Лекция 20

Свойства канонического ансамбля.
Поступательная сумма и интеграл по состояниям.
Формула Закура-Тетроде.

Лекция 19

Микроканонический и канонический ансамбли.
Энтропия в каноническом ансамбле.
Статистические суммы по состояниям Z и Q.

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.

$$\mu_{iA}^{0}(T, p, x_{i} = 1); \quad \mu_{A}^{\otimes}(T, p, x \rightarrow 1)$$

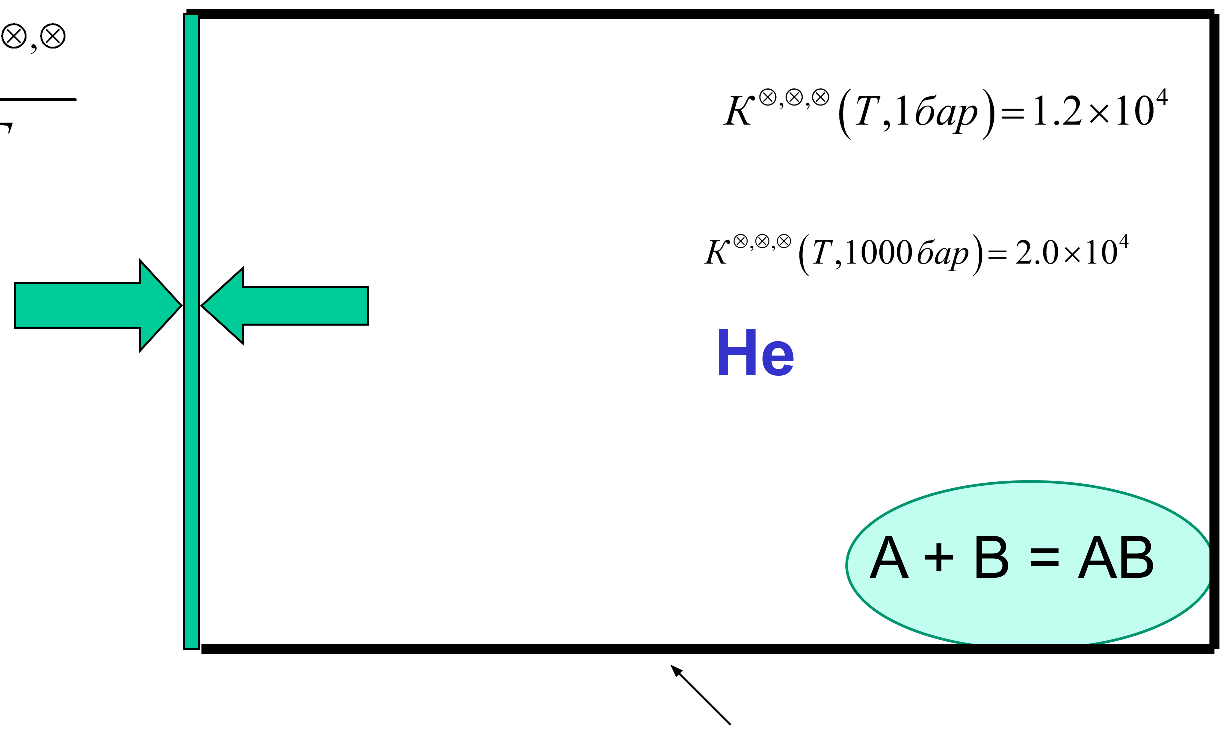
$$\mu_{AB}^{0} - \mu_{A}^{0} - \mu_{B}^{0} = \Delta G^{0} = -RT \ln K^{0,0,0}$$

$$\mu_{AB}^{\otimes} - \mu_{A}^{\otimes} - \mu_{B}^{\otimes} = \Delta G^{\otimes} = -RT \ln K^{\otimes,\otimes,\otimes}$$

A+ B = AB

Вода - растворитель

$$\left(\frac{d\ln K^{\otimes,\otimes,\otimes}}{dp}\right)_T = -\frac{\Delta V^{\otimes,\otimes,\otimes}}{RT}$$



$p_{внеш} = p_{внут} = p_{инерт}$ (1-1000 бар)

T = 1000 K

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

1 балла

Микроканонический и канонический ансамбли.

Какое из утверждений верно?

1. В каноническом ансамбле больше микросостояний.

2. У микроканонического ансамбля меньше энергии.

3. В микроканоническом ансамбле энергия одинакова во всех микросостояниях.

4. Внутренняя энергия системы – это максимальная энергия в каноническом ансамбле.

Интеграл по состояниям системы равен

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

1 балла

А что такое *E (p,q)* ?

1. **Это сумма энергий частиц, входящих в систему**

2. **Это энергия системы в различных макросостояниях**

3. **Это внутренняя энергия системы, U**

4. **Это энергии системы в различных микросостояниях**

2 балла

В системе установилось равновесие $A_{газ}$ + $B_{газ}$ = $Ав_{газ}$. Мы увеличиваем общее давление в системе. При этом изменились парциальные давление p(A), p(B) и p(AB). Почему?

1. Изменили общее давление, должны измениться и парциальные давления.

