

Вопросы к зачёту по курсу «Статистическая термодинамика конденсированных систем», 411 группа, осень 2004.

1. Задачи статистической термодинамики. Феноменологическая и статистическая термодинамика. Механический и вероятностный подходы к описанию макроскопических систем. Механическая модели вещества: уравнения движения и фазовый траектории, фазовый объём, интегралы движения, μ - и Γ -пространства.

2. Вероятностный аспект статистической термодинамики. Ансамбли Гиббса, средние по ансамблю и термодинамические величины. Общие свойства функций распределения. Временные и фазовые средние, эргодическая гипотеза. Уравнение Лиувилля. Принцип равной вероятности Больцмана.

3. Микроканонический ансамбль Гиббса: плотность вероятности распределения систем ансамбля, фазовый объём и число состояний в квазиклассическом приближении для равновесных и неравновесных состояний, формула Больцмана. Выражения для термодинамических функций. Статистическая интерпретация второго начала термодинамики и постулата Планка.

4. Канонический ансамбль Гиббса для замкнутых систем: функция распределения систем ансамбля и её вывод из микроканонического распределения, плотность вероятности для энергии, термодинамическая эквивалентность микроканонического и канонического ансамблей. Каноническая статистическая сумма (интеграл) по состояниям, её связь с термодинамическими функциями. Статистическая интерпретация первого начала термодинамики.

5. Общий свойства канонического распределения. Теорема о равномерном распределении кинетической энергии по степеням свободы и теорема о вириале в классической статистической механике, их приложения для нахождения средних значений.

6. Большой канонический ансамбль Гиббса: функция распределения систем ансамбля, большая статистическая сумма и её связь с термодинамическими функциями.

7. Элементы квантовой статистической термодинамики: особенности квантовомеханического описания макроскопических систем, чистые и смешанные состояния, матрица плотности и статистические средние. Квантовые микроканонический, канонический, большой канонический ансамбли, квазиклассическое приближение.

8. Статистическая термодинамика квантовых идеальных газов: спин и статистика, статистики Бозе-Эйнштейна и Ферми-Дирака, суммы по состояниям, средние числа заполнения для идеальных квантовых газов, переход к классическому газу Больцмана.

9. Применимость классической статистики для различных степеней свободы молекул (поступательных, вращательных, колебательных, электронных, ядерных).

10. Статистическая термодинамика вырожденных квантовых газов Бозе-Эйнштейна и Ферми-Дирака. Электронный газ. Бозе-Эйнштейновская конденсация и переход в сверхтекучее состояние. Термическое и калорическое уравнения состояния квантовых идеальных газов в области высоких температур (низких плотностей).

11. Статистическая термодинамика однокомпонентного идеального газа Максвелла-Больцмана, полная и молекулярная суммы по состояниям. Суммы по состояниям для различных степеней свободы молекул. Стандартная статистическая сумма и стандартные термодинамические функции идеальных газов.

12. Статистическая термодинамика многокомпонентного идеального газа Максвелла-Больцмана.

13. Расчёт химических равновесий в идеальном газе методами статистической термодинамики.

14. Молекулярно-кинетическая теория классических идеальных газов. Распределение Максвелла-Больцмана. Внутренняя энергия, давление. Числа столкновений молекул в идеальном газе. Среднее время между столкновениями и средняя длина свободного пробега молекул в газе.

15. Элементы теории коэффициентов переноса (диффузия, вязкость, теплопроводность) в идеальных газах.

16. Флуктуации и их макроскопические проявления. Квазитермодинамическая теория флуктуаций Эйнштейна-Смолуховского для изолированных и открытых системы, границы её применимости. Флуктуации основных термодинамических величин (температура, давление, объём, плотность, концентрация, энергия).

17. Флуктуации и термодинамическая устойчивость систем по отношению к непрерывным изменениям параметров состояния. Флуктуации, критические явления и фазовые переходы второго рода.

18. Статистико-механическое описание флуктуаций в ансамблях Гиббса. Флуктуации внутренних переменных.

19. Флуктуации и явления рассеяния излучения. Границы применимости термодинамической теории флуктуаций. Динамика флуктуаций и кинетические уравнения неравновесной термодинамики. Принцип Онзагера.

20. Принципы статистической термодинамики неидеальных систем. Конфигурационный интеграл. Вклады межмолекулярных взаимодействий в термодинамические функции реальных систем и понятие о методах их расчёта по экспериментальным данным о равновесии жидкость–пар.

