

А. К. Оспанова
Р. А. Омарова

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ СТАТИСТИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ

Учебное пособие



Алматы 2020

А. К. Оспанова, Р. А. Омарова

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ
ОСНОВЫ
СТАТИСТИЧЕСКОЙ
ТЕРМОДИНАМИКИ

Учебное пособие

Стереотипное издание

Алматы
«Қазақ университеті»
2020

ББК 24. 5+28.071
О 72

*Рекомендовано к изданию
Ученым советом химического факультета
и РИСО КазНУ им. аль-Фараби*

Рецензенты:

доктор химических наук, профессор **Ж.Ж. Кусаинова**
(КазНМУ им. С.Д. Асфандиярова);
доктор химических наук, и.о. профессора **С.К. Мырзалиева** (АТУ)

Оспанова А.К., Омарова Р.А.

О 72 Теоритические основы статистической термодинамики:
учебное пособие. – Стер. изд. – Алматы: Қазақ университеті,
2020. – 104 с.

ISBN 9965-29-621-9

Основной целью учебного пособия является последовательное изложение основных положений современной статистической и неравновесной термодинамики и практическое применение методов статистической термодинамики в химии и технологии современных производств.

Пособие может быть полезно для студентов, аспирантов и всех интересующихся этими отраслями знания, которые имеют минимальный необходимый для понимания запас знаний по математике и основам квантовой механики. В задачи авторов входит также и то, чтобы научить читателей методам решения конкретных задач и максимально быстро подвести их к уровню, позволяющему читать монографии и статьи, посвященные специальным проблемам статистической термодинамики.

Основной материал учебника представляет содержание курса, читаемого авторами несколько лет в Казахском национальном университете имени аль-Фараби.

Учебное пособие представляет интерес и для преподавателей и лекторов, которые найдут в нем много интересных конкретных примеров и задач, поясняющих излагаемый в каждой главе материал.

О 1708000000-037 046-10
460 (05)-11

ББК 24.5+28.071

ISBN 9965-29-621-9

© Оспанова А.К., Омарова Р.А., 2020
© КазНУ им. аль-Фараби, 2020



ВВЕДЕНИЕ

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. *Термодинамический метод* не опирается ни на какие модельные представления об атомно-молекулярной структуре вещества и является по своей сути методом феноменологическим. Это значит, что задачей термодинамического метода является установление связей между непосредственно наблюдаемыми (измеряемыми в опытах) величинами, такими, как давление, объем, температура, концентрация раствора и т.д. Поэтому никакие величины, связанные с атомно-молекулярной структурой вещества (размеры атома или молекулы, их массы, количество и т.д.), не входят в рассмотрение при термодинамическом подходе к решению задач.

В противоположность этому, *статистический метод* изучения свойств макроскопических тел с самого начала основан на модельных атомно-молекулярных представлениях, и основную задачу статистической физики можно сформулировать следующим образом: зная законы поведения частиц, из которых построена система (молекулы, атомы, ионы и т.д.), установить законы поведения макроскопического количества вещества. Статистическая физика рассматривает системы, находящиеся в равновесном состоянии или близких к нему.

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.

Применение такой статистической механики к системам, построенным из большого числа частиц, оказалось чрезвычайно плодотворным, особенно при изучении систем в состоянии термодинамического равновесия. В частности, методы статистической физики позволили обосновать основные положения термодинамики. Это привело к возникновению нового её раздела, названного *статистической термодинамикой*. Статистическая термодинамика, изучающая системы, состоя-



щие из большого числа частиц и находящиеся в состоянии термодинамического равновесия, является частью статистической физики. Её предмет прост, в его основе лежит небольшое число предположений, а результаты многочисленны и действенны. Статистическая термодинамика объясняет все положения классической термодинамики, а также позволяет разработать методы расчета термодинамических функций и констант равновесия с помощью получаемых из опыта молекулярных характеристик. Для таких расчетов в статистической термодинамике вводятся вместо характеристических функций суммы по состояниям для соответствующих статистических ансамблей.

Кроме того, одним из основных достоинств статистической термодинамики является то, что она позволяет статистически обосновать основные термодинамические величины: например, температуру, энтропию и др. Другой частью статистической физики является *статистическая кинетика*, изучающая скорости процессов во времени в системах, построенных из большого числа частиц, не находящихся в состоянии термодинамического равновесия.

Методами статистической термодинамики можно изучать любые системы, состоящие из достаточно большого числа частиц: газы, жидкости, твердые тела, плазму, электролиты, световое излучение и даже тяжелые ядра, содержащие сотни нуклонов.

Важным этапом статистической термодинамики является введение в неё квантовых представлений. Хотя нельзя не учесть, что во многих вопросах классическая статистическая термодинамика уже позволяет решить ряд задач, например, задач, относящихся к теории флуктуаций, и полностью сохраняет свое значение и сейчас, но, вообще говоря, во многих других вопросах она сейчас испытывает ряд непреодолимых препятствий, в частности в вопросах, касающихся теплоемкости тел. Поэтому решение таких задач дает в настоящее время *квантовая статистика*.

Основная цель данного пособия состоит в том, чтобы дать студентам и аспирантам ясное изложение основных положений статистической термодинамики и их применение в химии и технике. В нем последовательно изложены классический подход Гиббса к рассмотрению микросистем, переход от него к квантовомеханическому рассмотрению таких систем, на основе которых даются правильные выражения для всех равновесных термодинамических параметров.

Пособие написано на основе лекций, прочитанных авторами магистрантам в Казахском национальном университете им. аль-Фараби.



Глава 1

ВВЕДЕНИЕ В СТАТИСТИЧЕСКУЮ ТЕРМОДИНАМИКУ

Развитие статистической термодинамики было стимулировано двумя работами, появившимися в первые годы двадцатого века. В 1901 г. в Берлине Планк опубликовал историческую по своему значению статью о распределении энергии теплового излучения – излучения, испускаемого нагретым телом. Из этой работы возникла теория квантов и из неё – квантовая механика. В 1902 г. в Ньюхэвене Гиббс написал необычайно важное, трудное и законченное исследование, обосновавшее статистическую термодинамику с позиций классической механики.

В настоящее время мы знаем, что статистическую термодинамику легче изучать с позиций квантовой механики, чем на основе классической механики времен Гиббса. Это и не удивительно, поскольку квантовая механика дает правильное описание природы, тогда как на атомном уровне описание в рамках классической механики является неполным. Только переведя принципы Гиббса на язык квантовой механики, мы приходим к ясному, последовательному и простому обоснованию как термодинамики, так и статистической механики.

Задачи, которые ставит и решает в настоящее время статистическая термодинамика, можно охарактеризовать следующим образом. Исходя из определенных представлений о строении и механизме системы, например, газа или кристалла, определить значения различных физических величин в состоянии термодинамического равновесия, при данных внешних условиях – заданной температуре, объеме и т.д. При этом величины, характеризующие термодинамическое равновесие, рассматриваются как средние от тех или иных функций координат и импульсов системы. Термодинамические равенства сохраняются при этом как точные равенства, но относящиеся только к этим



средним значениям. Это дает возможность ввести в статистическую теорию все термодинамические величины: температуру, энтропию и т.д.

Из сказанного вытекает, что предмет статистической термодинамики тот же, что и феноменологической термодинамики, не вводящей явно молекулярных представлений. Отличие состоит в том, что последняя, помимо своих основных принципов, вынуждена использовать целый ряд результатов опыта – например вид уравнений состояний тел. Без использования такого рода эмпирических положений феноменологическая термодинамика ничего дать не может. В статистической термодинамике в основу кладется та или иная модель вещества (системы), из которой уже получается уравнение состояния и все другие его свойства.

1.1. Макро- и микросостояния химической системы. Термодинамическая вероятность состояния

В классической (феноменологической) 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. Молекулы отличаются друг от друга своим расположением, а следовательно, и значениями координат, скоростями движения и энергиями. 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. Эти микросостояния могут осуществляться с той или иной вероятностью. Вероятность i -го состояния w_i определяется как предел отношения времени t_i , в течение которого система находится в данном состоянии, к полному времени T наблюдения над системой. 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 $2n$ -мерном евклидовом пространстве. В нем строится $2n$ осей, на которых откладываются значения координат q_x, q_y, q_z и импульсов p_x, p_y, p_z ($p = mv$). 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*. Фазовая траектория определяется пересечением $2n - 1$ «поверхностей». Поэтому она в любом случае лежит на «поверхности энергии». Движение фазовой точки в фазовом пространстве, согласно классической механике, описывается дифференциальными уравнениями Гамильтона:

$$\dot{q}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i}, \quad \dot{p}_i = -\frac{\partial H}{\partial q_i}, \quad (1)$$

где $i = 1, 2, \dots, n$; q_i, p_i - обобщенные координаты и импульсы движения частиц; $H(q, p) = H(q_1, q_2, \dots, q_n, p_1, p_2, \dots, p_n)$ - *функция Гамильтона*. Она равна полной энергии системы, выраженной в функции от координат и импульсов. Вид этой



функции определяется рассматриваемой системой. Функция Гамильтона H связана с *функцией Лагранжа* L соотношением

$$H = \sum_{i=1}^n \overrightarrow{p_i} \overrightarrow{q_i} - L, \quad (2)$$

где n – *число степеней свободы* системы.

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 $3N_A$ координатами и $3N_A$ импульсами (N_A – число Авогадро), фазовое пространство будет иметь $6N_A$, т.е. $\sim 36 \cdot 10^{23}$ 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. В настоящее время известно, что статистическую термодинамику легче изучать с позиций квантовой механики. В процессе перевода классической механики в квантовую существенно использовать только одного-единственного понятия квантовой механики, а именно понятия о *стационарном квантовом состоянии системы частиц*.

Понятие о стационарном квантовом состоянии было введено Н. Бором в 1913 г. в его знаменитой статье «О строении атомов и молекул». *Стационарное квантовое состояние* физической системы с заданной энергией обладает тем свойством, что вероятность обнаружить частицу в любом элементе объема не



зависит от времени. Это состояние можно определить как состояние системы, при котором все наблюдаемые физические свойства не зависят явно от времени. Стационарные квантовые состояния рассматриваемых нами систем обычно можно пересчитать, хотя число их может быть бесконечно большим.

Система может состоять как из одной частицы, так и из многих частиц. Обычно нам приходится иметь дело с состояниями системы многих частиц. Каждое квантовое стационарное состояние обладает определенной энергией, но может оказаться, что одинаковую или почти одинаковую энергию имеют несколько энергетических уровней. В этом случае говорят о вырожденности квантового состояния.

Вырождение энергетического уровня определяется как число квантовых состояний, обладающих либо заданной энергией, либо энергией, лежащей в узком интервале. Понятие вырождения применяется именно к энергетическому уровню, а не к квантовому состоянию. Практически нахождение вырождения энергетического уровня зависит от конкретных возможностей метода, используемого для получения и представления того или иного результата.

Известно, что движение микрочастиц подчиняется законам квантовой механики. Это следует учитывать при описании микросостояний, приняв во внимание два весьма существенных условия.

Во-первых, для квантовомеханических систем нельзя принципиально измерять одновременно и координаты и импульсы и, следовательно, для описания микросостояния нельзя использовать l координат и l импульсов, т.е. задать микросостояние в виде точки в фазовом пространстве. Для описания микросостояния в квантовой механике используют волновую функцию Ψ , зависящую от координат и времени, или функцию импульсов Φ , зависящую от импульсов и времени. Микросостоянию, описываемому определенной волновой функцией, соответствует определенный энергетический уровень E_n . Эти уровни могут быть невырожденными и вырожденными. Энергетический уровень E_n оказывается вырожденным в системах с очень большим числом степеней свободы. Именно такие системы



изучаются в статистической термодинамике. Степень вырождения (кратность вырождения) уровня Ω_n (вес уровня) – это число микросостояний, обладающих энергией E_n . Эта величина представляет собой очень большое число.

Во-вторых, при применении микросостояний для характеристики изучаемой системы нужно учесть неразличимость частиц, выражающуюся в виде требований перестановочной симметрии, накладываемых на волновые функции. В природе существуют по отношению к обмену частиц только два рода частиц – *бозоны* и *фермионы*. Состояния систем, построенных из бозонов, описываются полными симметричными волновыми функциями. Состояния систем, построенных из фермионов, – полными антисимметричными функциями. Естественно, что из-за указанных требований симметрии в системах, построенных из нелокализованных бозонов и фермионов (такие частицы будут неразличимы из-за отсутствия «локализации»), будет реализоваться меньшее число микросостояний, чем при отсутствии требований симметрии. Это меньшее число реализующихся микросостояний будет различным для систем, построенных из бозонов, и систем, построенных из фермионов, и это обстоятельство существенным образом скажется при вычислении средних термодинамических свойств.

Кроме нелокализованных систем (к которым относятся газы, жидкости и др.) существуют системы, для которых учет требований перестановочной симметрии не снижает числа возможных микросостояний. Это так называемые *локализованные системы*. Примером такой системы являются атомы твердого тела, образующие кристаллическую решетку. Частицы (фермионы или бозоны), локализованные в пространстве, теряют свою неразличимость (прикованность частиц к разным местам создает между ними различие, и частицы можно отличить друг от друга и нумеровать). Так, для локализованных систем число линейно независимых волновых функций, полученных перестановками частиц, совпадает с числом линейно независимых функций, удовлетворяющих условиям симметрии. При подсчете числа возможных микросостояний и вычислений средних в таких системах, можно игнорировать условия симметрии. Квантовая статистика, в которой можно не учитывать



требования симметрии, называется *полной квантовой статистикой Больцмана*. В целом существуют три квантовые статистики: 1) статистика Ферми-Дирака (антисимметричная статистика); 2) статистика Бозе-Эйнштейна (симметричная статистика); 3) полная квантовая статистика Больцмана. Последняя, применяемая к локализованным системам, оказалась применимой с известной поправкой и к разреженным газам при очень низких температурах. Это обусловливается тем обстоятельством, что в предельном случае статистика Ферми-Дирака и статистика Бозе-Эйнштейна приводят к такому же распределению частиц по квантовым состояниям, какое дает полная квантовая статистика. С основами перечисленных квантовых статистик мы познакомимся позднее.

1.2. Теорема Лиувилля. Эргоидная гипотеза

Для движения фазовых точек, соответствующих микросостоянию системы и подчиняющихся законам механики в форме Гамильтона, имеет место *теорема Лиувилля*, предложенная в 1938 г. Она утверждает, что *плотность фазовых точек при движении их по фазовому пространству остается постоянной*. Математически это выглядит так:

$$\frac{d\rho}{dt} = 0. \quad (3)$$

При выводе теоремы предполагается, что движение фазовых точек аналогично движению несжимаемой жидкости. Уравнение (3) 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. Справедливость теоремы Лиувилля существенно упрощает ряд выводов статистической термодинамики. Поэтому в ней почти исключительно используются *канонически сопряженными* переменными q и p , так как только в этих переменных данная теорема выражается в изложенной выше форме.

Величина фазового объема представляет собой *инвариант* относительно преобразования координат (и при соответствующем преобразовании импульсов). Это вытекает из того, что всякое каноническое преобразование q и p может быть представлено в виде совокупности бесконечно малых преобразований, удовлетворяющих уравнениям типа Гамильтона, причем t играет роль параметра преобразования (например, роль угла поворота координатных осей). При преобразованиях совершенно того же типа, что и преобразования q и p , при движении системы по теореме Лиувилля фазовый объем не меняется.

Эргодная 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 *эргодной 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:

$$U \text{ (или } E) = H(q, p) = \text{const.} \quad (4)$$

Эргодная 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, эргодная гипотеза налагает известные ограничения на системы, подвергающиеся изучению с точки зрения статистической механики: такие системы должны быть эргоидными.

Эргодная 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 эргодной 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 эргодной 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 $\Theta(p, q)$. Например, давление газа соответствует средней скорости переноса количества движения на единицу поверхности сосуда.

Среднее по времени динамической переменной задается движением

$$\overline{\Theta(q, p)} = \frac{1}{\tau} \int_0^{\tau} \Theta[q(t), p(t)] dt, \quad (5)$$

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

$$|\overline{\Theta(q, p)}| = \int \dots \int \Theta(q, p) \rho(q, p, t) dq_1 \dots dq_f dp_1 \dots dp_f, \quad (6)$$

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

$$\overline{\Theta(q, p)} = |\overline{\Theta(q, p)}|. \quad (7)$$

При этом следует понять, что равенство (7), являясь основным для связи механического описания системы с термодинамическим, имеет смысл только для эргодичных систем.

Эргодичная 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.

Вопрос о соотношении средних по времени и фазовых средних впервые был поднят в работах Больцмана, связанных с теорией газов, в которых он высказал эргоидную гипотезу. Затем Гиббс распространил эргоидную гипотезу на ансамбли физических систем любого типа. В настоящее время известно, что эргоидных систем в смысле определения Больцмана и Гиббса не существует, потому что фазовая траектория не может покрыть все точки гиперповерхности фазового пространства непрерывно и нигде себя не пересекая. Математически это доказано в 1913 г. Розенталем и Планшерелом.

Предположение о невыполнимости эргоидной гипотезы было высказано, однако, ранее – в 1911 г. В работах П. Эренфеста и Т. Эренфеста. Они ввели понятие квазиэргоидных систем. Система квазиэргоидна, если её фазовая траектория, проходящая в начальный момент времени через любую точку P фазового пространства, с течением времени подходит сколь угодно близко к любой другой точке Q , лежащей на той же энергетической поверхности, что и точка P . Квазиэргоидность системы не предполагает, что фазовая траектория за время $t \rightarrow \infty$ покроем всю энергетическую поверхность; некоторая неоднородность плотности ρ сохраняется.

Вопрос об эргоидности систем представляет, однако, лишь одну сторону проблемы статистического поведения ансамбля. В самом деле, мы, прежде всего, предполагаем, что ансамбль является статистическим, т.е. может быть охарактеризован определенным распределением вероятностей и с течением времени приходит в состояние равновесия. Какие же требования налагаются на системы, обладающие указанными свойствами? Можно показать, что эргоидность системы не является достаточным условием, поскольку при этом утверждается лишь



равенство фазовых средних и средних по времени при времени наблюдения $t \rightarrow \infty$ и остается открытым вопрос о поведении системы за конечные промежутки времени, о характере приближения системы к равновесию, а также о том, достигается ли равновесие вообще.

Ансамбль систем будет статистическим и с течением времени придет в состояние равновесия при условии «размешиваемости» его систем. Этот термин впервые предложен Н.С. Крыловым. *Размешивающимися* называют системы, обладающие тем свойством, что любая область фазового пространства сколь угодно малой величины и произвольной формы, занятая фазовыми точками ансамбля изолированных систем, стремится с течением времени к равномерному распределению по поверхности заданной энергии.

Для размешивающихся систем траектории, идущие из двух близких точек, быстро удаляются, так что с течением времени вся энергетическая поверхность вначале грубо, а затем всё мельче оказывается изрезанной фазовыми траекториями. Очевидно, системы, размешивающиеся в указанном смысле, являются одновременно эргодичными. Для них средние по времени и фазовые средние равны. Следует отметить, что понятие размешиваемости шире, чем понятие эргодичности.

Проблема размешиваемости в общем плане возникает для любой системы при решении вопроса о том, является система статистической или нет. Размешиваемость системы связана с наличием для неё множества внутренних и внешних связей, сетка которых подвижна. Механизм, движение частей которого жестко детерминировано, является неразмешивающейся системой. Система частиц конечного размера, движущихся беспорядочно в определенном объеме, размешивается вследствие наличия множества взаимодействий – столкновений частиц друг с другом и со стенками сосуда.

