

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
ИМЕНИ М. В. ЛОМОНОСОВА

ЭЦ

ВР

**А. В. Леванов**

# **ОСНОВЫ СТАТИСТИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ**

Учебное пособие

Под редакцией академика РАН В. В. Лунина

Допущено Федеральным учебно-методическим объединением в системе высшего образования по укрупненной группе специальностей и направлений подготовки «04.00.00 Химия» в качестве учебного пособия для обучающихся по основным образовательным программам высшего образования уровня бакалавриат и специалитет по направлению подготовки 04.03.01 и специальности 04.05.01



Издательство Московского университета  
2019

ББК 24.53  
УДК 544.33; 544.34  
Л34

### РЕЦЕНЗЕНТЫ:

профессор кафедры физической химии химического факультета  
МГУ имени М. В. Ломоносова, доктор химических наук

*А. Я. Борщевский*

ведущий научный сотрудник кафедры теоретической физики  
физического факультета МГУ имени М. В. Ломоносова,  
доктор физико-математических наук

*А. Е. Лобанов*

### Леванов А. В.

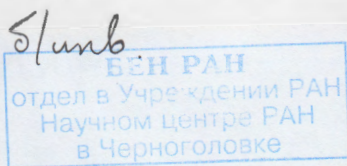
Л34 Основы статистической термодинамики / Под ред. академика  
РАН В. В. Лунина. — М.: Издательство Московского университета,  
2019. — 176 с., ил.

ISBN 978-5-19-011256-6

Пособие является начальным курсом статистической термодинамики и рассчитано на студентов-химиков. Подробно разобраны решения основных типов задач статистической термодинамики, находящихся применение в химии. При изложении статистических распределений рассматриваются основы общего метода Гиббса и метода Больцмана для идеальных газов. Используются представления классической механики с учетом квантово-механических поправок.

Материал пособия соответствует разделу «Статистическая термодинамика» общего курса физической химии, который преподается на химическом факультете МГУ имени М. В. Ломоносова.

**ББК 24.53**  
**УДК 544.33; 544.34**



ISBN 978-5-19-011256-6

© Леванов А.В., 2019

© Издательство Московского университета, 2019

## Оглавление

Предисловие . . . . .	5
<b>Глава 1. Основные распределения статистической физики . . . . .</b>	<b>6</b>
1.1. Основные понятия . . . . .	6
1.2. Микроканоническое распределение Гиббса . . . . .	9
1.3. Связь между энтропией и числом микросостояний. Формула Больцмана . . . . .	12
1.4. Каноническое распределение Гиббса . . . . .	18
1.5. Связь параметров канонического распределения с термодинамическими функциями . . . . .	24
1.6. Статистический метод определения термодинамических функций. . . . .	27
1.7. Распределение Максвелла–Больцмана классического идеального газа . . . . .	31
1.7.1. Система с дискретными уровнями энергии (31). 1.7.2. Система с непрерывной энергией (35). 1.7.3. Поправка Хиншельвуда в кинетике мономолекулярных реакций (42).	
<b>Глава 2. Метод Больцмана. Статистические распределения идеального газа . . . . .</b>	<b>44</b>
2.1. Классическая статистика идеального газа. Распределение Максвелла–Больцмана . . . . .	45
2.1.1. Вывод на основе представлений классической механики (45).	
2.1.2. Учет принципа неразличимости тождественных частиц (48).	
2.1.3. Определение энтропии и других термодинамических функций (49).	
2.2. Квантовая статистика идеального газа . . . . .	51
2.2.1. Распределение Бозе–Эйнштейна (52). 2.2.2. Распределение Ферми–Дирака (53).	
2.3. Условия применимости квазиклассического описания идеального газа . . . . .	54
<b>Глава 3. Термодинамические функции классического идеального газа . . . . .</b>	<b>59</b>
3.1. Общие сведения . . . . .	59
3.2. Вклад поступательного движения в термодинамические функции идеального газа . . . . .	62
3.3. Вращательная сумма по состояниям и вращательные составляющие термодинамических функций . . . . .	69

3.4. Колебательная сумма по состояниям и колебательные составляющие термодинамических функций. . . . .	79
3.5. Электронная сумма по состояниям и электронные составляющие термодинамических функций. Двухуровневые системы. . . . .	85
3.6. Вклад различных видов движения молекулы в термодинамические функции. Закон равномерного распределения энергии . . . . .	89
3.7. Статистический расчет химических равновесий с участием идеальных газов. . . . .	93
3.8. Примеры расчета термодинамических свойств и химических равновесий. . . . .	95
<b>Глава 4. Статистическая теория реальных газов. Уравнение состояния. . . . .</b>	<b>110</b>
4.1. Вириальное уравнение со вторым коэффициентом . . . . .	111
4.2. Численная оценка вириальных коэффициентов . . . . .	115
4.3. Закон соответственных состояний. . . . .	119
<b>Глава 5. Статистическая теория теплоемкости твердых тел . . . . .</b>	<b>122</b>
5.1. Общие выражения термодинамических функций. . . . .	122
5.2. Теплоемкость твердых тел. . . . .	125
5.2.1. Теория теплоемкости Эйнштейна (125). 5.2.2. Теория теплоемкости Дебая (126).	
<b>Глава 6. Статистическое описание жидкостей и растворов . . . . .</b>	<b>133</b>
6.1. Решеточная теория жидкости. . . . .	133
6.2. Решеточная теория растворов. Строго регулярные растворы . . . . .	136
6.3. Основные понятия термодинамической теории растворов . . . . .	143
6.4. Термодинамические свойства строго регулярных растворов . . . . .	148
6.5. Экспериментальная проверка теории строго регулярных растворов . . . . .	155
<b>Приложение 1. Приведенные вириальные коэффициенты, рассчитанные на основе потенциала Леннарда-Джонса 6-12 . . . . .</b>	<b>161</b>
<b>Приложение 2. Функция Дебая и теплоемкость твердого тела. . . . .</b>	<b>165</b>
<b>Приложение 3. Математические сведения . . . . .</b>	<b>167</b>
ПЗ.1. Интеграл Пуассона (Гаусса). . . . .	167
ПЗ.2. Факториал и формула Стирлинга . . . . .	167
ПЗ.3. Гамма-функция Эйлера. . . . .	168
ПЗ.4. Замена переменных в $n$ -мерном интеграле от функции, зависящей только от радиальной координаты. . . . .	168
ПЗ.5. Объем шара и площадь поверхности сферы в $n$ -мерном пространстве . . . . .	170
ПЗ.6. Объем тонкого шарового слоя в $n$ -мерном пространстве большой размерности . . . . .	172
<b>Приложение 4. Основные физические постоянные и некоторые несистемные единицы измерения . . . . .</b>	<b>173</b>