Лекция 19

Распределения Бозе-Эйнштейна и Ферми-Дирака.
Фазовое пространство. Плотность распределения.
Микроканонический и канонический ансамбли Гиббса.
Статистические суммы по состояниям Z и Q.

Лекция 18

Термодинамическая вероятность.
Метод ячеек Больцмана. Распределение Больцмана.

Фазовое пространство. Плотность вероятности в фазовом пространстве.

Выберите правильные утверждения

2 балла

1. Модель БЭТ предполагает, что поверхность адсорбента последовательно заполняется слоями адсорбата.

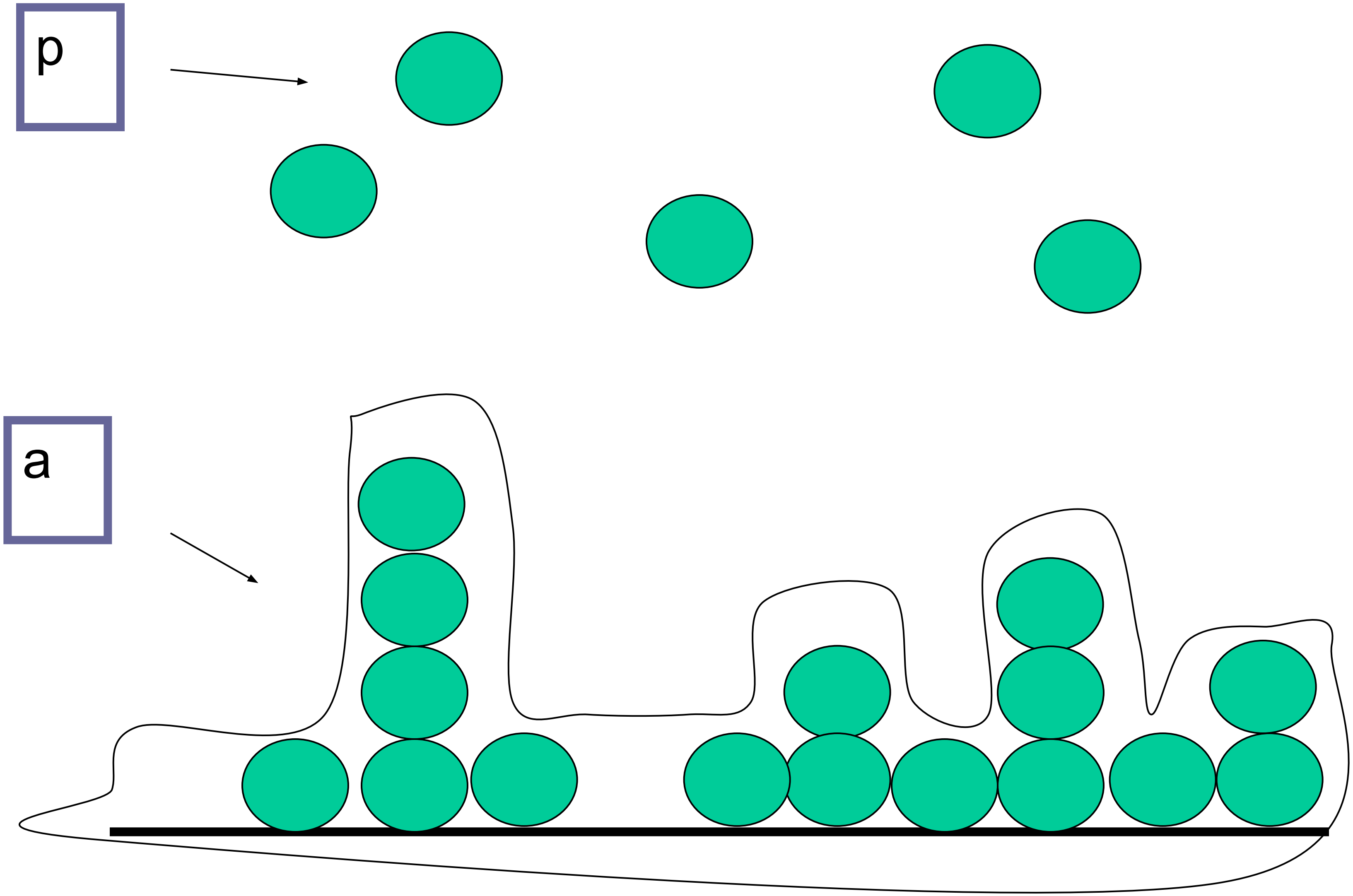
2. Во всех слоях, кроме первого, центрами адсорбции служат молекулы адсорбированного вещества.

3. В модели БЭТ три параметра: $К_1$, $К_2$ и a_m .

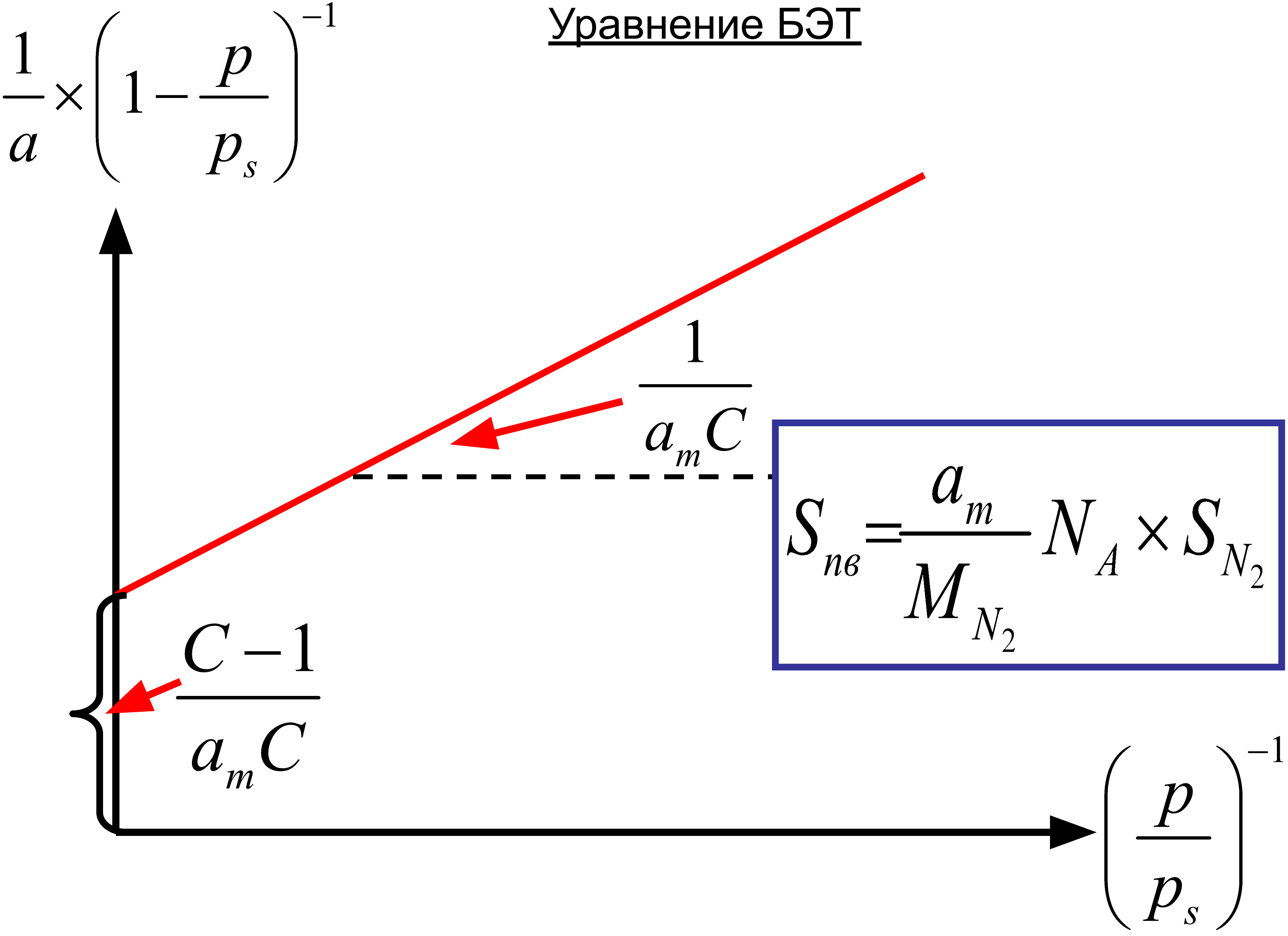
4. Чтобы определить площадь поверхности образца по БЭТ, нужно знать радиус сорбированной молекулы.