2. Изменилась константа равновесия, К

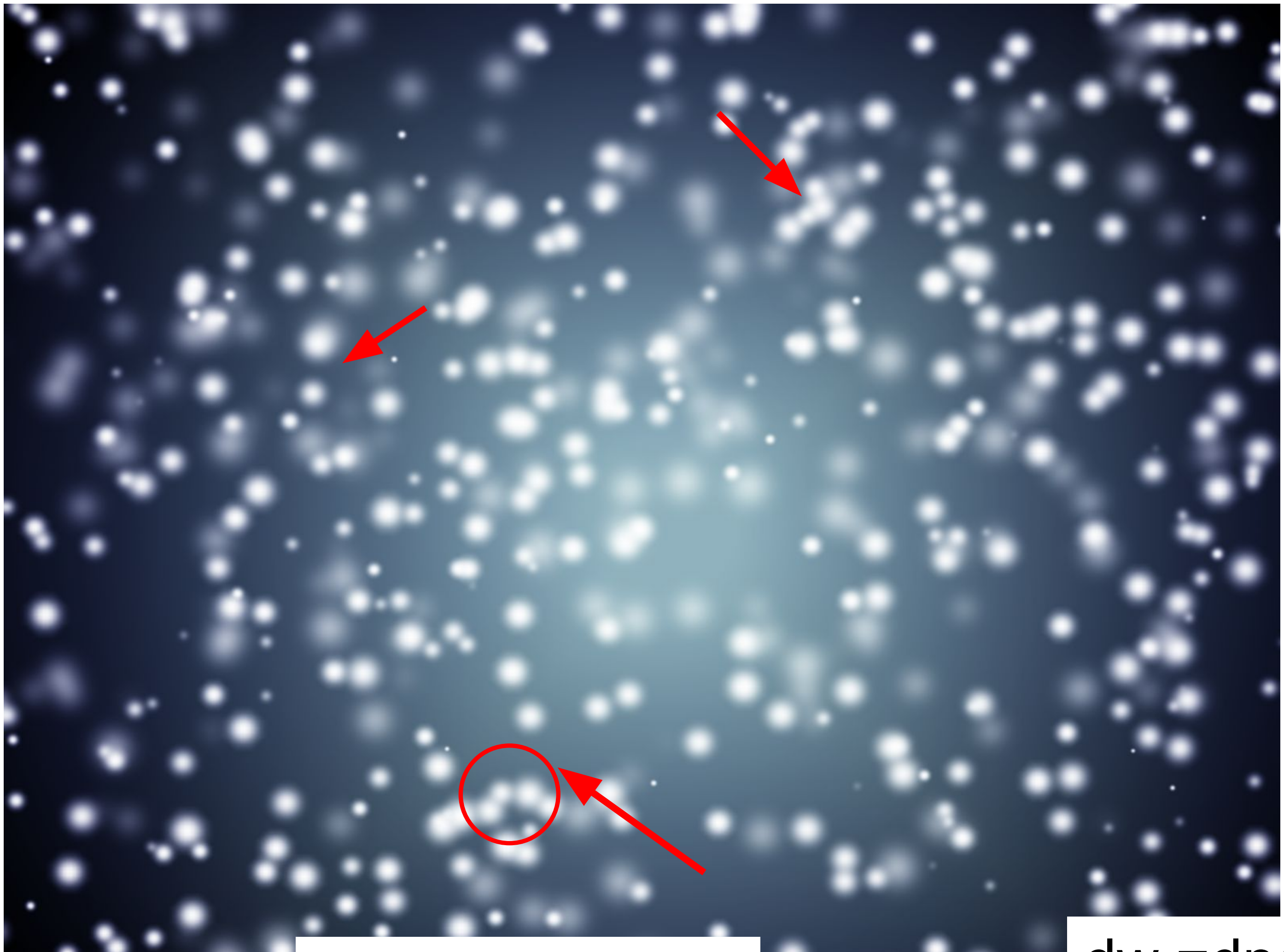
3. Газы перестали быть идеальными

4. Правильно (1) и (2)

5. Правильно (1) и (3)

СТАТИСТИЧЕСКИЙ ПОДХОД к ОПРЕДЕЛЕНИЮ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ВЕЛИЧИН

Фазовое пространство и канонический ансамбль



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

$dw = dn/N$

Канонический ансамбль

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

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

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

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

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

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

$$U, S \ \to f(Z)$$

Канонический ансамбль

$$F = -kT \ln Z$$

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

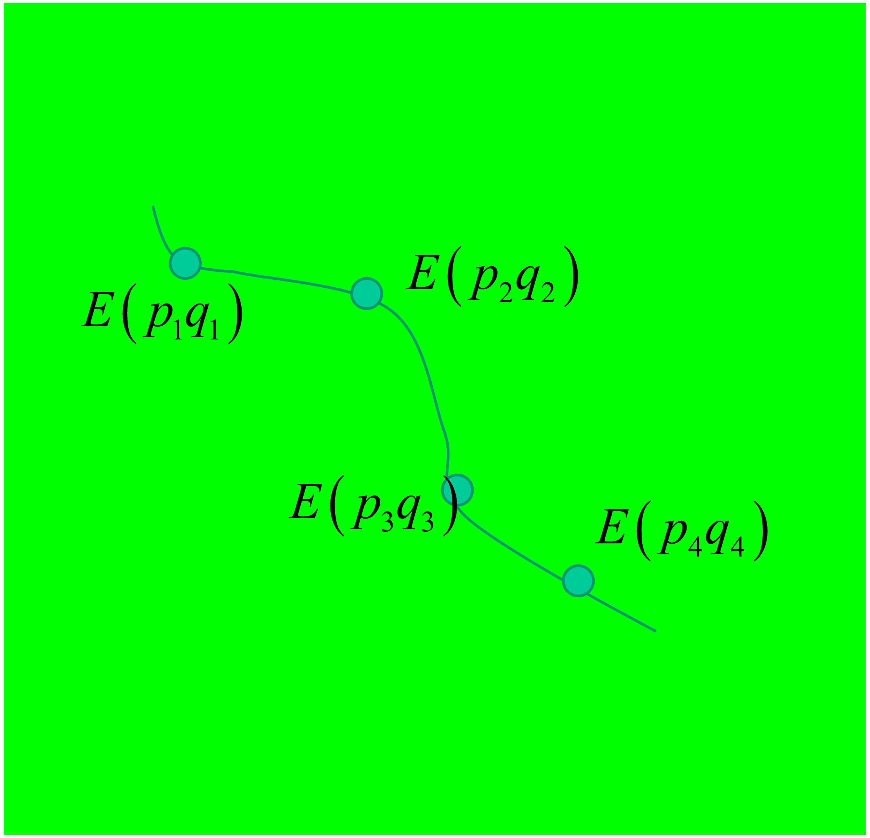
$$U = F + TS = -kT \ln Z + kT \ln Z + kT^2\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T}\right)_{V,n} = kT^2\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T}\right)_{V,n}$$

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

Канонический ансамбль. Внутренняя энергия.

$$U = \int\limits_{\Omega} \rho\Big(E(p,q)\Big) \times E(p,q) = \overline{E_{cp}}$$

$$Термодинамика: \quad U = U_0 + \int\limits_{T=0}^{T} c_V dT \quad ?$$



$$\frac{E(p_1,q_1)+E(p_2,q_2).....}{i}=\overline{E_{cp}}\ \ ?$$

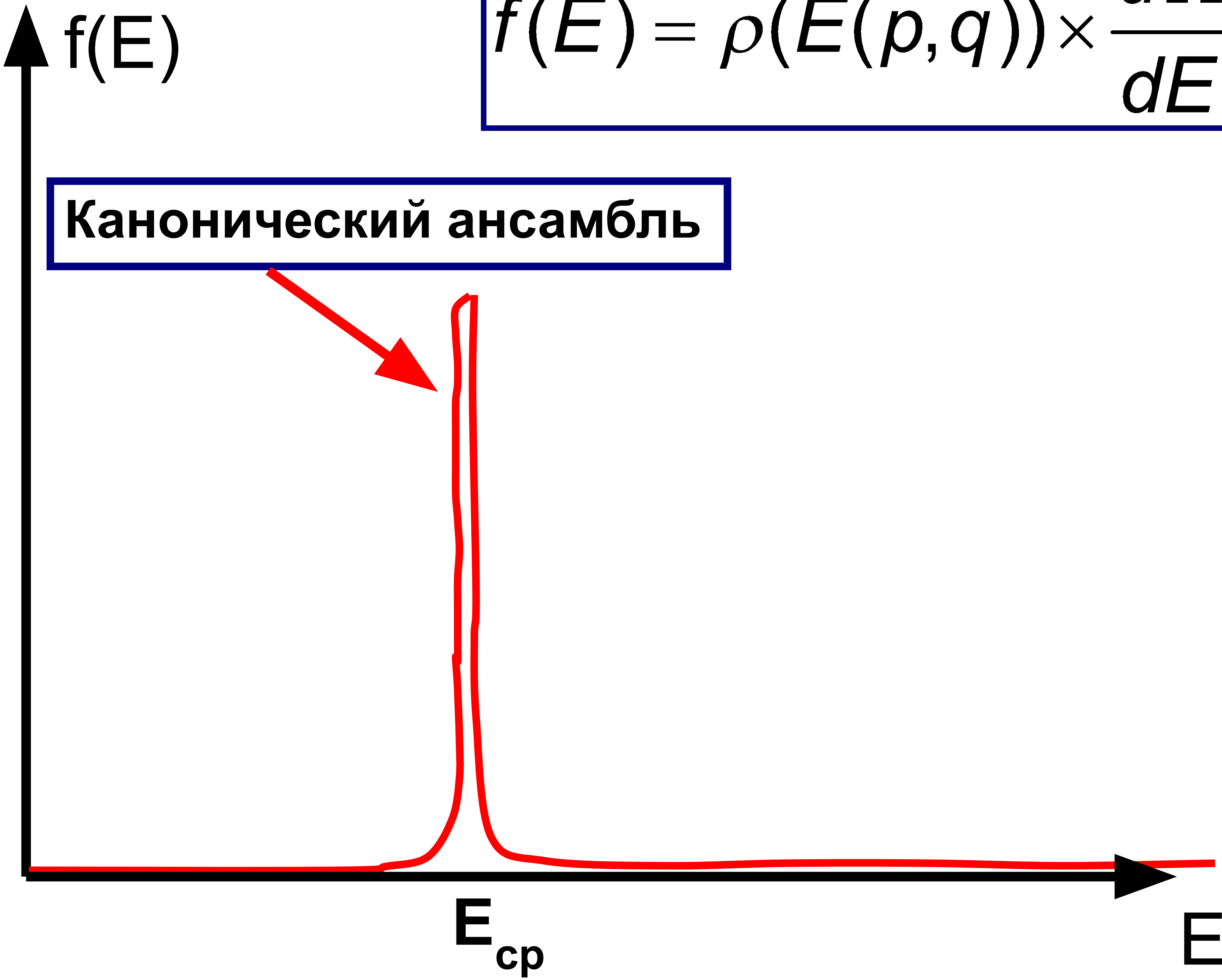
Плотность вероятности по энергии

$$d\omega(E) = f(E)dE; \qquad d\omega\big(E(p,q)\big) = \rho\big(E(p,q)\big)d\Omega$$

