**«Физикалық химияның қазіргі мәселелері» курсы бойынша практикалық жұмыс тапсырмалары**

**Модуль 1 Статистикалық термодинамиканың негіздері**

**1 сабак .**

Химиялық жүйенің макро және микро күйлері. Жүйелердің термодинамикалық сипаттамалары.

Макроскопиялық тәсіл классикалық термодинамика заңдарына негізделген және ол айнымалылардың шамалы санын, яғни температура (Т), көлем (V) және бөлшектер санын (N) қолдана отырып жүйенің макрокүйін зерттеуге қолданылады.

Егер жүйе тепе-теңдік күйде болса, онда оның макроскопиялық параметрлері тұрақты, ал микроскопиялық параметрлері уақытқа байланысты өзгереді. Бұл деген әрбір макрокүйге микрокүйдің өте үлкен саны сәйкес келетіндігін көрсетеді. Бұл екі күй бір-бірімен өте тығыз байланысты. Мұны сызба түрінде көрсетуге болады:

Таралу функциясы

Макрокүй  Микрокүй

T, V, N 

үш параметр алты параметр

Статистикалық термодинамика осы параметрлердің арасына байланыс орнатады. Макрокүйдің барлық параметрлерінің: T, P, V, , H, S, G, F – статистикалық табиғаты бар. Мысалы, Т – барлық молекулалардың орташа кинетикалық энергиясы, Р – өте көп бөлшектердің екпіндерінің ыдыс қабырғасына әсері, ал V, , H, S, G, F = f(T,P), олардың яғни статистикалық сипаты бар.

Егер термодинамиканың екінші заңын қарастырсақ, оның да статистикалық сипаты болады, оны статистикалық физиканың негізін қалаушы Больцман дәлелдеген. Оқшауланған жүйеде өздігінен жүретін барлық процестер энтропияның өсу бағытына қарай жүреді, яғни ықтималдығы аз күйден ықтималдығы жоғары күйге ауысады және ықтималдық теориясымен анықталады.

Жүйенің макро- және микрокүйі арасындағы байланысты орнату үшін орташаландыру заңдары, яғни математикалық статистика заңдары қолданылады. Ықтималдық теориясында (статистикасында) маңызды ұғымдар: ықтималдық (W) және ықтималдық таралу функциясы f(x).

Мәселен, А жағдайдың ықтималдығы WА жағдайдың тиімді  санының жағдайлардың жалпы санына  қатынасына тең:

,  өлшеусіз шама және . (1)

Айталық, x шамасының x+dx аралығында болу ықтималдығы ықтималдықтың таралу функциясы деп аталатын осы интервалдың қандай да бір f(x) функциясына тәуелді:

 (2)

- ті ықтималдық тығыздығы деп атайды, яғни .

Статистикалық термодинамиканың негізгі идеясы: егер әрбір макрокүйге көп микрокүйлер сәйкес келетін болса, онда олардың әрқайсысы макрокүйге өз үлесін қосады және макрокүйдің қасиетін барлық микрокүйлер қасиеттерінің орташаланған мәніне тең деп қарастыруға болады, яғни микрокүйлердің статистикалық үлестерінің қосындысын табу арқылы микрокүйдің қасиетін анықтайды.

Берілген макрокүйге сәйкес микрокүйлердің санын анықтау үшін статистикалық термодинамикада фазалық кеңістік деген ұғым енгізілген. Бір атомды молекулада еркіндік дәреже саны n = 3 болсын, онда берілген уақыт моментінде ол үш координатамен xi, yi, zi және үш импульспен рxi,рyi,рzi сипатталады. Сөйтіп, бұл молекуланың күйі алты өлшемді фазалық кеңістіктегі нүктеге сәйкес болады.

Егер N1 молекула тобының координаттары x+dx, y+dy, z+dz аралығында, ал импульс траекториялары рx +dрx , рy + dрy, рz+dрz аралығында жатса, онда молекулалар dx ∙dy ∙dz ∙dрx ∙dрy ∙dрz көлемді фазалық ұяшықта орналасады.

**2 сабак**

Микрожүйелердегі микростаттарды есептеу үшін Больцман әдісін қолдану**/**

Егер N1 молекула тобының координаттары x+dx, y+dy, z+dz аралығында, ал импульс траекториялары рx +dрx , рy + dрy, рz+dрz аралығында жатса, онда молекулалар dx ∙dy ∙dz ∙dрx ∙dрy ∙dрz көлемді фазалық ұяшықта орналасады.

