

ПРЕДИСЛОВИЕ

Идеи и методы статистической термодинамики присущи современной физической химии. В статистической термодинамике закономерности феноменологической термодинамики рассматривают на молекулярном (микроскопическом) уровне, поэтому ее изучение химиками всех специальностей — необходимое условие для формирования у будущих специалистов современного научного мировоззрения.

В данном учебном пособии отражен многолетний педагогический опыт автора, читающего лекции по статической термодинамике для студентов-химиков в рамках общих и специальных курсов в Российском университете дружбы народов.

Поскольку изучение статистической термодинамики сопряжено со значительными трудностями, автор стремился излагать каждую тему, начиная с элементарного уровня и постепенно переходя к анализу наиболее сложного материала.

Для освоения материала книги требуются знания по физике и математике в объеме университетской программы или программы технического вуза. В первую очередь необходимо знать основы теории вероятностей, классической и квантовой механики, а также феноменологической термодинамики. В необходимых случаях в тексте даются ссылки на соответствующие учебные пособия и монографии.

Основное внимание уделено изложению принципиальных вопросов теории. Расчеты термодинамических функций и других характеристик конкретных систем поясняют теорию и способствуют более активному ее освоению. С той же целью в конце глав приведены вопросы и упражнения для самопроверки.

Данное, второе, издание дополнено главой 11, посвященной плазме, а также предметным указателем. Остальная часть книги

воспроизводит текст первого издания с исправлением замеченных опечаток.

Автор благодарит читателей, благожелательно воспринявших первое издание; вместе с тем он будет признателен за дальнейшие отзывы и критические замечания.

Автор с благодарностью вспоминает своего учителя — заведующего кафедрой физической и коллоидной химии Университета дружбы народов академика РАН В. М. Грязнова, создавшего благоприятные условия для написания книги.

Особую благодарность автор выражает профессору А. А. Лопаткину, академику В. Б. Казанскому и профессору Ю. А. Пентину за ценные советы, способствовавшие существенному улучшению содержания рукописи.

Материал, вошедший в учебное пособие, полностью соответствует университетским курсам этой дисциплины для химиков. Главы 1–4 и некоторые разделы других глав могут быть использованы при изучении физической химии студентами педагогических институтов, химико-технологических вузов, а также студентами биологических и геологических факультетов университетов. Автор надеется, что книга будет полезной для аспирантов, преподавателей и научных работников.

ВВЕДЕНИЕ

Во второй половине XIX в. в основном завершилось формирование представления об атомно-молекулярном строении вещества. Однако вплоть до начала XX в. это представление не было общепризнанным и оспаривалось некоторыми известными физиками. Впоследствии были получены исчерпывающие экспериментальные доказательства существования атомов и молекул. С помощью современных приборов можно наблюдать как молекулы, так и отдельные атомы и следить за их движением. Например, с помощью метода дифракции медленных электронов можно наблюдать атомы платины в узлах кристаллической решетки и атомы кислорода, адсорбированные на поверхности платины, и их перемещение.

Упомянутые достижения экспериментальной физики красноречиво свидетельствуют о том, что исторически в научном споре между представителем атомистического направления Л. Больцманом и представителями феноменологического направления Э. Махом и В. Оствальдом победа оказалась на стороне Больцмана.

Таким образом, очевидно, что поведение вещества в различных агрегатных состояниях, протекание физических процессов и химических превращений обусловлено различными видами движения атомов, молекул, ионов и электронов.

Реальные тела (термодинамические системы, макросистемы) построены из очень больших совокупностей атомов и молекул. Задача статистической физики состоит в том, чтобы связать поведение термодинамической системы как целого с движением частиц, из которых она построена.

Статистическая физика — это ветвь теоретической физики, посвященная изучению свойств и поведения макроскопических систем на основе представления об их атомно-молекулярном строении. Как известно, макросистемы могут находиться в неравновесных и равновесных состояниях. Раздел

статистической физики, в котором изучаются системы, находящиеся в равновесном состоянии, называется **статистической термодинамикой**. Только такие системы и рассматриваются в этой книге.

Статистическая термодинамика позволяет рассчитывать различные молекулярные характеристики систем: среднюю скорость молекул газа, число столкновений молекул газа друг с другом, параметры межмолекулярных взаимодействий в жидкостях и газах и т. п.