Предполагается, что системы, изучаемые статистической физикой, являются размешивающимися и, следовательно, для их динамических состояний можно ввести определенное распределение вероятностей. Из размешиваемости вытекает свойство систем приходить в состояние равновесия при конечных временах релаксации.



Однако ни размещиваемость физических систем, ни их эргоидность не доказаны строго и принимаются как постулат. Постулатом, следовательно, остается и принцип равной вероятности равных элементов объема энергетического слоя. Рассмотренные нами рассуждения следует рассматривать лишь как качественный анализ условий, которым должна удовлетворять система, чтобы указанный принцип выполнялся.

1.3. Микроканонические и канонические средние. Ансамбли Гиббса. Распределение по скоростям Максвелла

Для описания макросостояния через множество микросостояний необходимо найти статистические средние величины, вычисленные по множеству допустимых микросостояний. Это предполагает вероятностный характер описания микросостояний как случайных величин. *Статистическое среднее значение* величины M обозначается \overline{M} и определяется следующим образом:

$$\overline{M} = \sum_i M \cdot w_i, \quad (8)$$

если величина M изменяется дискретно. Суммирование производится по всем микросостояниям системы. В случае непрерывного изменения величины M

$$\overline{M} = \int M dw(M) = \int M \cdot \rho(M) dM, \quad (9)$$

где интегрирование производится по всем возможным микросостояниям системы.

В зависимости от внешних условий, в которых находится изучаемая система, в статистической термодинамике применяется вычисление двух видов средних:

а) *микроканонических средних*, вычисляемых при условии, что энергия системы постоянна (изолированная или замкнутая система). При этом все микросостояния являются равноправ-



ными, и следует допустить, что они являются равновероятными, т.е. они являются вырожденными;

б) *канонических средних*, т.е. средних, вычисленных при условии, что температура системы постоянна (например, система находится в термостате). При этом предполагается, что система находится в состоянии термодинамического равновесия. Для системы, погруженной в термостат, микросостояния уже не будут равновероятными. В этом случае они должны зависеть от энергии. Взаимодействие с термостатом приводит к изменению состояния системы: она может переходить как в состояние с первоначальной энергией, так и в состояния с другими значениями энергии. При последних переходах система обменивается энергией с термостатом, увеличивая или уменьшая свою энергию.

Существование абсолютно замкнутых систем или систем с абсолютно постоянной температурой является идеализацией, так как в действительности данные системы не существуют. Но идеализация вполне допустима, так как допустимо в механике применение понятия абсолютно твердого тела.

Оба указанных выше метода нахождения средних впервые введены Гиббсом. Под *ансамблем* в целом Гиббс понимал бесконечный набор идентичных систем, находящихся во всех возможных микросостояниях, соответствующих одному макросостоянию. Системы ансамбля являются мысленными копиями одна другой. Они составлены из частиц одинаковой природы и условия взаимодействия систем с окружающей средой одни и те же. Макроскопические параметры одинаковы для всех систем ансамбля. Системы ансамбля отличаются лишь по механическому состоянию в данный момент времени (по фазе). Каждая система ансамбля – это одно микросостояние.

Системы, для которых вычисляются микроканонические средние, Гиббс назвал *микроканоническим ансамблем* (изолированная система) и *каноническим ансамблем* (закрытая система). Оба этих ансамбля Гиббс назвал *малыми каноническими ансамблями*. Системы, для которых вычисляются канонические средние, Гиббсом названы *большим каноническим ансамблем*. В статистической теории доказывается, что для систем с большим числом частиц ($\sim 10^{23}$) все три типа ансамблей эквивалентны



друг другу. Использование того или другого ансамбля для описания равновесия диктуется только соображениями удобства и математической простоты (при данных условиях задачи). Чаще всего используются канонический и большой канонический ансамбли, поскольку они приводят к цели с меньшими затратами труда.

Для того, чтобы проводить какие-либо расчеты с помощью ансамблей, нужно ввести функции распределения вероятностей (т.е. функции, с помощью которых можно выразить вероятность того, что выбранная наугад система ансамбля находится в данном определенным образом характеризуемом состоянии, или в данном интервале состояний). Рассмотрим сначала канонический ансамбль.

Система этого ансамбля имеет постоянный объем, постоянное число частиц и находится в тепловом контакте с остальными системами ансамбля, т.е. ансамбль находится при $T = const$. Вследствие последнего обстоятельства, энергетическое состояние выбранной системы может изменяться. Если система подчиняется законам квантовой механики, то её энергия изменяется не непрерывно, а образуется дискретный спектр. Если число частиц велико, то расстояние между энергетическими уровнями E_{k+1} и E_k очень мало. Вероятность нахождения данной выбранной системы ансамбля в k -м состоянии w_k определяется в статистической термодинамике по формуле

$$w_k = \frac{\exp(-\beta \cdot E_k)}{Q}, \quad (10)$$

где E_k – энергия k -го состояния, β – некоторый параметр, а Q – так называемая *сумма по состояниям канонического ансамбля*.

Рассмотрим теперь большой канонический ансамбль. Система в таком ансамбле имеет постоянный объем, но может обмениваться с другими системами не только энергией, но и частицами, т.е. в принципе может иметь любую энергию и любое число частиц, а это значит, что её состояние определяется не только температурой, но и химическим потенциалом. Большой канонический ансамбль можно рассматривать как



набор очень большого (в пределе бесконечного) числа канонических ансамблей (с разным числом частиц в представляющей системе), находящихся в равновесии (отсюда он и называется большим каноническим ансамблем). Вероятность k -го состояния системы, содержащей N частиц, дается выражением:

$$p_k(N) = \frac{\exp(-\gamma \cdot N) \cdot \exp[-\beta \cdot E_k(N)]}{\sum_{k,N} \exp(-\gamma \cdot N) \cdot \exp[-\beta \cdot E_k(N)]}. \quad (11)$$

Это выражение строится по аналогии с соответствующим выражением для канонического ансамбля, но с учетом, что число частиц в системе может меняться.

Среднее по ансамблю значение некоторой функции (параметра) $M(p, q)$ в момент времени t определяется по формуле:

$$\overline{M(t)} = \iint M(p, q) \rho(p, q, t) dp dq, \quad (12)$$

где $\rho(p, q, t)$ – *плотность распределения вероятностей* в фазовом пространстве. Её называют также *функцией распределения*. Математически она определяется по формуле:

$$\rho(p, q, t) = \frac{d\omega(p, q, t)}{dp dq}, \quad (13)$$

где $d\omega(p, q, t)$ – вероятность того, что механическое состояние системы в момент времени t характеризуется заданными значениями p и q (причем состояние определено с точностью до объема $dp dq$).

Смысл функции распределения состоит в том, что она определяет статистический вес каждого микросостояния (его долю) в макросостоянии.

Из этого определения следуют элементарные свойства функции распределения:

1) *нормировка*



$$\iint \rho(p, q, t) dp dq = 1. \quad (14)$$

2) *положительная определенность*

$$\rho(p, q, t) \geq 0. \quad (15)$$

Существование функции распределения составляет суть *основного постулата статистической термодинамики*: макроскопическое состояние системы полностью задается некоторой функцией распределения, которая удовлетворяет условиям (14) и (15).

В качестве примера функции распределения мы рассмотрим такую функцию для системы с тепловым равновесием, которое характеризуется температурой T , т.е. для канонического ансамбля. Её математический вид

$$\rho(p, q) = \text{const} \cdot \exp \left[-\frac{H(p, q)}{kT} \right], \quad (16)$$

где $k = 1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К – постоянная Больцмана; $H(p, q)$ – функция Гамильтона. Значение константы в (16) определяется условием нормировки.

Хорошо известна элементарная формула для средней кинетической энергии поступательного движения молекулы газа

$$\frac{m \vec{v}^2}{2} = \frac{3}{2} kT, \quad (17)$$

в которой m и \vec{v} – масса и скорость молекулы. Эта формула показывает, что температура T есть мера средней кинетической энергии молекулы газа. Распределение молекул по скоростям является частным случаем канонического распределения и называется *распределением Максвелла* по скоростям:



$$\rho(v) = 4\pi \cdot \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \cdot v^2 \exp \left[-\frac{mv^2}{2kT} \right]. \quad (18)$$

Выражение $\rho(v)dv$ описывает вероятность того, что молекула имеет абсолютное значение скорости в интервале от v до $v + dv$. Она определяет долю молекул, т.е. $\frac{dN}{N}$, скорости которых лежат в этом интервале. Графики функции $\rho(v)$ при различных значениях температуры и массы молекул приведены на рисунке 1.

Из рисунка видно, что кривые проходят через максимум, смещающийся при повышении температуры (или массы) в сторону больших скоростей. Максимум при этом понижается. Это означает, что, например, с повышением температуры увеличивается число молекул, двигающихся с повышенными скоростями, и распределение становится более равномерным.

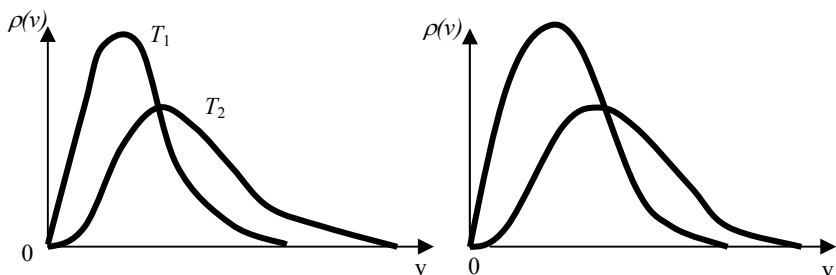


Рис. 1. Функция распределения Максвелла по скоростям:
а) при одной и той же массе и разных температурах;
б) при разных массах и одной и той же температуре

Среднее число молекул, скорость которых лежит в интервале от v до $v + dv$, равно

$$dN_v = 4\pi \cdot N \left[\frac{m}{2\pi \cdot kT} \right]^{3/2} \cdot e^{-\frac{mv^2}{2kT}} \cdot v^2 dv. \quad (19)$$



Согласно уравнениям (18) и (19), вероятность определяется не только степенной функцией (экспонентой), как при одномерном движении, но предэкспоненциальным множителем $4\pi v^2 dv$. Этот последний следует рассматривать как меру статистического веса (вырожденности) трехмерного поступательного движения. Закон Максвелла выражает долю молекул, векторы скоростей которых лежат в пределах v и $v + dv$, т.е. если отсчитывать их от начала координат, то они попадают в пределы шарового слоя радиусом v и толщиной dv . Объем шарового слоя, т.е. рассматриваемого участка фазового пространства, можно представить себе, согласно принципу Гейзенберга, разбитым на элементарные объемы. Перемещение конца вектора v внутри элементарного объема не создает новых различных направлений скоростей. Поэтому число различных направлений вектора v пропорционально числу элементарных объемов в шаровом слое, т.е. объему шарового слоя $4\pi v^2 dv$. Этот множитель и следует рассматривать как меру статистического веса (вырожденности) уровней трехмерного поступательного движения.

Распределение молекул по трехмерным скоростям существенно отличается от распределения по скорости одномерного движения. Здесь максимум лежит не при нулевой скорости, а при её определенном конечном значении $v_{\max} = \alpha$, называемом *наиболее вероятной скоростью молекул*. Математически она определяется выражением:

$$v_{\max} = \left(\frac{2kT}{m} \right)^{1/2}, \quad (20)$$

а интеграл

$$\bar{v} = \int_0^{\infty} v \rho(v) dv = \left(\frac{8kT}{\pi m} \right)^{1/2} \quad (21)$$

- *средней скоростью молекул* при данной температуре T .

Максимуму функции $\left(\frac{1}{N} \right) \cdot \frac{dN}{dv}$ соответствует, как уже говорилось, наиболее вероятная скорость α . Найдём её обычным способом, дифференцируя



$$y = \left(\frac{1}{N} \right) \cdot \frac{dN}{dv}. \quad (22)$$

По v и приравнявая производную нулю, получим

$$\alpha = \left(\frac{2kT}{m} \right)^{1/2}. \quad (23)$$

Таким образом, наиболее вероятная скорость пропорциональна квадратному корню температуры. Средняя скорость движения молекул \bar{v} при данной температуре отличается от α . Её вычисляют, умножая $\frac{dN}{N}$ на v и интегрируя от нуля до бесконечности

$$\bar{v} = 4\pi \cdot \left(\frac{m}{2\pi \cdot kT} \right)^{3/2} \int_0^\infty e^{-mv^2/2kT} v^3 dv = \left(\frac{8kT}{\pi \cdot m} \right)^{1/2}. \quad (24)$$

Существенную роль в теории газов играет так называемая средняя квадратичная скорость. Она может быть найдена путем предварительного вычисления среднего квадрата скорости v^2 :

$$\bar{v}^2 = \frac{\int v^2 dN}{N} = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi \cdot kT} \right)^{3/2} \int_0^\infty e^{-mv^2/2kT} v^4 dv. \quad (25)$$

Интегрируя выражение (24), получим

$$\bar{v}^2 = \frac{3kT}{m}. \quad (26)$$

Извлекая квадратный корень, найдем среднюю квадратичную скорость:



$$u = \sqrt{\overline{v^2}} = \left(\frac{3kT}{m} \right)^{1/2} = \left(\frac{3}{2} \right)^{1/2} \alpha \approx 1,224 \cdot \alpha. \quad (27)$$

Таким образом, все найденные скорости, будучи пропорциональными $\left(\frac{T}{m} \right)^{1/2}$, различаются по абсолютной величине, располагаясь в такой последовательности:

$$u > \overline{v} > \alpha. \quad (28)$$

Резюмируя сказанное, отметим, что важнейшей задачей статистической физики, лежащей в основе статистической термодинамики, является отыскание наиболее вероятных распределений.

1.4. 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 $\frac{mv^2}{2}$, где v – скорость движения молекулы, m – её масса.

Распределение молекул по энергиям дается указанием чисел молекул:

$$\begin{aligned} N_1, & \text{обладающих энергией } E_1; \\ N_2, & \text{обладающих энергией } E_2; \end{aligned}$$



N_3 , обладающих энергией E_3 , и т.д.

Полная энергия рассматриваемой системы выразится суммой

$$U \equiv E_{полн} + N_1 E_1 + N_2 E_2 + N_3 E_3 + \dots = \sum_i N_i E_i = const. \quad (29)$$

Постоянно также и полное число молекул

$$N = N_1 + N_2 + N_3 + \dots = \sum_i N_i = const \quad (30)$$

(однако отдельные числа N_i могут изменяться).

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

$$\frac{N!}{N_1! N_2! N_3! \dots N_j! \dots}$$

В каждой i группе молекулы могут размещаться по g_i уровням. Следовательно, для N_i молекул число способов размещения по уровням будет равно $g_i^{N_i}$.

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

$$W \equiv G = N! \frac{g_1^{N_1}}{N_1!} \cdot \frac{g_2^{N_2}}{N_2!} \cdot \dots \cdot \frac{g_j^{N_j}}{N_j!} = N! \prod \frac{g_i^{N_i}}{N_i!}. \quad (31)$$

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:



$$S = k \ln W \text{ или } \frac{S}{k} = \ln W. \quad (32)$$

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

$$\frac{S}{k} = \ln N! + \sum_i (N_i \ln g_i - \ln N_i!). \quad (33)$$

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

$$N! = (2\pi N)^{1/2} \left(\frac{N}{e} \right)^N,$$

или

$$\ln N! = \frac{1}{2} \ln (2\pi N) + N \ln N - N. \quad (34)$$

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

$$\ln N! = N \ln N - N. \quad (35)$$

С учетом этого уравнения выражение для энтропии можно записать так:

$$\begin{aligned} \frac{S}{k} &= N \ln N - N + \sum_i (N_i \ln g_i - N_i \ln N_i + N_i) = \\ &= N \ln N + \sum_i (N_i \ln g_i - N_i \ln N_i) \end{aligned} \quad (36)$$

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 N_i сумма соответствующих изменений энтропии равна нулю: $\sum dS_i = \delta S = 0$, т.е. энтропия не изменяется, оставаясь максимальной. Найдя частные изменения энтропии S_1 и S_2 и т.д. и суммируя их, получим общее её изменение:

$$\delta S = \sum dS = - \sum_i k \cdot \left(\ln \frac{N_i}{g_i} + 1 \right) \cdot dN_i. \quad (37)$$

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

$$\ln \frac{N_i}{g_i} + 1 + \lambda + \mu \cdot E_i = 0, \quad (38)$$

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

$$N_i = \frac{1}{B} g_i e^{-\mu \cdot E_i}, \quad (39)$$

где $B = e^{(1+\lambda)}$. 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:

$$\mu = \frac{1}{kT}, \quad (40)$$

где k – постоянная Больцмана. Закон Больцмана, выражаемый уравнением (39), формулируется так: для молекулярной системы, находящейся в равновесии, число молекул, обладающих энергией E_i , пропорционально множителю Больцмана $e^{-E_i / kT}$.



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 \mathbf{H} , а вместо функции распределения – оператор матрицы плотности ρ :

$$\rho = \text{const} \cdot \exp \left[-\frac{\mathbf{H}}{kT} \right]. \quad (41)$$

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

$$\rho_i = \text{const} \cdot \exp \left(\frac{E_i}{kT} \right). \quad (42)$$

Значение константы определяется условием нормировки: $\sum \rho_i = 1$:

$$\text{const} = \frac{1}{\sum_i \exp \left(-\frac{E_i}{kT} \right)}. \quad (43)$$

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 N_i , имеющих энергию E_i :

$$\frac{N_i}{N} = \frac{\exp \left(-\frac{E_i}{kT} \right)}{\sum_i \exp \left(-\frac{E_i}{kT} \right)}, \quad (44)$$

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 E_i , то их объединяют в одну группу путем суммирования *больцмановских множителей*:

$$\frac{N_i}{N} = \frac{g_i \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right)}{\sum_i g_i \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right)}, \quad (45)$$

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

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

$$N_i = N_0 e^{-E_i / kT}, \quad (46)$$

где N_0 – *заселенность нулевого энергетического уровня*.

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

$$N_i = \frac{N_0}{g_o} g_i \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right), \quad (47)$$

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

1.5. Статистический характер второго закона термодинамики

Макроскопические процессы, происходящие в природе, имеют направленный характер. Например, процесс выравнивания температур или расширение газа в пустоту. Обобщением таких



макроскопических процессов является второе начало термодинамики. Согласно второму закону термодинамики, в адиабатически изолированной системе возможны лишь такие процессы, при которых энтропия системы возрастает или остается постоянной.

Статистический смысл второго закона термодинамики состоит, согласно Больцману, в том, что изолированная система эволюционирует преимущественно в направлении большей термодинамической вероятности. Максимальная вероятность состояния системы должна также характеризовать её устойчивое равновесие. Отсюда вытекает, что между термодинамической вероятностью состояния системы W и её энтропией S должна существовать функциональная зависимость вида $S = f(W)$.