Фазалық кеңістік фазалық ұяшықтарға бөлінеді және әрбір ұяшықтағы молекула санын құрайды. Ұяшықтардағы N1, N2, N3, ... Ni молекулалар саны берілген макрокүйге сәйкес келеді, олардың мөлшері Больцман заңымен анықталады.

Идеал газға Больцман статистикасын қолдану үшін төмендегі жағдайларды ескеру қажет.

1) Фазалық кеңістікте барлық молекулалардың таралу ықтималдығы бірдей.

2) Молекулалардың берілген ұяшықта таралуы берілген микрокүйді түзеді.

3) Ұяшықтар ішінде молекулалардың алмасуы жаңа микрокүйдің түзілуіне әкелмейді.

4) Екі ұяшықтағы екі молекуланың орын алмастыруы жаңа микрокүй түзілуіне әкеледі.

Енді мысалмен қарастырайық. Ыдыстағы бірдей 3 ұяшыққа үш *а,в,с* молекулалары бөлініп орналасқан дейік. Молекулалардың әр ұяшықтағы саны әртүрлі болуы мүмкін, яғни олардың қозғалыстары ретсіз және барлық орналасудың ықтималдықтары тең. Берілген макрокүйдегі микрокүйлердің санын (ықтималдық) анықтайық.  шамасы берілген макрокүйдегі ықтималдықтың өлшемі.

а) Барлық молекула бір ұяшықта болсын, оның термодинамикалық ықтималдығы 1-ге тең, яғни берілген макрокүйге бір микрокүй сәйкес келеді:

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Ұяшық нөмірі | 1 | 2 | 3 |
| Берілген макрокүйге бір микрокүй сәйкес келеді | a b c | - | - |

б) Егер бір ұяшықта екі молекула, екіншісінде бір, ал үшіншісі бос болса, онда берілген макрокүйге үш микрокүй сәйкес келеді. Термодинамикалық ықтималдық 3-ке тең болады.

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Ұяшық нөмірі | 1 | 2 | 3 |
| Берілген макрокүйге үш микрокүй сәйкес келеді | a b  a c  b c | c  b  a | -  -  - |

с) Молекулалар әрбір ұяшыққа бір-бірден орналасса – ықтималдық 6-ға тең. Берілген макрокүйге алты микрокүй сәйкес келеді, демек тең (біркелкі), таралудың ықтималдығы ең үлкен болады.

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Ұяшық нөмірі | 1 | 2 | 3 |
| Берілген макрокүйге алты микрокүй сәйкес келеді | a  a  b  b  c  c | b  c  c  a  b  a | c  b  a  c  a  b |

Сөйтіп, термодинамикалық ықтималдықты анықтау үшін молекулалар орналасуының барлық санын 1·2·33! әр ұяшықта орналасу санына бөледі:

; ; .

(Нөлдің факториалы бірге тең).

Жалпы жағдайда термодинамикалық ықтималдық:

,

мұндағы -молекуланың жалпы саны, - 1, 2, 3...і ұяшықтардағы молекула саны.

Молекуланың жалпы санының өсуімен термодинамикалық ықтималдық өте, тез өседі, сол себепті кәдімгі газдың 1 молінің (молекула саны 6,02⋅1023) берілген көлемде таралуы біркелкі және тепе-теңдік күйде болады.

Статистикалық термодинамика бойынша, оқшауланған жүйелерде термодинамикалық ықтималдық өзінің максимум мәніне ұмтылады (Термодинамиканың екінші заңы).

**3 сабак**

Ферми-Дирак, Бозе-Эйнштейн және Больцман статистикасының ерекшеліктерін талдау.

Статистикалық термодинамикада зерттлетін жүйелер үшін фазалық кеңістіктегі өлшемдердің саны өте үлкен болады. Мысалы, күйі 3NA импульстермен (NA-Авогадро саны) анықталатын бір атомды газдың бір молі үшін фазалық кеңістіктің өлшемі 6NA, яғни ~36⋅1023-не тең. Әрине, мұндай жүйелер үшін фазалық жүйенің (микрокүйдің) белгілі бір уақыттағы орынын эксперимент арқылы анықтау және механиканың дифференциалдық теңдеулерін интегралдау мүмкін емес. Сол себепті статистикалық механиканың әдістерін қолдану керек. Бұл әдістерде көптеген микрокүйлердің жиынтығы сыртқы жағдайлармен бірге қарастырылып, жиынтық бойынша физикалық шамалардың орташа мәндері анықталады.

