Курс «Теории и проблемы физической химии»

Лекция № 8

Тема: Основы статистической термодинамики. Закон Больцмана о распределении частиц в макросистемах.

Цель: Познакомить с основами статистической термодинамики и законом Больцмана.

**Основы 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.

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.

**Теорема Лиувилля**

Движение фазовых точек, соответствующих микросостоянию системы, подчиняется *теореме Лиувилля*, предложенной в 1938 г. Она утверждает, что *плотность фазовых точек при движении их по фазовому пространству остается постоянной*.Математически это выглядит так:

* = 0*. (1)

Движение фазовых точек аналогично движению несжимаемой жидкости. Уравнение (1) является записью так называемого *принципа сохранения плотности «фазовой жидкости»*.

Существует и другая формулировка теоремы Лиувилля: *всякий фазовый объем, занятый заданным числом фазовых точек, при своем движении в энергетическом слое соответственно изменению состояния систем ансамбля остается неизменным по величине*. Отсюда следует, что любой элемент объема фазового пространства может с течением времени менять свои очертания, но не расширяться и не сжиматься. Данная формулировка теоремы Лиувилля называется *принципом сохранения фазового объема*.

Теорема Лиувилля справедлива как для равновесных, так и для неравновесных ансамблей.

*Эргоидная гипотеза*. Согласно теореме Лиувилля все области фазового пространства, через которые может двигаться фазовая точка, изображающая развивающуюся систему, характеризуются одинаковой плотностью. Это положение следует дополнить для формулировки основных принципов статистической механики *эргоидной гипотезой*. Она была предложена Больцманом и Максвеллом. Суть гипотезы заключается в следующем: фазовая точка изолированной системы, для которой *v, N, U* постоянны, перед возвращением в исходное положение проходит все достижимые, т.е. совместимые с заданными условиями точки фазового пространства.

Иными словами, через достаточно длительное время механическая система вернется в исходное состояние, пройдя все достигаемые состояния, причем достижимость в данном случае ограничена соблюдением закона сохранения энергии:

*U (или E) = H(q, p) = const*. (2)

Эргоидная гипотеза, которую Максвелл называл «принципом непрерывности пути», недоказуема, поэтому и называется гипотезой. Тем более, что в реальности существуют такие динамические системы, изображающие точки которых никогда не проникают в достижимые области их фазового пространства. Такие системы называют *неэргоидными*. Примером неэргоидной системы может служить планетная система, в которой планеты будут, вероятно, всегда оставаться в плоскости эклиптики, хотя орбиты, расположенные, скажем, в перпендикулярной плоскости, энергетически вполне «достижимы». Таким образом, эргоидная гипотеза налагает известные ограничения на системы, подвергающиеся изучению с точки зрения статистической механики: такие системы должны быть эргоидными.

Эргоидная гипотеза совместно с теоремой Лиувилля приводит к основным положениям (принципам) статистической механики. Их иногда называют постулатами. Остановимся на них.

1. Принцип равной вероятности: для изолированной системы все достижимые области фазового пространства имеют равные априорные вероятности.
2. Теорема о средних значениях: среднее по времени (достаточно длительному) значение физически наблюдаемой величины *F(q, p)* для системы равно среднему значению этой величины по ансамблям.

Первое из этих утверждений вытекает из того, что фазовая точка, движущаяся в согласии с теоремой Лиувилля в среде с постоянной плотностью *ρ*, в конце концов в согласии с эргоидной гипотезой проходит каждую точку в достижимых областях фазового пространства. Иначе говоря, для ансамбля, представляющего изолированную термодинамическую систему, т.е. ансамбля микроканонического, фазовые точки распределены равномерно по достижимому фазовому пространству.

Исходя из постулата (принципа) равной вероятности, можно оценивать вероятности сложных событий. Справедливость принципа равной вероятности подтверждается совпадением теоретических результатов, полученных с его использованием, и результатов опыта.

Второй принцип следует из того, что каждая система ансамбля будет в течение достаточно долгого времени приходить в соответствии с эргоидной гипотезой в состояние каждого другого ансамбля. Поэтому усреднение по времени для отдельно взятой системы приводит к тому же результату, что и мыслимое мгновенное усреднение по всему ансамблю системы. Именно теорема о средних значениях позволяет установить точные связи между термодинамическими переменными (свойствами системы) и механическими микроскопическими характеристиками.

Так, каждое термодинамическое свойство *Θ*, например, давление, энергия или энтропия, определяется как среднее по времени некоторой динамической переменной *Θ (p, q)*. Например, давление газа соответствует средней скорости переноса количества движения на единицу поверхности сосуда.

*Среднее по времени* динамической переменной задается движением

**, (3)

где *τ* - некоторое время, «достаточно долгое», чтобы сделать возможным имеющим физическое значение измерение рассматриваемого термодинамического свойства. Среднее по ансамблю определяется другим соотношением:

** (4)

и представляет собой среднее значение *Θ* среди всех систем ансамбля в некоторый момент времени. Пользуясь введенными обозначениями можно записать теорему о средних значениях так:

**. (5)

При этом следует понять, что равенство (5) является основным для связи механического описания системы с термодинамическим и имеет смысл только для эргоидных систем.

Эргоидная гипотеза позволяет заменить (приравнять) среднее по времени средним по фазовому пространству, т.е. заменить вычисление средних значений по времени для одной системы средним по многим системам в один и тот же момент времени.

Системы, для которых средние по времени и фазовые средние совпадают, называются *эргоидными*. Следует отметить, что эргоидность системы - необходимое условие того, чтобы для неё выполнялся принцип равной вероятности. Но эргоидность физических систем в общем случае можно лишь постулировать.

Предлагаемая литература:

1. Стромберг А.Г., Семченко Д.П. Физическая химия. М.: Высшая школа, 2003.-527. 193 экз.

2. Краснов К.С. и др. Физическая химия. М.: Высшая школа, 1995. - Книга 2. - 319 с., 60 экз.

3. Смирнова Н.А. Методы статистической термодинамики в физической химии. М. 1982.5 экз.

4. Оспанова А.К., Омарова Р.А. Теоретические основы статистической термодинамики.