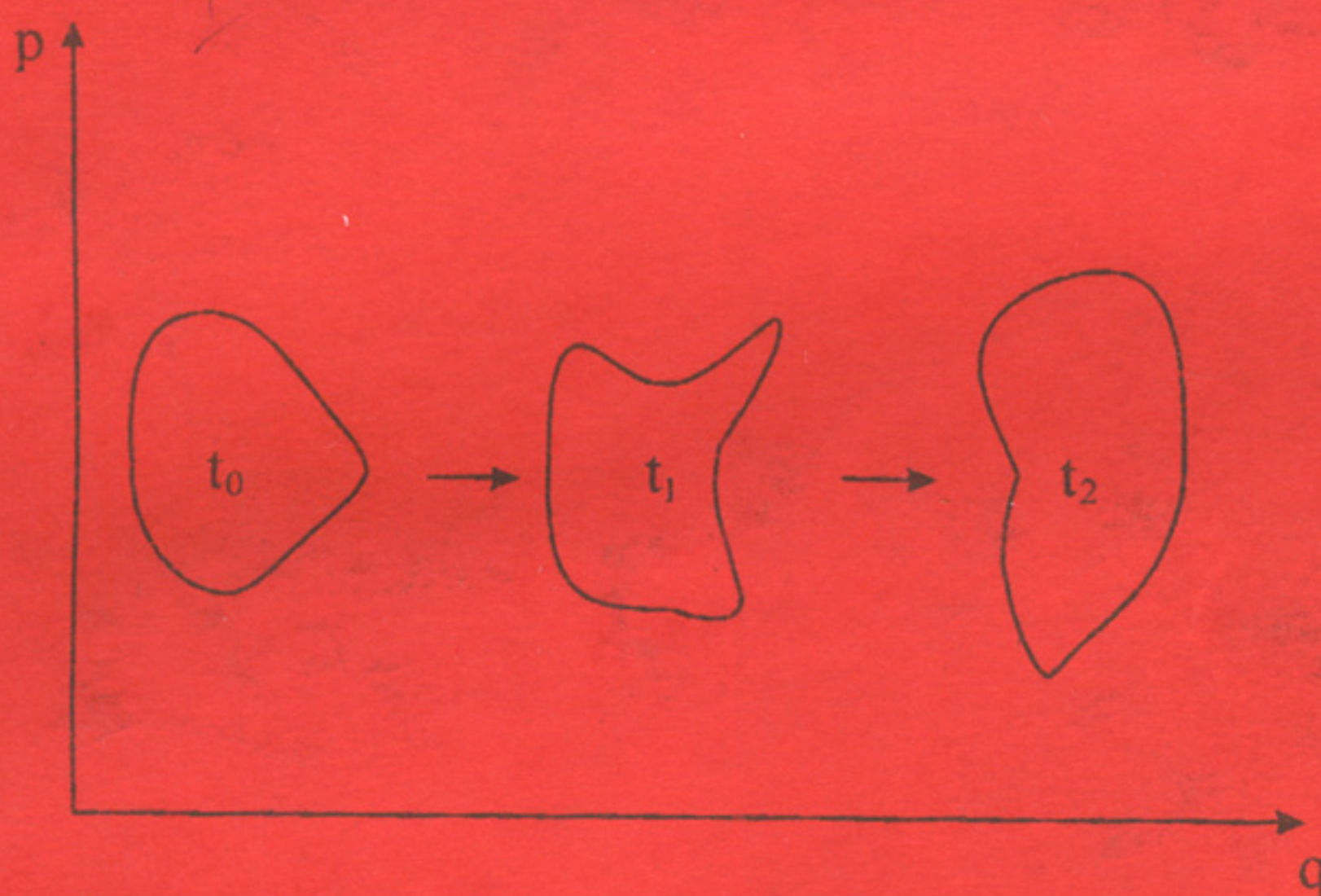


Ф.К. Шмидт

Основы статистической физики для химиков



$$S = K \ln W \quad \langle E \rangle = KT^2 \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_V$$

$$F = -KT \ln Z$$

Иркутск
2003

Министерство образования Российской Федерации

Государственное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
Иркутский государственный университет

Ф.К. Шмидт

Основы статистической физики для химиков

Учебное пособие

Иркутск - 2003

Печатается по решению научно-методического совета Иркутского государственного университета

УДК 536.75:541.1(0.75)

Рецензент – доктор химических наук, профессор Ткач В.С.