5. Модель БЭТ работает как для идеального, так и для реального газа.

Измерения БЭТ



Уравнение БЭТ



Выберите правильные утверждения

2 балла

1. Константа равновесия любой химической реакции зависит только от температуры.

2. Константа равновесия химической реакции с участием реальных газов зависит от температуры и давления

3. Константа равновесия химической реакции определяется выбором стандартных химпотенциалов продуктов и реагентов.

4. Если хотя бы для одного участника реакции выбран стандартный потенциал $\mu^{\ominus}$, константа равновесия будет меняться при смене растворителя.

5. Уравнение Клаузиуса – Клайперона – это

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta}{RT^2}$$

Уравнение Клаузиуса - Клапейрона

$$\frac{d\ln p}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} \qquad ??$$

Только равновесия с участием идеальных газов !

$$\frac{dp}{dT} = \frac{H^{(II)} - H^{(I)}}{T \times \left(V^{(II)} - V^{(I)}\right)} = \frac{S^{(II)} - S^{(I)}}{\left(V^{(II)} - V^{(I)}\right)} \qquad !!$$

Равновесия: газ-жд.; газ-тв.; жд.-тв. тв.-тв.; жд.-жд.

Химический потенциал компонента в однокомпонентной системе обладает следующими свойствами

Укажите правильный ответ !

2 балла

1. Убывает с температурой при постоянном давлении.

2. Постоянен при постоянной температуре.

3. Возрастает с температурой при постоянном давлении.

4. В точке фазового перехода первого рода наблюдается скачок химпотенциала.

5. Является парциальной мольной энтальпией.

1балла

Константа равновесия реакции A+B =AB в растворе зависит от ….

Отметьте неправильное утверждение !!

1. температуры,
2. растворителя,
3. внешнего давления на раствор,
4. концентрации реагентов и продуктов,
5. выбора стандартных хим.потенциалов для продуктов и реагентов.

1 балла

Термодинамическая вероятность, W, по Больцману, это

1. Кинетическая энергия системы

2. Число микросостояний системы

3. Число макросостояний системы

4. Максимальное число микросостояний, доступных системе при данных условиях (E,N – const)

5. Вероятность попасть в данное микросостояние.

Сумма по состояниям частицы, Q, это:

1 балла

1. $\sum_i W_i$

2. $\sum_i z_i e^{-\beta\varepsilon_i}$

3. $\sum_i n_i \ln n_i - n_i$

4. $\sum_i \frac{N!}{n_i!}$

5. $\sum_i z_i e^{-\alpha-\beta\varepsilon_i}$

Модель ячеек Больцмана.

Расчет W

Модель Больцмана

N - общее число частиц; n_r -число частиц на уровне r;
ε_r - энергия частицы на уровне r

$$N = n_1 + n_2 + n_3 + \ldots n_r = const$$

$$U = E = n_1\varepsilon_1 + n_2\varepsilon_2 + n_3\varepsilon_3 + \ldots n_r\varepsilon_r = const$$

$V = const, \varepsilon_i$

Заданы частицы различимы

$$W = \frac{N!}{n_1!\, n_2!\; n_3! \ldots n_r!}$$

Модель Больцмана

Метод неопределенных множителей Лагранжа

$$-/\alpha/\, d\sum_i n_i = 0\ ; \qquad N = const$$

$$-/\beta/\sum_i \varepsilon_i dn_i = 0; \qquad U = E = const$$

$$-\sum_i \ln n_i dn_i - \sum_i dn_i + \sum_i \ln z_i dn_i = 0 =$$
$$= (\ln z_1 - \ln n_1)\, dn_1 + ...(\ln z_i - \ln n_i)\, dn_i..$$

$$(\ln z_1 - \alpha - \beta\varepsilon_1 - \ln n_1)\, dn_1 + (\ln z_2 - \alpha - \beta\varepsilon_2 - \ln n_2)\, dn_2 +$$
$$.....(\ln z_i - \alpha - \beta\varepsilon_i - \ln n_i)\, dn_i = 0$$

$$(\ln n_i + \alpha + \beta\varepsilon_i - \ln z_i) = 0; \qquad n_i = z_i\, e^{-\alpha - \beta\varepsilon_i}$$

Критика модели Больцмана

Различимость частиц

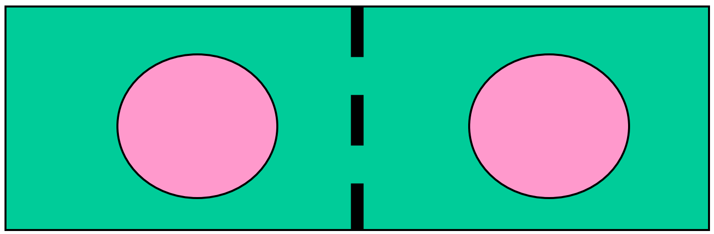
Формула Стирлинга $\ln(N!) \approx N\ln N - N$

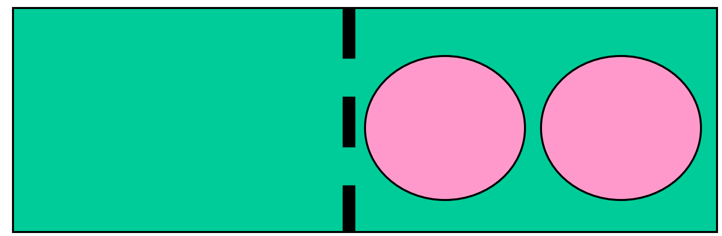
Описание системы невзаимодействующих частиц?

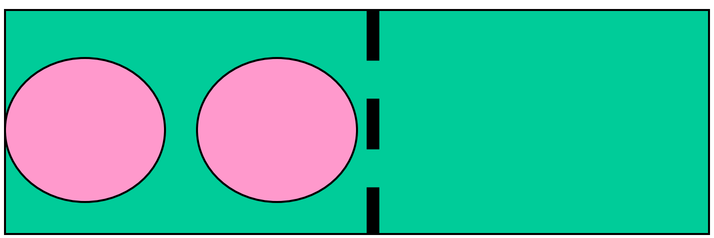
Статистика Бозе – Эйнштейна
и
Ферми-Дирака