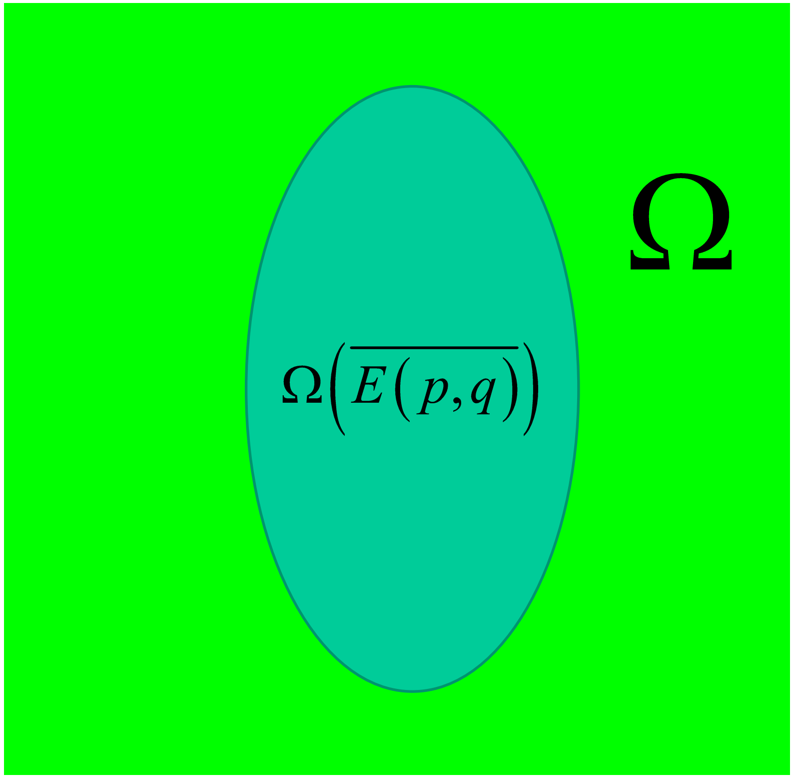
$$d\omega(E) = \rho\big(E(p,q)\big)d\Omega(E) = \rho\big(E(p,q)\big)\,\frac{d\Omega(E)}{dE}dE$$

$$f(E) = \rho(E(p,q))\frac{d\Omega(E)}{dE}$$

$$f(E) = \rho(E(p,q)) \times \frac{d\Omega}{dE}$$



Канонический ансамбль. Энтропия.



$$S = k \ln \Omega(\overline{E})$$

Канонический ансамбль. Энтропия.

$$S = k \ln \Omega\left(\overline{E\left(p,q\right)}\right)$$

$$\int\limits_{\Omega(\overline{E(p,q)})} \rho\left(\overline{E(p,q)}\right) \times d\Omega = 1 \approx \rho\left(\overline{E(p,q)}\right) \times \Omega\left(\overline{E(p,q)}\right)$$

$$\overline{\ln \rho\left(E\left(p,q\right)\right)} + \ln \Omega = 0; \; -\overline{\ln \rho\left(E\left(p,q\right)\right)} = \ln \Omega$$

$$\ln\left\{\overline{\rho\left(E\left(p,q\right)\right)}\right\} = \ln\left\{\rho\left(\overline{E\left(p,q\right)}\right)\right\} = \overline{\ln\left\{\rho\left(E\left(p,q\right)\right)\right\}}$$

$$\boxed{S = k \ln \Omega \approx -k\overline{\ln \rho\left(E\left(p,q\right)\right)}}$$