С помощью статистической термодинамики можно установить количественную зависимость между термодинамическими функциями системы (U, H, G, F, S, C_p, C_v и др.) и молекулярными характеристиками, которые определяют индивидуальность вещества: массами атомов, межатомными расстояниями, частотами колебаний атомов в молекулах, константами, характеризующими энергетические уровни в атомах и молекулах, и другими величинами. Статистическая термодинамика интерпретирует законы феноменологической термодинамики на основе представления об атомно-молекулярном строении вещества.

Многие разделы физической химии тесно связаны с методами статистической термодинамики, поэтому использование статистической термодинамики при изучении физической химии необходимо по крайней мере по двум причинам:

- 1) статистическая термодинамика дает глубокое истолкование феноменологических закономерностей и способствует более точному пониманию физического смысла этих закономерностей;
- 2) с чисто практической точки зрения статистическая термодинамика полезна потому, что дает методы расчета термодинамических и других величин с использованием молекулярных постоянных. Это позволяет сэкономить время и средства на проведение дорогостоящих экспериментов.

Изложение основ статистической термодинамики мы старались проводить с достаточной математической полнотой и ясностью физического содержания. Из педагогических соображений изложение начинается не с наиболее общего метода Гиббса, а с метода Больцмана и максвелл-больцмановского распределения.

Далее рассматриваются микроканоническое, каноническое и большое каноническое распределение Гиббса. Довольно подробно описаны особенности квантовой модели вещества.

В общем виде взаимосвязь между феноменологической и статистической термодинамикой излагается для закрытых и открытых систем. Выводятся основные формулы, позволяющие выразить термодинамические функции идеального газа через суммы по состояниям его молекул и тем самым через молекулярные постоянные, которые в свою очередь определяются экспериментально.

На основе канонического и большого канонического распределений рассмотрены свойства идеальных и реальных газов, жидкостей, растворов, некоторые свойства твердого тела.

Отдельные главы посвящены статистическим расчетам химических равновесий, теории элементарных химических реакций, статистическому описанию адсорбционных равновесий.

ОСНОВЫ КЛАССИЧЕСКОЙ СТАТИСТИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ

1.1. Динамическая закономерность и статистическая закономерность

Статистическую физику можно рассматривать как синтез учения об атомно-молекулярном строении вещества с теорией вероятности. Для выяснения сущности этого синтеза необходимо рассмотреть такие понятия, как **динамическая закономерность и статистическая закономерность**.

Понятие «динамическая закономерность» относится к законам движения отдельных частиц (атомов, молекул, ионов и т. п.). С этой точки зрения возможны два способа описания движения частиц: классический и квантовый.

В классической модели вещества принимается, что частицы — это материальные точки и, следовательно, законы их движения — законы классической механики в форме Ньютона, а также Лагранжа или Гамильтона. Напомним, что обобщенное уравнение движения Лагранжа для замкнутой (изолированной) системы имеет вид

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} - \frac{\partial L}{\partial q_i} = 0, \quad (1.1)$$

где $L = T - U$ — функция Лагранжа; T — кинетическая энергия; U — потенциальная энергия; q_i — обобщенная координата; \dot{q}_i — обобщенная скорость i -й материальной точки, а канонические уравнения Гамильтона для замкнутой системы записываются в виде

$$\dot{q}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i}, \quad \dot{p}_i = -\frac{\partial H}{\partial q_i}. \quad (1.2)$$

Здесь H — функция Гамильтона, совпадающая с полной энергией для замкнутой системы; p_i — обобщенный импульс i -й материальной точки.

В квантовой модели вещества рассматриваются не материальные точки, а реальные атомы, молекулы, ионы, элементарные частицы, движение которых определяется принципами квантовой механики. Это движение описывается с помощью уравнения Шредингера

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \hat{H}\psi, \quad (1.3)$$

где \hat{H} — оператор Гамильтона; ψ — волновая функция, зависящая от координат или импульсов.

Классическая модель дает приближенное описание движения, квантовая — более точное.

Реальное макроскопическое тело состоит из огромного числа частиц; например, в одном моле, как известно, содержится $6,02 \cdot 10^{23}$ молекул. Поэтому чтобы описать поведение такой системы путем решения уравнений движения для каждой частицы, необходимо затратить очень много времени и труда.

