Курс «Теории и проблемы физической химии»

Лекция № 10

Тема: Статистическая сумма по состоянию системы и молекулы. Связь молекулярной суммы по состоянию с термодинамическими функциями.

Цель: Показать прикладные задачи статистической. термодинамики

Рассматривая состояние системы в целом, как функцию состояния составляющих её частиц (молекул), необходиморазличать два случая. В первом свойства системы зависят, как полагают, от того, какие именно отдельные частицы обладают теми или иными характеристиками, т.е. в этом случае частицы считаются различимыми одна от другой. Во втором случае свойства системы зависят только от числа частиц, распределенных в группы по признаку обладания упомянутыми характеристиками. Сами же частицы в этом случае неразличимы.

Если система состоит из одинаковых частиц (первый случай), каждая из которых обладает одинаковым рядом энергетических состояний, то такая система называется *системой Максвелла-Больцмана***.**

Если обозначить состояния *N* индивидуальных частиц индексами *i1, i2, …, iN*, то при отсутствии взаимодействия между ними энергия системы выразится соотношением

**. (1)

При этом каждое заданное значение индексов *i1, i2, …, iS, …, iN* соответствовало бы отдельному состоянию системы в целом. Сумма по состояниям системы в этом случае запишется в виде

*F = *, (2)

где суммирование производится по всем возможным значениям *i1, i2, …, iN*.

Выражение для *F* можно упростить, разложив на произведение множителей вида , так как набор энергетических состояний для всех молекул одинаков. Таким образом,

*F = *, (3)

где *εi* – энергетические состояния единственной молекулы; *Zмол* – молекулярная сумма по состояниям.

Таким образом, *сумма по состояниям* иногда её называют *статистической суммой* или *статистическим интегралом* – это нормирующий множитель функции распределения канонического ансамбля.

При суммировании в уравнении (3) каждое допустимое *i*-е микросостояние считается отдельно. Однако эти допустимые *i*-е состояния, по которым проводится суммирование в (3), зависят от статистики, которой подчиняются частицы системы. Множества допустимых состояний в статистике Бозе-Эйнштейна или статистике Ферми-Дирака будут более узкими, чем в полной квантовой статистике Больцмана. Поэтому вполне естественно, что при вычислении *Zмол* во всех трех статистиках получаются существенно разные результаты. Если уровни энергии вырождены, то при суммировании в (3) появятся одинаковые слагаемые, причем, если уровень энергии *Ei* вырожден *gi*-кратно, появятся *gi* одинаковых слагаемых вида *exp *. Поэтому выражение (3) можно записать в виде

*Z = *, (4)

в котором суммирование производится не по микросостояниям *i*, а по уровням энергии *Ei*.

Иногда сумму по состояниям для системы, состоящей из одинаковых частиц, определяют через интеграл по пространству координат и импульсов (отсюда и название этого интеграла – «статистический интеграл»). Если известна функция Гамильтона системы *H (p, q)*, то сумму по состояниям определяют следующим образом:

*Z (T, V, N) =*, (5)

где интеграл берется по координатам и импульсам всех *N* частиц. Здесь *h* = 6,63⋅10 -34 Дж⋅с – постоянная Планка. Множитель перед интегралом учитывает неразличимость частиц и квантовый принцип неопределенности. Интеграл (2) имеет 6*N* и размерность (координата⋅импульс)3N. Сама статистическая сумма безразмерна.

Главное свойство суммы по состояниям заключается в том, что *она содержит в себе всю термодинамическую информацию о системе*. Если каким-либо образом (аналитически или численно) удалось вычислить сумму по состояниям системы, то можно рассчитать все термодинамические функции и найти уравнение состояния этой системы. Таким образом, основная задача статистической термодинамики сводится к расчету сумм по состояниям термодинамических систем.

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.