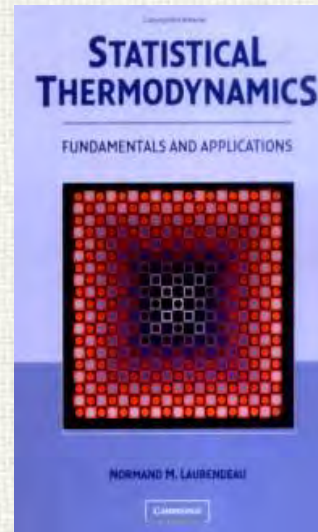
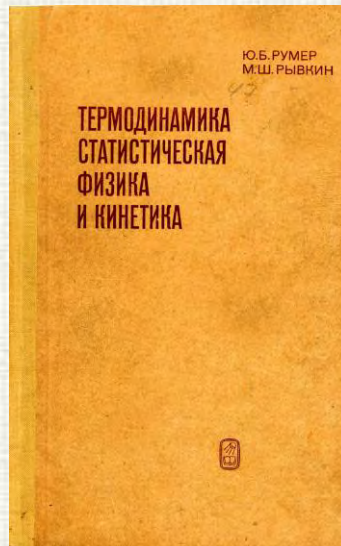
Статистична термодинаміка і елементи синергетики

Харків 2025

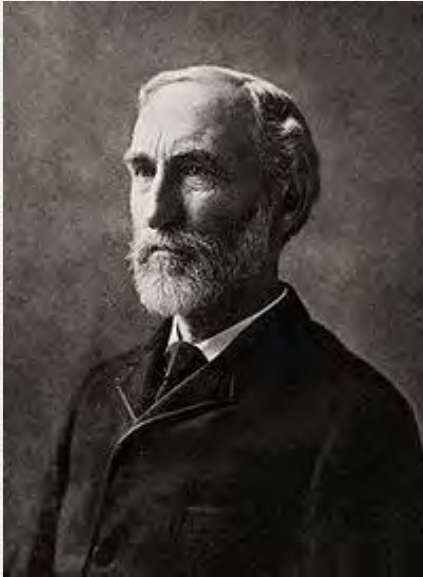
ЗМІСТ

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

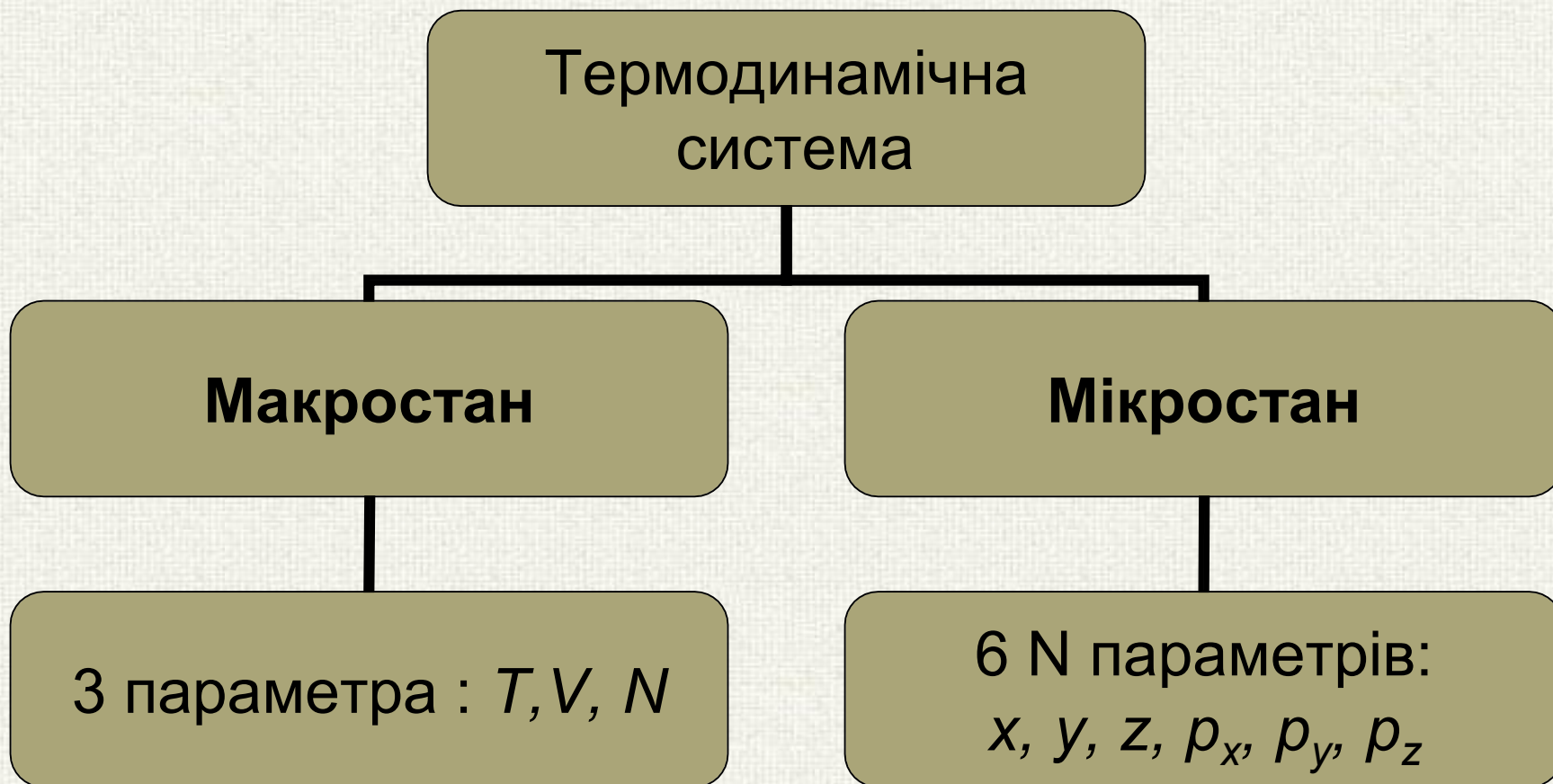
- **Статистична фізика** – гілка теоретичної фізики, присвячена вивченню властивостей і поведінки макроскопічних систем на підставі уявлень про їх атомно-молекулярну будову. Розділ статистичної фізики, у якому досліджують системи, що знаходяться у рівноважному стані, носить назву статистична термодинаміка.
- **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



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:
- **Мікроканонічний 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: $H(q, p) = E$ та $H(q, p) = E + \delta E$.

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.