Статистика Бозе-Эйнштейна

$$n_i = 2,\ z_i = 2$$



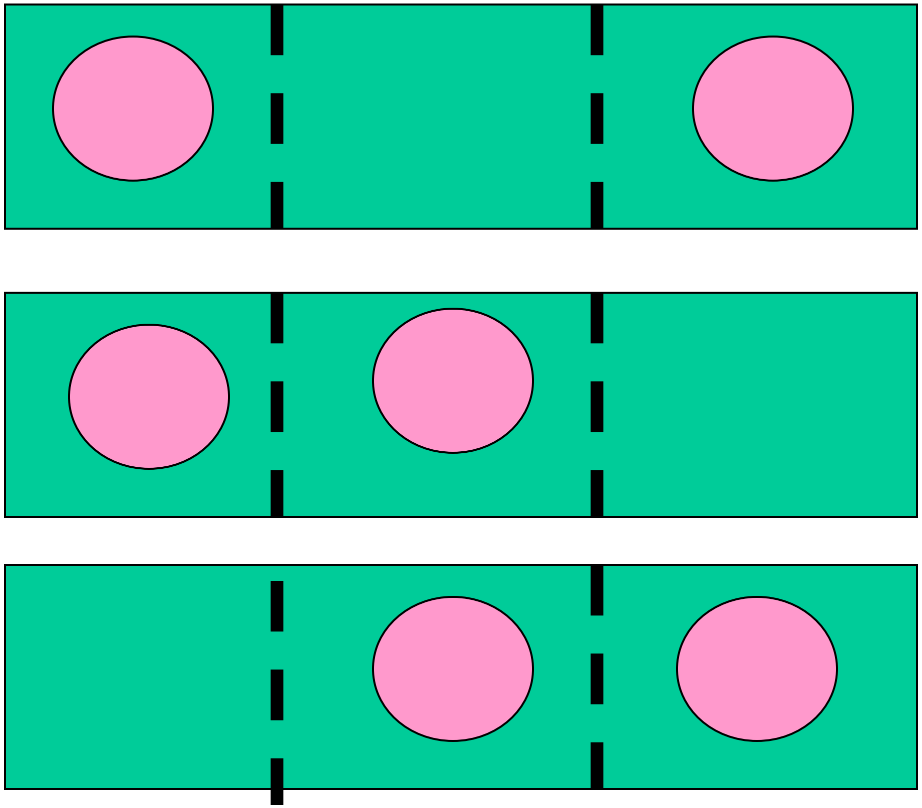




$$W_i = \frac{(n_i + z_i - 1)!}{n_i!(z_i - 1)!} = 3$$

$$W = \prod_i W_i$$

Статистика Ферми -Дирака



$$n_i = 2,\ z_i = 3$$

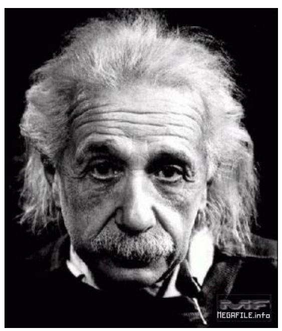
$$W = \prod_i W_i$$

$$W_i = \frac{z_i!}{n_i!(z_i - n_i)!} = 3,\ \ z_i > n_i$$

Больцман

$$n_i = \frac{z_i}{e^{\alpha + \beta \varepsilon_i}}$$

Бозе -Эйнштейн



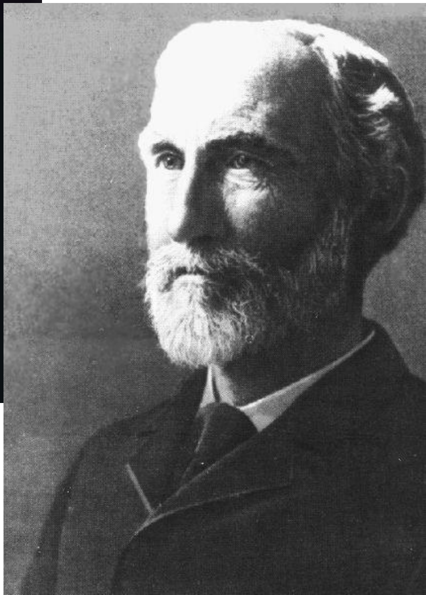
$$n_i = \frac{z_i}{e^{\alpha + \beta \varepsilon_i} - 1}$$

Ферми-Дирак

$$n_i = \frac{z_i}{e^{\alpha + \beta \varepsilon_i} + 1}$$

Фазовое пространство и ансамбли Гиббса

Микросостояния системы – это её «*фазы*»



$dw = \rho(p,q)\, d\Gamma$

Фазовое пространство….