Ансамбли…

Микроканонический

$$E(p,q) = const,$$

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

$$U = E(p,q)$$

$$S = -k \ln \rho[E(p,q)]$$

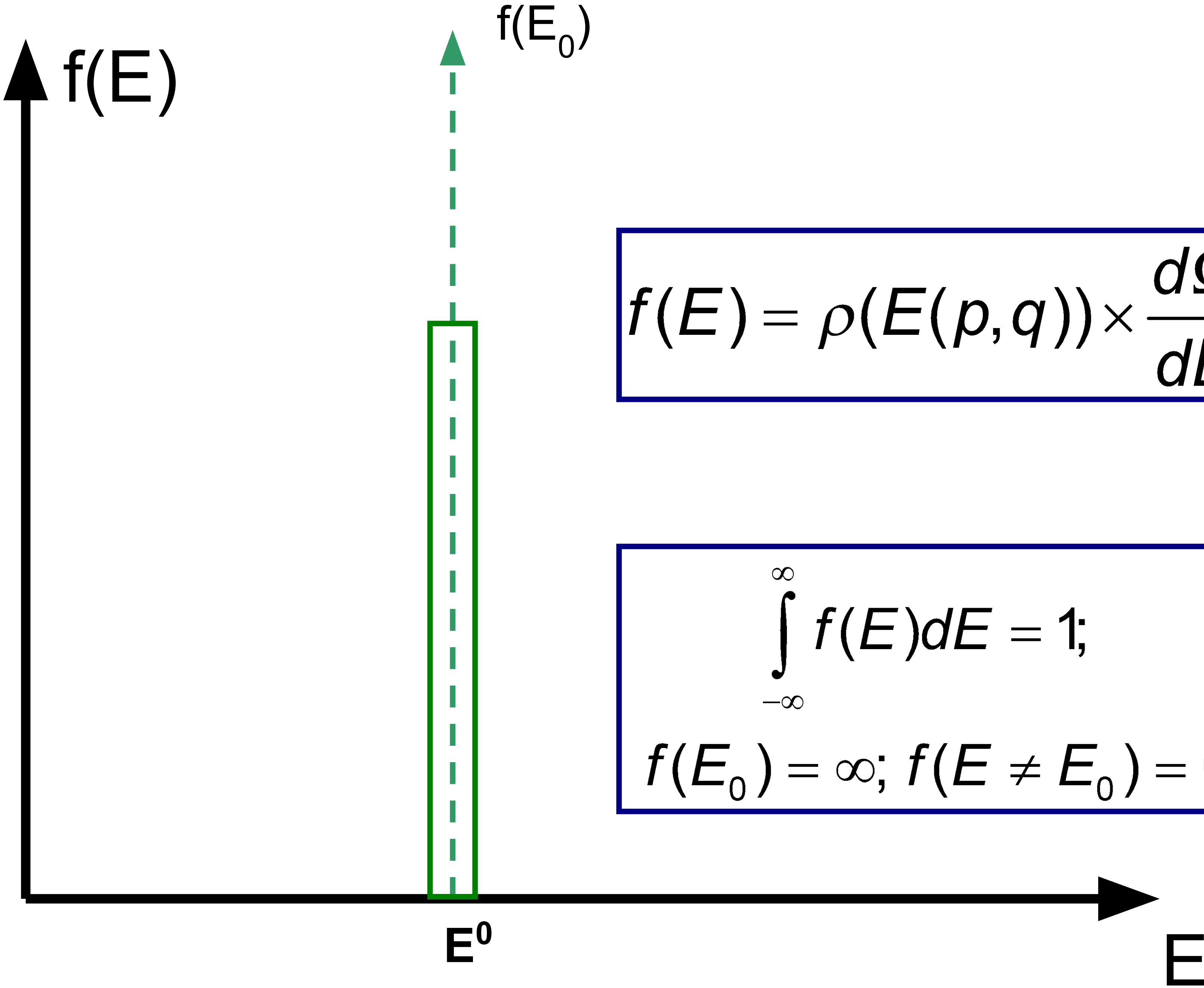
Канонический

$$0 \le E(p,q) \le \infty,$$

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

$$U = \overline{E(p,q)}$$

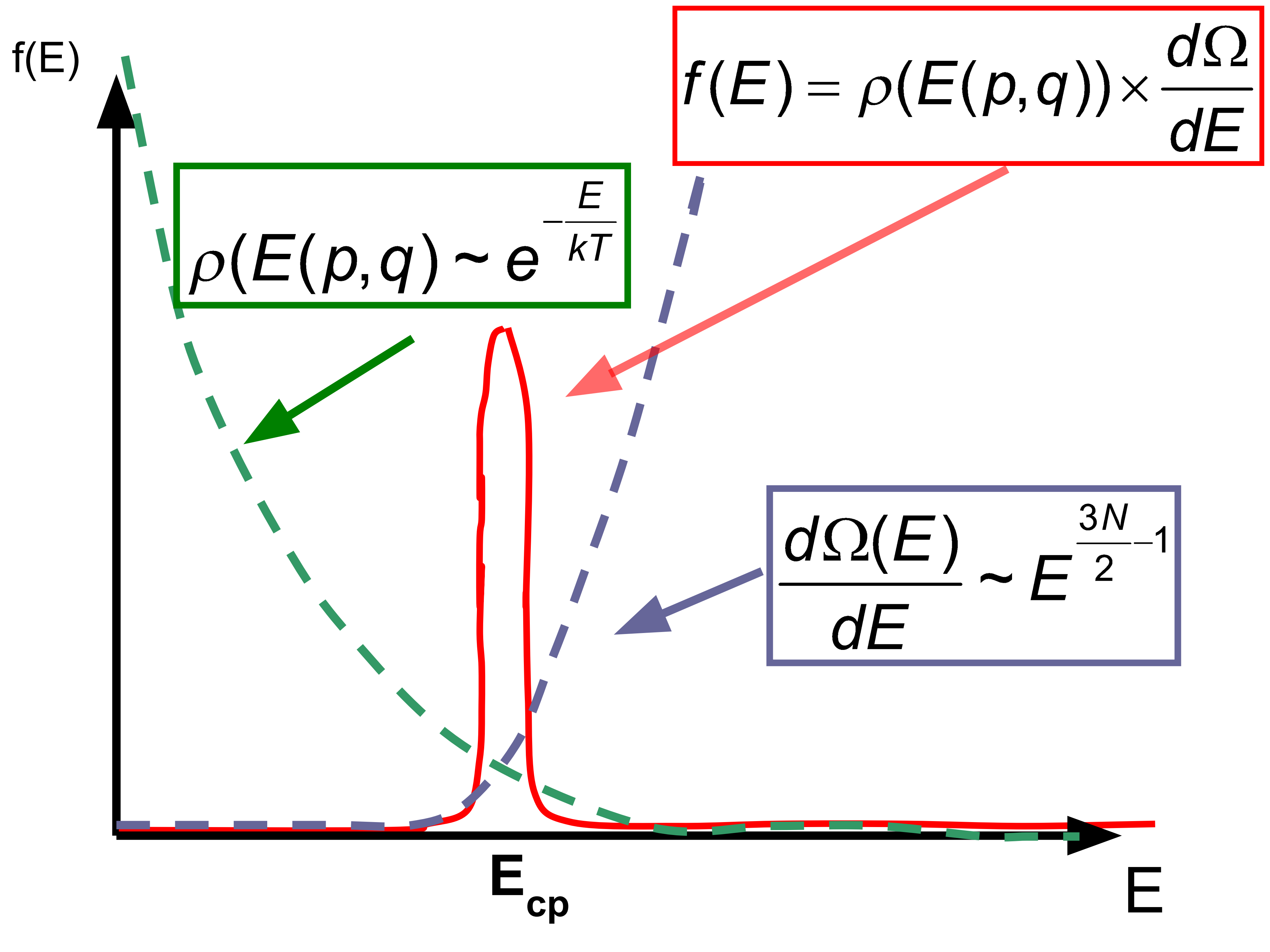
$$S = -k \overline{\ln \rho[E(p,q)]}$$



$$f(E) = \rho(E(p,q)) \times \frac{d\Omega}{dE}$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} f(E)\,dE = 1;$$

$$f(E_0) = \infty;\; f(E \neq E_0) = 0$$



f(E)
$f(E) = \rho(E(p,q)) \times \frac{d\Omega}{dE}$
$\rho(E(p,q) \sim e^{-\frac{E}{kT}}$
$\frac{d\Omega(E)}{dE} \sim E^{\frac{3N}{2}-1}$
E_{cp}
E

РАСЧЕТ ИНТЕГРАЛА (СУММЫ) ПО СОСТОЯНИЯМ

для

КАНОНИЧЕСКОГО АНСАМБЛЯ

Канонический ансамбль

$$F = -kT\ln Z$$

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

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

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

Расчет энергии Гельмгольца

$$F = -kT\ln Z = -kT\ln\int\limits_{\Omega} e^{-\frac{E(p,q)}{kT}}d\Omega = -kT\ln e^{-\frac{E_0}{kT}}\int\limits_{\Omega} e^{-\frac{E(p,q)-E_0}{kT}}d\Omega =$$

$$= -kT\times\left(-\frac{E_0}{kT}\right) - kT\ln\int\limits_{\Omega} e^{-\frac{E(p,q)-E_0}{kT}}d\Omega;$$

$$F - E_0 = -kT\ln\int\limits_{\Omega} e^{-\frac{E(p,q)-E_0}{kT}}d\Omega = -kT\ln Z^*$$

$$\ln Z^* \to \ln\Delta\Omega_0;\quad kT\ln Z^* \to 0,\quad T \to 0$$

Расчет энтропии и 3-й закон термодинамики

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -\left(\frac{\partial\left(F - E_0\right)}{\partial T}\right)_V = k\ln Z^* + kT\left(\frac{\partial \ln Z^*}{\partial T}\right)_V =$$

$$\approx k\ln \Delta\Omega_0 + kT\left(\frac{\partial \ln \Delta\Omega_0}{\partial T}\right)_V = k\ln \Delta\Omega_0$$

$\Delta\Omega_0$ – микросостояния, возможные при T→0

Если $\Delta\Omega_0 = 1$ выполняется 3-й закон в формулировке Планка

Связь суммы по состояниям системы Z и молекулярной сумм по состояниям Q

Для каких систем можно рассчитать Z ?

