

Программа лекционного курса физической химии, 311 группа, осень 2003

Исходные определения и постулаты термодинамики. Постулат о равновесии. Постулат о температуре. Термодинамические свойства системы. Внешние и внутренние переменные, функции состояния и функции процесса. Термодинамические процессы.

Уравнение состояния. Термические коэффициенты и связь между ними. Уравнение Ван-дер-Ваальса. Уравнение с вириальными коэффициентами. Универсальное уравнение и соответственные состояния.

Первый закон термодинамики. Работа. Виды работ. Максимальная работа. Простые системы. Внутренняя энергия и энтальпия. Термические и калорические уравнения состояния. Теплоёмкости c_p и c_V , связь между ними. Термодинамические процессы в идеальном и реальном газе. Закон Гесса. Термохимические уравнения. Стандартные состояния. Энтальпии образования и сгорания, формула Кирхгофа.

Второй закон термодинамики. Пфаффовая форма и интегрирующий множитель. Энтропия. Принцип адиабатической недостижимости. Цикл Карно. Коэффициент полезного действия. Термодинамическая температура. Вторая часть второго закона термодинамики. Равновесные и стационарные состояния системы. Равновесные и неравновесные процессы. Потерянная работа и некомпенсированная теплота Клаузиуса. Обобщённая формулировка в виде $dS_i \geq 0$. Энтропия равновесного и стационарного состояний.

Третий закон термодинамики. Тепловая теорема Нернста. Постулат Планка. Расчёт абсолютных энтропий индивидуальных веществ.

Фундаментальное уравнение Гиббса. Характеристические функции и термодинамические потенциалы. Энергия Гиббса. Энергия Гельмгольца. Уравнения Максвелла и их использование для вывода термодинамических соотношений. Уравнения Гиббса-Гельмгольца.

Локальное равновесие и границы применимости линейной термодинамики неравновесных процессов. Характеристические функции и термодинамические потенциалы в термодинамике необратимых процессов: их связь с некомпенсированной теплотой Клаузиуса (потерянной работой). Скорость роста энтропии и функция диссипации. Потоки и силы. Неравенство де Донде. Взаимосвязь между потоками. Уравнения Онзагера и соотношение взаимности. Применение уравнений неравновесной термодинамики к химической кинетике, диффузии и термодинамике.

Критерии термодинамического равновесия, их применения для расчётов равновесий в изолированных системах. Равновесия фазовые и химические. Понятие о современных численных методах расчёта равновесий. Примеры стабильных, метастабильных и нейтральных равновесий.

Растворы. Способы выражения химического состава. Парциальные функции. Химический потенциал. Понятие об однородных функциях. Уравнение Гиббса-Дюгема. Связь между интегральными и парциальными величинами. Выражение для химического потенциала идеального газа. Законы идеальных и предельно разбавленных растворов. Летучесть. Активность. Классификация растворов. Избыточные величины. Система стандартизации. Осмос. Криоскопия. Эбулиоскопия.

Химическое равновесие. Вывод условия химического равновесия в закрытой системе. Химическое сродство. Закон действующих масс в идеальных и реальных системах. Вывод уравнения изотермы химической реакции. Стандартное состояние. Связь константы равновесия со стандартным изменением энергии Гиббса и приведённым потенциалом Гиббса. Уравнения изобары и изохоры химической реакции.

Гетерогенные системы. Фазы, компоненты, составляющие вещества, степени свободы. Общие и частные условия равновесия. Выбор компонентов и определение общей вариантности систем. Правило фаз Гиббса.

Диаграммы состояния однокомпонентных систем. Энантропные и монотронные превращения. Двухкомпонентные системы. Законы Гиббса-Коновалова. Диаграммы состояния бинарных систем с полной взаимной растворимостью, с простой эвтектикой и для случая об-

разования химического соединения. Методы построения и термодинамического расчёта диаграмм фазовых состояний.

Фазовые переходы I и II рода. Уравнение Эренфеста. Термодинамика сверхпроводников. Эффект Мейснера, фазовая диаграмма сосуществования нормальной и сверхпроводящей фаз, фазовые переходы, энтропия, формула Рутгерса.

Термодинамика поверхностных явлений. Адсорбция. Метод избытков Гиббса. Вывод фундаментального уравнения для адсорбции. Адсорбционная формула Гиббса (вывод). Изотермы, изобары, изостеры адсорбции.

Общая постановка задачи в статистической термодинамике. Микро- и макросостояния системы, фазовое пространство M и Γ . Фазовая траектория. Фаза. Подпространства импульсов и координат. Эргодическая гипотеза, теорема Лиувилля и принцип равной вероятности микросостояний, принадлежащих данной энергии. Функция распределения плотности вероятностей состояний системы. Усреднение по времени и по совокупности. Эргоидные системы.

Метод ячеек Больцмана. Вывод функции распределения Максвелла-Больцмана. Барометрическая формула. Распределение Максвелла по скоростям и энергии. Вычисление средних значений свойств молекул в газе. Вывод уравнений состояния и выражения внутренней энергии идеального газа. Недостатки подхода Больцмана.

Метод ансамблей Гиббса. Макроканонический ансамбль и микроканоническое распределение Гиббса. Формулировка на языке классической и квантовой механики.

Канонический ансамбль и вывод канонического распределения Гиббса. Форма записи для дискретного и непрерывного спектра. Нормирующий множитель в распределении. Статистическая температура.

Плотность состояний. Расчёт числа состояний в квазиклассическом приближении. Переход от канонического распределения к распределению Максвелла. Флюктуация. Относительная флюктуация. Сравнительная характеристика распределений Гиббса. Большое каноническое распределение Гиббса. Большая сумма по состояниям. Распределения Бозе-Эйнштейна и Ферми-Дирака. Бозе-конденсация. Условия перехода к классическому распределению. Выражение для химического потенциала.

Связь термодинамических функций с суммой по состояниям. Выражение для внутренней энергии и энтропии. Статистическое толкование энтропии. Формула Больцмана.

Приложение статистики к одноатомному идеальному газу. Сумма состояний одной и совокупности независимых частиц. Поступательная сумма состояний. Выражения для внутренней энергии, энтропии, энергии Гиббса, Гельмгольца и химического потенциала. Парадокс Гиббса и его статистическая интерпретация. Вырождение идеального газа.

Электроны в металле. Уровень Ферми. Работа выхода. Энтропия вырожденного идеального газа при абсолютном нуле.

Статистика реального газа. Конфигурационный интеграл и его выражение в приближении парных взаимодействий. Потенциал межмолекулярного взаимодействия. Параметры потенциала и их связь с эмпирическими коэффициентами уравнения Ван-дер-Ваальса.

Многоатомные молекулы. Учёт внутренних степеней свободы. Классическое приближение. Закон равномерного распределения по степеням свободы. Квантово-механическое рассмотрение. Поступательная, вращательная, колебательная и электронная сумма состояний. Прямое суммирование по уровням энергии. Начало отсчёта.

Термодинамические функции для поступательного, вращательного и колебательного движения. Характеристическая температура. Квантовые эффекты и значения термодинамических функций при абсолютном нуле. Химический потенциал идеального газа. Начало отсчёта. Стандартное состояние и сумма состояний. Выражение K_p через сумму состояний.

Статистическая теория идеального кристалла. Приближение Эйнштейна. Теория Дебая. Фононный спектр и его роль в теории сверхпроводимости. Функция распределения по частотам. Выражение для суммы по состояниям. Закон Дюлонга и Пти. Закон кубов Дебая. Энтропия и энергия Гиббса при абсолютном нуле. Статистическая теория дефектов в кристаллах.