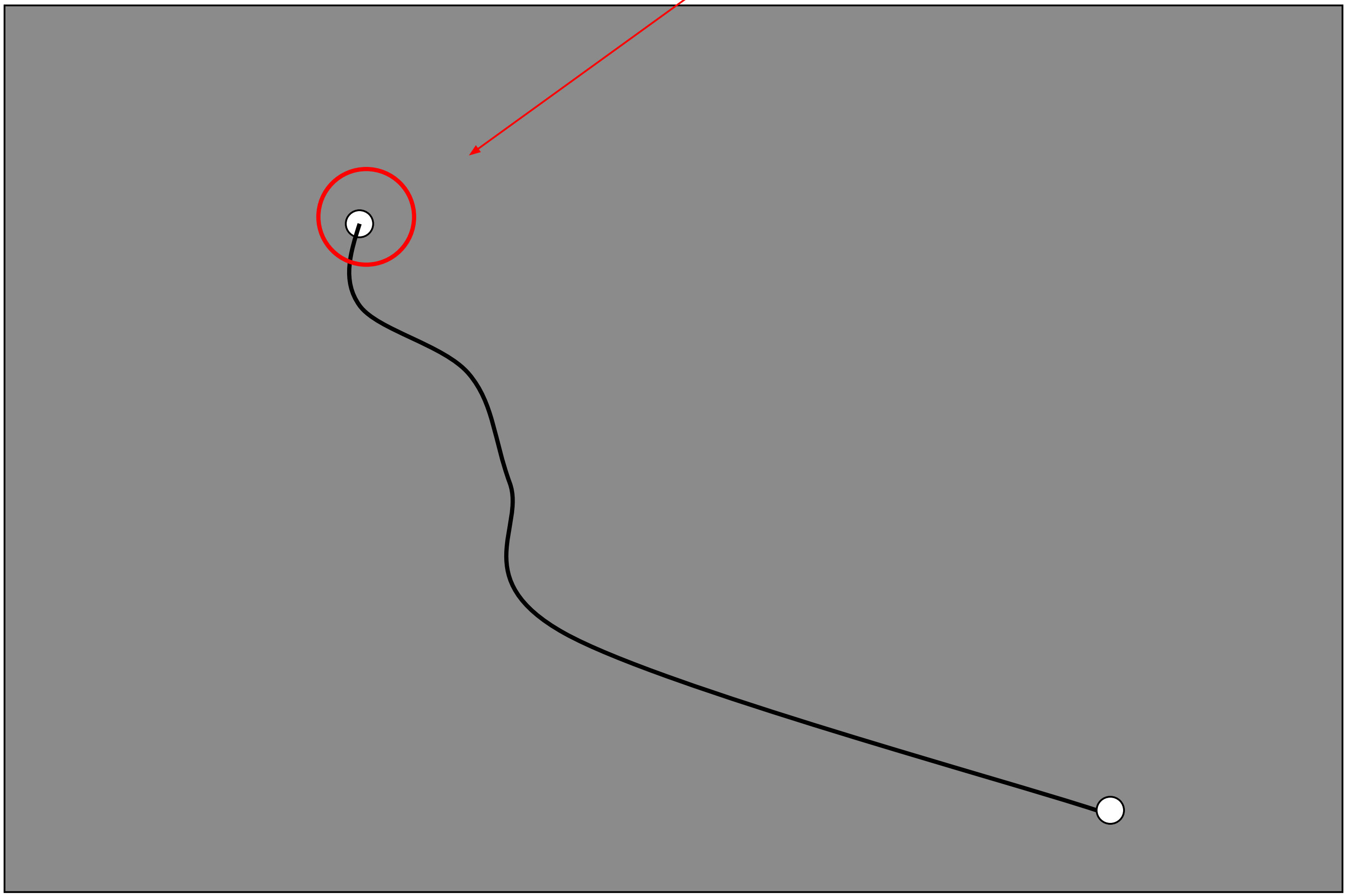
Пространство размерности (6+2f) N_A

Координаты Г пространства:
(3+f) N_A координат и (3+f) N_A импульсов

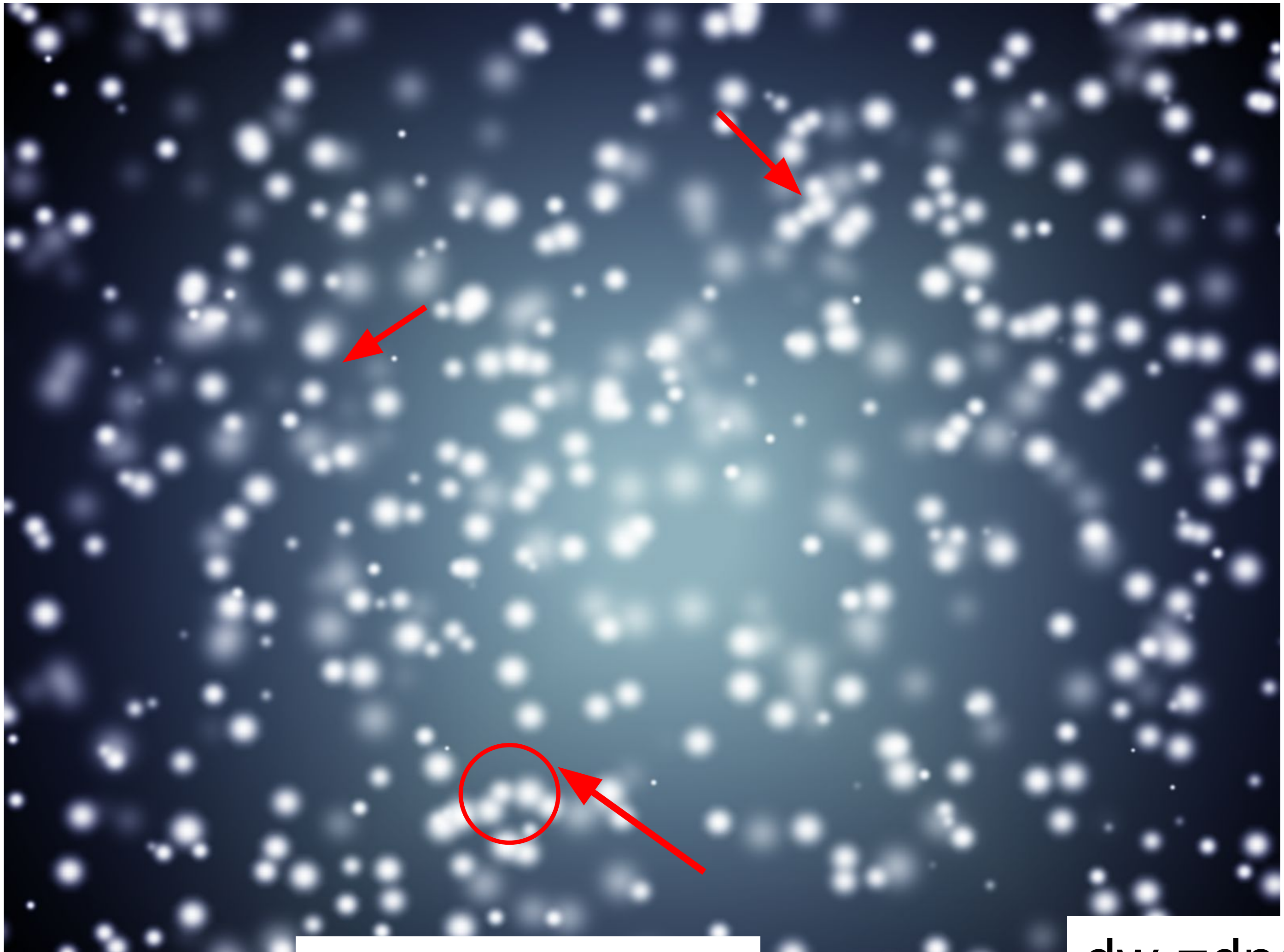
Каждая точка фазового пространства – микросостояние системы.

Фазовое пространство….

$dw = \rho(p,q)\, dpdq$



Фазовое пространство…..

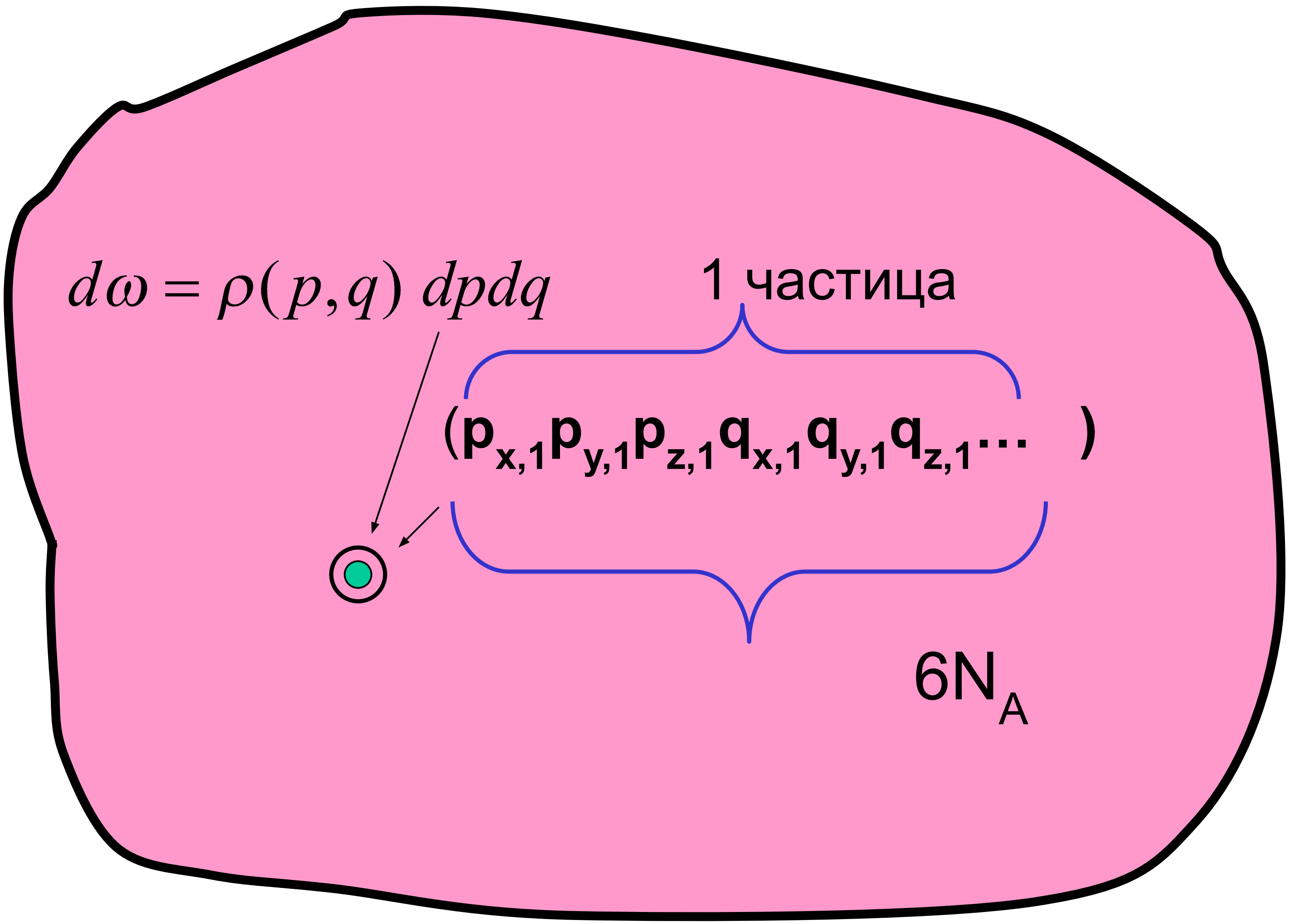


$dw = \rho(p,q)\, dpdq$

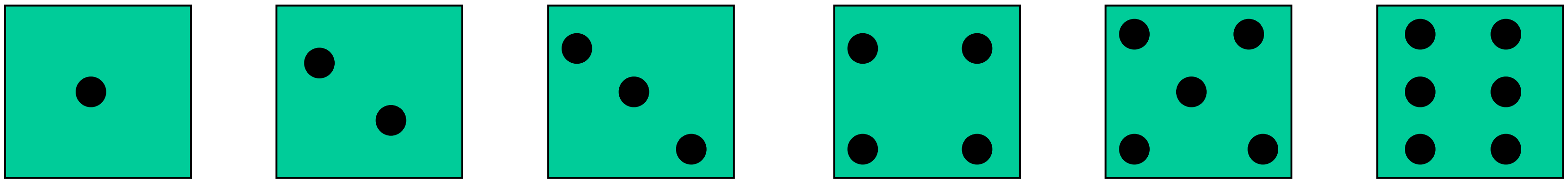
$dw = dn/N$

Фазовые пространства, плотность вероятности

Фазовое пространство. Плотность вероятности.



