**Лекция 3.**

**Цель: Познакомить студентов с методом расчета микросостояний по Больцману**

**Подсчет микросостояний по Больцману**

В системах, состоящих из большого числа молекул, например одного моля какого-либо химически чистого газа, для описания механического состояния проще применять фазовое *μ-*пространство *2f* измерений, если *f* – число степеней свободы молекулы. Точка в таком пространстве будет точно определять координаты (*q1 … qf*) и импульсы (*р1 …рf*) данной единственной молекулы. Число измерений в *γ*-пространстве, применяемом для описания состояния всей системы в целом, будет в *N* раз большим, т.е. равно *2Nf* , если *N* – число молекул в системе. Если между молекулами системы отсутствуют (значительные) силы взаимодействия (но все-таки некоторое взаимодействие между молекулами должно иметь место, так как иначе будет исключен обмен энергией между молекулами и окажется невозможным установление равновесного распределения – система, лишенная любого взаимодействия между молекулами, не будет эргоидна), то *γ*-пространство системы можно представить совокупностью индивидуальных *μ*-пространств. Местонахождение точки в *γ*-пространстве системы описывает положение изображающей точки каждой молекулы в её собственном *μ*-пространстве и определяет состояние (микросостояние) всей системы в целом. Очевидно также, что мгновенное микросостояние системы *N* молекул будет характеризоваться распределением изображающих точек в *μ*-пространствах. Как уже говорилось ранее, с классических позиций данному равновесному макросостоянию будет соответствовать бесконечно большое число микросостояний, так как молекулы все время движутся и сталкиваются, обмениваясь импульсами.

Существенно ограничить число микросостояний, чтобы оно не было бесконечно большим. Для этого достаточно условиться определять координаты и импульсы частиц не с абсолютной точностью, а считать, что эти характеристики лежат в пределах от *qi* до *qi +dqi* и от *pi* до *pi + dpi*. Иными словами, чтобы сделать множество макросостояний счетным, фазовое *μ* –пространство разбивают на элементарные ячейки объёмом (в квантовой статистике, используя принцип неопределенности Гейзенберга *dqdp ≥ h*, где *h* – постоянная Планка (точнее – деленная на *2π*), считают элементарную ячейку *Δω = h*. В классической статистике объем ячейки остается неопределенным)

*Δω = dqi … dqf dpi … dpf* (1)

и считают состояние молекулы достаточно определенным, если соответствующая ей фигуративная точка находится в данной элементарной ячейке.

При рассмотрении молекул идеального газа пользуются статистикой Больцмана, согласно которой:

1) все размещения молекул в фазовом пространстве равновероятны;

2) данное распределение молекул по фазовым ячейкам образует данное макросостояние;

3) перемещение молекул внутри ячейки не образует нового микросостояния;

4) перестановка двух молекул в двух ячейках соответствует новому микросостоянию.

В классической статистике Больцмана макросостояние системы, например, любого идеального газа характеризуется числом фазовых точек в различных ячейках фазового пространства. Для характеристики микросостояний в этой статистике необходимо указать также, фазовые точки каких именно молекул находятся в тех или иных ячейках. Иными словами, *молекулы считаются различимыми* и обмен местами двух молекул, находящихся в различных ячейках, не изменяя макросостояния, даст новое макросостояние.

Таким образом, число микросостояний, соответствующих данному макросостоянию, можно подсчитать, найдя число способов размещения фигуративных точек по ячейкам. Пример расчета микросостояний по Больцману рассмотрим в дальнейшем.

В статистической термодинамике постулируется, что каждая предоставленная самой себе изолированная система стремится перейти в наиболее вероятное состояние: при этом термодинамическая вероятность изолированной системы приближается к максимуму. Таким образом, максимуму термодинамической вероятности соответствует равновесное состояние системы.

Статистическая термодинамика обосновывает второе начало термодинамики. Из постулатов статистической термодинамики второе начало получается как следствие.

**Пример расчета числа микросостояний системы**

Поясним определение числа микросостояний на примере простой системы из трех одинаковых молекул *a, b, c*. Они находятся в сосуде, который мы мысленно раздели на три равные по объему ячейки. Каждая из трех молекул может в любой момент находиться в одной из трех ячеек, так как движение молекул хаотично и все размещения равновероятны.

Определим термодинамическую вероятность распределения молекул по ячейкам, т.е. число микросостояний, отвечающих данному макросостоянию. Если все молекулы расположены в одной ячейке, то термодинамическая вероятность равна единице (*W* = 1), так как все перестановки внутри ячейки не учитываются. Таких макросостояний может быть три, т.е. одновременно три молекулы могут быть либо в первой, либо во второй, либо в третьей ячейке:

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Номер ячейки | 1 | 2 | 3 |
| Одно микросостояние, соответствующее данному макросостоянию | a b c | - | - |

Когда в одной ячейке находятся две молекулы, а в другой – одна и в третьей нет молекул, то *W =3*, так как между ячейками 1, 2, 3 можно сделать три перестановки молекул *a, b, c*:

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Номер ячейки | 1 | 2 | 3 |
| Три микросостояния, соответствующие данному макросостоянию | a b  a c  b c | c  b  a | -  -  - |
|  |  |  |  |

При этом имеется шесть макросостояний: каждому макросостоянию соответствуют три микросостояния. При равномерном распределении молекул – по одной в каждой ячейке – вероятность *W = 6*, так как может быть шесть разных размещений молекул *a, b, c* между ячейками 1, 2, 3, т.е. шесть микросостояний:

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Номер ячейки | 1 | 2 | 3 |
| Шесть микросостояний, соответствующих данному макросостоянию | a  a  b  b  c  c | b  c  c  a  b  a | c  b  a  c  a  b |

При этом имеется одно макросостояние, которому соответствуют шесть микросостояний. Вероятность равномерного распределения молекул наибольшая.

Таким образом, для определения термодинамической вероятности следует общее число всех перестановок 1⋅2⋅3 =3! Разделить на число перестановок в каждой ячейке:

*W1 = = 1; W2 =  = 3; W3 =  = 6* (2)

(факториал нуля равен единице).

В общем случае термодинамическая вероятность равна

*W = *, (3)

где *n* – общее число молекул; *N1, N2, …, Nn* – число молекул в ячейках 1, 2, …, *n*.

При равномерном распределении *N* частиц по *n* ячейкам наибольшая термодинамическая вероятность *Wm* равна

*Wm = *. (4)

При *N = 15* и *n = 3 Wm = 7,6⋅105*; при *N =20* и *n =4 Wm = 1,173⋅1010*. С увеличением числа молекул термодинамическая вероятность равномерного распределения растет чрезвычайно быстро, поэтому обычный газ, в одном моле которого заключено 6,022⋅1023 частиц, равномерно заполняет предоставленный ему объем. Газ находится в равновесном состоянии.

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