

Сума за станами та її властивості

- **Сума за станами** (статистична сума, статистичний інтеграл) - це нормувальний множник функції розподілу канонічного ансамблю. Якщо відомі **рівні енергії системи E_i** і їх **статистичні ваги g_i** (тобто, число рівнів з енергією E_i), то сума за станами має вигляд:

$$Z(T, V, N) = \sum_i g_i \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right)$$

- де T - температура, V - об'єм системи, N - число частинок. Назва "сума за станами" відбиває той факт, що функція $Z(T, V, N)$ являє собою суму больцманівських множників для кожного з рівнів енергії.
- Інколи суму за станами для системи, що складається з однакових частинок, визначають через інтеграл по фазовому простору (звідси і назва – «статистичний інтеграл»)

Сума за станами та її властивості

- Головна перевага суми за станами полягає в тому, що ***вона містить в собі всю термодинамічну інформацію про систему.*** Якщо будь-яким чином (аналітично или чисельно) вдалось розрахувати суму за станами системи, то можна визначити всі термодинамічні функції і знайти рівняння стану цієї системи.
- Таким чином, ***голове завдання статистичної термодинаміки зводиться до розрахунку сум за станами термодинамічних систем.***



Властивості суми за станами

- 1. Сума за станами - безрозмірна величина. Вона залежить від температури, об'єму і кількості частинок: $Z = Z(T, V, N)$. Від температури вона залежить в явному вигляді, а від об'єму і кількості частинок залежать рівні енергії: $E_i = E_i(V, N)$.
- 2. Сума за станами - не абсолютна величина: вона визначена з точністю до сталого множника, який залежить від вибору точки відліку енергії. Якщо зсунути точку відліку, тобто змінити всі рівні енергії на одну й ту ж величину: $E_i \rightarrow E_i + \epsilon$, то всі больцманівські множники зростуть (або зменшаться) в одне й те ж число разів, і у стільки ж разів зміниться сума за станами:

$$Z \rightarrow Z \times \exp\left(-\frac{\epsilon}{kT}\right)$$

За точку відліку беруть енергію системи при абсолютному нулі, U_0 .

Властивості суми за станами

- 3. При $T \rightarrow 0$ всі больцманівські множники прямують до 0 за виключенням того, який відповідає нижньому рівню енергії, тому сума за станами спрямовується до статистичної ваги цього рівня:

$$\lim_{T \rightarrow 0} Z(T) = g_0$$

За низьких температур внесок у суму за станами роблять лише рівні з невеликою енергією ($E \sim kT$).

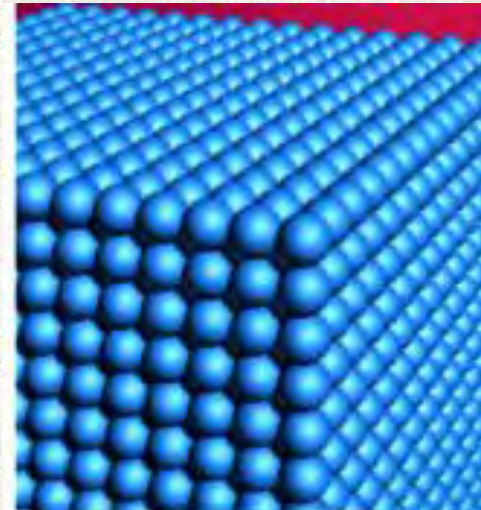
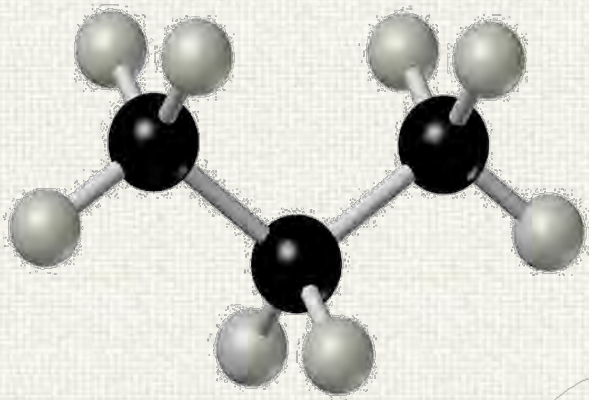
- 4. При $T \rightarrow \infty$ всі експоненти, що входять у рівняння суми за станами, спрямовуються до 1, тому сума за станами спрямована до суми статистичних вагів всіх рівнів:

$$\lim_{T \rightarrow \infty} Z(T) = \sum_i g_i$$

яка може бути кінцевою або нескінченною залежно від кількості рівнів енергії.