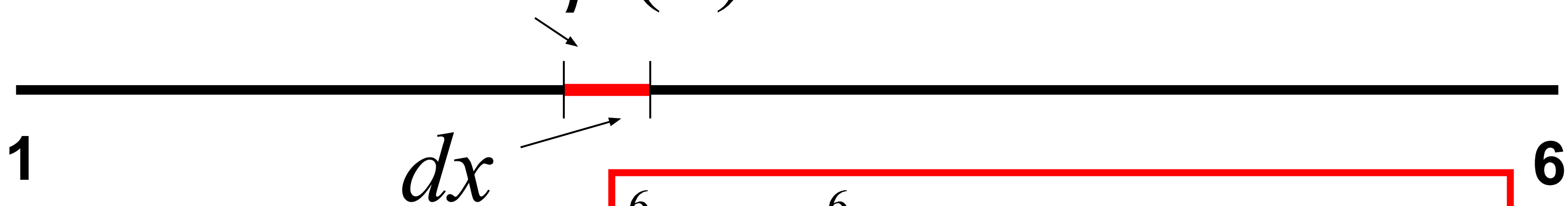
Вероятность и плотность распределения вероятности



1/6 1/6 1/6 1/6 1/6 1/6

$$\sum_{1}^{6}(1/6)=1$$

$$d\omega=\rho(x)dx$$



$$\int_{1}^{6}d\omega=\int_{1}^{6}\rho(x)dx=\rho(x)\times 5=1$$

Свойства плотности вероятности

$$dw = \rho(p,q)dpdq$$

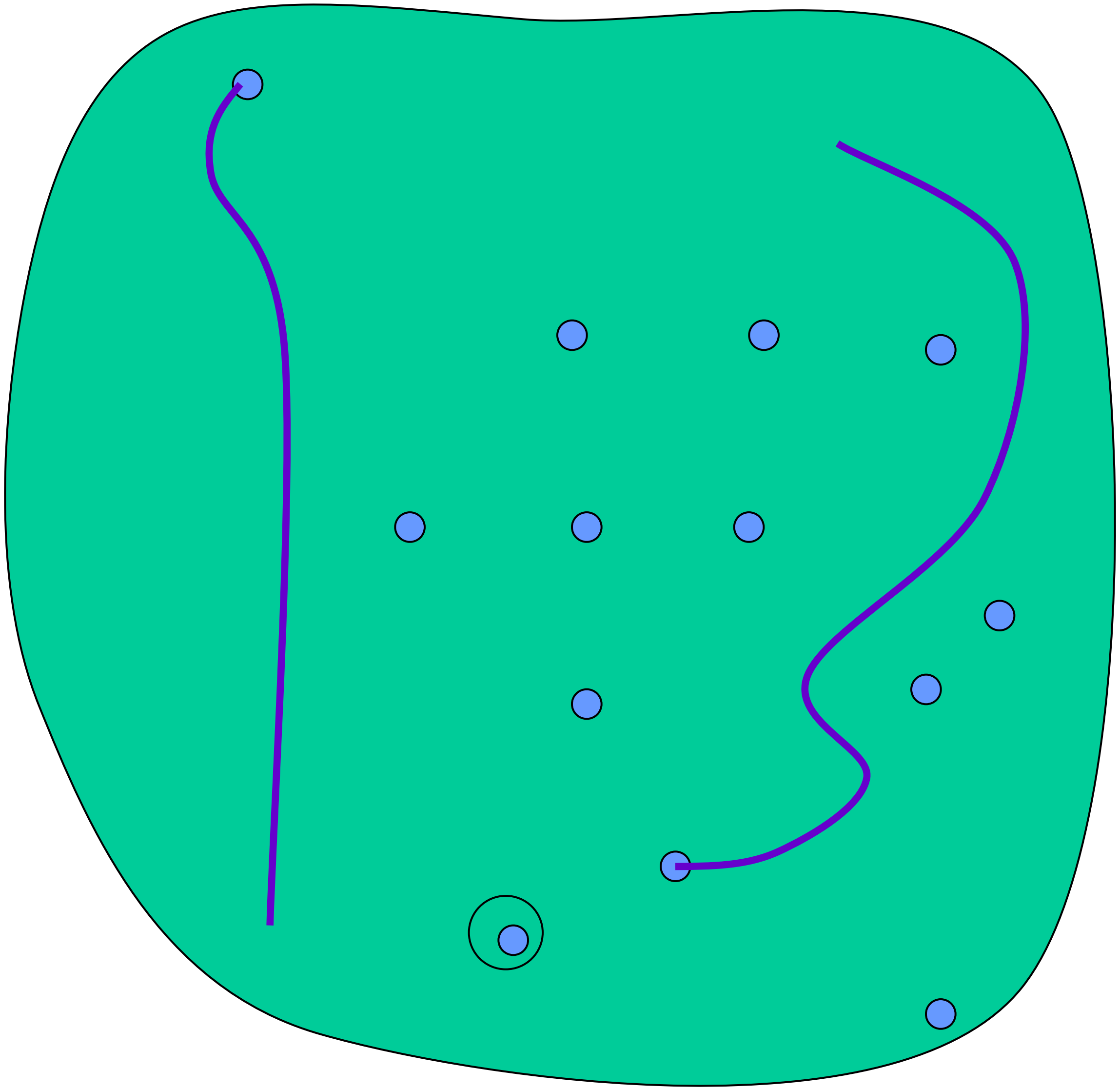
$$\rho(p,q) \geq 0, \quad \int_{\Gamma} \rho(p,q)dpdq = 1$$

q — *пространственные координаты*, $(3N + f)$

p — *импульсы*, $N(3 + f)$

f — *внутренние координаты* (*колебания*, *вращение внутри молекулы*)

Движение точек по фазовому пространству



$$\boxed{H(p,q) = T(p,q) + U(q)}$$

$$\boxed{\left(\frac{\partial H}{\partial q_i}\right)_{p,q_j} = -\dot{p}_i; \quad \left(\frac{\partial H}{\partial p_i}\right)_{q,p_j} = \dot{q}_i}$$

$$\left(\frac{dp_i}{dt}\right) = \dot{p}_i; \quad \left(\frac{dq_i}{dt}\right) = \dot{q}_i$$

В наших записях $H(p,q) = E(p,q)$!!

Плотность вероятности в фазовом пространстве.

