Курс «Теории и проблемы физической химии»

Лекция № 9

Тема: Статистические ансамбли Гиббса. Полная энергия частиц. Распределение молекул по энергиям, закон Больцмана.

Цель: Охарактеризовать ансамбли Гиббса для микросистем и познакомить с законом Больцмана о распределении частиц в макросистемах.

**Закон распределения молекул по энергиям (закон Больцмана)**

Более общим случаем распределения частиц является *распределение по энергиям Больцмана*. Для вывода основных формул этого распределения (*закона Больцмана*) представляют, что изучаемая газообразная система состоит из очень большого числа *N* молекул, которые находятся в состоянии термодинамического равновесия. Она обладает заданной полной (внутренней) энергией *U* и занимает постоянный объем *V*. Таким образом, с термодинамической точки зрения система изолирована (*U = const, V = const*). Будем считать газ достаточно разреженным, т.е. исключим области очень низких температур и малых объемов.

В данной системе допускают, что все молекулы химически идентичны, но обладают различными энергиями. В простейшем случае это будет энергия поступательного движения , где *v* – скорость движения молекулы, *m* – её масса.

Распределение молекул по энергиям дается указанием чисел молекул

*N1*, обладающих энергией *Е1*

*N2*, обладающих энергией *Е2*

*N3*, обладающих энергией *Е3* и т.д.

Полная энергия рассматриваемой системы выразится суммой

*U ≡ Eполн + N1E1 + N2Е2 + N3Е3 + … = *. (29)

Постоянно также и полное число молекул

*N = N1 + N2 + N3 + … = * (30)

(однако отдельные числа *Ni* могут изменяться).

Для вычисления термодинамической вероятности состояния, т.е. числа способов его реализации, запишем сначала число способов распределения *N* молекул пo *i*  группам, т.е. энергетическим состояниям:

**.

В каждой i группе молекулы могут размещаться по *gi* уровням. Следовательно, для *N* i молекул число способов размещения по уровням будет равно .

Полное число микросостояний, т.е. термодинамическая вероятность данного макросостояния, получается путем умножения найденного числа распределений по группам на числа распределений внутри групп:

*W ≡ G = N! *. (31)

Равновесному состоянию изолированной системы отвечает с термодинамической точки зрения максимум энтропии *S*, а со статистической – максимум термодинамической вероятности *W*. Связь между энтропией и термодинамической вероятностью дается формулой Больцмана:

*S = k ln W* или . (32)

Подставив в это уравнение *W* из уравнения (31), получим

**. (33)

Числа *N* и *Ni*, как считается, всегда очень велики, поэтому к факториалам можно применить известную *формулу Стирлинга*, которая тем точнее, чем больше *N*:

*N! = (2π N)1/2*

или

*ln N! = ln (2π N) + N ln N – N*. (34)

При этом последнее соотношение можно для больших *N* без заметной ошибки упростить, отбросив первый член правой части уравнения

*ln N! = N ln N – N*. (35)

С учетом этого уравнения выражение для энтропии можно записать так:

**. (36)

Равновесию, как известно, отвечают максимальные значения термодинамической вероятности *W* и энтропии *S*. В данном случае условие равновесия выразится тем, что при всех допустимых изменениях чисел *Ni* сумма соответствующих изменений энтропии равна нулю: , т.е. энтропия не изменяется, оставаясь максимальной. Найдя частные изменения энтропии *S1* и *S2* и т.д. и суммируя их, получим общее её изменение:

*δ S =*. (37)

Путем математических операций, на которых мы останавливаться подробно не будем, получают для равновесной системы, состоящей из *N* слабо взаимодействующих частиц, следующее равенство

* = 0*, (38)

где *λ* и *μ* - некоторые произвольные множители, которые всегда можно подобрать, так, чтобы два из коэффициентов при *dNi* в выражении (37) обратились в нуль. Или, потенцируя, получают выражение:

*Ni = *, (39)

где *В = е(1+λ)*. Выражение (39) представляет собой записанный в общем виде закон распределения молекул по энергиям в классической статистике Максвелла-Больцмана.

Входящий в выражение (39) множитель *μ* определяют по уравнению:

*μ = *, (40)

где *k* – постоянная Больцмана. Закон Больцмана, выражаемый уравнением (39), формулируется так: для молекулярной системы, находящейся в равновесии, число молекул, обладающих энергией *Еi*, пропорционально множителю Больцмана .

В квантовой статистике он имеет несколько иной вид. В частности, если система имеет дискретные уровни энергии и описывается квантовомеханически, то вместо функции Гамильтона *H(p, q)*, которая использовалась ранее для вывода распределения по скоростям Максвелла, используют оператор Гамильтона ***Н***, а вместо функции распределения – оператор матрицы плотности *ρ*:

*ρ* = *const⋅exp*. (41)

Диагональные элементы матрицы плотности дают вероятность того, что система находится в *i*-ом энергетическом состоянии и имеет энергию *Ei*:

*ρi =const⋅exp*. (42)

Значение константы определяется условием нормировки: :

*const = *. (43)

Знаменатель этого выражения называют *суммой по состояниям*. Он имеет ключевое значение для статистической оценки термодинамических свойств системы. Из выражений (42) и (43) можно найти число частиц *Ni*,имеющих энергию *Ei*:

**, (44)

где *N* – общее число частиц. Распределение частиц (44) по уровням энергии называют *распределением молекул по энергиям - законом Больцмана*, а числитель этого распределения - больцмановским фактором (или множителем). Иногда это распределение записывают в другом виде: если существует несколько уровней с одинаковой энергией *Ei*, то их объединяют в одну группу путем суммирования больцмановских множителей:

**, (45)

где *gi* – статистический вес или степень вырождения. *Степень вырождения* определяет число состояний с одними и теми же значениями массы *m* и энергии *Е*.

*Ni*, входящее в выражения (44) и (45), называют *заселенностью i*-го энергетического уровня:

*Ni = N0 * , (46)

где *N0* – заселенность нулевого энергетического уровня.

Некоторые энергетические уровни вырождены, т.е. несколько энергетических уровней обладает одной и той же энергией:

*Ni =*, (47)

где *go* и *gi* – степень вырождения (статистический вес) нулевого и *i*-го энергетических уровней соответственно.

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.