1. Идеальные газы, ! , (+)
2. Реальные газы !, ? (±)
3. Жидкость ? (-)
4. Твердые вещества ?,! (±)

Расчет Z и термодинамических функций для идеальных газов

Расчет Z и Q

$$E(p_{1,x};q_{1,x}..p_{i,y};q_{i,y...}p_{N,z};q_{N,z}...) = \varepsilon_1(p_{1,x};q_{1,x}...p_{1,z};q_{1,z}..) + \\ ... + \varepsilon_i(p_{i,x};q_{i,x}...p_{i,z};q_{i,z}..) + ..\varepsilon_N(p_{N,x};q_{N,x}...p_{N,z};q_{N,z}...)$$

$$Z = \iiint\limits_{\Omega} e^{-\frac{E_i(p,q)}{kT}} \frac{d\Gamma}{N!*h^{3N}}$$

$$= \frac{1}{N!} \int\limits_{p_1,q_1} e^{-\frac{\varepsilon_1(p_1,q_1)}{kT}} \frac{dp_{1,x}dq_{1,x}\ldots dp_{1,z}dq_{1,z}}{h^3} \times .. \int\limits_{p_N,q_N} e^{-\frac{\varepsilon_N(p_N,q_N)}{kT}} \frac{dp_{N,x}dq_{N,x}\ldots dp_{N,z}dp_{N,z}}{h^3} = \frac{Q^N}{N!}$$

$$Q_i = \int\limits_{p_i,q_i} e^{-\frac{\varepsilon_i(p_i,q_i)}{kT}} \frac{dp_{i,x}dq_{i,x}\ldots dp_{i,z}dq_{i,z}}{h^3}$$

Расчет Z и Q

$$\varepsilon_{i,вр}(p_{i,вр};q_{i,x}..p_{i,пост};q_{i,x}) = \varepsilon_{i,x}(p_{z,};q_{z,}\ldots p_{1,};q_{1,}) +$$
$$\varepsilon_{i,вр}(p_{i,вр};q_{i,вр}..) + \varepsilon_{i,кол}(p_{i,кол};q_{i,кол}) + \varepsilon_{i,эл}(p_{i,эл};q_{i,эл}) + \varepsilon_{i,яд}(p_{i,яд};q_{i,яд})$$

$$Q_{i,пост} = Q_{i,вр} \times Q_{i,кол} \times Q_{i,эл} \times Q_{i,яд} \times Q_{i,}$$

$$Z = \frac{\left(Q_{i,пост} \times Q_{i,вр} \times Q_{i,кол} \times Q_{i,эл} \times Q_{i,яд}\right)^{N}}{N!}$$

СУММА или ИНТЕГРАЛ?

ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКАЯ ТЕМПЕРАТУРА.

Интеграл или сумма ?

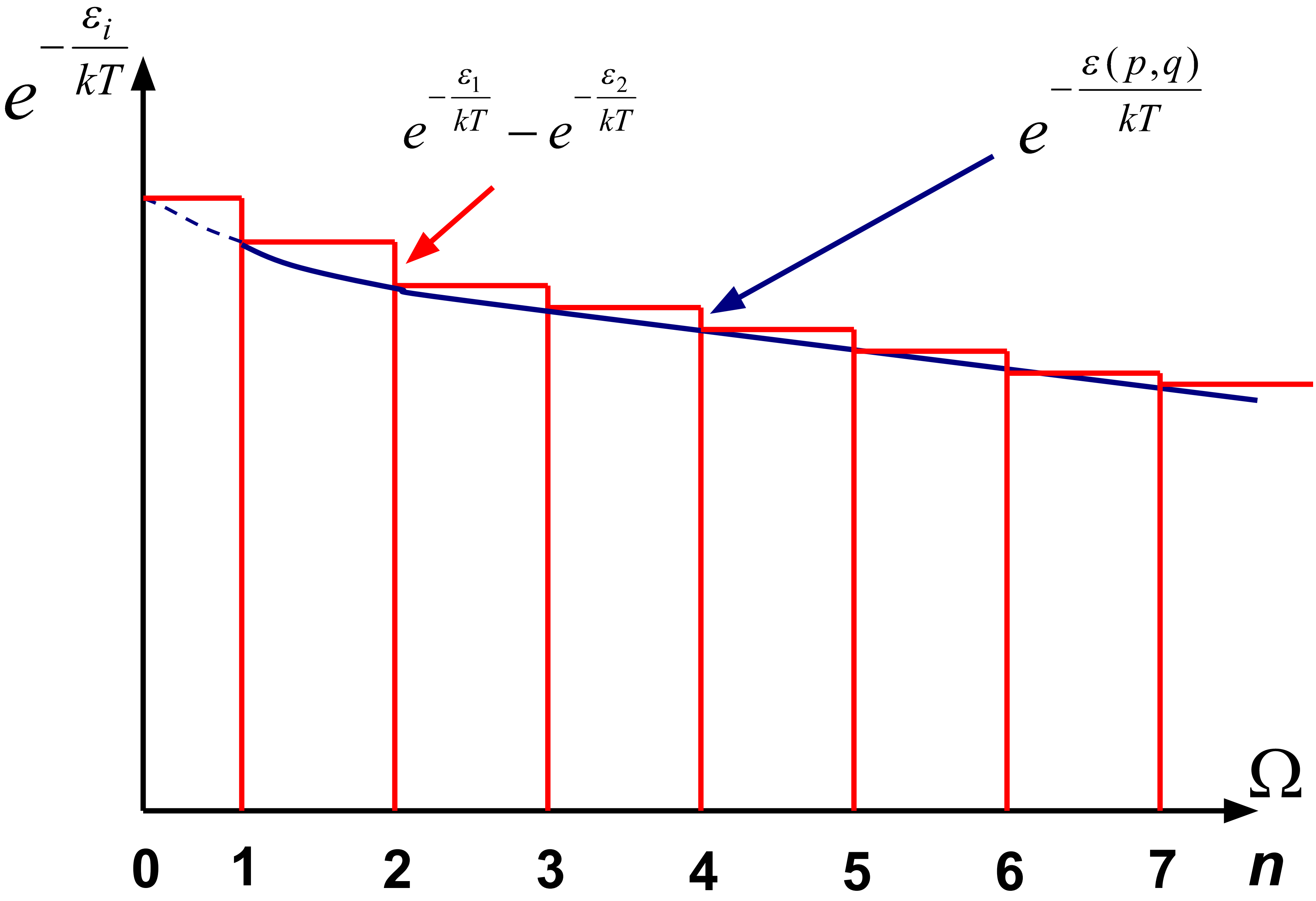
$$\varepsilon_i(p_i,q_i) = const \quad p_i^0 < p_i < p_i^0 + \Delta p_i \,;\; q_i^0 < q_i < q_i^0 + \Delta q_i$$

$$Q_i = \int\limits_{p_i^0,\,q_i^0}^{p_i^0+\Delta p_i,\;q_i^0+\Delta q_i} e^{-\frac{\varepsilon_i(p,q)}{kT}} \frac{dp_i dq_i}{h^i} \approx e^{-\frac{\varepsilon_i(p,q)}{kT}} \times \int\limits_{p_i^0,\,q_i^0}^{p_i^0+\Delta p_i,\;q_i^0+\Delta q_i} \frac{dp_i dq_i}{h^i} = e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}} g_i$$

$$Q_i = \int\limits_{p_i,\,q_i} e^{-\frac{\varepsilon_i(p,q)}{kT}} \frac{dp_i dq_i}{h^i}$$