$$\rho(p,q,t) \geq 0$$

$$\rho\Big(E(p,q)\Big) + \textit{теорема Лиувилля}$$

$$\left(\frac{\partial \rho}{\partial t}\right)_{p,q} = 0$$

$$y = f\left(\sin x\right); \qquad y = \varphi(x)$$

$$\rho\left(E\left(p,q\right)\right) \rightarrow \rho\left(p,q\right)$$

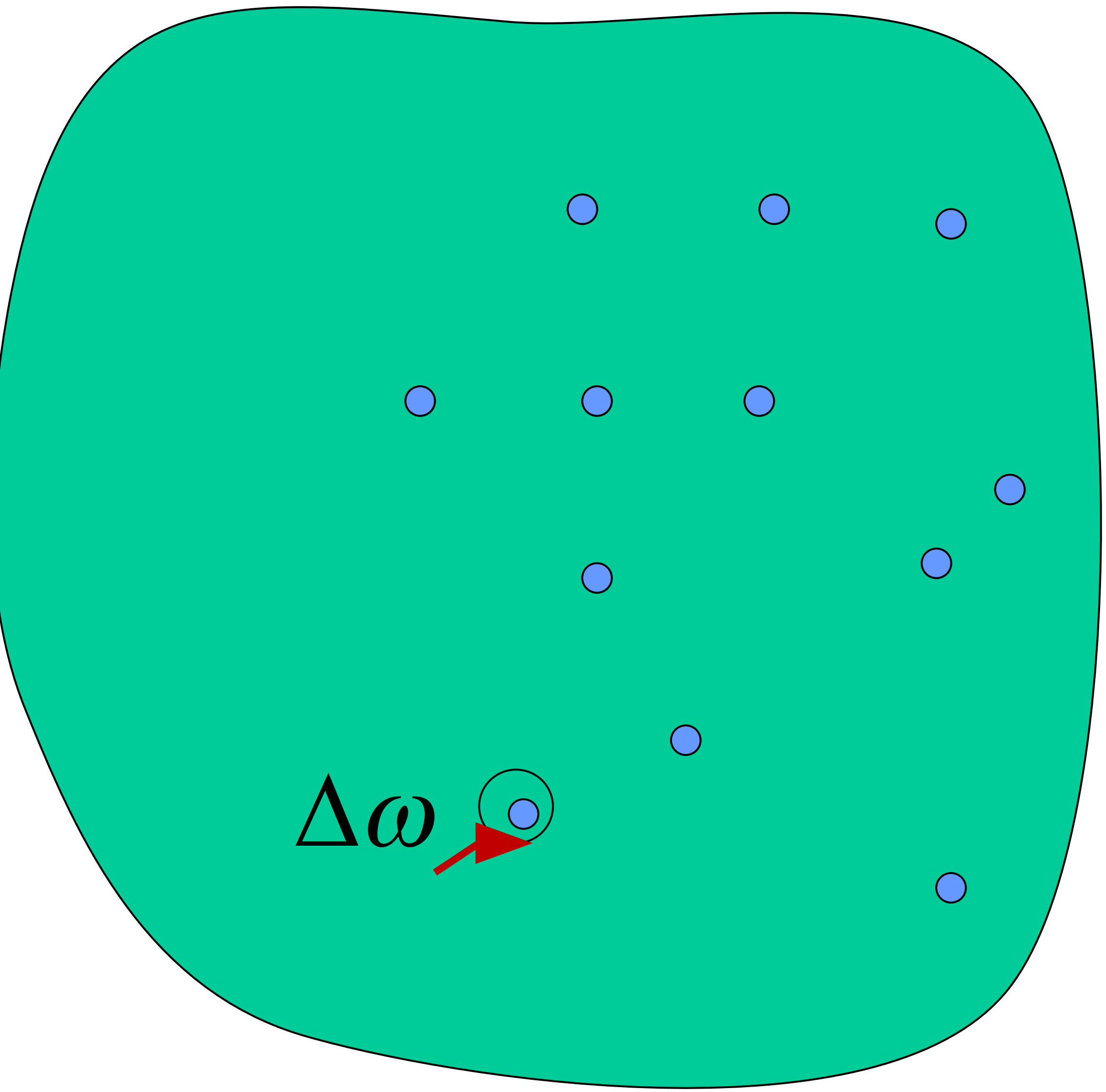
$$\rho(p,q) = \rho\big(E(p,q)\big)$$

Микросостояния с равной энергией равновероятны.

Плотность вероятности в точках фазового пространства с равной энергии одинакова.

Вероятность обнаружить систему в микросостояниях с равной энергией одинакова.

Вероятность найти нашу систему в определенной области и точке фазового пространства



$$\Delta\omega = \int_{\Omega} \rho\left(E(p,q)\right) dp dq$$

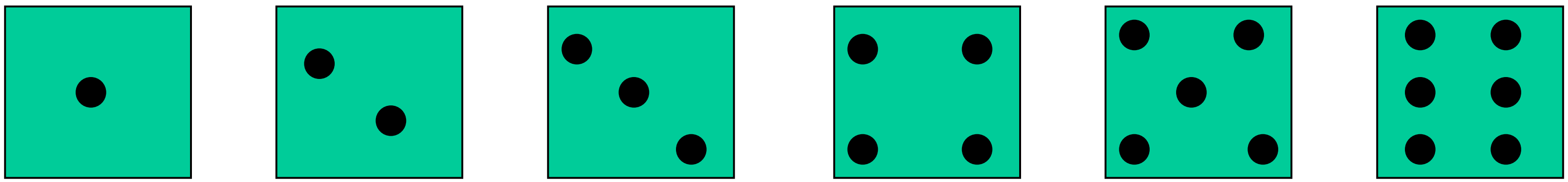
$$d\omega(p,q) = \rho\left(E(p,q)\right) dp dq$$

Средние величины

$$\text{Средняя по времени}: \frac{\sum_i F_i}{n_i} = \overline{F}$$

$$\text{Средняя по ансамблю}: \overline{F} = \int_{\Gamma} F(p,q) \times \rho(p,q)\ dpdq$$

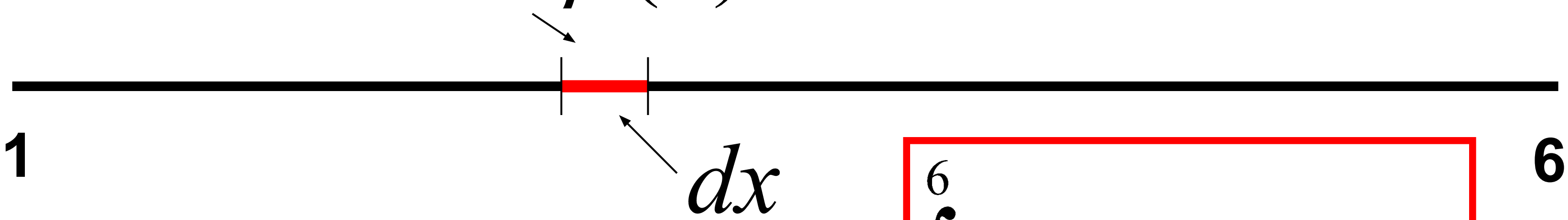
Расчет средних



1/6 **1/6** **1/6** **1/6** **1/6** **1/6**

$$\boxed{\sum_{1}^{6}(1/6)*n = 3.5}$$

$$d\omega = \rho(x)dx$$



$$\boxed{\int_{1}^{6} x\rho(x)dx = 3.5}$$

Эргоидная гипотеза.

Среднее по времени для системы равняется среднему по ансамблю систем.

Эргоидная гипотеза.

Среднее по времени для системы
равняется среднему по ансамблю систем.

Система

$$\frac{\sum_{1}^{j} t\,C^{0}}{j} = \overline{t\,C^{0}}$$

Ансамбль систем

$$\overline{t\,C^{0}} = \int_{\textit{Студ.}} t\,C^{0} \rho(\text{Студ.})\; d(\text{Студ.})$$