Алайда, микрокүйлері классикалық механиканың әдістерімен анықтау дәл емес. Қазіргі кезде статистикалық термодинамика кванттық механика тұрғысынан зерттеледі. Классикалық механикаға кванттық механиканы енгізу үшін кванттық механиканың бір ғана ұғымын, атап айтқанда, жүйенің «*стационарлық кванттық күйі*» дейтін ұғым қолданылады.

Стационарлы кванттық күй ұғымын 1913 ж. Н.Бор «атом және молекула құрылысы» атты еңбегінде енгізен. Стационарлы кванттық күй ұғымы бойынша белгілі бір саны болады, бірақ ол сан шексіз болуы да мүмкін.

Жалпы алғанда, жүйелер бір немесе бірнеше бөлшектерден тұрады. Алайда, көбінесе, көп бөлшекрден тұратын жүйелердің күйі анықталады. әр кванттық стационарлы күйге энергияның белгілі бір мәні сәйкес келеді, дегенмен кейде бірнеше энергетикалық деңгейдің энергиясы бірдей болуы мүмкін. Бұл құбылысты кванттық күйдің туындалуы (энергиялары бірдей бірнеше деңгейлердің пайда болуы) деп атайды.

Кванттық күйдің туындалуы бірдей немесе бір-біріне жақын энергиялары бар энергетикалық деңгейлердің санымен анықталады. Сөйтіп, дәлірек айтқанда, «туындалу» деген ұғым кванттық күйге емес, энергетикалық деңгейлерге қатысуы қолданылады. Энергетикалық деңгейлердің туындалуын анықтау зерттеу әдістерінің мүмкіндігімен байланысты.

Микробөлшектердің қозғалысы кванттық механиканың заңдарына бағынатындықтан, микрокұйлерді анықтаған кезде оны естен шығармау керек. Ол үшін екі жағдайды ескеру қажет.

Біріншіден, кванттық-механикалық жүйенің координаттарын импульстерімен бірге бір уақытта өлшеуге болмайды, демек фазалық кеңістікте микрокүйлерді сипаттау үшін *l* – координаттар және *l –* импульстер арқылы бейнелеуге болмайды. Микрокүйлерді кванттық механикадабейнелеу үшін координаттар мен уақытқа тәуелді толқындық функция *Ψ* немесе импульстер мен уақытқа тәуелді импульстер функциясы Ф қолданылады. Берілген толындық функциямен көрсетілген микрокүйге белгілі бір энергетикалық деңгей Еn сәйкес келеді. Бұл деңгейлер туындалған және туындалмаған болулары мүмкін. Әдетте еркіндік дәреже саны өте үлкен болатын жүйелерде энергетикалық деңгейЕn туындалуға ұшырайды. Мұндай жүйелер статистикалық термодинамикада зерттеледі. Деңгейдің туындалу дәрежесі *Ωn* (деңгей салмағы) деп Еn энергиясы болатын микрокүйлердің санын айтады. Бұл шаманың мәні өте үлкен сандарға тең болады.

Екіншіден, микрокүй деген ұғымды қолдану үшін жүйе бөлшектерінің бір-біріне ұқсастығын немесе ұқсас еместігін ескеру қажет. Бөлшектердің ұқсас болуы симметрия талаптарынан туады, сөйтіп, ол толқындық функцияға әсер етеді. Табиғатта бір-бірімен алмаса алатын бөлшектердің тек қана екі түрі болады, олар бозондар мен фермиондар. Бозондардан ғана тұратын жүйелердің күйі толық симметриялы толқындық функциямен, ал фермиондардан тұратын жүйелердің күйі толық симметриялы емес (антисимметриялық) функциямен сипатталады. Симметрияның талаптарына сай, локализацияға ұшырамаған (бір жерге топтасып орналаспаған) бозондар мен фермиондардан тұратын жүйелерде симметрия талаптары болмайтын жағдайларға қарағанда микрожүйелердің саны аз болады. Бозондар мен фермиондардан тұратын жүйелердегі микрокүйлердің сандары әр түрлі болуы термодинамикалық қасиеттердің орташа мәндерін анықтауға едәуір әсерін тигізеді.