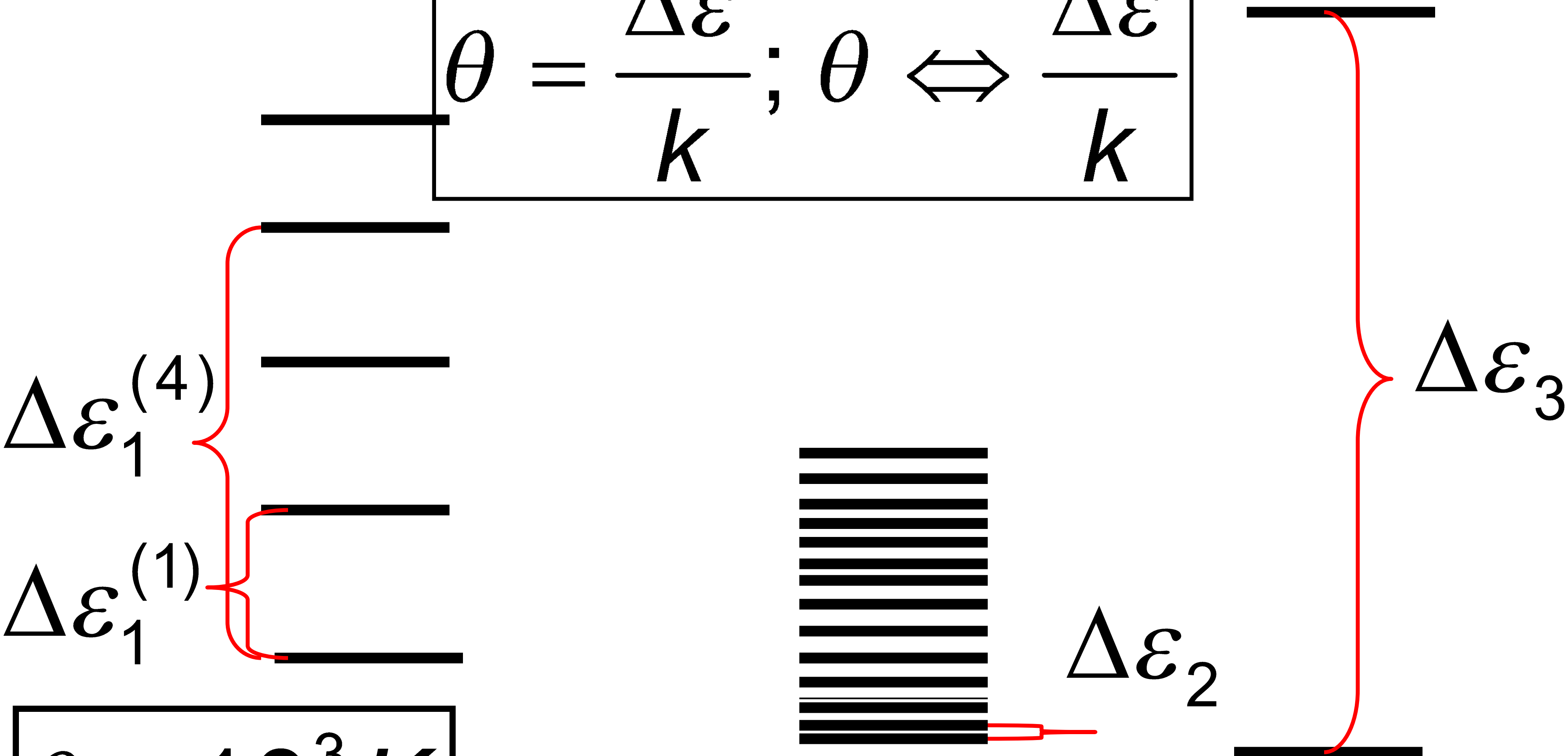
$$Q_i = \sum_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}} g_i$$

Сумма или Интеграл ?



Характеристическая температура

$$\theta = \frac{\Delta\varepsilon}{k};\ \theta \Leftrightarrow \frac{\Delta\varepsilon}{k}$$



$\theta_1 = 10^3 K$

$\theta_2 = 10^{-8} K$

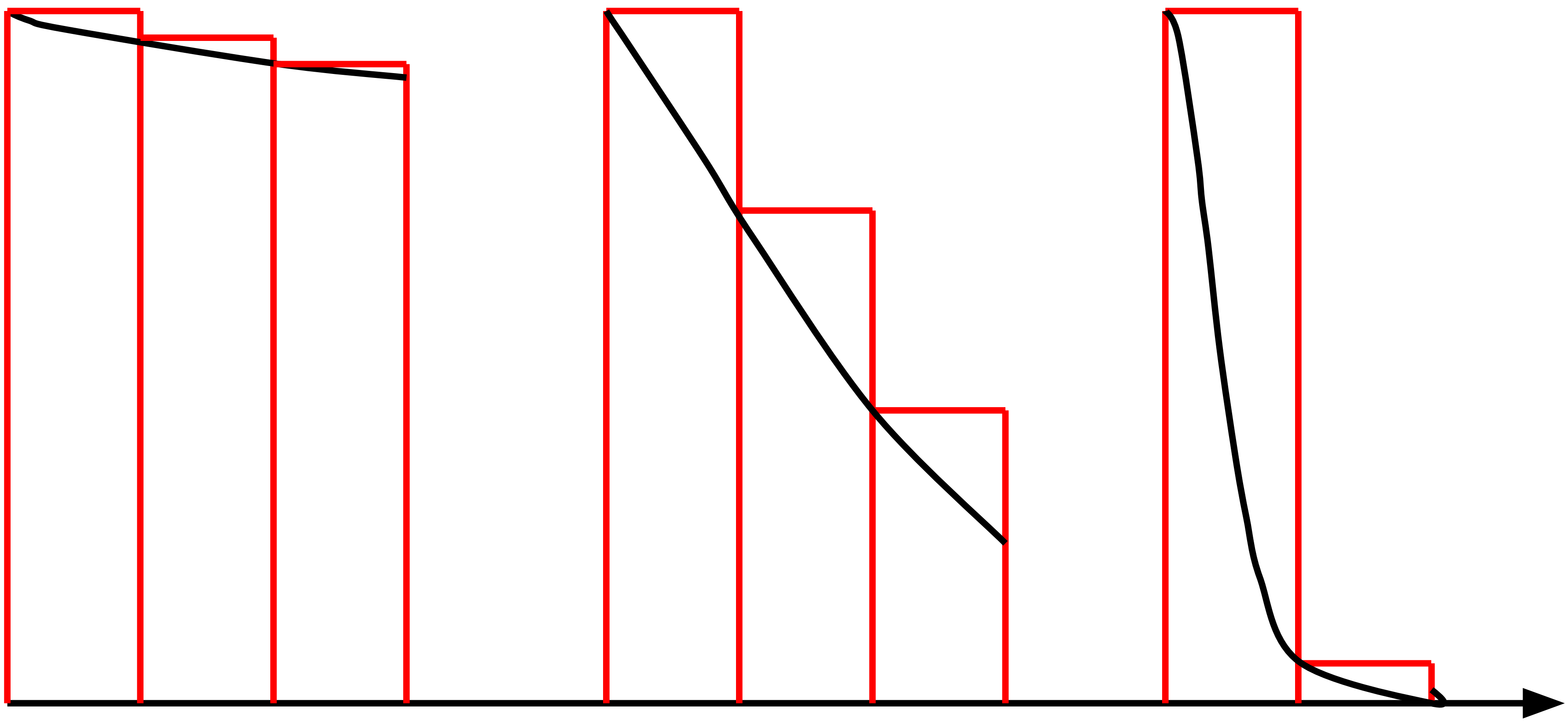
$\theta_3 = 10^4 K$

Суммирование? Интегрирование?