Чтобы найти зависимость между S и W , исходят из следующих соображений. Рассматривают два участка системы, находящиеся в равновесии. Для первого участка $S_1 = f(W_1)$ и для второго участка $S_2 = f(W_2)$. Для всей системы $S = S_1 + S_2 = f(W)$, где S и W – энтропия и термодинамическая вероятность всей системы в целом. Но вероятность сочетания двух независимых событий равна произведению вероятностей каждого из них в отдельности, т.е. $W = W_1 \cdot W_2$, и поэтому

$$S = f(W) = f(W_1 \cdot W_2). \quad (48)$$

В сочетании с предыдущим можно записать:

$$f(W_1 \cdot W_2) = f(W_1) + f(W_2). \quad (49)$$

Для решения функционального уравнения (49) возьмем его частную производную один раз по W_1 , а другой – по W_2 :

$$W_2 f'(W_1 \cdot W_2) = f'(W_1) \quad (50)$$

и

$$W_1 f'(W_1 \cdot W_2) = f'(W_2). \quad (51)$$

Разделим далее уравнение (50) на уравнение (51):



$$\frac{W_2}{W_1} = \frac{f'(W_1)}{f'(W_2)}, \quad (52)$$

откуда

$$W_2 f'(W_2) = W_1 f'(W_1) = const, \quad (53)$$

или

$$f'(W) dW = const \cdot \frac{dW}{W}. \quad (54)$$

Интегрируя (54), получаем:

$$S = f(W) = const \cdot \ln W + C, \quad (55)$$

где C – константа интегрирования. Поскольку $S = S_1 + S_2$ и $W = W_1 \cdot W_2$, то, очевидно, $C = 0$ и

$$S = const \cdot \ln W. \quad (56)$$

Константа в уравнении (56) – универсальная, так как при выводе уравнения не было ограничений, связанных с индивидуальными свойствами вещества. Действительно, можно различные вещества приводить в равновесие друг с другом (в том числе и с идеальным газом), а уравнение (56) остается справедливым. В связи с этим константу можно определить для любого частного случая, и она будет справедлива для всех систем. Проще всего это сделать для идеального газа, так как только для него можно теоретически рассчитать энтропию. В результате получим:

$$const = k = \frac{R}{N}, \quad (57)$$

где R – универсальная газовая постоянная; N – число Авогадро; k – константа Больцмана.

Универсальное уравнение (56) тогда принимает вид:



$$S = k \ln W. \quad (58)$$

Из приведенных рассуждений вытекает, что второй закон термодинамики, указывающий направление процессов в природе, имеет статистический характер. Он указывает на то, что наиболее вероятными (но не обязательными) являются процессы, идущие с увеличением вероятности, или, что то же самое, с возрастанием энтропии.

В системе, в принципе, возможны процессы как с увеличением энтропии (если исходное состояние неравновесное), так и с её уменьшением (флуктуационные процессы). Однако равновесное состояние, которому отвечает максимальное значение энтропии изолированной системы, наиболее вероятно, причем для макроскопических систем максимум является чрезвычайно резким. Равновесному состоянию макроскопической изолированной системы отвечает почти весь объем энергетического слоя, и фазовая точка системы с вероятностью, близкой к единице, находится именно в этой области. Если система не находится в состоянии, которому отвечает равновесное значение какого-то макроскопического параметра X^* (с точностью до интервала ΔX), она почти наверняка придет к этому состоянию. Если же система уже находится в этом состоянии, она очень редко будет выходить из него.

Иными словами, второй закон термодинамики не имеет такого абсолютного значения, как первый закон, ибо самопроизвольное образование неравновесных состояний, например самоуплотнения газа, не является абсолютно невозможным. Просто термодинамическая вероятность таких состояний очень мала: им соответствует малое число микросостояний, и поэтому они должны реализоваться очень редко.

Для термодинамических систем, состоящих из громадного числа молекул, второй закон термодинамики является достоверным. Однако для систем с малым числом частиц он уже теряет свой смысл. В таких системах экспериментально наблюдаются процессы, противоречащие второму закону термодинамики. Действительно, в результате теплового хаотического движения молекул их количество в небольшом счетном объеме все время изменяется. Эти постоянно проходящие «случайные», связанные с тепловым движением молекул, изменения плотности называются



флуктуациями. Теория флуктуаций была развита Смолуховским. Флуктуациям подвержены не только плотность (концентрация), но и другие параметры микросистем. Флуктуации, естественно, могут повлиять лишь на свойства систем, состоящих из небольшого числа частиц. В термодинамических системах они играют исчезающе малую роль. Например, время, за которое в объеме 1 см^3 плотность могла бы измениться на 1% от её равновесного значения, равно $10^{10^{14}}$ с, такое же изменение плотности в сосуде радиусом 10^{-5} см происходит каждую секунду. Таким образом, в обычных термодинамических системах второй закон термодинамики, несмотря на его статистическую сущность, может применяться совершенно безоговорочно. Принципиально важно лишь то, что этот закон имеет свои ограничения как для малых, так и для бесконечно больших систем, и поэтому всякая его экстраполяция является неправильной. Например, нельзя применять второй закон термодинамики ко всей Вселенной в целом, как это сделал Клаузиус. По Клаузиусу, внутренняя энергия Вселенной постоянна, а энтропия стремится к максимуму. Отсюда можно сделать вывод, что энергетические различия в различных участках Вселенной постоянно уменьшаются, и она стремится к равновесному состоянию, при котором невозможны никакие жизненные процессы, т.е. неминуемо движется к «тепловой смерти».

Работы Больцмана доказывают необоснованность взглядов Клаузиуса. Из них вытекает, что во Вселенной возможны и даже обязательно происходят (хотя и маловероятные) процессы, которые противоречат второму закону термодинамики и ведут к возникновению энергетических разностей, т.е. к уменьшению энтропии. Это имеет весьма важное принципиальное значение. Однако для систем, которые обычно изучают в термодинамике, можно полностью использовать второй закон термодинамики, и множество следствий, вытекающих из него.

1.6. 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 $2n$ измерений, если n – число степеней свободы молекулы. Точка в таком пространстве будет точно определять



координаты ($q_1 \dots q_f$) и импульсы ($p_1 \dots p_f$) данной единственной молекулы. Число измерений в γ -пространстве, применяемом для описания состояния всей системы в целом, будет в N раз большим, т.е. равно $2Nn$, 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 эргодна), 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 из 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 q_i до $q_i + dq_i$ и от p_i до $p_i + dp_i$. Иными словами, чтобы сделать множество микросостояний счетным, фазовое μ -пространство разбивают на элементарные ячейки объёмом (в квантовой статистике, используя принцип неопределенности Гейзенберга $dq dp \geq h$, где h – постоянная Планка (точнее – деленная на 2π), считают элементарную ячейку $\Delta\omega = h$. В классической статистике объем ячейки остается неопределенным)

$$\Delta\omega = dq_1 \dots dq_f dp_1 \dots dp_f \quad (59)$$

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	c	-
	a c	b	-
	b c	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	b	c
	a	c	b
	b	c	a
	b	a	c
	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 вероят-



ности следует общее число всех перестановок $1 \cdot 2 \cdot 3 = 3!$. Разделить на число перестановок в каждой ячейке:

$$W_1 = \frac{3!}{3!0!0!} = 1; W_2 = \frac{3!}{2!1!0!} = 3; W_3 = \frac{3!}{1!1!1!} = 6 \quad (60)$$

(факториал нуля равен единице).

В общем случае термодинамическая вероятность равна

$$W = \frac{N!}{N_1! N_2! \dots N_n!}, \quad (61)$$

где n – общее число молекул; N_1, N_2, \dots, N_n – число молекул в ячейках 1, 2, ..., n .

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

$$W_m = \frac{N!}{\left[\left(\frac{N}{n} \right)! \right]^n}. \quad (62)$$

При $N = 15$ и $n = 3$ $W_m = 7,6 \cdot 10^5$; при $N = 20$ и $n = 4$ $W_m = 1,173 \cdot 10^{10}$. С увеличением числа молекул термодинамическая вероятность равномерного распределения растет чрезвычайно быстро, поэтому обычный газ, в одном моле которого заключено $6,022 \cdot 10^{23}$ частиц, равномерно заполняет предоставленный ему объем. Газ находится в равновесном состоянии.

1.7. Статистики Ферми-Дирака и Бозе-Эйнштейна

Помимо рассмотренной нами статистики Больцмана, в которой при изучении систем можно не учитывать или почти не учитывать требования симметрии и которая применяется для изучения локализованных систем или разреженного идеального газа, существуют еще две квантовые статистики – *статистики*



Ферми-Дирака и *Бозе-Эйнштейна*. Они применяются для изучения более сложных систем, например газов при очень низких температурах, электронного газа, жидкого гелия и ряда других систем. В них следует учитывать полную волновую функцию, характеризующую всю систему в целом, которая должна быть по отношению к обмену частиц либо антисимметричной (фермионы), либо симметричной (бозоны). Иными словами, при изучении этих систем игнорировать требования симметрии уже нельзя.

Условия симметрии существенным образом снижают число допустимых микросостояний, по которым вычисляется сумма по состояниям Q . При точном учете требований симметрии даже для идеального Бозе- или Ферми-газов нельзя уже ограничиться простым делением на $N!$, как это делалось в квантовой статистике Больцмана. Законы распределения частиц по квантовым состояниям имеют вид:

1) для идеального Ферми-газа

$$N_j = \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon_j - \mu}{kT}} + 1}; \quad (63)$$

2) для идеального Бозе-газа

$$N_j = \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon_j - \mu}{kT}} - 1}, \quad (64)$$

где μ - химический потенциал, отнесенный к одной частице.

Химический потенциал μ определяется из равенства

$$\sum N_j = N, \quad (65)$$

но использование этого выражения не является простым делом.

При условии $e^{\frac{\varepsilon_j - \mu}{kT}} \gg 1$ (например, при достаточно высоких температурах) распределения (63) и (64) переходят в распределение Больцмана.



Распределения Ферми и Бозе нашли широкое применение. Среди областей их применения в первую очередь можно назвать изучение свойств электронного газа и изучение химических равновесий с его участием, а также явления сверхтекучести *He II* и сверхпроводимости.

Точный учет требований симметрии существенно сказывается при вычислении термодинамических свойств систем, подчиняющихся статистике Ферми-Дирака или Бозе-Эйнштейна, и это влияние обнаруживается экспериментально, как, например, при изучении электронного газа в металлах или фотонного газа.

Примеры решения задач

Задача 1. Рассмотрите макросостояние системы из трех молекул, которые могут размещаться в двух областях пространства, когда в одной области находится две молекулы, а в другой – одна. Обозначьте молекулы цифрами, а области – клетками. Нарисуйте возможные микросостояния и подсчитайте их. Учтите, что по Больцману молекулы различимы, но перемещение молекул в пределах одной области не меняет микросостояния.

Решение. Рассматриваемое микросостояние реализуется следующими тремя микросостояниями:

первое

1 2	3
-----	---

второе

1 3	2
-----	---

третье

2 3	1
-----	---

Число микросостояний, очевидно, определяется общим числом перестановок всех частиц ($3!$), деленным на число перестановок частиц внутри каждой области ($1!$ и $2!$):

$$W = \frac{3!}{2!1!} = \frac{1 \cdot 2 \cdot 3}{1 \cdot 2 \cdot 1} = 3.$$



Задача 2. Молекула может находиться на двух уровнях с энергиями 0 и 300 см^{-1} . Какова вероятность того, что молекула будет находиться на верхнем уровне при 250°C ?

Решение. Воспользуемся математическим выражением Больцмановского распределения. Причем для перевода спектроскопической единицы энергии см^{-1} в Дж используем множитель hc ($h = 6,63 \cdot 10^{-34} \text{ Дж}\cdot\text{с}$, $c = 3 \cdot 10^{10} \text{ см}\cdot\text{с}^{-1}$): $300 \text{ см}^{-1} = 300 \cdot 6,63 \cdot 10^{-34} \cdot 3 \cdot 10^{10} = 5,97 \cdot 10^{-21} \text{ Дж}$.

$$\frac{N_1}{N} = \frac{\exp\left(-\frac{5,97 \cdot 10^{-21}}{1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 523}\right)}{1 + \exp\left(-\frac{5,97 \cdot 10^{-21}}{1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 523}\right)} = 0,304.$$

Задача 3. В некоторой молекуле есть три электронных уровня энергии: 0, 1500 см^{-1} и 2800 см^{-1} . Нижний уровень не вырожден, средний – трехкратно вырожден, высший – пятикратно вырожден. Найдите среднюю электронную энергию молекулы (в см^{-1}) и заселенность нижнего уровня при температуре 1900 К . Значение постоянной $\frac{hc}{k} = 1,44 \text{ см}\cdot\text{К}$.

Решение. Используя распределение Больцмана, рассчитаем заселенности электронных уровней, т.е. относительные количества молекул на этих уровнях.

$$\begin{aligned} \frac{N_0}{N} &= \frac{1}{1 + 3 \exp\left(-\frac{hcE_1}{kT}\right) + 5 \exp\left(-\frac{hcE_2}{kT}\right)} = \\ &= \frac{1}{1 + 3 \exp\left(-\frac{1,44 \cdot 1500}{1900}\right) + 5 \exp\left(-\frac{1,44 \cdot 2800}{1900}\right)} = \frac{1}{2,56} = 0,390 \end{aligned}$$

(множитель hc использован здесь для перевода см^{-1} в Дж).



$$\frac{N_1}{N} = \frac{3 \exp\left(-\frac{hcE_1}{kT}\right)}{1 + 3 \exp\left(-\frac{hcE_1}{kT}\right) + 5 \exp\left(-\frac{hcE_2}{kT}\right)} =$$

$$= \frac{3 \exp\left(-\frac{1,44 \cdot 1500}{1900}\right)}{2,56} = 0,376$$

$$\frac{N_2}{N} = \frac{5 \exp\left(-\frac{hcE_2}{kT}\right)}{1 + 3 \exp\left(-\frac{hcE_1}{kT}\right) + 5 \exp\left(-\frac{hcE_2}{kT}\right)} = \frac{5 \exp\left(-\frac{1,44 \cdot 2800}{1900}\right)}{2,56} = 0,234.$$

Среднюю электронную энергию можно найти, сложив энергии отдельных уровней, умноженные на заселенности этих уровней:

$$\overline{E} = \sum_{i=0}^2 E_i \frac{N_i}{N} = 0 + 1500 \cdot 0,376 + 2800 \cdot 0,234 = 1219 \text{ см}^{-1}.$$

Задача 4. Начиная с какого колебательного уровня, заселенность уровней молекулы хлора ($\omega = 560 \text{ см}^{-1}$) будет меньше 1% при 1000 К?

Решение. Для решения воспользуемся формулой Больцмана для расчета абсолютных и относительных заселенностей отдельных энергетических уровней:

$$\frac{N_i}{N} = \frac{g_i \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right)}{Z_{\text{мол}}}$$

с уровнями энергии $E_n = h \cdot c \cdot \omega \cdot n$ и

колебательной суммой по состояниям:

$$Z_{\text{кол}} = \prod_i \left(1 - \exp\left[-\frac{h \cdot c \cdot \omega_i}{kT}\right] \right)^{-1}, \text{ совместное решение}$$

которых дает уравнение:



$$\frac{N_i}{N} = \frac{\exp\left(-\frac{h \cdot c \cdot \omega}{kT}\right)^n}{\left[1 - \exp\left(-\frac{h \cdot c \cdot \omega}{kT}\right)\right]^{-1}} < 0,01.$$

Рассчитаем экспоненту, входящую в это неравенство:

$$\exp\left(-\frac{h \cdot c \cdot \omega}{kT}\right) = \exp\left(-\frac{6,63 \cdot 10^{-34} \cdot 3 \cdot 10^{10} \cdot 560}{1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 1000}\right) = 0,446.$$

Теперь решим уравнение:

$$\frac{0,446^n}{(1 - 0,446)^{-1}} < 0,01,$$

откуда $n = 4,97 \approx 5$.

Задача 5. Молекула может находиться на уровне с энергией 0 или на одном из трех уровней с энергией E . При какой температуре: а) все молекулы будут находиться на нижнем уровне; б) число молекул на нижнем уровне будет равно числу молекул на верхних уровнях; в) число молекул на нижнем уровне будет в три раза меньше, чем число молекул на верхних уровнях?

Решение.

1. Для расчета числа молекул на нижнем уровне воспользуемся распределением Больцмана (3):

$$\frac{N_o}{N} = \frac{1}{1 + 3 \exp\left(-\frac{E}{kT}\right)},$$

а) $\frac{N_o}{N} = 1; \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) = 0; T = 0$. При понижении температуры

молекулы накапливаются на нижнем уровне;



$$\text{б) } \frac{N_o}{N} = 1/2; \exp \left(-\frac{E}{kT} \right) = 1/3; T = \frac{E}{k \ln(3)};$$

$$\text{в) } \frac{N_o}{N} = 1/4; \exp \left(-\frac{E}{kT} \right) = 1; T = \infty. \text{ При высоких}$$

температурах молекулы равномерно распределены по уровням энергии, так как все больцмановские множители почти одинаковы и равны 1.



Глава 2

СУММА ПО СОСТОЯНИЯМ И ЕЁ СВЯЗЬ С ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИМИ ФУНКЦИЯМИ

2.1. Сумма по состояниям системы

Рассматривая состояние системы в целом, как функцию состояния составляющих её частиц (молекул), необходимо различать 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 i_1, i_2, \dots, i_N , то при отсутствии взаимодействия между ними полная энергия системы Максвелла-Больцмана выразится соотношением

$$E_{i_1, i_2, \dots, i_N} = \varepsilon_{i_1} + \varepsilon_{i_2} + \dots + \varepsilon_{i_s} + \dots + \varepsilon_{i_N}. \quad (66)$$

При этом каждое заданное значение индексов $i_1, i_2, \dots, i_s, \dots, i_N$ соответствовало бы отдельному состоянию системы в целом. Сумма по состояниям системы в этом случае запишется в виде



$$Q = \sum e^{-\frac{\varepsilon_{i1} + \varepsilon_{i2} + \dots + \varepsilon_N}{kT}}, \quad (67)$$

где суммирование производится по всем возможным значениям i_1, i_2, \dots, i_N .

Выражение для Q можно упростить, разложив на произведение множителей вида $e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}}$, так как набор энергетических состояний для всех молекул одинаков. Таким образом,

$$Q = \left(\sum_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}} \right)^N = Q_{\text{мол}}^N, \quad (68)$$

где ε_i – энергетические состояния единственной молекулы; $Q_{\text{мол}}$ – 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 (68) каждое допустимое i -е микросостояние считается отдельно. Однако эти допустимые i -е состояния, по которым проводится суммирование в (68), 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 $Q_{\text{мол}}$ во всех трех статистиках получаются существенно разные результаты. Если уровни энергии вырождены, то при суммировании в (68) появятся одинаковые слагаемые, причем, если уровень энергии ε_i вырожден g_i -кратно, появятся g_i одинаковых слагаемых вида $\exp\left(-\frac{\varepsilon_i}{kT}\right)$. Поэтому выражение (68) можно записать в виде

$$Q = \sum g_i \exp\left(-\frac{\varepsilon_i}{kT}\right), \quad (69)$$



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

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:

$$Q(T, V, N) = \frac{1}{h^{3N} N!} \int \exp \left[-\frac{H(p, q)}{kT} \right] dp dq, \quad (70)$$

где интеграл берется по координатам и импульсам всех N частиц. Здесь $h = 6,63 \cdot 10^{-34}$ Дж·с – постоянная Планка. Множитель перед интегралом учитывает неразличимость частиц и квантовый принцип неопределенности. Интеграл в выражении (70) имеет размерность (координата-импульс) 3N . Сама статистическая сумма безразмерна.

Остановимся вкратце на свойствах суммы по состояниям.

1. Сумма по состояниям зависит от температуры, объема и числа частиц: $Q = Q(T, V, N)$. От температуры она зависит явным образом, а от объема и числа частиц зависят уровни энергии: $E_i = E_i(V, N)$. Кроме того, сумма по состояниям зависит от молекулярной массы вещества и характера движения молекул (момента инерции молекул, частоты собственных колебаний атомов в молекуле и др.).