Квазиклассическое выражение для плотности вероятности

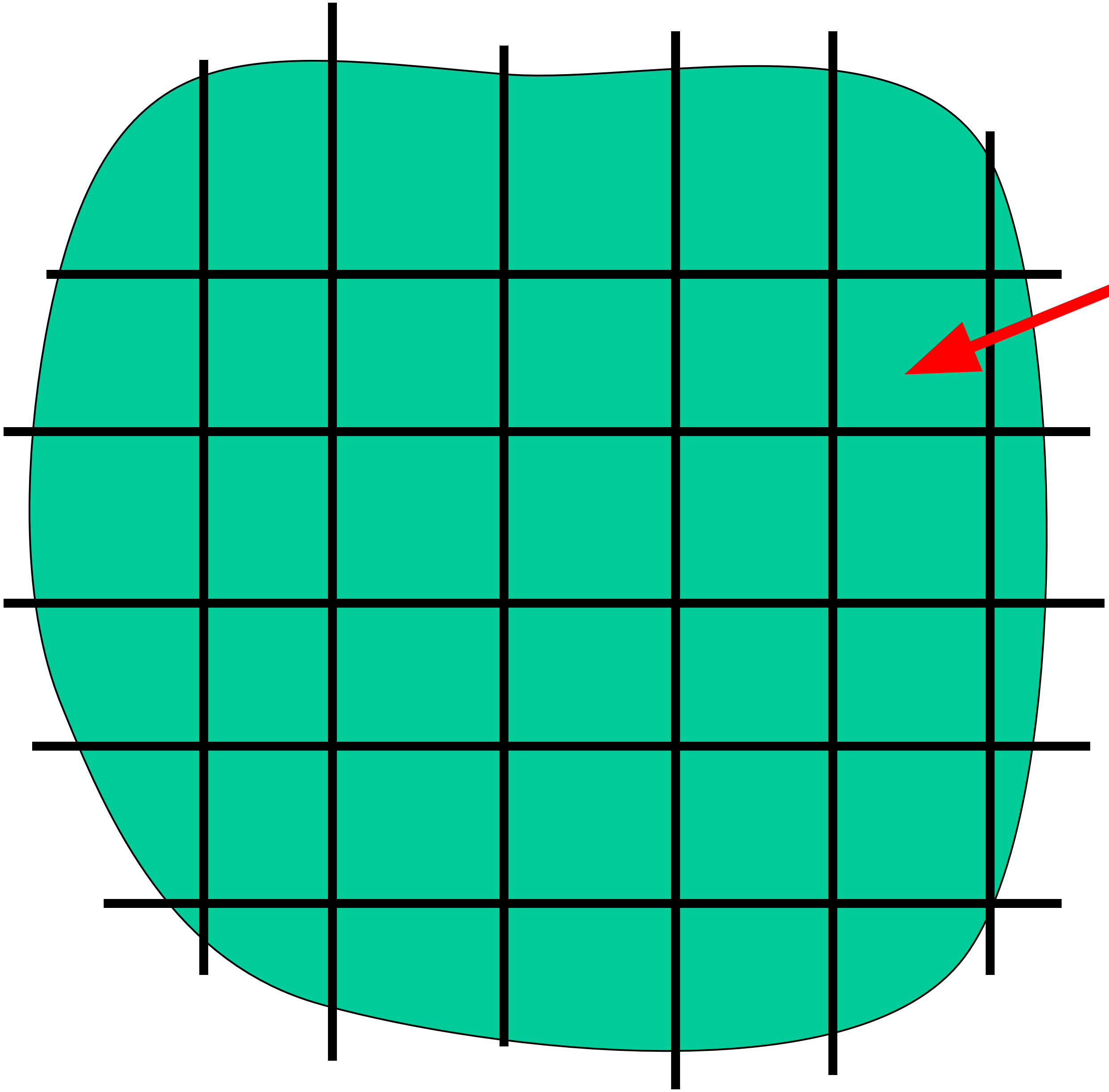
Квазиклассическое приближение

$$\Gamma = \int_{p,q} dpdq$$ где – *число микросостояний* ??

$$\{dp_1dq_1, dp_2dq_2\ldots\ldots\ldots\ldots dp_7dq_7\}\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\{dp_7dq_7, dp_2dq_2\ldots\ldots\ldots\ldots dp_1dq_1\}$$

$$\frac{\Gamma}{N!} = \frac{1}{N!}\int_{\Gamma} dpdq$$ где – *число микросостояний*

Квазиклассическое приближение



$h \sim dpdq$

$$\boxed{\frac{\Gamma}{h^{(3+f)N}}}$$

Все микросостояния внутри клетки – одинаковы!

Квазиклассическое приближение

$$\frac{dpdq}{h^{N(3+f)}N!} = \frac{d\Gamma}{h^{N(3+f)}N!} = d\Omega \qquad \left(\prod_{i=1}^{N(3+f)} dqdp\right) = h^{N(3+f)}$$

Вероятность попасть в клетку {p,q}

$$dw(p,q) = \rho_c d\Gamma = N!h^{N(3+f)}\rho_c \frac{dpdq}{N!h^{N(3+f)}} = \rho_{cc}\frac{dpdq}{N!h^{N(3+f)}} = \rho_{cc} d\Omega$$

$$N!h^{Nf}\rho_c(E(p,q)) = \rho_{cc}(E(p,q))$$

Ансамбли

Ансамбль – это фазовое пространство

с заданной плотностью вероятности $\rho(E(p,q)$

Микроканонический ансамбль

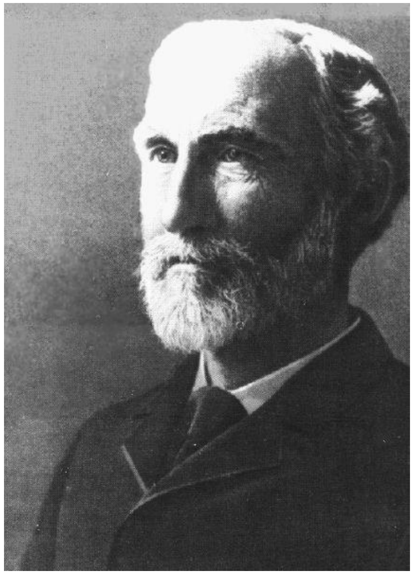
$$\rho(p,q) = \rho(E_0 \le E(p,q) \le E_0 + \Delta E) = const$$

$$\int\limits_{p,q} \rho(p,q)d\Omega = 1 = \rho(p,q)\int\limits_{p,q} d\Omega = \rho(p,q)\Omega$$

$$S = k\ln W = k\ln\Omega = -k\ln\rho(E(p,q))$$

Система с одинаковой энергией во всех микросостояниях

Каноническое распределение



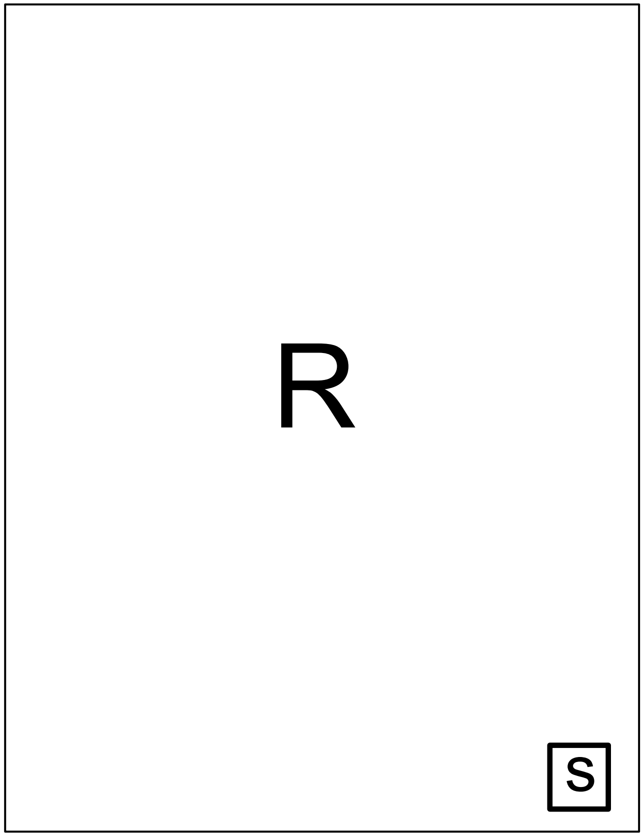
$$\rho\left(E(p,q)\right) = e^{-\alpha-\beta E(p,q)}$$

Простейшее… для системы, состоящей из невзаимодействующих частей, каждая часть будет распределена по такому же закону.

…служит основой для установления связей с термодинамикой

Что такое канонический ансамбль?