$Q = \int;\ \ \theta \boxtimes T$

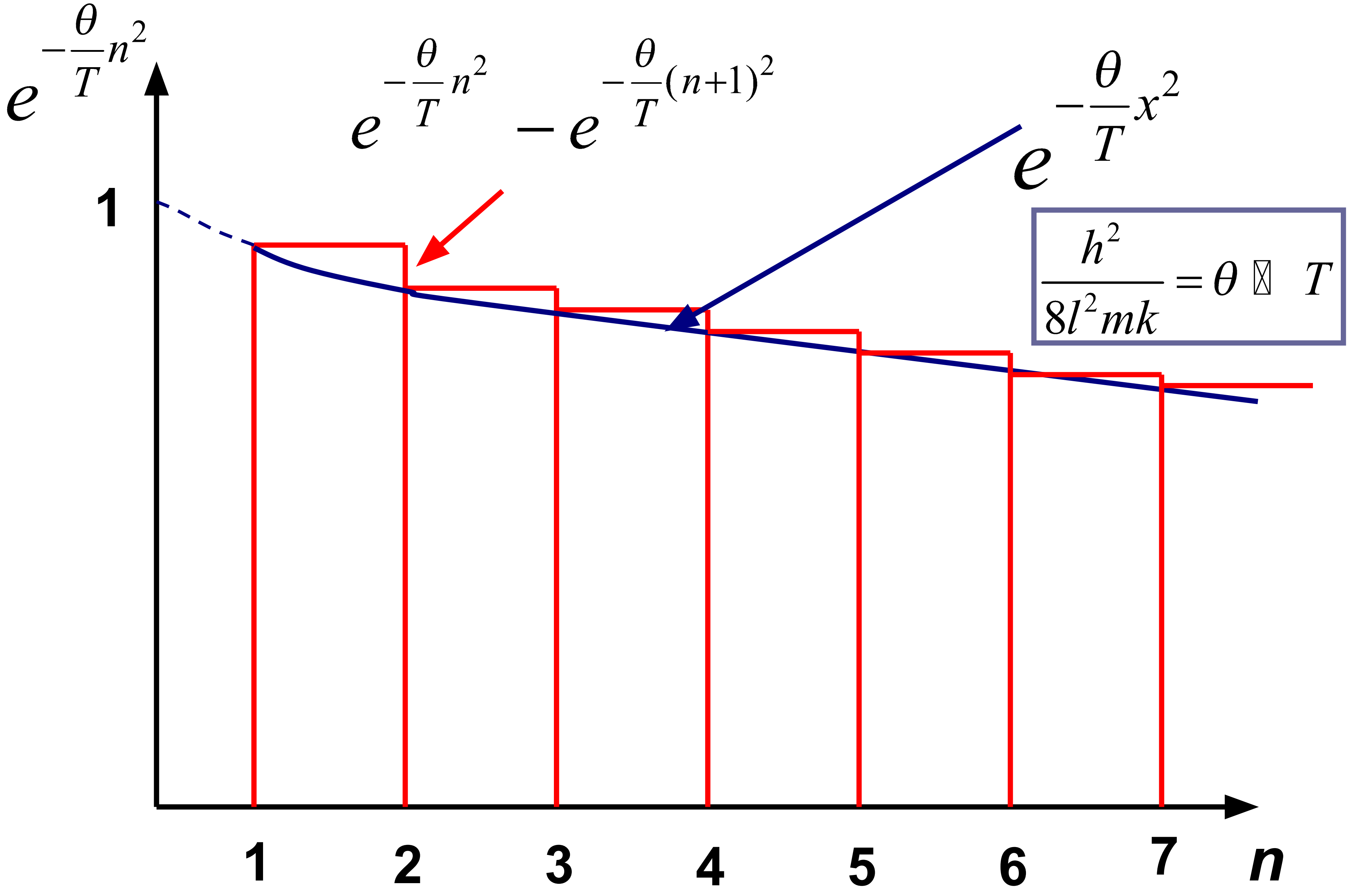
$Q = \sum\ ;\ \ \theta > T$

$Q = q_o;\ \ \theta \boxtimes T$



ПОСТУПАТЕЛЬНАЯ СУММА по СОСТОЯНИЯМ

Поступательная сумма по состоянием



Классический расчет поступательного интеграла

$$\varepsilon(p) = \frac{p^2}{2m} = \frac{mV^2}{2}$$

$$Q_{пост.} = \iiint\limits_{\Omega} e^{-\frac{\varepsilon(p,q)}{2kTm}} \frac{dp_x dp_y dp_z dq_x dq_y dq_z}{h^3} = \iiint\limits_{\Omega} e^{-\frac{p_x^2+p_y^2+p_z^2}{2kTm}} \frac{dp_x dp_y dp_z dq_x dq_y dq_z}{h^3}$$

$$Q_{пост.} = \iiint\limits_{\Omega} e^{-\frac{\varepsilon(p,q)}{2kTm}} \frac{dp_x dp_y dp_z dq_x dq_y dq_z}{h^3} = \frac{V}{h^3} \iiint\limits_{\Omega} e^{-\frac{p_x^2+p_y^2+p_z^2}{2kTm}} dp_x dp_y dp_z$$

$$Q_{пост.} = \frac{V}{h^3} \times \int\limits_{\Omega} e^{-\frac{p_x^2}{2kTm}} dp_x \times \int\limits_{\Omega} e^{-\frac{p_y^2}{2kTm}} dp_y \times \int\limits_{\Omega} e^{-\frac{p_z^2}{2kTm}} dp_z$$

Классический расчет поступательного интеграла

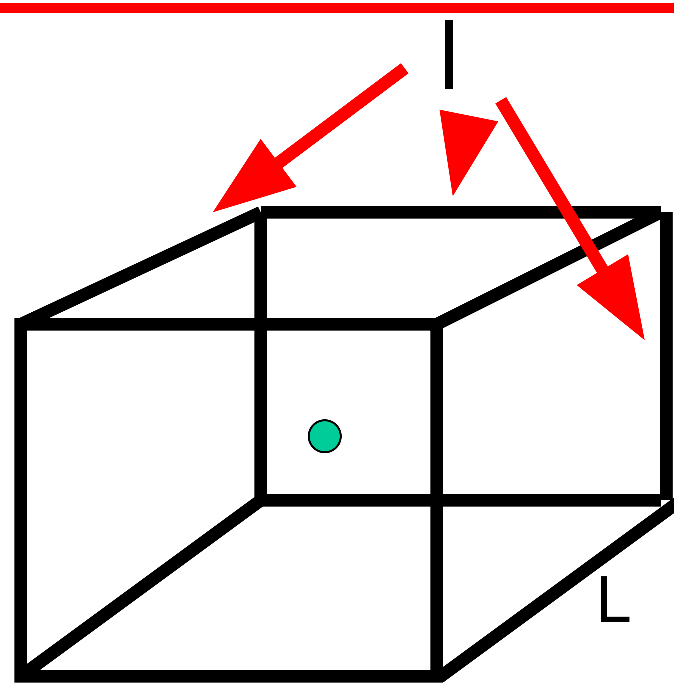
$$Q_{пост.} = \frac{V}{h^3} \times \int_{\Omega} e^{-\frac{p_x^2}{2kTm}} dp_x \times \int_{\Omega} e^{-\frac{p_y^2}{2kTm}} dp_y \times \int_{\Omega} e^{-\frac{p_z^2}{2kTm}} dp_z$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-ax^2} dx = \left(\frac{\pi}{a}\right)^{1/2}$$

$$a = \frac{1}{2mkT}; \quad \left(\frac{\pi}{a}\right)^{1/2} = \left(2mkT\right)^{1/2}$$

$$Q_{пост.} = \frac{V}{h^3} \times \left(2\pi mkT\right)^{3/2}$$

$$\boxed{p^2{}_{x(y,z)} = \frac{h^2}{4l^2} n^2{}_{x(y,z)}; \quad n_{x(y,z)} = 1,2....}$$



$$\boxed{E_{X(Y,Z)} = \frac{p_X^2}{2m} = \frac{h^2 n_x^2}{8L^2 m}}$$

Квантовый расчет поступательной суммы

$$p_i = \frac{h}{2L} \times n; \quad \varepsilon_i = \frac{h^2}{4L^2 2m} \times n^2; \quad n = 1, 2......$$

$$Q_i = \sum_{n=1}^{\infty} e^{-\frac{h^2}{4L^2 2mkT} n^2}; \quad g_i = 1$$

$$Q_i = \int_0^{\infty} e^{-\frac{h^2}{4L^2 2mkT} x^2} dx = \frac{1}{2} \left(\frac{\pi}{\alpha} \right)^{1/2} = \frac{1}{2} \times \left(\frac{\pi 2mkT 4L^2}{h^2} \right)^{1/2} = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{1/2} \times L$$

$$Q_{пост} = Q_x Q_y Q_z = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} \times L^3 = \frac{V}{h^3} \left(2\pi mkT \right)^{3/2}$$