Решение этой задачи неосуществимо еще и потому, что невозможно записать начальные условия (координаты и импульсы) для всех частиц, так как они неизвестны. Следовательно, выявленная в том или ином приближении динамическая закономерность практически не позволяет решить задачу о поведении макросистемы в целом¹.

Частицы в макроскопическом теле сложным образом взаимодействуют друг с другом. Например, в газах при столкновении молекул между собой они обмениваются кинетической энергией, а на малых расстояниях между молекулами действуют силы притяжения и отталкивания, определяющие потенциальную энергию системы. Аналогичные взаимодействия проявляются в жидкостях: за счет больших сил притяжения в них возникает некоторая упорядоченность в расположении молекул.

В твердых телах атомы, ионы или молекулы занимают фиксированные положения в узлах кристаллической решетки, однако эти

¹ Прогресс вычислительной техники позволяет прямо решать с помощью ЭВМ уравнения движения для систем, состоящих из многих частиц; это так называемый метод молекулярной динамики. Указанным методом можно проводить расчеты очень малых систем, состоящих всего из нескольких тысяч частиц. Однако, как показывают результаты расчетов, подобные системы довольно точно имитируют поведение макроскопических систем (см. гл. 5, разд. 5.3.2).

частицы совершают колебания около положений равновесия; такие колебания сложным образом взаимодействуют друг с другом.

Следовательно, во всех случаях движения частиц в большей или меньшей степени носят хаотический, неупорядоченный характер. Скорость частицы или ее импульс, а также положение в пространстве определяются действием очень большого числа неупорядоченных взаимодействий, поэтому эти величины могут иметь различные случайные значения. Другими словами, для фиксированного момента времени t появление некоторых значений составляющих импульса $p_{x_1}, p_{y_1}, p_{z_1}$ и координат x_1, y_1, z_1 для данной частицы можно рассматривать как **случайное событие**.

Таким образом, движение большого количества частиц можно рассматривать как совокупность множества случайных событий.

Известно, что такие множества изучаются в математике методами **теории вероятностей**. В этой науке главным понятием является не сама величина, а **вероятность** появления того или иного значения этой величины. Случайные величины образуют дискретный или непрерывный ряд значений, они могут быть сгруппированы (распределены) по значениям вероятности их появления. **Закон распределения случайной величины — это соотношение (функция), которое устанавливает зависимость между возможными случайными значениями величины и соответствующими вероятностями их появления.** В теории вероятностей используются различные законы распределения случайных величин. Среди них — распределения Гаусса, Пуассона, биномиальное и др. [29].

Следовательно, большое количество частиц, образующих макросистему, и сложный характер их движения порождают **статистическую закономерность**, которая описывает поведение макросистемы. Вместо точного указания координат и скоростей всех частиц используется понятие **вероятности обнаружения системы в определенном состоянии**. Под статистической закономерностью следует понимать закон распределения этой вероятности.

Основная задача статистического метода описания поведения макросистем сводится к отысканию явного вида законов распределения числа макросистем по значениям их координат и импульсов, по значениям их полной энергии и вычисление

с помощью этих законов средних значений любых физических величин, в том числе и термодинамических функций системы.

Для решения многих задач, в том числе для установления связи между феноменологической термодинамикой и статистической термодинамикой, не существенно, каким законам — классическим или квантовым — подчиняется движение частиц. Поэтому сначала используем классическую модель вещества, а затем рассмотрим особенности квантовой модели.

1.2. Определение основных понятий

Для изложения идей и методов статистической термодинамики необходимо дать определение основных понятий этой науки.

1.2.1. Микросостояния и фазовое пространство

Термодинамической системой (макросистемой) называется тело или группа тел, которая выделена мысленными или физическими границами, отделяющими ее от остальных тел.

Макросостояние системы — совокупность числовых значений макропараметров: температуры (T), объема (V), давления (p), концентраций компонентов (c_1, c_2, \dots, c_n) и т. д. Эти параметры характеризуют систему в целом или ее макроскопические части.

Состоянием термодинамического равновесия называется состояние, в котором значения всех макропараметров системы сохраняются постоянными сколь угодно долго, причем в окружающей среде не протекают какие-либо процессы, поддерживающие это постоянство.

Система, находящаяся в равновесии, не может выйти из него самопроизвольно. При постоянных внешних условиях любая термодинамическая система, не находящаяся в равновесии, переходит через определенное время в состояние термодинамического равновесия.

Последние два утверждения носят характер постулатов и представляют собой обобщение опытных фактов.