R+s



$$E(R+s) = E(R) + E(s) = const;$$

$$E(R) \gg E(s)$$

$$V(R+s);\ V(R);\ V(s) = const;$$

$$N(R+s);\ N(R);\ N(s) \rightarrow const;$$

Канонический ансамбль

$$E(p,q) = E(p_1,q_1) + E(p_2,q_2) = const;$$

$$dE(p,q) = dE(p_1,q_1) + dE(p_2,q_2) = 0; \qquad dE(p_1,q_1) = -dE(p_2,q_2)$$

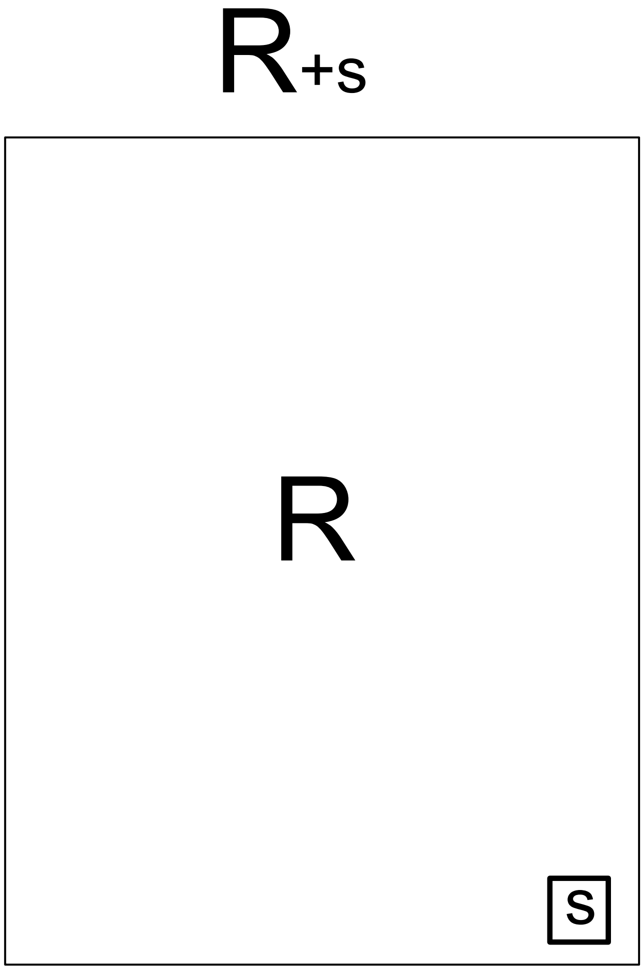
$$\rho(E(p,q)) = \rho(E(p_1,q_1)) \times \rho(E(p_2,q_2))$$

$$\ln\rho(E(p,q)) = \ln\rho(E(p_1,q_1)) + \ln\rho(E(p_2,q_2))$$

$$\frac{d\ln\rho\left(E(p,q)\right)}{dE}dE = \frac{d\ln\rho\left(E\left(p_1,q_1\right)\right)}{dE\left(p_1,q_1\right)}dE\left(p_1,q_1\right) + \frac{d\ln\rho\left(E\left(p_2,q_2\right)\right)}{dE\left(p_2,q_2\right)}dE\left(p_2,q_2\right) = 0$$

$$\frac{d\ln\rho\left(E\left(p_1,q_1\right)\right)}{dE\left(p_1,q_1\right)} = \frac{d\ln\rho\left(E(p,q) - E\left(p_2,q_2\right)\right)}{dE\left(p_1,q_1\right)} = \frac{d\ln\rho\left(E\left(p_2,q_2\right)\right)}{dE\left(p_2,q_2\right)} = -\beta$$

$$\ln\rho\left(E\left(p_2,q_2\right)\right) = -\alpha - \beta E\left(p_2,q_2\right)$$



$$E(R+s)=E(R)+E(s)=const;$$

$$E(R)\gg E(s)$$

$$V(R+s);\ V(R);\ V(s)=const;$$

$$N(R+s);\ N(R);\ N(s)\ \to const;$$

Для всех микросостояний системы *s* одинакова производная

$$\frac{d\ln\rho(s)}{dE(s)}=-\beta=-\frac{1}{kT}$$

Канонический ансамбль

$$\ln\rho\big(E(p,q)\big) = -\alpha - \beta E(p,q)$$

$$\rho\big(E(p,q)\big) = e^{-\alpha-\beta E(p,q)}$$

$$\int_{\Omega}\rho\big(E(p,q)\big)d\Omega = 1 = \int_{\Omega} e^{-\alpha-\beta E(p,q)}d\Omega$$

$$1 = e^{-\alpha}\int_{\Omega} e^{-\beta E(p,q)}d\Omega; \quad \frac{1}{e^{-\alpha}} = e^{\alpha} = \int_{\Omega} e^{-\beta E(p,q)}d\Omega = Z$$

$$Z = \int_{\Omega} e^{-\beta E(p,q)}d\Omega$$

$$Q = \sum_{\Omega} z_i e^{-\beta\varepsilon_i}$$

Канонический ансамбль

$$\rho\left(E(p,q)\right) = e^{-\alpha} \times e^{-\beta E(p,q)};$$

$$Z = e^{\alpha} = \int\limits_{\Omega} e^{-\beta E(p,q)} d\Omega$$

$$\rho\left(p,q\right) = \frac{1}{Z} \times e^{-\beta E(p,q)}; \quad \ln \rho\left(p,q\right) = -\ln Z - \beta E(p,q)$$

Канонический ансамбль

$$S = -k \ln \rho(E_0(p,q))$$

микроканонический ансамбль

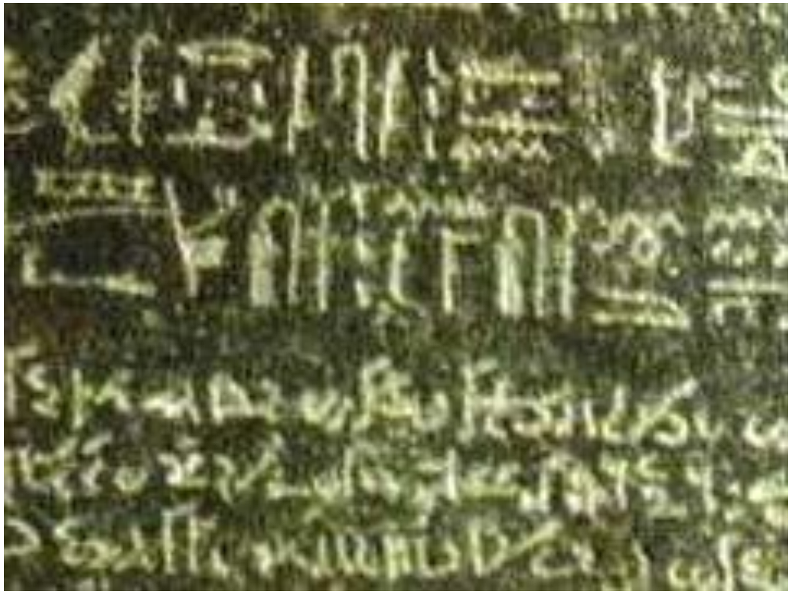
$$S = -k\,\overline{\ln \rho(p,q)} = -k \int_{\Omega} \ln \rho\left(p,q\right) \rho\left(p,q\right) d\Omega$$

$$\ln \rho\left(p,q\right) = -\ln Z - \beta E(p,q)$$

$$S = -k \int_{\Omega} \ln \frac{1}{Z} \rho\left(p,q\right) d\Omega - k \int_{\Omega} \ln e^{-\beta E(p,q)} \rho\left(p,q\right) d\Omega =$$

$$k \ln Z + \beta k \int_{\Omega} E(p,q)\ \rho\left(p,q\right)\, d\Omega = \ k \ln Z + k\beta\,\overline{E(p,q)}$$

$$S = -k\,\overline{\ln \rho(p,q)} = \ \ k \ln Z + \beta k\,\overline{E(p,q)}$$



$$S = k \ln Z + \beta k E_{cp}$$

$$S = -F/T + U/T$$

$$\boxed{\beta = 1/kT; \quad F = -kT \ln Z,}$$

Канонический ансамбль

$$S = -k\overline{\ln \rho(p,q)} = \ k\ln Z + \beta k\overline{E(p,q)};$$

$$-k\ln Z = S - \beta kU$$

$$F = U - TS; \qquad -\frac{F}{T} = S - \frac{U}{T}$$

$$F = -kT\ln Z; \qquad \beta = \frac{1}{kT}$$

$$\rho\ (p,q) = \frac{1}{Z}\times e^{-\frac{E(p,q)}{kT}}$$

Канонический ансамбль

$$F = -kT\ln Z; \qquad \beta = \frac{1}{kT}$$

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,n} = \left(\frac{\partial kT\ln Z}{\partial T}\right)_{V,n} = k\ln Z + kT\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T}\right)_{V,n}$$

$$U = F + TS = -kT\ln Z + kT\ln Z + kT^2\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T}\right)_{V,n} = kT^2\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T}\right)_{V,n}$$

$$c_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{V,n} = 2kT\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T}\right)_{V,n} + kT^2\left(\frac{\partial^2 \ln Z}{\partial T^2}\right)_{V,n}$$