**Лекция1 Статистическая физика и статистическая термодинамика**

**Цель: Познакомить студентов с предметом и задачами статистической термодинамики.**

При изучении разнообразных физико-химических систем наряду с формальным термодинамическим методом применяется в настоящее время метод, основанный на принципах статистической физики, которая изучает системы, построенные из большого числа частиц, методом теории вероятностей.

Особенностью систем, построенных из очень большого числа частиц, т.е. систем с очень большим числом степеней свободы, является отсутствие возможности задать начальные условия, под которыми в классической механике понимаются значения координат и скоростей частиц в начальный момент времени. Действительно, для таких систем число начальных условий чрезвычайно велико, и их нельзя определить экспериментально. Однако, известно, что без знания начальных условий нельзя проинтегрировать уравнения движения частиц. Поэтому статистическая физика базируется на законах статистической механики, изучающей системы, начальные условия которых не полностью известны.

Применение такой статистической механики к системам, построенным из большого числа частиц оказалось чрезвычайно плодотворным, особенно при изучении систем в состоянии термодинамического равновесия. В частности, методы статистической физики позволили обосновать основные положения термодинамики. Это привело к возникновению нового её раздела, названного *статистической термодинамикой*. Статистическая термодинамика, изучающая системы, находящиеся в состоянии термодинамического равновесия, является частью статистической физики. Другой её частью является *статистическая кинетика*, изучающая скорости процессов во времени в системах, построенных из большого числа частиц, не находящихся в состоянии термодинамического равновесия.

Основным достоинством статистической термодинамики является то, что она позволяет статистически обосновать основные термодинамические величины: например, температуру, энтропию и др.

В классической термодинамике состояние системы описывается с помощью небольшого числа параметров, которые доступны непосредственному измерению. Обычно это такие параметры как температура *T*, давление *P* и объем *V*. Термодинамическое состояние системы, характеризуемое значениями таких основных параметров*,* называют *макросостоянием*. Однако каждое вещество, т.е. система, состоит из отдельных молекул. Термодинамическое состояние отдельных молекул называется *микросостоянием*.

В условиях равновесия макроскопические параметры системы постоянны, но микроскопические параметры изменяются со временем. Это означает, что каждому макросостоянию соответствует несколько (на самом деле, бесконечно много) микросостояний.

Большое число различных микросостояний, отвечающее данному макросостоянию, называется *термодинамической вероятностью*. Она обозначается символом *W*. Величина термодинамической вероятности *W* представляет собой меру вероятности данного макросостояния: чем больше значение *W*, тем вероятнее пребывание системы в данном состоянии.

Термодинамическую вероятность макросостояния не следует смешивать с его математической вероятностью *ω*. Математическая вероятность всегда меньше единицы и равна отношению числа случаев, в которых реализуется данное состояние, к общему числу всех возможных случаев. Термодинамическая вероятность выражается целым положительным числом.

Микросостояния молекул можно описать методом классической механики. Для этого необходимо знать положение и скорости всех молекул (или импульсы движения).

В классической механике микросостояние обычно изображают точкой в 2*l*-мерном евклидовом пространстве. В нем строится *2l* осей, на которых откладываются значения координат *qx, qy, qz* и импульсов *px, py,pz*. Это пространство называют *фазовым пространством*. Точка, которая изображает микросостояние в таком пространстве, называется *фазовой точкой*. С течением времени состояние системы будет изменяться, и фазовая точка будет описывать в фазовом пространстве линию, которая называется *фазовой траекторией*. Движение частиц происходит в действительности в обычном пространстве, а фазовое пространство применяется в классической механике для графического изображения микросостояния системы.