Микросостояние — это определенная совокупность числовых значений координат и импульсов всех частиц, входящих в состав

данной макроскопической системы в фиксированный момент времени.

В декартовых координатах для системы, состоящей из N частиц, эту совокупность можно записать в виде

$$x_1, y_1, z_1; \quad p_{x_1}, p_{y_1}, p_{z_1}; \quad x_2, y_2, z_2; \quad p_{x_2}, p_{y_2}, p_{z_2}; \\ \dots x_N, y_N, z_N; \quad p_{x_N}, p_{y_N}, p_{z_N};$$

всего $6N$ величин. В обобщенных координатах получаем $2s$ величин $q_1, q_2 \dots q_s, p_1, p_2 \dots p_s$, где s — число степеней свободы¹.

Поскольку частицы непрерывно движутся и значения их координат и импульсов непрерывно изменяются, система во время своего существования проходит через большое число микросостояний. Вместе с тем макропараметры системы могут оставаться постоянными (например, для состояния термодинамического равновесия). Отсюда следует, что одному макросостоянию может соответствовать большое число микросостояний.

Фазовое пространство — многомерное $2s$ -мерное пространство, в котором координатами служат обобщенные координаты q_i и обобщенные импульсы p_i . Точка в таком пространстве называется **фазовой, или изображающей**. Она описывает мгновенное состояние макросистемы, т. е. одно определенное микросостояние. Схематически фазовое пространство можно представить в виде координатной плоскости $p - q$, где под p подразумевается множество s осей импульсов, а под q — множество s осей координат (рис. 1.1).

Движение частиц, образующих систему, описывается зависимостями их координат и импульсов от времени $q(t)$ и $p(t)$. Неупорядоченный, случайный характер этого движения проявляется в том, что фазовая точка движется с течением времени по очень сложной траектории, которая схематически показана на рис. 1.1. В классической модели координаты и импульсы изменяются непрерывно, поэтому **фазовая траектория** также является непрерывной.

¹ Напомним, что под обобщенными координатами понимают любые координаты: декартовы, сферические, цилиндрические и др. Обобщенные координаты $q_1, q_2 \dots q_s$ — это независимые величины, однозначно определяющие положение системы в пространстве. Им соответствуют обобщенные скорости $\dot{q}_1, \dot{q}_2 \dots \dot{q}_s$ и обобщенные импульсы $p_1 = m\dot{q}_1, p_2 = m\dot{q}_2 \dots p_s = m\dot{q}_s$. Число степеней свободы s — число независимых величин, однозначно определяющих положение системы в пространстве.

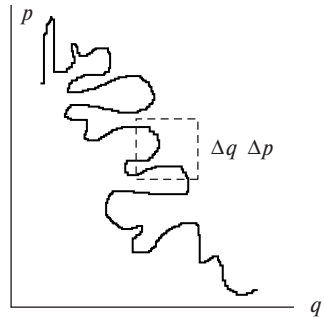


Рис. 1.1. Фазовая траектория

Если фазовое пространство относится к макросистеме, состоящей из большого числа частиц, то оно называется Γ -пространством. По аналогии с обычным пространством элемент объема фазового пространства определяется так:

$$d\Gamma = dq_1 dq_2 \dots dq_s dp_1 dp_2 \dots dp_s, \quad (1.4)$$

или сокращенно

$$d\Gamma = dq dp, \quad (1.4')$$

где под dp и dq следует понимать произведения дифференциалов координат и импульсов, записанные в (1.4).

В частном случае, если система состоит из одной частицы, то ее фазовое пространство называется μ -пространством. Элемент объема в таком пространстве для одного атома

$$d\Gamma_\mu = dq_1 dq_2 dq_3 dp_1 dp_2 dp_3, \quad (1.5)$$

или в декартовых координатах

$$d\Gamma_\mu = dx dy dz dp_x dp_y dp_z. \quad (1.5')$$

Простейший пример фазового пространства, которое можно представить координатной плоскостью, получается для системы с одной степенью свободы ($s = 1$).

В этом случае размерность фазового пространства равна двум ($2s = 2$). Одномерный классический гармонический осциллятор удовлетворяет указанному условию. Из выражения для полной энергии гармонического осциллятора

$$\frac{p^2}{2m} + \frac{\tilde{k}x^2}{2} = E \quad (1.6)$$

[. . .]