Властивості суми за станами

- 5. Сума за станами - монотонно зростаюча функція температури. З цього витікає, що похідна $(\delta Z / \delta T)_{V,N}$, розрахована з визначення суми за станами, позитивна за любых температур.
- 6. Головна властивість суми за станами – її зв'язок з термодинамічними функціями.



Зв'язок суми за станами з термодинамічними функціями (1)

- Внутрішню енергію термодинамічної системи можна надати як середню енергію по всіх рівнях з урахуванням їх заселеності :

$$U - U_0 = \frac{\sum_i E_i g_i \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right)}{\sum_i g_i \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right)}$$

де U_0 - енергія при абсолютному нулі $T = 0$. Праву частину цього рівняння можна перетворити за допомогою визначення суми за станами і надати у вигляді :

$$U - U_0 = kT^2 \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_V$$

- Таким чином, якщо знати суму за станами, можна визначити внутрішню енергію як функцію температури і об'єму.

Зв'язок суми за станами з термодинамічними функціями (2)

- Друге головне співвідношення пов'язує суму за станами і енергією Гельмгольца:

$$F - U_0 = -kT \ln Z$$

- Якщо продиференціювати функцію F за температурою і об'ємом, можна знайти ентропію і тиск:

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = k \ln Z + kT \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T}\right)_V = k \ln Z + \frac{U - U_0}{T}$$

$$p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = kT \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial V}\right)_T$$

- Останнє співвідношення є термічним рівнянням стану, тобто надає залежність тиску від об'єму і температури.
- З використанням одержаних співвідношень можна знайти інші термодинамічні функції, при цьому всі термодинамічні функції визначаються не самою сумою за станами, а її логарифмом.

Синергетика

Синергетика – (від грецького ***sinergeia*** – спільна дія) – новітня методологія наукового пошуку, орієнтована на зрозуміння цілісної картини світу, на пошук універсальних законів еволюції і самоорганізації відкритих, нерівноважних і нелінійних систем.

«Синергетика» означає спільну, об'єднуючу дію і підкреслює кооперативний характер ефектів, пов'язаних з самоорганізацією.

Синергізм



Автомайстерня в Греції
(п-ів Халкідіки)



НТУ «ХПІ»

■ **Синергізм.** Термін **синергетика** означає спільну або корпоративну дію, а **синергетический ефект** – зростання ефективності діяльності в інтеграції, злиття окремих частин в єдину систему.

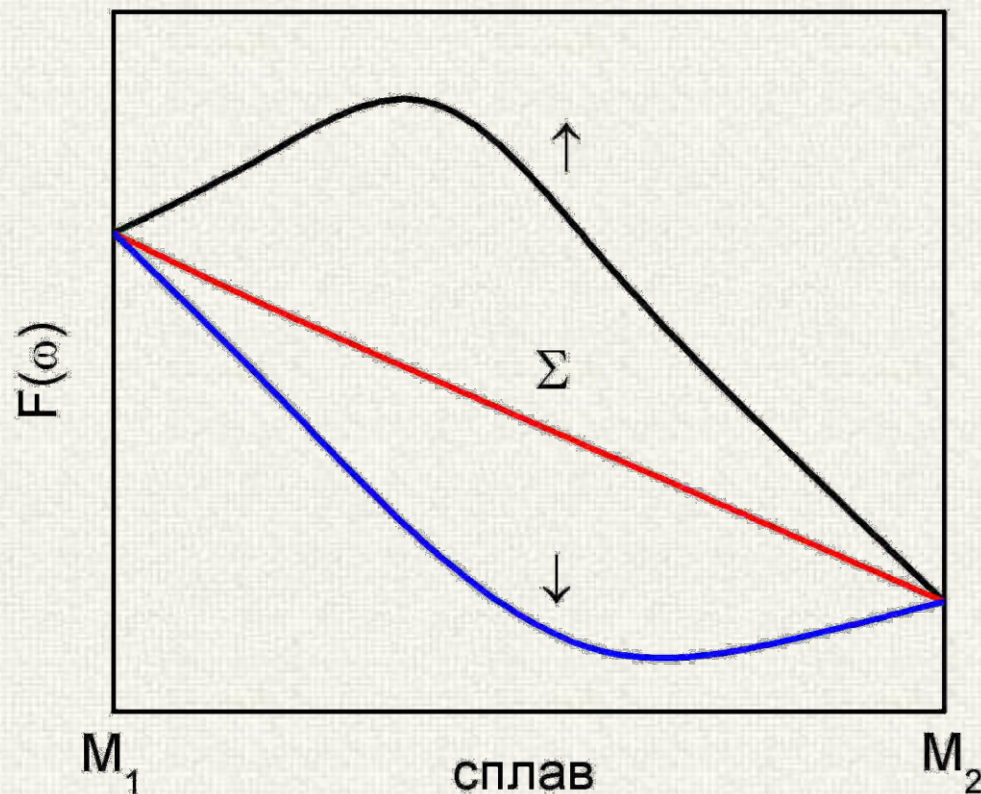
■ **Питання** – наскільки термінологія синергетики, а точніше – саме синергізм, можна застосовувати до таких об'єктів, як конденсовані системи?