2. Сумма по состояниям – не абсолютная величина: она определена с точностью до постоянного множителя, который зависит от выбора точки отсчета энергии. Если сдвинуть точку отсчета, т.е. изменить все уровни энергии на одну и ту же величину: $E_i \rightarrow E_i + \varepsilon$, то все больцмановские множители увеличатся (или уменьшатся) в одно и то же число раз, и во столько же раз изменится сумма по состояниям:

$$Q \rightarrow Q \cdot \exp \left(-\frac{\varepsilon}{kT} \right). \quad (71)$$



Обычно за точку отсчета принимают энергию системы при абсолютном нуле, U_0 .

3. При $T \rightarrow 0$ все бoльцмановские множители стремятся к нулю за исключением того, который соответствует нижнему уровню энергии, поэтому сумма по состояниям стремится к статистическому весу этого уровня:

$$\lim_{T \rightarrow 0} Q(T) = g_0. \quad (72)$$

При низких температурах вклад в сумму по состояниям вносят только уровни с небольшой энергией ($E \sim kT$).

4. При $T \rightarrow \infty$ все экспоненты, входящие в уравнение (67), стремятся к 1, поэтому сумма по состояниям стремится к сумме статистических весов всех уровней:

$$\lim_{T \rightarrow 0} Q(T) = \sum_i g_i, \quad (73)$$

которая может быть конечной или бесконечной в зависимости от числа уровней энергии. Пример системы с конечным пределом суммы по состояниям – ядерные спины в кристаллах LiF , находящихся во внешнем магнитном поле.

5. Сумма по состояниям – монотонно возрастающая функция температуры. Это следует из того, что производная

$$\left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_{V,N},$$

рассчитанная из уравнения (68), положительна при

любых температурах.

6. Если систему можно разбить на две независимые друг от друга подсистемы так, что каждый уровень энергии можно представить в виде суммы: $\varepsilon_i = \varepsilon_{i1} + \varepsilon_{i2}$, то сумма по состояниям разбивается на сомножители (т.е. факторизуется): $Q = Q_1 \cdot Q_2$, где функции Q_1 и Q_2 определены выражением (68), но суммирование в нем распространяется только на уровни энергии данной подсистемы. Это свойство называется *мультипликативностью*, т.е. возможность представления суммы по состояниям в виде произведений, если система состоит из независимых частей.



7. 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.

Сумма по состояниям играет большую роль в статистической термодинамике, так как она связывает между собой микроскопические свойства отдельных молекул, т.е. дискретные уровни энергий, моменты инерции, дипольные моменты и т.п. с макроскопическими свойствами вещества, т.е. с внутренней энергией, энтропией, теплоемкостями и т.п.

Рассмотрим пример, показывающий, как следует пользоваться формулами (68) и (69). Пусть уровень с энергией E_0 вырожден однократно, уровень E_1 – трехкратно, уровень E_2 – пятикратно и т.д. (в данном примере приводятся в отличие от реального случая малые значения статистических весов). При применении формулы (68) будем иметь

$$Q = \exp\left(-\frac{E_0}{kT}\right) + \left[\exp\left(-\frac{E_1}{kT}\right) + \exp\left(-\frac{E_1}{kT}\right) + \exp\left(-\frac{E_1}{kT}\right) \right] + \\ + \left[\exp\left(-\frac{E_2}{kT}\right) + \exp\left(-\frac{E_2}{kT}\right) + \exp\left(-\frac{E_2}{kT}\right) + \exp\left(-\frac{E_2}{kT}\right) + \exp\left(-\frac{E_2}{kT}\right) \right] + \\ + \dots$$

Такие же результаты получатся и с помощью формулы (69):

$$Q = \exp\left(-\frac{E_0}{kT}\right) + 3\exp\left(-\frac{E_1}{kT}\right) + 5\exp\left(-\frac{E_2}{kT}\right) + \dots$$

Сумма по состояниям частицы. Вычисление Q в общем случае оказывается делом весьма сложным. Простое выражение для Q получается для сравнительно несложных систем, например, осцилляторов или идеального газа при очень низких



температурах и не очень высоких плотностях. Тогда сумму по состояниям Q можно выразить через так называемую *сумму по состояниям частицы*.

Для локализованных частиц сумма по состояниям вычисляется по формуле

$$Q_{\text{лок}} = \left[\sum_j \exp\left(-\frac{\varepsilon_j}{kT}\right) \right], \quad (74)$$

где j – индекс квантового состояния отдельной частицы, а ε – её энергия. Суммирование в (74) проводится по всем состояниям частицы.

Аналогичным образом вычисляется сумма по состояниям для идеального газа, если исключить область малых объемов и очень низких температур. Отметим, что идеальный газ не является локализованной системой, и следовало бы учитывать для его частиц требования симметрии, снижающие число допустимых микросостояний, по которым проводится суммирование при вычислении суммы по состояниям. Однако для разреженного газа и не очень низких температур эти требования симметрии можно учесть приближенно, допустив, что состояния, получаемые перестановкой частиц, не будут различимыми. Из-за этого результат суммирования по сравнению с (74) будет в $N!$ раз меньше. Вместо (74) получим

$$Q_{\text{газ}} = \frac{\left[\sum_j \exp\left(-\frac{\varepsilon_j}{kT}\right) \right]^N}{N!}. \quad (75)$$

Для достаточно разреженного газа можно сказать, что каждая из молекул занимает один из уровней ε_k . Из $N!$ микросостояний, которые могли реализоваться при различимости частиц, в действительности реализуется только одно симметричное (молекулы-бозоны) или одно антисимметричное (молекулы-фермионы). Это и приводит независимо от вида статистики частиц к появлению



множителя $N!$ в знаменателе. Применяемый способ учета требований симметрии является приближенным, и при изучении поведения идеального Ферми-газа или Бозе-газа (для малых объемов и низких температур) следует применять более точную методику учета требований симметрии.

Статсумма играет исключительно важную роль в термодинамике, поскольку расчет разнообразных термодинамических величин начинается с вычисления статсуммы.

2.2. Сумма по состояниям поступательного движения молекул

Известно, что полная энергия молекулы может быть распределена между отдельными её видами. К ним относятся поступательная, вращательная, колебательная и электронная. Все эти виды энергии в общем случае дискретны. Расстояния между электронными уровнями энергии составляют 1-5 эВ ($10\,000\text{--}50\,000\text{ см}^{-1}$), между колебательными – 0,1-0,4 эВ ($1000\text{--}4000\text{ см}^{-1}$), между вращательными -10-100 см^{-1} ($1\text{ см}^{-1}/\text{молекула} = 11,972\text{ Дж/моль}$). Квантование поступательных степеней свободы зависит от объема системы, и для объемов около 1 см^3 расстояния между уровнями настолько малы, что распределение уровней можно считать непрерывным. Если объем мал (наночастицы), то расстояния между уровнями энергии поступательного движения могут быть сопоставимы с вращательными и колебательными квантами энергии.

Для многих целей достаточно хорошим приближением является предположение о независимости отдельных видов энергии молекулы. В этом случае полная энергия i -го уровня представляет собой сумму отдельных видов энергии, а статистическая сумма – произведение статсумм, соответствующих отдельным типам движения:

$$E_i = \varepsilon_{i\text{ пост}} + \varepsilon_{i\text{ вр}} + \varepsilon_{i\text{ кол}} + \varepsilon_{i\text{ эл}}, \quad (76)$$

$$Q = Q_{\text{пост}} Q_{\text{вр}} Q_{\text{кол}} Q_{\text{эл}} Q_{\text{яд.сп.}} \quad (77)$$

В последнее выражение добавлена статсумма $Q_{\text{яд.сп.}}$, связанная с ядерным спиновым вырождением системы.



Если за начало отсчета выбрать значение, соответствующее наинижнему энергетическому состоянию, то статсумма отдельного вида движения будет характеризовать число уровней энергии, заселенных при данной температуре. Полная статсумма будет характеризовать полное число уровней энергии, заселенных при данной температуре.

Рассмотрим выражения для статсумм отдельных видов энергии. Начнем с суммы по состояниям поступательного движения. При вычислении суммы по состояниям поступательного движения идеального газа молекула рассматривается как частица, обладающая только массой и способностью перемещаться в пространстве.

Энергия ничем не ограниченного поступательного движения, вообще говоря, не квантуется, т.е. может изменяться непрерывно. Этим данный вид движения отличается от других, имеющих периодический характер, - колебание, вращение и др. Поэтому $Q_{\text{пост}}$ следует вычислять путем интегрирования, но не суммирования. Однако можно показать, что поступательное движение, ограниченное по своей протяженности, приобретает как бы свойства периодического, и его энергия может принимать только определенные дискретные значения. Рассмотрим простейшую квантовомеханическую задачу – частицу в потенциальном ящике или, как говорят, просто частицу в ящике.

Представим частицу, например молекулу газа, движущуюся в прямоугольном ящике с размерами l_x , l_y и l_z . Следует отметить, что свойства такой системы, как частица-ящик, таковы, что потенциальная энергия частицы $E_{\text{ном}}(x, y, z)$ внутри ящика постоянна и может быть принята равной нулю. На границах же ящика потенциальная энергия частицы, как считается, возрастает до бесконечности, что означает фактическую невозможность выхода частицы за пределы ящика.

В квантовой механике постулативно принимается, что состояние микросистемы (электрона, атома, молекулы) должно описываться волновым уравнением Шредингера:

$$\frac{h^2}{8\pi^2 \cdot m} \nabla^2 \psi + (E - E_{\text{ном}}) \psi = 0, \quad (78)$$



где ψ - волновая функция, квадрат которой выражает плотность вероятности нахождения частицы в данной точке пространства; ∇^2 означает сумму вторых частных производных ψ по координатам x, y, z , т.е.

$$\nabla^2\psi = \frac{\partial^2\psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial z^2}, \quad (79)$$

где m – масса частицы; E и E_{nom} – соответственно полная и потенциальная энергии. Согласно сформулированному условию задачи о частице в ящике, $E_{nom} = 0$.

Если частица совершает лишь одномерное движение (применяя образное выражение, в этом случае иногда говорят о «бусине на проволоке») вдоль координаты x от 0 до l_x , выражение (78) превращается в следующее:

$$\frac{h^2}{8\pi^2 m} \frac{d^2\psi_x}{dx^2} + E_x \psi_x = 0. \quad (80)$$

Решение этого уравнения дает выражение для энергии:

$$E_x = \frac{h^2}{8\pi \cdot l_x^2} \cdot n_x^2, \quad (81)$$

где n_x - квантовое число, определяющее «дозволенные» значения энергии частицы, движущейся параллельно оси x . Согласно уравнению (81), E_x может принимать только значения, кратные $\frac{h^2}{8\pi \cdot l_x^2}$, и одномерное поступательное движение оказывается квантованным.

Именно таким путем получаются дискретные уровни энергии и в более сложных системах – электрон, взаимодействующий с положительно заряженным ядром, колебательные движения атомов в молекуле и вращение молекулы. Как известно,



дискретность уровней энергии в атоме и молекуле проявляется в характере спектров испускания, поглощения, комбинационного рассеяния и др. Детальное изучение спектров и дает информацию об уровнях энергии.

Возвращаясь к поступательному движению, укажем, что вполне аналогичные решения получаются и для движений вдоль координат y и z , а суммируя, можно записать и полную энергию частицы в трехмерном ящике. Мы этого, однако, делать не будем, а используем соотношение (81) непосредственно для вычисления суммы по состояниям одномерного поступательного движения:

$$Q_{ном (x)} = \sum_{n=1}^{\infty} e^{-\frac{h^2}{8m \cdot l_x^2 kT} n_x^2}. \quad (82)$$

Вычисление этой суммы упрощается в связи с тем, что для газов множитель $\frac{h^2}{8m \cdot l_x^2 kT}$ очень мал – уровни энергии расположены очень близко – и поэтому с достаточным приближением суммирование можно заменить интегрированием по n , считая, что оно изменяется не от единицы, а от нуля:

$$Q_{ном (x)} = \int_0^{\infty} e^{-\frac{h^2}{8m l_x^2 kT} \rho^2} d\rho = \frac{(8m \cdot kT)^{1/2}}{h} l_x \int_0^{\infty} e^{-\rho^2} d\rho, \quad (83)$$

где введена подстановка $\rho^2 = \frac{h^2}{8m \cdot l_x^2 kT}$. Интеграл (83), как известно, равен $\frac{\pi^{1/2}}{2}$. Поэтому получается выражение для суммы по состояниям одномерного поступательного движения:

$$Q_{ном (x)} = \frac{(2\pi \cdot m \cdot kT)^{1/2}}{h} l_x. \quad (84)$$



Совершенно аналогичные результаты получаются при вычислении сумм по состояниям движения, параллельного двум другим координатам. Поскольку движения вдоль всех трех координат независимы, полная сумма по состояниям поступательного движения частицы в потенциальном ящике выразится произведением

$$Q_{\text{пост}} = Q_{\text{пост}}(x) \cdot Q_{\text{пост}}(y) \cdot Q_{\text{пост}}(z) = \frac{(2\pi \cdot m \cdot kT)^{3/2}}{h^3} l_x l_y l_z,$$

или

$$Q_{\text{пост}} = \left(\frac{2\pi \cdot m \cdot kT}{h^2} \right)^{3/2} V = \left(\frac{2\pi \cdot M \cdot kT}{h^2 N_A} \right)^{3/2} V, \quad (85)$$

где V – объем ящика, в котором находятся молекулы; m – масса молекулы; M – молекулярная масса; N_A – число Авогадро; h – постоянная Планка; k – постоянная Больцмана. Подставив в уравнение (85) численные значения констант, имеем

$$Q_{\text{пост}} = 5,943 \cdot 10^{30} (MT)^{3/2} V, \quad (86)$$

где M в кг/моль, V в м³, или

$$Q_{\text{пост}} = 5,943 \cdot 10^{27} (MT)^{3/2} V, \quad (87)$$

где M в кг/моль, V в л.

Например, для атома водорода при $T = 298,15$ К и $V = 10^{-6}$ м³: $Z_{\text{пост}} = 9,675 \cdot 10^{23}$.

В дальнейшем нас могут интересовать величины, отнесенные к одному моллю идеального газа, находящемуся в стандартном состоянии при $P = 1$ бар. В этом случае нужно в выражение (87)

подставить для V его значение в м³ при температуре T : $V = \frac{RT}{P} =$

$8,315 \cdot 10^{-5} T$.

Тогда выражение (87) для статсуммы одной частицы приобретает вид



$$Q_{ном} = 4,941 \cdot 10^{26} M^{3/2} T^{5/2}. \quad (88)$$

Ниже приводятся в качестве примера значения поступательных статсумм для атома кислорода:

$T, \text{ К}$	298,15	500	1000	1500
$Q \cdot 10^{-30}$	1,53	5,59	31,6	87,1

Следует отметить, что если $P \neq 1$ атм, то

$$Q_{ном} = (4,941 \cdot 10^{26} M^{3/2} T^{5/2}) / P. \quad (89)$$

2.3. Сумма по состояниям вращательного движения молекул

Согласно квантовомеханическим расчетам, вращательная энергия линейной двухатомной молекулы с неизменным расстоянием между ядрами r_e (жесткий ротатор) выражается соотношением

$$\varepsilon_{вр} = \frac{h^2}{8\pi \cdot I} J(J+1), \quad (90)$$

где I – момент инерции молекулы относительно оси, перпендикулярной к оси молекулы и проходящей через центр масс. Он часто задается в единицах 10^{-47} кг·м² и вычисляется по формуле:

$$I = r_e^2 \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}; \quad J - \text{вращательное квантовое число, принимаю-}$$

щее целочисленные значения 0, 1, 2, Каждому уровню энергии вращения (значению J) соответствует вырожденность (статвес) каждого уровня, равная $(2J + 1)$. Формула (90) получается в предположении, что линейная двухатомная молекула может быть представлена моделью жесткого ротатора. Напомним, что молекула называется *жестким ротатором*, если ее моменты инерции не зависят от ее энергетического состояния. В большинстве случаев предположение о жестких молекулах



оказывается оправданным. Для жестких линейных молекул вращательная статсумма (высокие температуры) имеет вид

$$Q_{вр} = \frac{8\pi^2 I \cdot kT}{\sigma \cdot h^2}, \quad (91)$$

где σ - число симметрии, равное числу различных положений молекулы (не поворотов!), в которых молекула совпадает сама с собой и в которые она может попасть только путем вращений её как целого (отражения, зеркальные повороты и инверсия не рассматриваются).

Введение числа σ связано с эффектами взаимодействия ядерных спинов и вращения из-за тождественности ядер, так как существуют молекулы как с одинаковыми, так и разными ядрами. Первые образуют так называемые *орто*- и *пара*-состояния. Реально это приводит к тому, что число вращательных состояний у молекул с тождественными ядрами в σ раз меньше, чем у аналогичной молекулы с различными ядрами. Для симметричных линейных молекул $\sigma = 2$, например, для H_2 , N_2 , O_2 , $HCCN$, а для линейных несимметричных молекул σ равно единице, например, для HCl , HD , $HCCD$.

Подставляя в (91) численные значения констант, находим

$$Q_{вр} = (2,4828 \cdot 10^{-2} \cdot IT) / \sigma, \quad (92)$$

где I – момент инерции в единицах 10^{-47} кг·м².

Ниже приведены параметры молекул H_2 и O_2 :

	H_2	O_2
Равновесное межъядерное расстояние r_e , нм	0,0741	0,1207
Момент инерции I , 10^{-47} кг·м ²	0,46	19,35

и вращательные статсуммы при разных температурах:

T , К	298,15	1000	2000
$Q_{вр}$ для H_2	1,70	5,71	11,42
$Q_{вр}$ для O_2	71,6	240,2	480,4

Для жестких нелинейных молекул (высокие температуры)



$$Q_{\text{вр}} = \frac{\sqrt{\pi}}{\sigma} \left(\frac{8\pi^2 kT}{h^2} \right)^{3/2} (I_1 I_2 I_3)^{1/2}, \quad (93)$$

где I_1, I_2, I_3 – главные моменты инерции молекул. Подставляя численные значения констант, находим

$$Q_{\text{вр}} = (6,9342 \cdot 10^{-3} T^{3/2} (I_1 I_2 I_3)^{1/2}) / \sigma, \quad (94)$$

где величины I_1 в единицах 10^{-47} кг·м². В качестве примера приведем вращательные статсуммы CH_4 и CCl_4 , для которых моменты инерции в указанных выше единицах равны 5,336 и 490,175 соответственно. Число симметрии для этих молекул $\sigma = 12$:

$T, \text{ К}$	298,15	1000	2000
$Q_{\text{вр}}$ для CH_4	36,7	225,3	637,10
$Q_{\text{вр}}$ для CCl_4	32284	198310	560900

В случае произвольной молекулы число σ можно легко найти, если известна группа симметрии молекулы. Например, CH_4 имеет группу симметрии T_d . В этой группе операции симметрии, включающие только вращения, таковы: $E, 8C_3, 3C_2$. Следовательно, имеется 12 различных положений и $\sigma = 12$.