Поступательная сумма (интеграл)

$$Z_{пост.} = \frac{Q^N}{N!} = \frac{V^N}{N!}\frac{\left(2\pi mkT\right)^{3N/2}}{h^{3N}}$$

$$\ln Z_{пост.} = N\ln V - N\ln N + N\ln e + N\ln\frac{\left(2\pi mkT\right)^{3/2}}{h^3} =$$

$$= N\ln\left(\frac{\left(2\pi mkT\right)^{3/2}Ve}{h^3 N}\right)$$

$$F_{пост.} - E^0_{пост.} = -kT\ln Z_{пост.} = -RT\ln\left(\frac{\left(2\pi mkT\right)^{3/2}Ve}{h^3 N}\right)$$

Поступательные вклады в т/д функции

$$F_{пост.} - E^0_{пост.} = -kT\ln Z_{пост.} = -RT\ln\left(\frac{(2\pi mkT)^{3/2}Ve}{h^3N}\right)$$

$$S_{пост.} = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = R\ln\left(\frac{(2\pi mkT)^{3/2}Ve}{Nh^3}\right) + \frac{3}{2}RT\times\frac{1}{T} = R\ln\left(\frac{(2\pi mkT)^{3/2}Ve}{Nh^3}\right) + \frac{3}{2}R$$

$$c_{пост.} = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = RT\times\frac{3}{2}\times\frac{1}{T} = \frac{3}{2}R$$

$$p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = RT\times\frac{1}{V} = \frac{RT}{V}$$

Формула Закура-Тетроде

$$S^{0}_{900}\,газ\,(Mg,\qquad)\left\{\frac{Дж}{моль\,K}\right\}$$

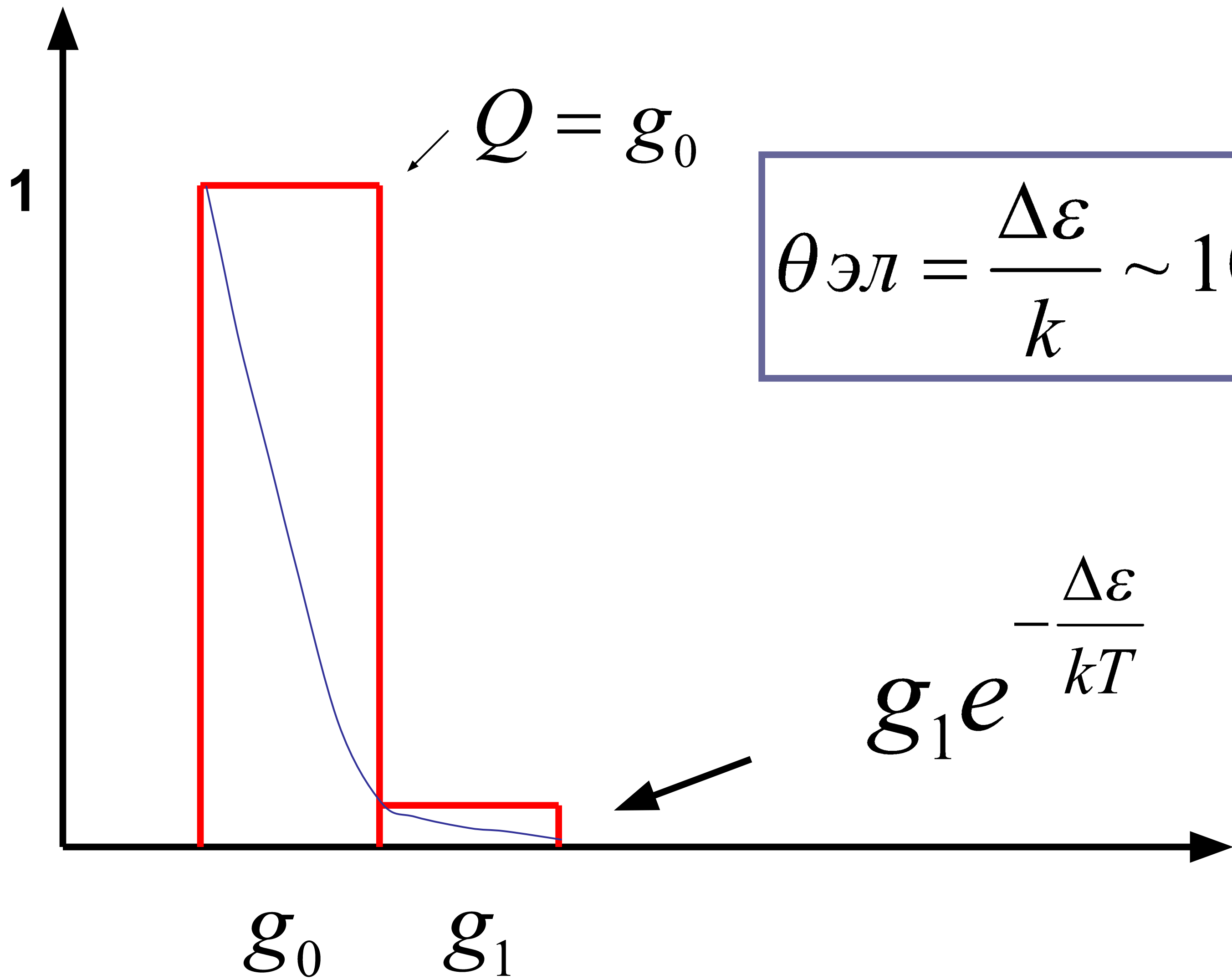
$$\boxed{S^{0}_{тд}=\int_{0}^{900}\frac{c_p(тв)}{T}\,dT+\Delta S^{0}_{газ-тв}=170.95}$$

$$\boxed{S^{0}_{ст}=R\ln\frac{\left(2\pi mkT\right)^{\frac{3}{2}}V}{Nh^{3}}+\frac{5}{2}R=171.50}$$

$$\boxed{S_{ст}=\frac{5}{2}R\ln T+\frac{3}{2}R\ln M-R\ln p-9{,}677}$$

ЭЛЕКТРОННАЯ СУММА по СОСТОЯНИЯМ

Электронная сумма по состояниям



$$\boxed{\theta_{эл} = \frac{\Delta\varepsilon}{k} \sim 10^4 \gg T}$$

Электронная сумма по состояниям

$$Q_{эл} = \sum_i g_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}} = e^{-\frac{\varepsilon_0}{kT}} \times \left\{ g_0 + g_1 e^{-\frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_0}{kT}} + g_2 e^{-\frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_0}{kT}} + \ldots \right\} = g_0 e^{-\frac{\varepsilon_0}{kT}}$$

$$Z_{эл} = Q_{эл}^N; \qquad F_{эл.} - E_{0,эл.} = F_{эл.} - N\varepsilon_{0,эл.} = -kTN \ln g_0$$

$$S_{эл} = kN \ln g_0; \quad c_{V,\,эл.} = 0$$