Із визначення об'єкта дослідження синергетики «процеси в складних відкритих нерівноважних системах...» випливає, що сукупність вказаних системотвірних ознак повною мірою можна застосувати до процесів у фізико-хімічних системах, до яких відноситься, зокрема, і сплавоутворення.

■ **Дійсно, в умовах зовнішнього впливу така сплавотвірна система є складною, відкритою і нерівноважною.**



Функціональні властивості металевих сплавів: кількісні характеристики



- $\uparrow$ – синергетичні
- Σ – адитивні
- $\downarrow$ – інгібування

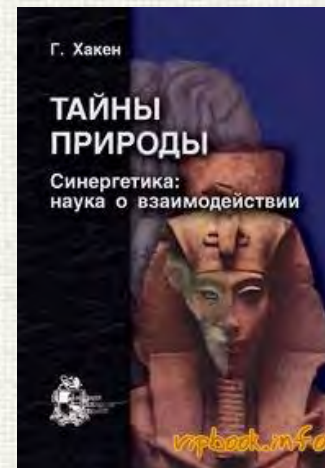
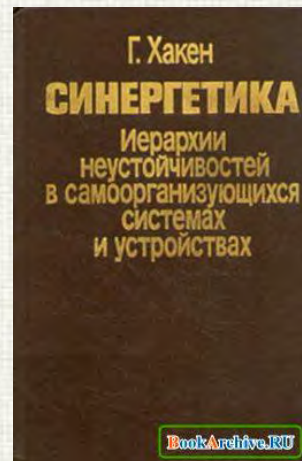
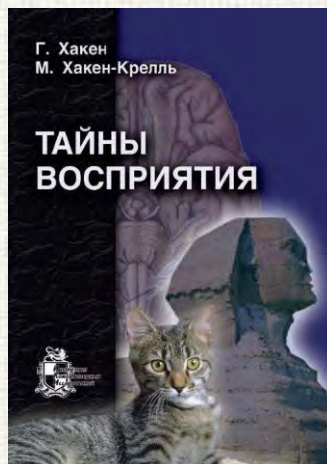
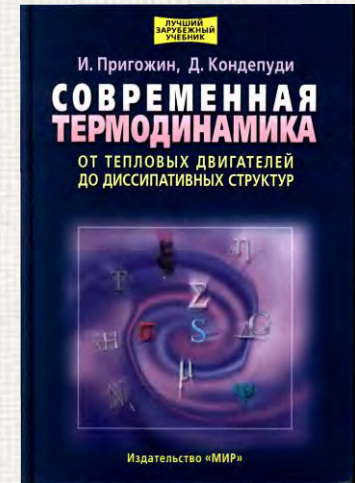
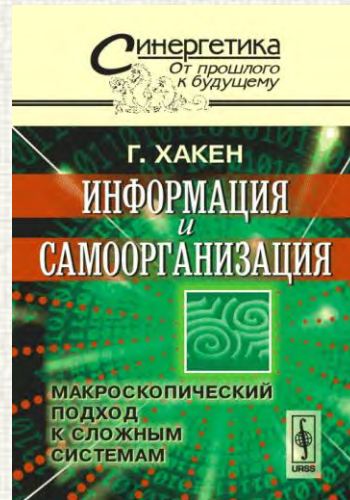
Синергетичні сплави: легкоплавкість