Ниже приведены значения σ для молекул, относящихся к различным группам симметрии:

Группа симметрии	C_{2v}	C_{3v}	C_{4v}	C_{6v}	D_{2h}	D_{3h}	D_{4h}	D_{6h}	T_d	O_h
σ	2	3	4	6	4	6	8	12	12	24

Число σ можно найти и не пользуясь теорией групп. В этом случае необходимо сосчитать путем перебора все различные положения, в которых молекула совмещается сама с собой. Для определения числа σ не следует привлекать представлений об эквивалентных осях вращения, так как это в принципе неверный подход, способный привести к ошибкам. Например, в случае метана имеется четыре эквивалентные оси, проходящие через четыре связи C – H. Так как вокруг каждой оси можно сделать три



поворота, совмещающих молекулу саму с собой, то отсюда делается вывод о существовании 12 различных положений, в которых молекула совпадает. Однако при этом тождественное положение учитывается четыре раза вместо одного. Недостающие три положения можно найти, рассмотрев оси второго порядка.

Отметим, что все формулы для $Q_{вр}$ приведены для случая достаточно высоких температур, когда квантовые эффекты при вращении становятся несущественными. Критерий применимости классических соотношений – температура системы должна существенно превышать вращательную характеристическую температуру: $T \gg \Theta_{вр}$, где

$$\Theta_{вр} = \frac{h^2}{8\pi^2 I k} = 40,2771 / I, \text{ К} \quad (95)$$

для линейных молекул, и

$$\Theta_{i\text{вр}} = \frac{h^2}{8\pi^2 I_i k} = 40,2771 / I_i, \text{ К} \quad (96)$$

для многоатомных молекул, где индекс i относится к одному из трех главных моментов инерции.

В случае многоатомных молекул под *характеристической вращательной температурой* понимают максимальное значение $\Theta_{i\text{вр}}$. Заметим, что значение $\Theta_{i\text{вр}}$ максимально для ситуации с минимальным значением I_i . В формулах (95) и (96) моменты инерции выражены в приведенных выше единицах.

Характеристические вращательные температуры для некоторых молекул следующие:

Молекула	H ₂	D ₂	N ₂	O ₂	HCl	HI	CH ₄	CCl ₄
$\Theta_{вр}, \text{ К}$	85	42	2,85	2,07	14,5	9,0	7,5	0,08

Как видно, учитывать квантовые эффекты во вращении нужно только при низких температурах и для легких молекул.

Если температуры низкие, то необходимо пользоваться прямым суммированием при расчете $Q_{вр}$. Например, для жестких линейных молекул с неэквивалентными ядрами



$$Q_{\text{вр}} = \sum_j (2J+1) \exp\left(\frac{-J(J+1)\Theta_{\text{вр}}}{T}\right). \quad (97)$$

Для симметричных линейных и нелинейных молекул с эквивалентными ядрами используют более сложные подходы.

Вращательная составляющая для статсуммы для многоатомных молекул рассчитывается по следующим формулам:

для сферически симметричного волчка:

$$Q_{\text{вр}} = \frac{8\pi^2}{\sigma} \left(\frac{2\pi \cdot I \cdot kT}{h^3} \right)^{3/2}; \quad (98)$$

для симметричного волчка:

$$Q_{\text{вр}} = \frac{8\pi^2}{\sigma} \left[\frac{(2\pi \cdot I_A \cdot kT)^{1/2}}{h} \right] \left(\frac{2\pi \cdot I_B kT}{h^2} \right); \quad (99)$$

для асимметричного волчка:

$$Q_{\text{вр}} = \frac{8\pi^2}{\sigma} \left(\frac{2\pi \cdot I_A kT}{h^2} \right)^{1/2} \left(\frac{2\pi \cdot I_B kT}{h^2} \right)^{1/2} \left(\frac{2\pi \cdot I_C kT}{h^2} \right)^{1/2}. \quad (100)$$

Статсуммы внутреннего вращения. Довольно часто в молекулах имеются химические группы, способные к вращению вокруг связи, соединяющей эту группу с остальной частью молекулы. Например, можно считать, что способны иногда к такому вращению метильные группы – CH₃. Заметим, что по-настоящему свободное вращение встречается нечасто. Дело в том, что потенциальная энергия молекулы, как правило, зависит от угла поворота группы относительно её оси симметрии и, следовательно, вращение будет заторможенным. Это обычно наблюдается при комнатных температурах. При высоких температурах вращение часто растормаживается. Если внутреннее вращение в молекуле расторможено, то это приводит к потере соответствующей колебательной степени свободы.



В случае свободного относительного вращения метильных групп в молекуле этана полная вращательная статсумма молекулы

$$Q_{ep}^* = \frac{1}{\sigma^*} \frac{64\pi^5 I_{ep} I_l k^2 T^2}{h^4} \quad (101)$$

с числом симметрии

$$\sigma^* = \sigma_M \sigma_{ep}, \quad (102)$$

где σ_M – число симметрии молекулы как целого, например, для этана $\sigma_M = 6$; σ_{ep} – число симметрии группы, например, для метильной группы $\sigma_{ep} = 3$; I_{ep} – момент инерции метильной группы относительно оси третьего порядка; I_l – момент инерции всей молекулы относительно оси, перпендикулярной оси третьего порядка.

Если моменты инерции выразить в единицах 10^{-47} кг·м², то подставляя в (101) численные значения констант, получим

$$Q_{ep}^* = (1,9366 \cdot 10^{-3} I_{ep} I_l T^2) / \sigma^*. \quad (103)$$

Например, в случае этана: $I_{ep} = 5,51$; $I_l = 42,28$. Для I_{ep} взято значение, равное $\frac{I_S}{2}$, где I_S – значение момента инерции этана относительно оси третьего порядка, равное 11,03.

Можно сравнить значения Q_{ep}^* и Q_{ep} с учетом и без учета внутреннего вращения соответственно. Например, для молекулы этана получаем: $Q_{ep}^* = 0,025065 \text{ T}^2$; $Q_{ep} = 0,16228 \text{ T}^{3/2}$.

2.4. Сумма по состояниям колебательного движения молекул

В двухатомных молекулах возникает движение, связанное с изменением межатомных расстояний, – *валентные колебания*. В более сложных молекулах возможны также *деформационные колебания* различных видов, ведущие к изменению валентных углов.

На рисунке 2 изображена модель двухатомной молекулы с равновесным расстоянием между ядрами r_e .



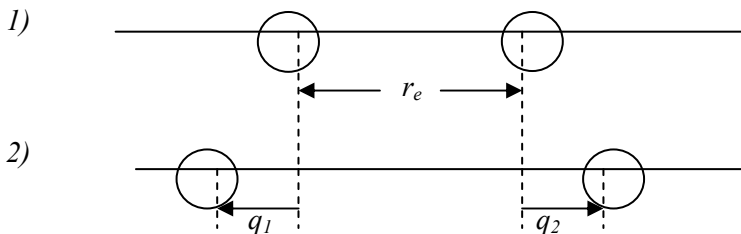


Рис. 2. Смещение атомов в двухатомной молекуле относительно положения равновесия r_e :
 1 – положение, соответствующее минимуму потенциальной энергии молекулы (E_{nom});
 2 – молекула в «растянутом» состоянии с увеличенной потенциальной энергией

В нижней части рисунка показано смещение атомов относительно положения равновесия на суммарное расстояние $q = q_1 + q_2$. Возникающую при смещении возвращающую силу можно в первом приближении считать пропорциональной смещению или подчиняющейся закону Гука (её называют поэтому квазиупругой силой), т.е.

$$F(q) = -K_e q,$$

где K_e – так называемая силовая постоянная.

Потенциальная энергия системы будет при этом квадратичной функцией смещения:

$$E(q) = \frac{1}{2} K_e q^2. \quad (104)$$

Зависимость потенциальной энергии молекулы от смещения выражается параболической кривой, показанной на рисунке 3 пунктирной линией. Сплошной линией показана действительная зависимость потенциальной энергии молекулы от расстояния между атомами в двухатомной молекуле. Эта кривая описывается эмпирической функцией Морзе:

$$E_{nom} = D_e \left[1 - e^{-a(r-r_e)} \right]^2. \quad (105)$$



Ее наиболее существенное отличие от параболы состоит в стремлении E_{nom} с увеличением r к пределу, равному D_e (спектроскопическая энергия диссоциации).

Параболическая функция пригодна лишь при малых смещениях. Движение частиц, возникающее при этих условиях, представляет собой гармоническое колебание с частотой

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{K_e}{\mu}}, \quad (106)$$

где $\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$ - приведенная масса молекулы.

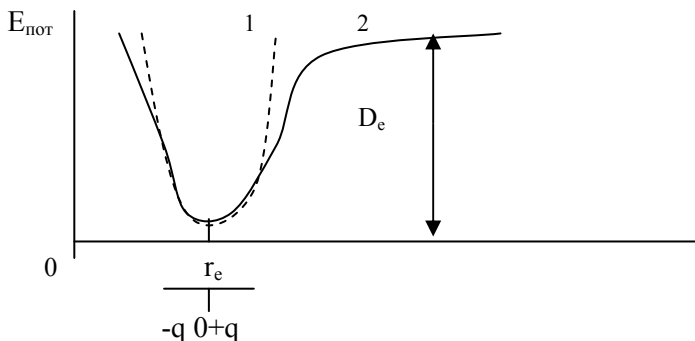


Рис. 3. Зависимость потенциальной энергии двухатомной молекулы от межатомного расстояния:

1 – гармоническое приближение; 2 – реальная зависимость; короткие вертикальные линии изображают переходы осциллятора из одного энергетического состояния в другое; они смещены друг относительно друга из соображений наглядности

Мгновенную кинетическую энергию колеблющихся атомов можно представить в виде

$$T = \frac{1}{2} \mu \dot{q}^2. \quad (107)$$



Согласно квантовой теории, т.е. решению уравнения Шредингера с этими значениями $E_{пот}$ и μ , энергия гармонического осциллятора, колеблющегося с частотой ν , равна

$$E_{кол} = T + E_{пот} = (n + 1/2)h\nu, \quad (108)$$

где n – колебательное квантовое число, равное 0, 1, 2, ...; ν – частота колебания.

При расчете поступательной и вращательной статсумм предполагалось, что энергия отсчитывается от нуля, когда $E_{пот} = 0$ и $E_{вр} = 0$. В качестве нуля отсчета при вычислении колебательной статсуммы выберем значение энергии нулевого колебательного уровня ($n = 0$). Тогда выражение для колебательной статсуммы гармонического осциллятора имеет вид

$$Q_{кол} = \frac{1}{1 - \exp\left(-\frac{h\nu}{kT}\right)}. \quad (109)$$

Величина $\frac{h\nu}{k}$ называется *характеристической колебательной температурой*:

$$\Theta_{кол} = \frac{h\nu}{k}. \quad (110)$$

Остановимся на вопросе о равновесном распределении двухатомных молекул по уровням колебательной энергии, или, что то же самое, на заселенности колебательных уровней. Это играет существенную роль при изучении влияния колебательных движений, на их вклад в термодинамические функции. Поскольку колебательные уровни двухатомной молекулы не вырождены (это можно понимать так, что колебание совершается вдоль единственного направления – линии, соединяющей центры атомов), то закон распределения Больцмана записывается в этом случае в наиболее простой форме:



$$N_{i, кол} = N \cdot \frac{e^{-E_{кол} / kT}}{Z_{кол}}, \quad (111)$$

где N – число всех молекул; $N_{i, кол}$ – число молекул, занимающих данный колебательный уровень. Энергия, соответствующая уровню, $E_{кол}$ и $Q_{кол}$, определена соотношениями (108) и (109). В отсутствие вырожденности заселенность определяется исключительно экспоненциальным множителем и поэтому наибольшую заселенность имеет нулевой уровень.

Можно считать, что при температурах ниже характеристических колебания возбуждены слабо и заселен только нулевой колебательный уровень. Обычно частота колебаний ω_e приводится в см^{-1} . Тогда

$$\Theta_{кол} = \frac{\omega_e ch}{k} = 1,4388 \omega_e, \quad (112)$$

где $\Theta_{кол}$ выражено в К; $c = 2,9979 \cdot 10^8$ м/с.

Вычисление колебательной суммы по состояниям для многоатомной молекулы является несравненно более трудной задачей. Практически часто прибегают к методу нулевого приближения, дающему при умеренных температурах неплохие результаты. Метод состоит в допущении существования в многоатомной молекуле нескольких (иногда многих) видов гармонических колебаний с различными частотами. Нелинейная молекула из n атомов имеет $3n-6$ видов колебаний. Для линейной молекулы вследствие уменьшения на единицу вращательных степеней свободы число видов колебаний составляет $3n-5$. Если в молекуле имеется степень свободы внутреннего вращения (например, метильных групп вокруг линии связи в этане), число колебаний уменьшается до $3n-7$. В общем случае, число видов колебаний составляет $3n-x$.

Если в молекуле имеется несколько колебаний, то колебательная статсумма представляет собой произведение колебательных статсумм для каждого колебания:

$$Q_{кол} = \prod_i q_{i, кол}. \quad (113)$$



Если колебание k -кратно вырождено, то колебательная статсумма этого колебания рассчитывается так же, как для невырожденного, но потом вводится в k -ю степень. Поэтому общее выражение для колебательной статсуммы с учетом вырождения можно записать так:

$$Q_{\text{кол}} = \prod_i Q_{i,\text{кол}}^k, \quad (114)$$

где k_i – число, характеризующее вырождение i -го колебания.

2.5. Сумма по состояниям электронного и ядерно-спинового движения

Энергию электронов в возбужденной молекуле можно представить в виде двух слагаемых:

$$E_{\text{эл}} = E_{0,\text{эл}} + E'_{\text{эл}}, \quad (115)$$

где $E_{0,\text{эл}}$ – нулевая энергия электронов, т.е. энергия электронов в невозбужденной молекуле при абсолютном нуле. Нулевая энергия электронов $E_{0,\text{эл}}$ не может быть определена из опыта. Величина $E'_{\text{эл}}$ определяется опытным путем из спектральных данных. Сумма по состояниям, обусловленная электронным движением, запишется так:

$$Q_{\text{эл}} = \sum g_{\text{эл}} e^{-\frac{E_{\text{эл}}}{kT}}, \quad (116)$$

где $g_{\text{эл}} = g_0, g_1, g_2, \dots$ – кратность вырождения 0, 1, 2, ... электронных уровней энергии.

С учетом уравнения (115) получаем

$$Q_{\text{эл}} = e^{-\frac{\varepsilon_{\text{эл}}}{kT}} Q_{\text{эл}}; \quad (117)$$

$$Q_{\text{эл}} = \sum g_i n^{-\frac{\varepsilon_{\text{эл}}}{kT}} = g_0 + g^{-\frac{\varepsilon_{\text{эл}}}{kT}} + \dots, \quad (118)$$



где $Q_{эл}$ - эффективная сумма по состояниям, обусловленная электронным движением (без учета энергии электронов в невозбужденной молекуле).

Кратность вырождения нормального невырожденного уровня энергии электрона в молекуле для большого числа двухатомных газов равна единице ($g_o = 1$); для молекулярного фтора $g_o = 2$; для молекулярного кислорода $g_o = 3$ и т.д. Величины g_o вычисляются методами квантовой механики.

Для большинства молекул основное электронное состояние не вырождено. Энергия электронного возбуждения $\Delta\varepsilon_{эл}$, например в видимом участке спектра поглощения с длиной волны 500 нм, составляет 20000 см^{-1} . В этом случае характеристическая электронная температура, которую по формуле, аналогичной формуле для вычисления характеристической колебательной температуры, равна 20000 К. Если $\Delta\varepsilon_{эл}$ задается в эВ ($1 \text{ эВ} = 8059,22 \text{ см}^{-1}$), получаем

$$Q_{эл} = \frac{8059,22 \cdot c \cdot h \cdot \Delta\varepsilon_{эл}}{k}. \quad (119)$$

Оцененные значения $Q_{эл}$ очень высоки для обычных условий, и в большинстве случаев можно принять, что $Q_{эл} = 1$.

Тем не менее существуют атомы и молекулы, у которых основное состояние либо вырождено, либо возбужденные состояния довольно близки к основному.

Например, основное состояние молекулы кислорода \sum_g^{-3} трехкратно вырождено по спину. Следовательно, для кислорода $Q_{эл} = 3$. В случае NO основное состояние ${}^2\Pi_{1/2}$. Следовательно, возбужденное состояние ${}^2\Pi_{3/2}$ расположено близко к основному и при 300 К можно считать, что основное электронное состояние NO - ${}^2\Pi$ вырождено четырехкратно. Итак, для NO $Q_{эл} = 4$.

В случае атома хлора основное состояние ${}^2P_{3/2}$ вырождено четырехкратно. Следующее возбужденное состояние ${}^2P_{1/2}$ лежит



выше основного на $\Delta\varepsilon = 88I \text{ см}^{-1}$. Следовательно, при высоких температурах состояние $^2P_{1/2}$ может вносить существенный вклад в общую электронную статсумму, так как $\Theta_{эл} = 1268 \text{ К}$. Поэтому для атома хлора

$$Q_{эл} = 4 + 2 \exp\left(-\frac{\Theta_{эл}}{T}\right). \quad (120)$$

Электронная статсумма, вычисленная по уравнению (6), приведена ниже:

$T, \text{ К} \dots\dots\dots$	298,15	1000	2000	3000
$Q_{эл} \dots\dots\dots$	4,03	4,56	5,06	5,31

В общем случае выражение для электронной статсуммы записывают в виде суммы по возбужденным электронным состояниям:

$$Q_{эл} = g_o + \sum_i g_i \exp\left(-\frac{\Theta_i}{T}\right), \quad (121)$$

где g_o – статвес основного состояния; g_i – статвес возбужденного состояния.

Сумму по состояниям, обусловленную электронным движением молекул, принято включать в сумму по состояниям, связанную с поступательным движением:

$$Q_{\text{пост, эл}} = Q_{\text{пост}} Q_{эл}. \quad (122)$$

Ядерная спиновая статсумма. Ядерная спиновая статсумма связана с ядерным спиновым моментом количества движения. Её величина определяется ядерным спиновым вырождением. Для одного ядра со спином I

$$Q_{\text{яд. СП}} = 2I + 1. \quad (123)$$

Если в молекуле имеется несколько ядер со спином I_i , то



$$Q_{\text{яд. СП}} = \prod_i (2I_i + 1). \quad (124)$$

В ходе химических реакций не происходит ядерных превращений. Поэтому обычно $Q_{\text{яд. СП}}$ для продуктов равно $Q_{\text{яд. СП}}$ для исходных веществ. Это означает, что ядерная спиновая статсумма не оказывает влияния на константы равновесия химических реакций. (Ситуация с $Q_{\text{яд. СП}}$ коренным образом отличается от $Q_{\text{эл.}}$, так как электронное спиновое состояние может меняться в ходе химических реакций). Поэтому при термодинамических расчетах условно полагают, что

$$Q_{\text{яд. СП}} = 1. \quad (125)$$

Тем не менее существуют процессы, в которых наблюдается изменение ядерных спиновых квантовых чисел. В качестве такого примера можно привести реакцию конверсии орто-водорода в пара-водород, в ходе которой суммарное триплетное состояние ядерных спинов ($Q_{\text{яд. СП}} = 3$), характерное для орто-водорода, меняется на суммарное синглетное состояние ($Q_{\text{яд. СП}} = 1$), соответствующее пара-водороду. Существенно, что расщепление соответствующих уровней достаточно велико, так как оно определяется разностью вращательных уровней энергии с $J = 0$ и $J = 1$. При температурах жидкого водорода около 20 К оно сравнимо с теплотой испарения жидкого водорода.

Остановимся на некоторых термодинамических свойствах орто- и пара-водорода.