Для систем, изучаемых в статистической термодинамике, фазовое пространство имеет очень большое число измерений. Например, для одного моля одноатомного газа, состояние которого определяется *3NA* координатами и *3NA* импульсами (*NA* – число Авогадро), фазовое пространство будет иметь *6NA*, т.е. ~36⋅1023 измерений. Естественно, что для таких систем нельзя ни определить экспериментально положение фазовой точки (микросостояние) в данный момент времени, ни проинтегрировать дифференциальные уравнения механики. Это и вызывает необходимость применения особых методов статистической механики, которые заключаются в рассмотрении множества микросостояний, совместимых с заданными внешними условиями, и вычислении по этому множеству средних значений физических величин.

Рассмотренное нами описание микросостояний методом классической механики является приближенным. Известно, что движение микрочастиц подчиняется законам квантовой механики. Это следует учитывать при описании микросостояний, приняв во внимание два весьма существенных условия.

1. Во-первых, для квантовомеханических систем нельзя принципиально измерять одновременно и координаты и импульсы и, следовательно, для описания микросостояния нельзя использовать *l* координат и *l* импульсов, т.е. задать микросостояние в виде точки в фазовом пространстве. Для описания микросостояния в квантовой механике используют волновую функцию *Ψ,* зависящую от координат и времени, или функцию импульсов *Φ*, зависящую от импульсов и времени. Микросостоянию, описываемому определенной волновой функцией, соответствует определенный энергетический уровень *En*. Эти уровни могут быть невырожденными и вырожденными. Энергетический уровень *En* оказывается вырожденным в системах с очень большим числом степеней свободы. Именно такие системы изучаются в статистической термодинамике. Степень вырождения уровня *Ωn* (вес уровня) представляет очень большое число.
2. Во-вторых, при применении микросостояний для характеристики изучаемой системы нужно учесть неразличимость частиц, выражающуюся в виде требований перестановочной симметрии, накладываемых на волновые функции. В природе существуют по отношению к обмену частиц только два рода частиц – бозоны и фермионы. Состояния систем, построенных из бозонов, описываются полными симметричными волновыми функциями. Состояния систем, построенных из фермионов, - полными антисимметричными функциями. Естественно, что из-за указанных требований симметрии в системах, построенных из нелокализованных бозонов и фермионов (такие частицы будут неразличимы из-за отсутствия «локализации»), будет реализоваться меньшее число микросостояний, чем при отсутствии требований симметрии. Это меньшее число реализующихся микросостояний будет различным для систем, построенных из бозонов, и систем, построенных из фермионов, и это обстоятельство существенным образом скажется при вычислении средних термодинамических свойств.

Кроме нелокализованных систем (к которым относятся газы, жидкости и др.) существуют системы, для которых учет требований перестановочной симметрии не снижает числа возможных микросостояний. Это так называемые *локализованные системы*. Примером такой системы являются атомы твердого тела, образующие кристаллическую решетку. Частицы (фермионы или бозоны), локализованные в пространстве, теряют свою неразличимость (прикованность частиц к разным местам создает между ними различие, и частицы можно отличить друг от друга и нумеровать). Так, для локализованных систем число линейно независимых волновых функций, полученных перестановками частиц, совпадает с числом линейно независимых функций, удовлетворяющих условиям симметрии. При подсчете число возможных микросостояний и вычислении средних в таких системах можно игнорировать условия симметрии. Квантовая статистика, в которой можно не учитывать требования симметрии, *называется полной квантовой статистикой Больцмана*. Таким образом, существуют три квантовые статистики: 1) статистика Ферми-Дирака (антисимметричная статистика); 2) статистика Бозе-Эйнштейна (симметричная статистика); 3) полная квантовая статистика Больцмана. Последняя, применимая к локализованным системам, оказалась применимой с известной поправкой и к разреженным газам при очень низких температурах. Это обусловливается тем обстоятельством, что в предельном случае статистика Ферми-Дирака и статистика Бозе-Эйнштейна приводят к такому же распределению частиц по квантовым состояниям, какое дает полная квантовая статистика.

Литература

1. Оспанова А.К., Омарова Р.А. Основы статистической термодинамики, Алматы. 2011. 105 с.
2. Оспанова А.К. и др. Теории и проблемы физической химии. Алматы. 2021. С. 198