Название сплаву	Вміст елементів, мас.%					T _{пл.} , °C
	Pb	Sn	Cd	Bi	In	
ПОС 61	38	62	-	-	-	183
Сплав Розе	28	22	-	50	-	100
Сплав Ньютона	31, 2	18,8	-	50	-	94
Сплав Розе	25	25	-	50	-	93
Сплав Філдса	-	25	-	58	17	79
Сплав Вуда	25	12,5	12,5	50	-	68
Легкоплавкий	22,6	8,3	5,3	44,7	19,1	47
T _{пл.} метала, °C	327,4	232	321	271,4	156,6	-

«Хімічна чайна церемонія» в XIX сторіччі



Синергетика



Герман Хакен

- **Хакен Герман** (народився 12 липня 1927 р.) — німецький фізик-теоретик, засновник **синергетики**. Вивчав фізику і математику в університетах Галле (1946—1948) та Ерлангена (1948—1950), одержав ступені доктора філософії і доктора природничих наук.
- З 1960 р. професор теоретичної фізики університета Штутгарта. До жовтня 1997 р. був директором Інституту теоретичної фізики і синергетики університета Штутгарта. З грудня 1997 р. є почесним професором і очолює Центр синергетики в цьому інституті, а також веде дослідження в Центрі по вивченню складних систем в університеті Флориди (США). Він є видавником шпрингерівської серії книг із синергетики, в межах якої вже надруковано понад 100 тт.



Future: Коливальні хімічні реакції



Ілля Романович
Пригожин
(1917- 2003)

В 1955 р. бельгійський фізик і фізикохімік, автор теорії термодинаміки необоротних процесів І.Р. Пригожин (Нобелівська премія з хімії, 1977 р.), довів, що у відкритій системі поблизу стаціонарного стану, достатньо віддаленого від хімічної рівноваги, можуть виникати хімічні коливання.

Автор **теорії дисипативних структур**

I. Пригожин: Коливальні хімічні реакції

I. Пригожин сформулював новий принцип - **порядок через флуктуацію** (будь-яке коливання або будь-яке періодичне змінення).

Подальші дослідження довели, що цей принцип являє собою базисний механізм розвитку еволюційних процесів у всіх галузях – від атомів до галактик, від окремих клітинок до людських організмів та аж до спільнот і культур.

На підставі цих спостережень з'явилась можливість сформулювати єдину точку зору на еволюцію, об'єднуючим принципом якої є не стабільний стан, а динамічні стани неврівноважених систем.

Remember: Відкриті системи

Відкриті системи - це термодинамічні системи , що обмінюються з довкіллям (середовищем), речовиною, енергією та імпульсом.

$$dS = dS_i + dS_e, \text{ де}$$

dS_i - виробництво ентропії всередині системи,

dS_e - потік ентропії, обумовлений обміном енергією і речовиною з оточуючим середовищем.

$$P = dS / dt; \quad P = \min, \quad dP = 0;$$

$$dP / dt < 0, \text{ де}$$

P - створення ентропії

Рівноважний і нерівноважний стан системи

Рівноважний стан

Система змінює свою структуру тільки при наявності сильних збурень.

Елементи системи перебувають в хаотичному русі. Ентропія зростає.

Один дискретний стабільний стан систем.

Нечутливість до флуктуацій.

Поведінка системи характеризується лінійними залежностями.

Нерівноважний стан

Система міняє свою структуру, реагує на зовнішні умови. Приток енергії створює в системі упорядкованість; ентропія зменшується.

Нерівноважність - причина порядку системи; її елементи поводять себе корельовано.

Множина дискретних стабільних станів системи.

Чутливість до флуктуацій.

Наявність біфуркацій (критичні стани, переломні точки в розвитку системи).

Невизначеність поведінки системи.