Водород – самый легкий элемент, и этим объясняются его некоторые необычные свойства. Момент инерции молекулы H_2 в 10 или более раз меньше момента инерции других двухатомных молекул. Согласно выражению для вращательной энергии

$$E_{\text{вр}} = \frac{h^2}{8\pi \cdot I} J(J+1), \quad (126)$$

последовательные значения энергии вращения для водорода различаются на величины, значительно большие kT при низких температурах.



Свойства водорода усложняются еще и тем, что он имеет три изотопа: устойчивые H (или 1H), D (или 2H) и радиоактивный T (или 3H). Каждый из них обладает ядерным спином. Два ядра со спинами в одной и той же молекуле образуют квантованную систему. В молекуле H_2 спины, равные $\frac{1}{2}$, объединяются в параллельную или антипараллельную системы. В отсутствие возможности каталитического превращения характер ориентаций спинов в молекуле изменяется очень редко. Следовательно, водород состоит из двух видов частиц с постоянным отношением.

Известно, что обычная симметричная двухатомная молекула обладает вращательными энергетическими уровнями, соответствующими либо четным, либо нечетным значениям вращательного квантового числа J (симметричные или несимметричные состояния).

В большинстве случаев макроскопические свойства веществ практически не зависят от симметричности или несимметричности состояния молекул. Однако для водорода вследствие относительно больших интервалов в значениях вращательной энергии имеет место существенное различие в термодинамических свойствах симметричных и несимметричных состояний. Наблюдаемые свойства водорода зависят от относительных количеств последних. Так, в 1928 г. Джиок и Джонсон выдерживали газообразный водород H_2 при 85 К в течение 6 месяцев и при последующем сжижении обнаружили значительное изменение давления пара водорода по сравнению с первоначальным. Бонгоффер и Гартек, используя в качестве катализатора активированный уголь, и независимо от них Эйкен и Хиллер в 1929 г. осуществили каталитическое превращение модификаций и измерили различие в теплопроводностях, теплоемкостях и т.д. двух видов водорода.

Исходя из рассмотренной разности свойств, состояние с четными значениями J , имеющее антипараллельную ориентацию ядерных спинов, названо *пара-водородом*, а состояние с параллельными спинами и нечетными J — *орто-водородом*. Так как самый низкий вращательный уровень имеет $J = 0$, пара-состояние устойчиво при низких температурах. Установлено, однако, что состояние с параллельными спинами относительно в три раза более вероятно, чем с антипараллельными, поэтому в условиях равновесия при высокой температуре орто-водорода в три раза



больше, чем пара-водорода. Обычный водород представляет собой смесь из $\frac{1}{4}$ пара-водорода и $\frac{3}{4}$ орто-водорода.

2.6. Связь суммы по состояниям с термодинамическими функциями

Внутреннюю энергию термодинамической системы можно представить как среднюю энергию по всем уровням с учетом их заселенности:

$$U - U_o = \frac{\sum_i E_i g_i \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right)}{\sum_i g_i \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right)}, \quad (127)$$

где U_o – внутренняя энергия при абсолютном нуле ($T = 0$). Правую часть этого выражения можно преобразовать с помощью определения суммы по состояниям:

$$U - U_o = kT^2 \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_V. \quad (128)$$

Таким образом, зная сумму по состояниям, можно определить внутреннюю энергию как функцию температуры и объема.

Дифференцируя это уравнение по температуре, находим выражение для изохорной теплоемкости:

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = 2kT \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_V + kT^2 \left(\frac{\partial^2 \ln Q}{\partial T^2} \right). \quad (129)$$

Другое основное соотношение связывает сумму по состояниям и энергию Гельмгольца:

$$F - U_o = -kT \ln Q. \quad (130)$$

Дифференцируя функцию F по температуре и объему, можно найти энтропию и давление:



$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = k \ln Q + kT \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_V = k \ln Q + \frac{U - U_0}{T} \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_V, \quad (131)$$

$$P = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T = kT \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V} \right)_T. \quad (132)$$

Последнее соотношение есть не что иное, как термическое уравнение состояния, т.е. зависимость давления от объема и температуры.

Пользуясь соотношениями (127) – (131), можно найти и другие термодинамические функции: изобарную теплоемкость, энтальпию и энергию Гиббса. Интересно, что все термодинамические функции определяются не самой суммой по состояниям, а её логарифмом. В приведенных выражениях дается статсумма одной частицы.

В случае N независимых невзаимодействующих и одинаковых частиц под логарифмом появляется выражение отношения статсуммы в степени N к $N!$ Например:

$$F = - kT \ln \left(\frac{Q^N}{N!} \right). \quad (133)$$

Используя формулу Стирлинга: $N! = N^N \exp(-N)$, получаем

$$F = - NkT \ln \left(\frac{Q}{N} \right) - NkT. \quad (134)$$

С учетом того, что статсумма представляет собой произведение статсумм, соответствующим отдельным типам движения молекулы, получим для энергии Гельмгольца следующее выражение:



$$F = -NkT \left[\ln \left(\frac{Q_{nocm}}{N} \right) + 1 + \ln Q_{вр} + \ln Q_{кол} + \ln Q_{эл} \right]. \quad (135)$$

Внутреннюю энергию также удобнее рассчитывать по отдельным составляющим видам энергии движения:

$$U_{nocm} = 1,5 R, \quad (136)$$

$$U_{i\,вр} = 0,5 R, \quad (137)$$

где $U_{i\,вр}$ – составляющая внутренней энергии вращательного движения для одной степени свободы вращения.

Для двухатомных и линейных многоатомных молекул имеется две степени свободы вращательного движения, для нелинейных многоатомных молекул – три степени свободы вращательного движения. Колебательная составляющая внутренней энергии определяется по уравнению

$$\left(\frac{U - U_o}{T} \right)_{кол} = \frac{R \frac{\Theta}{T}}{\exp \left(\frac{\Theta}{T} \right) - 1}. \quad (138)$$

Функция $\left(\frac{U - U_o}{T} \right)_{кол}$ для определенных значений $\frac{\Theta}{T}$ для

линейного гармонического осциллятора рассчитана и приводится в таблицах термодинамических функций Эйнштейна. Для многоатомных молекул колебательная составляющая внутренней энергии рассчитывается для каждой степени свободы колебательного движения отдельно и суммируется по всем степеням свободы колебательного движения. Для линейных двухатомных и многоатомных молекул число колебательных степеней свободы $f_{кол} = 3n - 5$, для нелинейных многоатомных молекул $f_{кол} = 3n - 6$, где n – число атомов в молекуле. При наличии степеней свободы внутреннего вращения у многоатомных молекул для одной степени свободы



$$U_{\text{вн. вр}} = 0,5 RT. \quad (139)$$

Для газов, состоящих из двухатомных молекул, изохорную теплоемкость определяют по уравнению

$$C_V = \frac{d(U - U_o)}{dT} = \frac{d}{dT} \left[2,5RT + \frac{RT \left(\frac{\Theta}{T} \right)}{\exp \left(\frac{\Theta}{T} \right) - 1} \right]. \quad (140)$$

Теплоемкость, как и рассмотренные выше термодинамические параметры, удобнее рассчитывать по отдельным составляющим:

$$C_V = C_{V_{\text{ном}}} + C_{V_{\text{вр}}} + C_{V_{\text{кол}}}, \quad (141)$$

$$C_{V_{\text{ном}}} + C_{V_{\text{вр}}} = 2,5 RT, \quad (142)$$

$$C_{V_{\text{кол}}} = \frac{R \left(\frac{\Theta}{T} \right)^2 \exp \left(\frac{\Theta}{T} \right)}{\left(\exp \left(\frac{\Theta}{T} \right) - 1 \right)^2}. \quad (143)$$

В таблицах термодинамических функций Эйнштейна для линейного гармонического осциллятора функция

$$C_E = \frac{R \left(\frac{\Theta}{T} \right)^2 \exp \left(\frac{\Theta}{T} \right)}{\left(\exp \left(\frac{\Theta}{T} \right) - 1 \right)^2} \quad (144)$$

дается для определенных значений $\frac{\Theta}{T}$. Для многоатомных молекул колебательная составляющая теплоемкости равна



сумме C_E по всем степеням свободы колебательного движения. При наличии у многоатомной молекулы степеней свободы внутреннего вращательного движения следует учитывать еще $C_{V, \text{ вн. вр}}$ - теплоемкость, приходящуюся на внутреннее вращение. Поэтому имеем

$$C_{V, \text{ вн. вр}} = 0,5 R. \quad (145)$$

Энтропия газа выражается через сумму состояний:

$$S_T = R \ln Q + RT \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_V. \quad (146)$$

Энтропию газа, состоящего из двухатомных молекул, следует рассчитывать как сумму энтропий составляющих:

$$S_T = S_{\text{пост}} + S_{\text{вр}} + S_{\text{кол}} + S_{\text{эл}}. \quad (147)$$

Для расчета поступательной составляющей энтропии $S_{\text{пост}}$ предварительно вычисляется $\ln Q$, а производная

$$\left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_V = \frac{1,5000}{T}. \quad (148)$$

Тогда

$$S_{T, \text{ пост}} = R \ln Q_{\text{пост}} + 1,5000 R. \quad (149)$$

Выражение для расчета вращательной составляющей энтропии имеет вид:

$$S_{T, \text{ вр}} = R \ln Q_{\text{вр}} + R. \quad (150)$$

Колебательная составляющая энтропии находится по таблицам термодинамических функций Эйнштейна.

Формула для расчета электронной составляющей энтропии:



$$S_{T, \text{эл}} = R g_{o, \text{эл}}, \quad (151)$$

где g_o – вырождение нулевого электронного уровня ($g_o = 2s + 1$, где s – суммарный спин электронов в молекуле).

При расчете энтропии статистическим методом для многоатомных молекул поступательная составляющая энтропии аналогична поступательной составляющей для двухатомных молекул. Вращательная составляющая энтропии рассчитывается в зависимости от типа молекул по статсуммам для сферически симметричного, симметричного и асимметричного волчка. Колебательная составляющая энтропии для каждой степени свободы колебательного движения $\frac{\Theta}{T}$ находится по таблице

термодинамических функций Эйнштейна и суммируется по всем колебательным степеням свободы. При наличии свободного внутреннего вращения энтропию $S_{\text{вн. вр}}$ определяют с учетом статсуммы внутреннего вращения для каждой степени свободы внутреннего вращения и затем составляющие суммируют.

Функцию $\frac{F_T - U_o}{T}$ рассчитывают по уравнению

$$\frac{F_T - U_o}{T} = -RT \ln Q. \quad (152)$$

Функцию $\frac{F - U_o}{T}$ рассчитывают как сумму составляющих

по всем видам движения. Функцию $\frac{F - U_o}{T}$ для поступательной составляющей вычисляют с учетом статсуммы для поступательной составляющей энергии движения.

Функцию $\left(\frac{G - H_o}{T} \right)$ вычисляют из функции $\frac{F - U_o}{T}$:



$$\left(\frac{G - H_o}{T} \right) = \left(\frac{F - U_o}{T} \right) + R. \quad (153)$$

2.7. Сумма по состояниям реальных газов

Многие системы (например, газы и жидкости) описываются функцией Гамильтона вида:

$$H(q, p) = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} + E_{nom}(q_1, \dots, q_N), \quad (154)$$

где m – масса частиц; E_{nom} – потенциальная энергия их взаимодействия друг с другом. В гамильтониане (154) координаты и импульсы разделены, поэтому интегрирование по ним можно провести независимо. Исходя из этого, полную статистическую сумму реального газа или жидкости можно представить в виде:

$$Q = \frac{\left(\frac{Q_{nom}}{V} \right)^N}{N!} \int \left[-\frac{E_{nom}(q_1, \dots, q_N)}{kT} \right] \cdot d^{3N}q, \quad (155)$$

где Q_{nom} – поступательная сумма по состояниям одной частицы, V – объем. Интеграл по координатам в формуле (155) называют *конфигурационным интегралом*:

$$Q_{conf} = \int \exp \left[-\frac{E_{nom}(q_1, \dots, q_N)}{kT} \right] \cdot d^{3N}q. \quad (156)$$

Именно он определяет зависимость статсуммы от объема и содержит в себе описание всех отклонений системы от идеального поведения. Давление системы определяется только конфигурационным интегралом:



$$P = kT \left(\frac{\partial \ln Q_{\text{конф}}}{\partial V} \right)_T. \quad (157)$$

Точный теоретический расчет статсуммы газов или жидкостей с произвольным гамильтонианом (154) – задача, которая лежит далеко за пределами возможностей современной статистической теории. Тем не менее можно сделать ряд разумных и достаточно хороших приближений, которые позволяют оценить статистическую сумму и конфигурационный интеграл для реальных газов, состоящих из валентно насыщенных молекул.

Главное из этих приближений состоит в том, что общая потенциальная энергия частиц может быть представлена в виде суммы *парных потенциалов*, каждый из которых зависит от расстояния между двумя частицами $r_{ij} = |q_i - q_j|$:

$$E_{\text{ном}}(q_1, \dots, q_N) = \sum_{i,j}^N \sum_{j=1}^{N-1} u(r_{ij}). \quad (158)$$

Для того чтобы конфигурационный интеграл с потенциалом (158) сходил, необходимо, чтобы парный потенциал при больших расстояниях быстро стремился к нулю. Это требование выполняется для большинства газов.

Для сильно разреженных газов можно ввести еще одно упрощение. В этом случае вклад в интеграл (156) вносят только те конфигурации, в которых две частицы находятся рядом, а остальные удалены друг от друга на значительные расстояния, где парный потенциал равен нулю.

Расчет конфигурационного интеграла при этих приближениях дает:

$$\ln Q_{\text{конф}} = N \ln E(q_1, \dots, q_N) + \frac{\beta \cdot N^2}{2E(q_1, \dots, q_N)}, \quad (159)$$

где параметр β определяется через межмолекулярный потенциал $u(r)$:



$$\beta = 4\pi \int_0^{\infty} r^2 \left[1 - \exp\left(-\frac{u(r)}{kT}\right) \right] dr. \quad (160)$$

Некоторые модельные парные потенциалы, которые используются при расчете свойств реальных газов, перечислены в нижеприведенной таблице.

Для плотных газов, в которых учитываются все возможные конфигурации, сложный расчет конфигурационного интеграла в приближении парных потенциалов приводит к выражению:

$$\ln Q_{\text{конф}} = N \left(\ln E_{\text{ном}} + \frac{\beta N}{2E_{\text{ном}}} + \sum_{k=2}^{N-1} \frac{\beta_k}{k+1} \left(\frac{N}{E_{\text{ном}}} \right)^k \right), \quad (161)$$

где параметры β_k , называемые групповыми интегралами, описывают конфигурации, в которых образуются группы из $(k + 1)$ частиц.

Таблица

Наиболее распространенные межмолекулярные потенциалы

Название	Формула
Потенциал твердых сфер	$u(r) = \begin{cases} \infty, r \leq r_o \\ 0, r > r_o \end{cases}$
Потенциал прямоугольной ямы	$u(r) = \begin{cases} \infty, r \leq r_o \\ -u_o, r_o < r < r_1 \\ 0, r \geq r_1 \end{cases}$
Потенциал Леннарда-Джонса	$u(r) = \left\{ \left(\frac{r_o}{r} \right)^{12} - 2 \left(\frac{r_o}{r} \right)^6 \right\}$
Потенциал Сазерленда	$u(r) = \begin{cases} \infty, r < r_o \\ -cr^{-m}, r \geq r_o \end{cases}$
exp – 6 потенциал	$u(r) = b \exp(-ar) - cr^{-6}$



Стандартные молярные термодинамические функции газа и стандартная статистическая сумма. Стандартными для данной температуры называют значения термодинамических функций газа при единичном давлении; в качестве единицы давления при определении стандартного состояния принят $101325 \text{ Па} = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Па}$.

Температуру $T = 298,15 \text{ К}$ ($t = 25 \text{ }^\circ\text{C}$) также считают стандартной, и значения термодинамических функций в справочниках обычно относят к этой температуре.

Вычисление стандартных термодинамических функций на основании молекулярных данных связано с нахождением *стандартной статистической суммы* Q° для рассматриваемой температуры T :

$$Q^\circ = \frac{(2\pi \cdot m \cdot kT)^{3/2}}{h^3} Q_{\text{внутр}} = Q_{\text{ном}} Q_{\text{дв}} , \quad (162)$$

где

$$Q_{\text{ном}} = \frac{(2\pi \cdot m \cdot kT)^{3/2}}{h^3} = \frac{RT}{\lambda^3} , \quad (163)$$

где $\frac{RT}{\lambda^3}$ - стандартная статсумма для поступательного движения;

$Q_{\text{внутр}}$ - статсумма для внутренних движений (так как эта величина не зависит от объема или давления, то задание давления на ней не сказывается). При давлении газа, равном единице давления, величина z° совпадает численно со статистической суммой молекулы, движущейся в объеме \bar{V} (молярный объем газа). Тогда

$$Q(T, \bar{V}) = Q^\circ(T) \frac{\bar{V}}{RT} = q^\circ(T) P^{-1} . \quad (164)$$

Величина Q° имеет размерность $\text{Па} \cdot \text{моль}^{-1}$ и для молекул данного типа зависит только от температуры.

Поскольку для идеального газа $\frac{V}{RT} = \frac{\bar{V}}{RT} \frac{N}{N_o} = P^{-1} \frac{N}{N_o}$, то



статистическая сумма $Q(T, V)$ при произвольном давлении P и объеме V связана с величиной $Q^o(T)$ соотношением

$$\frac{Q(T, V)}{N} = \frac{Q^o(T)}{N_o} \cdot \frac{1}{P}, \quad (165)$$

где N – число частиц в объеме V .

Для стандартных мольных термодинамических функций справедливы следующие выражения:

$$\bar{F}_T^o - \bar{E}_o = -RT \ln \left(\frac{Q_T^o}{N_o} \right) - RT; \quad (166)$$

$$\bar{G}_T^o - \bar{E}_o = -RT \ln \left(\frac{Q_T^o}{N_o} \right); \quad (167)$$

$$\bar{S}_T^o = R \left[\ln \left(\frac{Q_T^o}{N_o} \right) + T \left(\frac{\partial \ln Q_T^o}{\partial T} \right) \right]; \quad (168)$$

$$\bar{H}_T^o - \bar{E}_o = RT^2 \left(\frac{\partial \ln Q_T^o}{\partial T} \right). \quad (169)$$

Выражение для константы равновесия. Зависимость между стандартной энергией Гиббса химической реакции ΔG^o и стандартной константой равновесия K^o описывается уравнением:

$$\ln K^o = - \frac{1}{R} \frac{\Delta G^o}{T}. \quad (170)$$

Стандартная константа равновесия химической реакции, выраженная через энергию Гиббса и энтальпию, определяется по выражению

$$\ln K^o = - \frac{1}{R} \left[\Delta \left(\frac{G^o H_o^o}{T} \right) + \frac{\Delta H_o^o}{T} \right], \quad (171)$$

где H_o^o - изменение энтальпии при $P^o = 0,1013$ МПа и $T = 0$.



Константа равновесия K_P связана со стандартной константой равновесия K° соотношением

$$K_P = K^\circ \cdot (P_i^\circ)^{\Delta \nu}, \quad (172)$$

где $\Delta \nu$ - приращение числа молей во время реакции. Для вычисления K_P надо знать величину K° , для расчета которой по формуле (171) необходимо знать значения приведенной энергии Гиббса $\frac{(G^\circ - H_o^\circ)}{T}$ при разных температурах для всех веществ, участвующих в реакции, и тепловой эффект ΔH_o° при абсолютном нуле.