21. Проблема межмолекулярных взаимодействий в статистической термодинамике. Классификация межмолекулярных взаимодействий. Силы отталкивания. Ван-дер-Ваальсовы составляющие сил притяжения. Специфические взаимодействия, водородная связь. Модельные потенциалы межмолекулярных сил (жёсткие сферы, прямоугольная потенциальная яма, потенциал Леннарда-Джонса). Нецентральные потенциалы, атом-атомное приближение. Энергия многочастичных систем.

22. Численные методы в статистической термодинамике. Метод статистического моделирования Монте-Карло и метод молекулярной динамики.

23. Статистическая термодинамика реальных газов. Проблема термического уравнения состояния. Закон соответственных состояний. Групповое разложение. Статистическая интерпретация вириального уравнения состояния.

24. Выражения для второго и третьего вириальных коэффициентов. Калорическое уравнение состояния неидеальных газов.

25. Статистическая термодинамика твёрдого тела. Равновесная энергия кристаллической решётки для ионных и молекулярных кристаллов. Колебательная составляющая термодинамических функций идеальных кристаллов в гармоническом приближении. Фононный газ. Теория теплоёмкости твёрдых тел. Эффекты ангармоничности колебаний.

26. Термическое уравнение состояния кристалла. Уравнение Грюнайзена.

27. Статистическая термодинамика кристаллов с дефектами. Классификация дефектов, дефекты по Френкелю и дефекты по Шоттки. Термодинамические функции кристаллов с дефектами. Термодинамические функции образования дефектов. Расчёта концентраций дефектов методами статистической термодинамики. Квазихимическое описание дефектов в кристаллах.

28. Решёточные модели твёрдых и жидких растворов. Классификация фазовых переходов. Модельных решёточных гамильтониан, энергия взаимообмена. Модель Изинга.

29. Переходы типа порядок–беспорядок в твёрдых растворах. Параметры дальнего и ближнего порядка. Теория явлений упорядочения в приближении Брэгга-Вильямса.

30. Особенности жидкого состояния вещества и экспериментальные данные о структуре жидкостей. Радиальная функция распределения и ближняя упорядоченность в жидкостях. Основные направления теории жидкостей.

31. Метод корреляционных функций в статистической термодинамике жидкостей. Взаимосвязи корреляционных функций с термодинамическими свойствами.

32. Система уравнений Борна-Боголюбова-Грина-Кирквуда-Ивона (ББГКИ) для корреляционных функций, методы замыкания цепочки уравнений ББГКИ. Суперпозиционное приближение Кирквуда.

33. Метод интегральных уравнений в статистической термодинамике жидкостей. Полная и прямая корреляционные функции, уравнение Орнштейна-Цернике. Приближение Перкуса-Йевики.

34. Модель жёстких сфер. Термодинамика жидких систем в модели жёстких сфер.

35. Теория возмущений в статистической термодинамике жидких систем.

36. Метод ячеек в статистической теории жидких систем. Приближение самосогласованного поля, теория свободного объёма и дырочные теории жидкостей.

37. Решёточные модели жидких растворов неэлектролитов. Конфигурационная сумма в решёточном приближении Гуггенхейма и термодинамические функции образования растворов. Молекулярные факторы неидеальности жидких растворов неэлектролитов.

Рекомендуемая литература:

1. Хилл Т. Статистическая механика. М.: ИЛ (1960).

2. Терлецкий Я. П. Статистическая физика. Издание третье. М.: Высшая школа (1994).

3. Ландау Л., Лифшиц Е. Статистическая физика, часть 1. М.: Наука (1976).

4. Смирнова Н. А. Методы статистической термодинамики в физической химии. М.: Высшая школа (1982).

5. Климонтович Ю. Л. Статистическая физика. М.: Наука (1982).

6. Крокстон К. Физика жидкого состояния. Статистическое введение. М.: Мир (1978).

7. Дуров В. А., Агеев Е. П. Термодинамическая теория растворов. Первое издание – М.: МГУ (1987); второе издание – М.: УРСС (2003). Глава 7.

8. Дуров В. А. Модели жидких растворов: надмолекулярная структура и физико-химические свойства. Концентрированные и насыщенные растворы. Монография в серии «Проблемы химии растворов». М.: Наука (2002). Стр. 170 – 254.

9. Samios J., Durov V. A. Eds. Novel approach to the structure and dynamics of liquids: experiments, theories and simulations. NATO science series. II. Mathematics, Physics and chemistry. Vol. 133. Kluwer, Dordrecht (2004).

10. Задачи по статистической термодинамике под ред. П. Ландсберга. М.: Мир (1974).

11. Шиллинг Г. Статистическая термодинамика в примерах. М.: Мир (1976).