Шмидт Ф.К. Основы статистической физики для химиков: Учеб. пособие. - Иркутск: Иркутский ун-т, 2003. – 264 с.

В учебном пособии изложены основы классической и квантовой статистической физики. Подробно описаны выводы статистических уравнений и формул. Рассмотрены приложения методов статистической физики к важнейшим физико-химическим проблемам. Большое внимание уделено методам расчета термодинамических функций идеального газа по молекулярным данным. Изложены элементы статистической физики неравновесных систем и ее приложение в химической кинетике.

Учебное пособие рекомендуется студентам химических и других естественных факультетов, аспирантам, преподавателям и научным сотрудникам, работающим в области физической химии, химической кинетики и катализа.

Назв. 4 л. Илл. 30.

© Ф.К. Шмидт, 2003

© Иркутский государственный университет

«Гиббс и Эйнштейн заменили
описание отдельной динамической
системы описанием ансамбля
систем, которые все соответствуют
одному и тому же гамильтониану»
«Теория ансамблей в руках
Гиббса и Эйнштейна была
предназначена главным образом
для достижения лучшего
понимания равновесной
термодинамики в терминах
равновесных ансамблей»
И. Пригожин, И. Стенгерс

1. Основные понятия статистической физики и теории вероятности

Современная физика есть фундаментальный раздел естествознания, в котором изучаются наиболее общие закономерности явлений и процессов в природе, строение и свойства материи и законы ее движения. Пригожин называет современную физику физикой существующего [1]. Концептуальным ядром физики является физическая величина, измеряемая экспериментально. Физическая величина это фундаментальное физическое понятие. Измеряемая экспериментально физическая величина есть среднее значение этой величины, которая получается в результате проявления на самом деле двух переменных величин - самой физической величины и состояния физической системы. В свою очередь, состояние последней ~~определяется~~ условиями опыта. В современной физике самым фундаментальным понятием оказывается понятие о среднем значении физической величины. Именно понятие о среднем сочетает взаимодополняющие понятия о наблюдаемой физической величине и понятие о состоянии системы. Теории, в которых раскрывается смысл состояния физической системы это не менее важная, чем наблюдаемая физическая величина, сторона реальности. Учитывая, что состояние проявляется на микро- и макроуровнях материи, теоретическая физика разработала методы исследования микро- и макросостояний системы.

Созданная трудами Ньютона, Лапласа, Лагранжа и многими другими учеными классическая механика дает полное описание динамической системы. Постановка физической задачи записывается системой дифференциальных уравнений. Решение динамической задачи осуществляется операцией интегрирования, в результате которой вычисляются траектории отражающие положение материальных тел в пространстве в любой момент времени. Траектория содержит всю информацию существенную для динамики системы [1]. Регулярность, детерминированность и обратимость следует отнести к основным характеристикам траекторий. Если известны законы движения, то одного единственного состояния динамической системы достаточно для ее полного описания, – как ее будущего, так и ее прошлого, для чего нужно только изменить знак перед временем. В этом проявляется обратимость динамической траектории. Время в динамике играет роль параметра принимающего любой знак.

Термодинамика оказалась исторически первой наукой, в которой основной задачей ставилось систематическое изучение макроскопических свойств и процессов для произвольных систем, содержащих огромное число частиц ($N \gg 1$). Сущность термодинамического метода заключается в том, что, основываясь на законах превращения теплоты и работы как форм передачи энергии и количественных мер ее изменения, он связывает между собой различные макроскопические свойства системы и позволяет рассчитывать одни свойства на основании других свойств, измеренных экспериментально. Во время становления термодинамики как науки дискретное строение материального мира все еще находилось на уровне гипотезы. Термодинамика, зародившаяся как «механическая теория теплоты» (так называлась работа Клаузиуса – одного из основоположников этой науки) в ходе своего развития превратилась в общее учение о превращениях энергии и, по словам Эйнштейна, в «единственную физическую теорию общего содержания». Сильной стороной классической термодинамики как раз и является использование системного подхода Ньютона и Лагранжа, разработанных в механике, и при этом для описания свойств системы нет необходимости знать свойства частиц (молекул, атомов и др.) образующих термодинамическую систему.