Приведенная стандартная энергия Гиббса данного газа равна сумме приведенных стандартных энергий Гиббса поступательного (вместе с электронным), вращательного и колебательного движений молекул:

$$\begin{aligned} \frac{G^\circ - H_o^\circ}{T} &= \frac{G_{\text{пост}}^\circ - H_{o,\text{эл}}^\circ}{T} + \frac{G_{\text{вр}}^\circ}{T} + \frac{G_{\text{кол}}^\circ - H_{o,\text{кол}}^\circ}{T} = \\ &= -R \ln Q_{\text{пост}} Q_{\text{эл}} Q_{\text{вр}} Q_{\text{кол}}. \end{aligned} \quad (173)$$

Изменение энтальпии ΔH_o° рассматриваемой реакции может быть вычислено несколькими способами: 1) по опытному значению K_P для данной реакции и по известным значениям $\frac{(G^\circ - H_o^\circ)}{T}$ для всех компонентов при данной температуре; 2) по изменению энтальпии ΔH_T° реакции при температуре T и по значениям $H_T^\circ - H_o^\circ$ для всех компонентов:

$$\Delta H_o^\circ - \Delta H_T^\circ = \Delta (H_T^\circ - H_o^\circ), \quad (174)$$

где ΔH_T° определяют при 298 К по стандартным теплотам



образования. Значения $H_T^o - H_o^o$ вычисляют суммированием поступательной, вращательной и колебательной энтальпий.

Точность расчетов констант равновесия при помощи статистической термодинамики выше, чем при помощи классической термодинамики. Это объясняется тем, что приведенные энергии Гиббса при разных температурах определяются по спектральным данным с высокой точностью.

Примеры решения задач

Задача 1. Составьте сумму по состояниям молекулы HCl , учитывая, что $g_o = 1$.

Решение. Молекула HCl линейна и несимметрична, следовательно, имеет одну степень свободы колебательного движения и число симметрии $\sigma = 1$. По уравнению (77) получаем

$$Q = Q_{\text{пост}} Q_{\text{вр}} Q_{\text{кол}} Q_{\text{эл}} = \frac{(2\pi \cdot m \cdot kT)^{3/2}}{N \cdot h^3} \cdot \frac{T}{\theta_{\text{вр}}} \cdot \frac{1}{1 - e^{-\frac{\theta_{\text{кол}}}{kT}}}.$$

Задача 2. Выразите сумму по состояниям Q с помощью значения Q' , определенного через относительные энергии E_i' .

Решение. Подставив в уравнение

$$Q = \sum e^{-\frac{E_i}{kT}}$$

$E_i = E_i' + E_o$, получим

$$Q = \sum e^{-\frac{E_i' + E_o}{kT}} = \sum e^{-\frac{E_i'}{kT}} e^{-\frac{E_o}{kT}}.$$

Вынесем за знак суммы член, не содержащий индекса суммирования:

$$Q = e^{-\frac{E_o}{kT}} \sum e^{-\frac{E_i'}{kT}},$$

отсюда



$$Q = Q' \cdot e^{-\frac{E_o}{kT}}.$$

Задача 3. Рассчитайте для двухатомной молекулы колебательную сумму по состояниям. Учтите, что по законам квантовой механики энергия гармонического колебания дискретна и выражается формулой

$$E_{\text{кол}, \nu} = \left(\frac{1}{2} + \nu \right) \cdot h\nu,$$

где h – постоянная Планка; ν – частота; $\nu = 0, 1, 2, 3, \dots$ – квантовое число. Подставьте значения колебательной энергии в формулу суммы по состояниям. Учтите, что колебательные уровни не вырождены. Используйте математическое уравнение

$$\frac{1}{1-x} = 1 + x + x^2 + x^3 + \dots, \text{ справедливое для } x < 1.$$

Решение. В соответствии с формулой для статсуммы имеем

$$Q_{\text{кол}} = \sum_{\nu=0}^{\infty} e^{-\frac{h\nu}{2kT}} e^{-\frac{\nu h\nu}{kT}} = e^{-\frac{h\nu}{2kT}} \sum_{\nu=0}^{\infty} \left(e^{-\frac{h\nu}{kT}} \right)^{\nu};$$

обозначим $e^{-\frac{h\nu}{kT}} = x$, тогда

$$Q_{\text{кол}} = x^{1/2} \cdot \sum_{\nu=0}^{\infty} x^{\nu} = x^{1/2} (1 + x + x^2 + \dots).$$

Заменяя выражение, стоящее в скобках, на $\frac{1}{1-x}$, имеем

$$Q_{\text{кол}} = \frac{x^{1/2}}{1-x}.$$

Подставляя вместо x его значение, окончательно получаем



$$Q_{\text{кол}} = \frac{e^{-\frac{h\nu}{2kT}}}{1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}}}.$$

Задача 4. Рассчитайте молекулярную поступательную сумму по состояниям для N_2 при 273 К и давлении 101,3 кПа, если известно, что молекулярная поступательная сумма по состояниям для H_2 при температуре 298 К и равна $6,70 \cdot 10^{28}$.

Решение. Поступательная сумма по состояниям равна:

$$Q_{\text{пост}} = \left(\frac{2\pi \cdot m \cdot kT}{h^2} \right)^{3/2} \left(\frac{RT}{P} \right) \approx m^{3/2} T^{5/2}.$$

Давление в обоих случаях одинаковое, различаются только массы молекул и температуры. Поэтому для расчета молекулярной поступательной суммы по состояниям для N_2 мы можем воспользоваться просто отношением масс и температур для азота и водорода:

$$\frac{Q_{\text{пост}}(N_2)}{Q_{\text{пост}}(H_2)} = \left(\frac{m(N_2)}{m(H_2)} \right)^{3/2} \left(\frac{T_2}{T_1} \right)^{3/2} = 14^{3/2} \left(\frac{273}{298} \right)^{3/2} = 42,1;$$

откуда $Q_{\text{пост}}(N_2) = 42,1 \cdot 6,70 \cdot 10^{28} = 2,82 \cdot 10^{30}$.

Задача 5. Определите долю молекул CO , находящихся на колебательном квантовом уровне $\nu = 1$ и на нулевом вращательном квантовом уровне 500 К, если $Q_{\text{кол}} = 1,0019$; $\omega_e = 2,170 \cdot 10^5 \text{ м}^{-1}$; $\omega_e x_e = 13,37 \cdot 10^2 \text{ м}^{-1}$.

Решение. Долю молекул на колебательном уровне определяем по уравнению распределения Больцмана:

$$\frac{N_i}{N} = \frac{g_i \exp\left(-\frac{e_i}{kT}\right)}{Z}, \text{ для этого рассчитаем сначала показате-}$$

ль экспоненты:



$$\frac{e_{\text{кол}}}{kT} = \frac{1,5h \cdot c \cdot \omega_e - 2,25h \cdot c \cdot \omega_e x_e}{1,38054 \cdot 10^{-23} \cdot 500} =$$

$$= \frac{64,6537 \cdot 10^{-21} - 0,5975 \cdot 10^{-21}}{6,927 \cdot 10^{-21}} = 9,2473.$$

Подставляем его значение в приведенное выше уравнение:

$$\frac{N_1}{N_A} = \frac{\exp(-9,2473)}{Z_{\text{кол}}} = \frac{0,000096}{1,0019} = 0,0000958 = 9,58 \cdot 10^{-6}.$$

Задача 6. Определите вращательную составляющую внутренней энергии для молекулы CO при 500 К.

Решение. Для вычисления воспользуемся формулой (139). Молекула CO обладает двумя степенями свободы вращательного движения:

$$U_{\text{вр}} = 2 \cdot 0,5 \cdot 8,3143 \cdot 500 = 4,1571 \cdot 10^3 \text{ Дж/моль}.$$

Задача 7. Определите изобарную теплоемкость метанола при $1,0133 \cdot 10^5$ Па и 500 К.

Решение. Поступательную составляющую для теплоемкости для многоатомных молекул рассчитываем по уравнению (8):

$$C_{V, \text{пост}} = 1,5 \cdot 8,3143 = 12,4715 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}.$$

Молекула метанола имеет три степени свободы вращательного движения, следовательно, вращательная составляющая теплоемкости будет равна согласно (9):

$$C_{V, \text{вр}} = 3 \cdot 0,5 \cdot 8,3143 = 12,4715 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}.$$

Молекула метанола имеет одну степень свободы внутреннего вращения, следовательно, составляющая теплоемкости внутреннего вращения будет равна

$$C_{V, \text{вн. вр}} = 0,5 \cdot 8,3143 = 4,1571 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}.$$



Колебательную составляющую теплоемкости получим суммированием одиннадцати слагаемых, которые находим по таблице термодинамических функций Эйнштейна для каждого

значения $\frac{\Theta}{T}$:

$\frac{\Theta}{T}$	10,598	8,564 (2)	8,187	4,187(2)	3,856	3,211(2)	2,967(2)
C_E	0,025	0,118	0,158	2,285	2,730	3,751	4,186

(У молекулы метанола имеется совпадение нескольких частот по величине, поэтому вместо 11 различных составляющих у неё имеется 7 составляющих).

$$C_{V, кол} = \sum_{i=1}^{11} C_{E_i} = 23,578 \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)}.$$

Изохорная теплоемкость будет равна сумме составляющих:

$$C_{V, 500} = 12,4715 + 12,4715 + 4,1571 + 23,578 = 52,678 \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)}.$$

Изобарная теплоемкость:

$$C_p^o (500 \text{ К}) = 52,678 + 8,3143 = 60,992 \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)}.$$

Задача 8. Рассчитайте мольные энтропию, внутреннюю энергию, энтальпию, энергии Гельмгольца и Гиббса газообразного азота при температуре 289 К и давлении 1 атм. Вращательная постоянная $B = 2,00 \text{ см}^{-1}$, колебательная частота $\omega = 2360 \text{ см}^{-1}$. Электронной и ядерной составляющими пренебречь.

Решение. Колебательным вкладом здесь можно пренебречь, так как температура 298 К намного меньше эффективной

$$\text{колебательной температуры } \Theta_{кол} = \frac{h \cdot c \cdot \omega}{k} = 3400 \text{ К}.$$

Рассчитаем поступательную и вращательную суммы по состояниям:



$$Q_{ном} = \left(\frac{2 \cdot 3,14 \cdot \left[\frac{0,028}{(6,63 \cdot 10^{-34})^2} \right] \cdot 1,38 \cdot 10^{23} \cdot 298}{(6,63 \cdot 10^{-34})^2} \right)^{3/2} \cdot \frac{8,31 \cdot 298}{101300} =$$

$$= 3,50 \cdot 10^{30};$$

$$Q_{ep} = \frac{kT}{\sigma \cdot h \cdot c \cdot B} = \frac{1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 298}{2 \cdot 6,63 \cdot 10^{-34} \cdot 3 \cdot 10^{10} \cdot 2,00} = 51,7.$$

Внутреннюю энергию можно найти по теореме о распределении по степеням свободы:

$$U - U_o = U_{ном} + U_{ep} = 3/2 RT + RT = 5/2 RT = 6191 \text{ Дж/моль.}$$

Мольную энтальпию – по определению $H = U + PV$

$$H - U_o = U - U_o + PV = U - U_o + RT = 7/2 RT = 8667 \text{ Дж/моль.}$$

Мольную энтропию находим по формуле (146):

$$S = S_{ном} + S_{ep} = \left[R \ln \left(\frac{Q_{ном} \cdot e}{N_A} \right) + \frac{3}{2} R \right] + R \ln Q_{ep} + R =$$

$$= 8,31 \left[\ln \left(\frac{3,50 \cdot 10^{36} \cdot 2,72}{6,02 \cdot 10^{23}} \right) + 1,5 + \ln(5,71) + 1 \right] = 191,3 \text{ Дж/(моль·К).}$$

Энергии Гиббса и Гельмгольца – по определениям $F = U - TS$ и $G = F + PV$:

$$F - U_o = U - U_o - TS = 6191 - 298 \cdot 191,3 = -50820 \text{ Дж/моль;}$$

$$G - U_o = F - U_o + RT = -50820 + 8,31 \cdot 298 = -48340 \text{ Дж/моль.}$$

Задача 9. Рассчитайте величину константы равновесия реакции $N_2 = 2N$ при 500 К на основании следующей информации: $I_{N_2} = 14,02 \cdot 10^{-47} \text{ кг·м}^2$, частота колебаний соответствует



значению $2330 \cdot 10^2 \text{ м}^{-1}$, вырожденность основного электронного состояния атома азота равна 4, молекулы азота – 1; $\Delta_r H_0^\circ = 708,35 \text{ кДж/моль}$.

Решение. Проведем расчет с использованием величин приведенных функций Гиббса. Известно, что $T \cdot \Delta_r \left(\frac{G - H_0^\circ}{T} \right) = -$

$$\Delta_r G^\circ + \Delta_r H_0^\circ \text{ или } - \Delta_r G^\circ = T \cdot \Delta_r \left(\frac{G - H_0^\circ}{T} \right) - \Delta_r H_0^\circ = RT \ln K_P,$$

откуда следует, что

$$R \ln K_P = \Delta_r \left(\frac{G - H_0^\circ}{T} \right) - \frac{\Delta_r H_0^\circ}{T}.$$

Следовательно, все вычисления сводятся к расчету приведенной функции Гиббса участников реакции, а именно их отдельных составляющих с последующим алгебраическим суммированием с учетом стехиометрических коэффициентов.

Исходя из этих рассуждений, можно записать:

$$\left(\frac{G - H_0^\circ}{T} \right)_{N, \text{эл. пост.}} = \frac{3}{2} R \ln 14,01 + \frac{5}{2} R \ln 500 + R \ln 4 - 30,47 =$$

$$= 143,2 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)},$$

$$\left(\frac{G - H_0^\circ}{T} \right)_{N_2 \text{ пост}} = \frac{3}{2} R \ln 28,02 + \frac{5}{2} R \ln 500 - 30,47 =$$

$$= 140,3 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}.$$

Вращательная составляющая для N_2 может быть вычислена на основании следующей формулы:

$$\left(\frac{G - H_0^\circ}{T} \right)_{\text{вр, лин. мол.}} = R \ln T + R \ln I - R \ln \sigma + 869,086 = R \ln 500 +$$

$$+ R \ln 14,02 \cdot 10^{-47} - R \ln 2 + 869,06 = 37,2 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}.$$



$\left(\frac{G - H_0^o}{T} \right)_{\text{кол}}$ для N_2 может быть взята из таблиц функций

Планка-Эйнштейна: для аргумента $1,4388 \cdot \frac{2330}{500} = 6,70$.

Таким образом, $\left(\frac{G - H_0^o}{T} \right)_{N_2} = 177,5 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$.

$$\left(\frac{G - H_0^o}{T} \right)_{\text{кол}} = 0.$$

Используя вычисленные величины приведенных функций Гиббса, можно записать

$$R \ln K_p = 2 \cdot 143,2 - 177,5 - \frac{708350}{500}; K_p = 4,8 \cdot 10^{-69}.$$



ЛИТЕРАТУРА

1. *Киттель Ч.* Статистическая термодинамика. – М.: Наука, 1977. - 336 с.
2. *Смирнова Н.А.* Методы статистической термодинамики в физической химии. – М.: Высшая школа, 1982. – 456 с.
3. *Еремин Е.Н.* Основы химической термодинамики. – М.: Высшая школа, 1974. – 341 с.
4. *Стромберг А.Г., Семченко Д.П.* Физическая химия. - М.: Высшая школа, 2003. - 527 с.
5. Физическая химия / *К.С. Краснов, Н.К. Воробьев, И.Н. Годнев* и др. – М.: Высшая школа, 1995. - Т. 1. - 512 с.
6. *Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц* Статистическая физика. – М.: Наука, 1964. – 345 с.
7. Годнев И.Н. Вычисление термодинамических функций по молекулярным данным. – М.: Госиздат. техн. -теорет. литературы, 1956. – 413 с.



Темы семинарских занятий и заданий по
самостоятельной работе студента

Семинар 1

Расчет заселенностей и энергий уровней

1. Число частиц N_i , имеющих энергию E_i :

$$\frac{N_i}{N} = \frac{\exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right)}{\sum_i \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right)}, \quad (1)$$

где N – общее число частиц. Распределение частиц (1) по уровням энергии называют *распределением Больцмана*, а числитель этого распределения – *больцмановским фактором* (или множителем).

Числа N и N_i всегда очень велики, поэтому к факториалам $N!$ применяют *формулу Стирлинга*, которая точнее, чем больше N :

$$N! = \frac{1}{2} \ln(2\pi N) + N \ln N - N. \quad (2)$$

2. Иногда это распределение записывают в другом виде: если существует несколько уровней с одинаковой энергией E_i , то их объединяют в одну группу путем суммирования больцмановских множителей:

$$\frac{N_i}{N} = \frac{g_i \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right)}{\sum_i g_i \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right)}, \quad (3)$$

где g_i – число уровней с энергией E_i , или статистический вес (степень вырождения).

3. N_i называют заселенностью i -го энергетического уровня:

$$N_i = N_0 e^{-E_i / kT}, \quad (4)$$

где N_0 – заселенность нулевого энергетического уровня.



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

$$N_i = \frac{N_0}{g_o} g_i \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right), \quad (5)$$

где g_o и g_i – степень вырождения (статистический вес) нулевого и i -го энергетических уровней соответственно.

4. Многие макроскопические параметры термодинамической системы можно вычислить с помощью распределения Больцмана. Например, *средняя энергия* определяется как среднее по уровням энергии с учетом их статистических весов:

$$\bar{E} = \sum_i E_i \frac{N_i}{N} = \frac{\sum_i E_i g_i \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right)}{\sum_i g_i \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right)}. \quad (6)$$

Задачи для СРС

Задача 1. Молекула может находиться на двух уровнях с энергиями 0 и 300 см^{-1} . Какова вероятность того, что молекула будет находиться на верхнем уровне при 250°C ?

Задача 2. Молекула может находиться на уровне с энергией 0 или на одном из трех уровней с энергией E . При какой температуре: а) все молекулы будут находиться на нижнем уровне; б) число молекул на нижнем уровне будет равно числу молекул на верхних уровнях; в) число молекул на нижнем уровне будет в три раза меньше, чем число молекул на верхних уровнях?

Задача 3. В некоторой молекуле есть три электронных уровня энергии: 0, 1500 и 2800 см^{-1} . Нижний уровень не вырожден, средний – трехкратно-вырожден, высший – пятикратно вырожден. Найдите среднюю электронную энергию молекулы (в см^{-1}) и заселенность нижнего уровня при температуре

1900 К . Значение постоянной $\frac{hc}{k} = 1,44 \text{ см}\cdot\text{К}$.

Задача 4. Начиная с какого колебательного уровня, заселенность уровней молекулы хлора ($\omega = 560 \text{ см}^{-1}$) будет меньше 1 % при 1000 К ?

Задача 5. Молекула может находиться на двух уровнях с энергиями 0 и 100 см^{-1} . Какова вероятность того, что молекула будет находиться на низшем уровне при 25°C ?



Семинар 2

Расчет сумм по состояниям (статсумм)

1. Поступательная составляющая суммы состояний системы определяется по уравнению:

$$Z_{\text{пост}} = \frac{(2\pi \cdot m \cdot kT)^{3/2}}{h^3 N_A} V \cdot e, \quad (1)$$

где m – масса молекулы ($m = \frac{M}{N_A}$); h – постоянная Планка ($h = 0,66252 \cdot 10^{-33}$ Дж·с);

k – постоянная Больцмана ($k = 13,805 \cdot 10^{-24}$ Дж/град); N_A – постоянная Авогадро ($N_A = 0,60229 \cdot 10^{24}$ моль⁻¹); V – объем одного моля газа; e – основание натурального логарифма. Если объем выражать через P и T по уравнению Менделеева-Клапейрона, то поступательная составляющая суммы состояний будет равна

$$Z_{\text{пост}} = \frac{(2\pi \cdot k)^{3/2} R M^{3/2} T^{5/2} P^{-1}}{h^3 N_A^{5/2}} \cdot e. \quad (2)$$

2. Натуральный логарифм поступательной составляющей суммы состояний:

$$\ln Z_{\text{пост}} = 2,3026 \lg \frac{(2\pi \cdot k)^{3/2} R \cdot e}{h^3 N_A^{5/2}} + \frac{3}{2} \cdot 2,3026 \lg M + \frac{5}{2} \cdot 2,3026 \lg T - 2,3026 \lg P. \quad (3)$$

3. Выразив все постоянные в системе единиц СИ и массу молекулы через молекулярную массу M в уравнении (1), а затем прологарифмировав его, получим

$$\ln Z_{\text{пост}} = 3,4539 \lg M + 5,7565 \lg T - 2,3026 \lg P + 8,8612. \quad (4)$$

1. Вращательная составляющая суммы состояний для двухатомных молекул определяется по уравнению:

$$Z_{\text{вр}} = \frac{8\pi \cdot I \cdot kT}{h^2 \sigma} = \frac{kT}{B_e \sigma}, \quad (5)$$

где I – момент инерции молекулы; σ – степень симметрии; B_e – вращательная постоянная. Гомоядерные двухатомные молекулы имеют степень симметрии $\sigma = 2$, гетероядерные – $\sigma = 1$. После подстановки в уравнение (5) постоянных величин в системе единиц СИ и логарифмирования получим



$$\ln Z_{\text{вр}} = 2,3026 \lg I + 2,3026 \lg T - 2,3026 \lg \sigma - 104,5265. \quad (6)$$

2. Колебательная составляющая суммы состояний для двухатомных молекул, обладающих одной степенью свободы колебательного движения, равна

$$Z_{\text{кол}} = \frac{1}{1 - \exp\left(-\frac{h \cdot c \cdot \omega_e}{kT}\right)} = \frac{1}{1 - \exp\left(-\frac{\Theta}{T}\right)}, \quad (7)$$

где ω_e – частота колебательного движения, м^{-1} (см^{-1}); Θ – характеристическая температура, которая определяется по уравнению:

$$\Theta = \left(\frac{h \cdot c}{k}\right) \omega_e = 1,4387 \cdot 10^{-2} \omega_e. \quad (8)$$

3. По правилу мультипликативности

$$Z = Z_{\text{пост}} Z_{\text{вр}} Z_{\text{кол}} Z_{\text{эл}}. \quad (9)$$

Задачи для СРС

Задача 1. Определите поступательную составляющую суммы состояний молекулы CO при давлении $1,0133 \cdot 10^5$ Па и температуре 500 К.

Задача 2. Определите вращательную составляющую суммы состояний молекулы CO при 500 К. Момент инерции CO равен $14,49 \cdot 10^{-47}$ $\text{кг} \cdot \text{м}^2$.

Задача 3. Определите колебательную составляющую суммы состояний молекулы CO при 500 К, если частота колебательного движения составляет $2,170 \cdot 10^5$ м^{-1} .

Задача 4. Определите сумму состояний для молекулы CO при $1,0133 \cdot 10^5$ Па и 500 К. Значения поступательной, вращательной и колебательной составляющих суммы состояний для данной молекулы возьмем из задач 1 – 3.

Задача 5. Определите долю молекул CO , находящихся на вращательном квантовом уровне $j = 5$, по отношению к нулевому колебательному уровню при 500 К, $Z_{\text{вр}} = 179,9$.

Задача 6. Рассчитайте молекулярную поступательную сумму по состояниям для N_2 при 273 К и давлении 101,3 кПа, если известно, что молекулярная поступательная сумма по состояниям для H_2 при температуре 298 К и равна $6,70 \cdot 10^{28}$.

Задача 7. Определите долю молекул CO , находящихся на колебательном квантовом уровне $v = 1$ и на нулевом вращательном квантовом уровне при 500 К, если $Z_{\text{кол}} = 1,0019$; $\omega_e = 2,170 \cdot 10^5$ м^{-1} ; $\omega_e x_e = 13,37 \cdot 10^2$ м^{-1} .



Семинар 3

Расчет термодинамических функций по статсуммам

1. Для вычисления внутренней энергии поступательного и вращательного движения используют следующие уравнения соответственно:

$$U_{\text{пост}} = 1,5 RT, \quad (1)$$

$$U_{i \text{ вр}} = 0,5 RT, \quad (2)$$

где $U_{i \text{ вр}}$ – составляющая внутренней энергии вращательного движения для одной степени свободы.

2. Колебательная составляющая внутренней энергии:

$$\left(\frac{U - U_o}{T} \right)_{\text{кол}} = \frac{R \left(\frac{\Theta}{T} \right)}{\exp \left(\frac{\Theta}{T} \right) - 1}. \quad (3)$$

Функции $\left(\frac{U - U_o}{T} \right)_{\text{кол}}$ для определенных значений $\frac{\Theta}{T}$ для линейного

гармонического осциллятора приводятся в таблицах термодинамических функций Эйнштейна в справочниках физико-химических величин.

3. Изохорная теплоемкость для двухатомных газов определяется по уравнению:

$$C_V = \frac{d(U - U_o)}{dT} = \frac{d \left[2,5RT + \frac{RT \left(\frac{\Theta}{T} \right)}{\exp \left(\frac{\Theta}{T} \right) - 1} \right]}{dT}. \quad (4)$$

4. Расчетные формулы по отдельным составляющим:

$$C_V = C_{V, \text{пост}} + C_{V, \text{вр}} + C_{V, \text{кол}}, \quad (5)$$

$$C_{V, \text{пост}} + C_{V, \text{вр}} = 2,5RT, \quad (6)$$



$$C_{V, \text{кол}} = \frac{R \left(\frac{\Theta}{T} \right)^2 \exp \left(\frac{\Theta}{T} \right)}{\left(\exp \frac{\Theta}{T} - 1 \right)^2}. \quad (7)$$

Последняя величина приводится в таблицах термодинамических функций Эйнштейна для линейного гармонического осциллятора при определенных

значениях $\frac{\Theta}{T}$.

5. Можно использовать формулы:

$$C_{V, \text{пост}} = 1,5 R, \quad (8)$$

$$C_{V, \text{вр}} = 0,5 R. \quad (9)$$

Задачи для СРС

Задача 1. Определите поступательную составляющую внутренней энергии для молекулы CO при 500 К.

Задача 2. Определите вращательную составляющую внутренней энергии для молекулы CO при 500 К.

Задача 3. Определите колебательную составляющую внутренней энергии для молекулы CO при 500 К, если $\frac{\Theta}{T} = 6,245$.

Задача 4. Определите внутреннюю энергию для молекулы CO при 500 К

Задача 5. Определите поступательную составляющую теплоемкости для молекулы CO при 500 К и постоянном давлении.

Задача 6. Определите вращательную составляющую теплоемкости для молекулы CO при 500 К.

Задача 8. Определите теплоемкость C_{P6500}^o для молекулы CO при давлении $1,0133 \cdot 10^5$ Па и температуре 500 К.

Семинар 4

Расчет термодинамических функций по статсуммам

1. Формулы для расчета энтропии и давления с учетом статсуммы:

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = k \ln Z + kT \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_V = k \ln Z + \frac{U - U_o}{T}, \quad (1)$$



$$P = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T = kT \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial V} \right)_T. \quad (2)$$

2. Энтропия газа выражается через сумму состояний:

$$S_T = R \ln Z + RT \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_V. \quad (3)$$

3. Энтропию газа, состоящего из двухатомных молекул, следует рассчитывать как сумму энтропий составляющих:

$$S_T = S_{\text{пост}} + S_{\text{вр}} + S_{\text{кол}} + S_{\text{эл}}. \quad (4)$$

4. Для расчета поступательной составляющей энтропии $S_{\text{пост}}$ предварительно вычисляется $\ln Z$, а производная

$$\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_V = \frac{1,5000}{T}. \quad (5)$$

Тогда

$$S_{T, \text{пост}} = R \ln Z_{\text{пост}} + 1,5000 R. \quad (6)$$

5. Выражение для расчета вращательной составляющей энтропии имеет вид:

$$S_{T, \text{вр}} = R \ln Z_{\text{вр}} + R. \quad (7)$$

6. Формула для расчета электронной составляющей энтропии:

$$S_{T, \text{эл}} = R g_o, \text{эл}, \quad (8)$$

где g_o – вырождение нулевого электронного уровня ($g_o = 2s + 1$, где s – суммарный спин электронов в молекуле).

7. Функцию $\frac{F_T - U_o}{T}$ рассчитывают по уравнению

$$\frac{F_T - U_o}{T} = - RT \ln Z. \quad (9)$$

8. Функцию $\left(\frac{G - H_o}{T} \right)$ вычисляют из функции $\frac{F - U_o}{T}$:



$$\left(\frac{G - H_o}{T} \right) = \left(\frac{F - U_o}{T} \right) + R. \quad (10)$$

9. Величина момента инерции при известном межъядерном расстоянии r может быть вычислена следующим образом:

$$I = \left(\frac{m}{2} \right) r_1^2. \quad (11)$$

Задачи для СРС

Задача 1. Определите энтропию молекулы CO при давлении $1,0133 \cdot 10^5$ Па и температуре 500 К. Значение $I = 14,49 \cdot 10^{-47}$, $\sigma = 1$ (гетероядерная молекула).

Задача 2. Поступательный вклад в энтропию молекулы CO при некоторых условиях равен 148,5 Дж/(моль·К). Рассчитайте поступательный вклад в энтропию кислорода при этих же условиях.

Задача 3. Рассчитайте молярные энтропию, внутреннюю энергию, энтальпию, энергии Гельмгольца и Гиббса газообразного азота при температуре 289 К и давлении 1 атм. Вращательная постоянная $B = 2,00 \text{ см}^{-1}$, колебательная частота $\omega = 2360 \text{ см}^{-1}$. Электронной и ядерной составляющими пренебречь.

Задача 4. Определите функцию $\left(\frac{G_{500}^o - H_0^o}{T} \right)$ для метанола при 500 К и $1,0133 \cdot 10^5$ Па.

Задача 5. Определите функцию $(H_{500}^o - H_{298}^o)$ для метанола.

Семинар 5

Расчет термодинамических функций с помощью статсумм

1. Для химической реакции в газовой фазе

$$\sum_i \nu_i X_i \rightarrow \sum_j \nu_j X_j.$$

Равновесие достигается при равенстве сумм химических потенциалов реагентов и продуктов:

$$\sum_i \nu_i \mu_i = \sum_j \nu_j \mu_j.$$



Подставляя в это условие выражение для химических потенциалов реагентов и продуктов, находим концентрационную константу равновесия:

$$K_C = \frac{\prod_j c_j^{v_j}}{\prod_i c_i^{v_i}} = \frac{\prod_j \left(\frac{Z_j}{N_A V} \right)^{v_j}}{\prod_i \left(\frac{Z_i}{N_A V} \right)^{v_i}} \cdot \exp \left(-RT \frac{\Delta U_0^o}{RT} \right), \quad (1)$$

где ΔU_0^o - разность нулевых энергий продуктов и реагентов, т.е. тепловой эффект реакции при абсолютном нуле. Уравнение (1) является базовым в статистической теории химического равновесия. Другие константы равновесия можно выразить через константу K_C , используя уравнение идеального газа, например:

$$K_P = K_C \left(\frac{RT}{P^o} \right)^{\Delta \nu}. \quad (2)$$

2. Приведенная функция Гиббса:

$$\frac{G^o - H_0^o}{T} = \frac{3}{2} R \ln M + \frac{5}{2} R \ln T - 30,4713. \quad (3)$$

3. При описании поступательного движения можно использовать формулы:

$$U_{вр., \text{лин. мол.}} = RT, \quad (4)$$

$$U_{вр., \text{Нелин. мол.}} = 3/2 RT, \quad (5)$$

$$C_{V, \text{лин. мол.}} = R, \quad (6)$$

$$C_{V, \text{Нелин. мол.}} = 3/2 R. \quad (7)$$

4. При описании вращательного движения можно использовать формулы:

$$S_{вр., \text{лин. мол.}} = R \ln T + R \ln I - R \ln \sigma + 877,40, \quad (8)$$

$$S_{вр., \text{Нелин. мол.}} = 3/2 R \ln T + 1/2 R \ln I_1 I_2 I_3 - R \ln \sigma + 1320,84. \quad (9)$$

5. При описании колебательного движения можно использовать формулы:



$$(U - U_0^o)_{\text{кол}} = \sum_1^{\nu} \left(\frac{\frac{h \cdot c \cdot \omega}{kT}}{\exp\left(\frac{h \cdot c \cdot \omega}{kT}\right) - 1} \right), \quad (10)$$

где ν - число нормальных колебаний с учетом вырожденности, ω - частоты нормальных колебаний.

$$S_{\text{кол}} = R \sum_1^{\nu} \left[\frac{\frac{h \cdot c \cdot \omega}{kT}}{\exp\left(\frac{h \cdot c \cdot \omega}{kT}\right) - 1} - \ln \left(1 - \exp\left(-\frac{h \cdot c \cdot \omega}{kT}\right) \right) \right]. \quad (11)$$

6. Статистическое выражение для второго вириального коэффициента реального газа:

$$B_2 = - \frac{\beta \cdot N}{2} = 2\pi \cdot N \cdot \int_0^{\infty} r^2 \left[1 - \exp\left(-\frac{u(r)}{kT}\right) \right] dr, \quad (12)$$

где $u(r)$ – межмолекулярный потенциал.

Задачи для СРС

Задача 1. Оцените мольную теплоемкость C_V газообразного метана при комнатной температуре. (Экспериментальное значение: 27,2 Дж/(моль·К).

Задача 2. Рассчитайте константу равновесия K_P для реакции диссоциации йода: $I_2 \leftrightarrow 2I$ при 500 К. Молекулярные постоянные I_2 : $\omega = 214,5 \text{ см}^{-1}$, $B = 0,037 \text{ см}^{-1}$, $g_o = 1$. Основное электронное состояние атома йода четырехкратно вырождено. Энергия диссоциации $E_{\text{дис}} = 148,8 \text{ кДж/моль}$. Вырожденными электронными состояниями пренебречь. Объем системы 1 м^3 .

Задача 3. Рассчитайте величину константы равновесия реакции $N_2 = 2N$ при 500 К на основании следующей информации: $I_{N_2} = 14,02 \cdot 10^{-47} \text{ кг} \cdot \text{м}^2$, частота колебаний соответствует значению $2330 \cdot 10^2 \text{ м}^{-1}$, вырожденность основного электронного состояния атома азота равна 4, молекулы азота – 1; $\Delta_r H_0^o = 708,35 \text{ кДж/моль}$.

Задача 4. Рассчитайте второй вириальный коэффициент газа, в котором взаимодействие молекул описывается потенциалом Сазерленда с $m = 6$. Найдите связь между параметрами уравнения Ван-дер-Ваальса и параметрами потенциала.



Задача 5. При нагревании любой термодинамической системы заселенность одних уровней увеличивается, а других уменьшается. Используя закон распределения Больцмана, определите, какова должна быть энергия уровня для того, чтобы его заселенность увеличивалась с ростом температуры.

Семинар 6

Некоторые расчетные формулы

1. Для расчета поступательной электронной составляющей используют формулу Сакуры-Тетроде:

$$S_{\text{пост. Эл}} = \frac{3}{2} R \ln M + \frac{5}{2} R \ln T + R \ln g_o - 9,6853, \quad (1)$$

где M – молекулярная масса; g_o – степень вырождения.

Задачи для СРС

Задача 1. Найти электронную составляющую энергии Гиббса для молекулярного кислорода при 3000 К с учетом первого возбужденного уровня. Разность энергии первого возбужденного (вырождение равно 2) и основного (вырождение равно 3) уровней соответствует величине $7917 \cdot 10^2 \text{ м}^{-1}$.

Задача 2. Рассчитать энтропию S_{298}^o для O_2 , если известно, что межъядерное расстояние равно $1,2075 \cdot 10^{-1} \text{ нм}$, а частота колебаний соответствует значению $1580 \cdot 10^2 \text{ м}^{-1}$, $g_o = 3$.

Задача 3. Рассчитать S_{298}^o для H_2S , если известно, что расстояние $H-S$ равно $1,3356 \cdot 10^{-1} \text{ нм}$, угол HSH равен $92,11^\circ$, а частоты колебаний соответствуют значениям $(2615, 1183, 2628) \cdot 10^2 \text{ м}^{-1}$.

Задача 4. Сумма по состояниям некоторой термодинамической системы, состоящей из N одинаковых частиц, равна:

$$Z(T, V, N) = \text{const} \cdot T^{3N/2} \cdot V^N.$$

Найдите внутреннюю энергию, энтропию и уравнение состояния этой системы.

Задача 5. Имеются две термодинамические системы: одна состоит из частиц, которые могут находиться на четырех уровнях с энергиями 0, E , E , $2E$, другая – из двухуровневых частиц с энергиями 0 и E . При некоторой температуре T внутренняя энергия и энтропия первой системы равны U_1 и S_1 , соответственно.



ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	3
Глава 1. ВВЕДЕНИЕ В СТАТИСТИЧЕСКУЮ ТЕРМОДИНАМИКУ	5
1.1. Макро- и микросостояния химической системы.	
Термодинамическая вероятность состояния	6
1.2. Теорема Лиувилля. Эргоидная гипотеза	11
1.3. Микроканонические и канонические средние. Ансамбли Гиббса.	
Распределение по скоростям Максвелла	17
1.4. Закон распределения молекул по энергиям (закон Больцмана)	25
1.5. Статистический характер второго закона термодинамики	30
1.6. Подсчет микросостояний по Больцману	34
1.7. Статистики Ферми-Дирака и Бозе-Эйнштейна	38
Примеры решения задач	40
Глава 2. СУММА ПО СОСТОЯНИЯМ И ЕЁ СВЯЗЬ С ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИМИ ФУНКЦИЯМИ	45
2.1. Сумма по состояниям системы	45
2.2. Сумма по состояниям поступательного движения молекул	51
2.3. Сумма по состояниям вращательного движения молекул	56
2.4. Сумма по состояниям колебательного движения молекул	61
2.5. Сумма по состояниям электронного и ядерно-спинового движения	66
2.6. Связь суммы по состояниям с термодинамическими функциями	71
2.7. Сумма по состояниям реальных газов	77
Примеры решения задач	83
ЛИТЕРАТУРА	91
Приложение	92



Учебное издание

*Оспанова Алья Капановна
Омарова Роза Амиржановна*

**ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ
СТАТИСТИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ**

Учебное пособие

Стереотипное издание

Редактор *В.Н. Сейткулова*
Компьютерная верстка *Т.Е. Сапарова*
Дизайн обложки: *Р.Е. Скаков*

ИБ № 5053

Подписано в печать 14.02.20. Формат 60х84 1/16. Бумага офсетная.

Печать RISO. Объем 6,5 п.л. Тираж 100 экз. Заказ № 160.

Издательство «Қазақ университеті» Казахского национального
университета им. аль-Фараби. 050040, г. Алматы, пр. аль-Фараби, 71. КазНУ.

Отпечатано в типографии издательства «Қазақ университеті».