Локализацияға ұшырамаған жүйелерден (ондай жүйелерге газдар, сұйықтықтар т.б. жатады) басқа жүйелерде симметрия талаптары микрокүйлердің санын азайтпайды. Мұндай жүйелер локализацияға ұшыраған жүйелер деп аталады. Ондай жүйелерге кристалдық торы бар қатты денелердің атомдары жатады. Кеңістікте локализацияға ұшыраған бөлшектер (фермиондар немесе бозондар) бір-біріне ұқсас емес (бөлшектер әр түрлі орынға топтасатындықтан оларды ажыратуға, сөйтіп нөмірлеуге болады). Сөйтіп, локализацияға ұшыраған жүйелерде бөлшектердің орын ауыстыруы нәтижесінде алынатын сызықты толқындық функциялардың санын симметрия талаптарын қанағаттандыратын сызықты функциялардың санына тең болады. Мұндай жүйелер үшін мүмкін болатын микрокүйлердің санын және орташа мәндерді анықтаған кезде симметрия шарттарын ескермеуге болады. Симметрия шарттарын ескермеуге болатын кванттық статистиканы *Больцманның кванттық статистикасы* деп атайды. Жалпы алғанда үш кванттық сатистика бар: 1) Ферми-Дирак статистикасы (симметриялы емес статистика); 2) Бозе-Эйнштейн статистикасы (симметриялы статистика); 3) Больцман кванттық статистикасы. Локализацияға ұшыраған жүйелерге қолданылатын Больцман статистикасын өте төмен температураларда сұйылтылған газдарға қолдануға болады. Кванттық статистиканың аталған түрлерін кейінірек қарастырамыз.

**4 сабак.**

Канондық Гиббс ансамбльдерін талдау және жіктеу және олардың практикалық статистикалық термодинамикадағы рөлі.

Макрожүйенің қасиеттерін барлық микрокүйлердің орташасын есептеу арқылы, яғни статистикалық салмақтарын ескере отырып олардың үлестерінің қосындысын табу арқылы анықтауға болады. Микрокүйлер бойынша орташаларды статистикалық ансамблдерді (Гиббс әдісі) қолдану арқылы анықтайды. Бұл әдіс басқа әдістермен қатар статистикалық термодинамикада жиі қолданылады.

Ансамбль деп бір макрокүйге сәйкес келетін мүмкін болатын бөлшектегі микрокүйлерде жүйелердің шексіз жиынтығын айтады.

Ансамблдердің әрбір жүйесі координаталар (xi, yi, zi) мен импульстер (рxi,рyi,рzi ) бойынша таралу функциясымен сипатталатын бір микрокүй. Таралу функциясының мәні оның макрокүйдегі микрокүйдің статистикалық салмағын анықтайтығында. Ол мына заңдылыққа бағынады:

** (1)

Таралу функциясы классикалық статистикалық механиканың негізгі постулатының мәнін береді. Жүйенің макроскопиялық күйі заңдылық шарттарын қанағаттандыратын қандай да бір таралу функциясымен беріледі.

Ансамблдердің негізгі үш түрі болады:

**1)** Микроконондық ансамбль оқшау жүйелерді анықтайды және Е(энергия), V(көлем), N(бөлшектер саны) айнымалыларымен сипатталады. Оқшауланған жүйелерде барлық микрокүйлердің ықтималдықтары тең болады.

**2)** Конондық ансамбль қоршаған ортамен жылулық тепе-теңдікте болатын жүйелерді сипаттайды. Жылулық тепе-теңдіктер температурамен (Т) сипатталады. Сондай-ақ, әрбір таралу функциясыда температураға тәуелді:

*= ,* (2)

мұндағы, *k* = 1,38⋅10-23 Дж/К – Больцман тұрақтысы, *H(p, q)* – Гамильтон функциясы (яғни, потенциалдық және кинетикалық энергиялардың қосындысы).

Газдар үшін дұрыс болып табылатын Максвеллдің жылдамдық V бойынша таралуы конондық таралудың (2) жеке жағдайы болып табылады:

*,* (3)

мұндағы, m- газ молекуласының массасы; V – молекуланың кинетикалық жылдамдығы.

Температура мен молекула массаларының әртүрлі мәндеріндегі функциясының графигін келесі түрде көрсетуге болады:

 Т1  m1

Т2 m2

0 v 0 v

*а) б)*

Сурет 1. Максвеллдің жылдамдық бойынша таралу функциясы:

*а)* температурасы әр түрлі массасы бірдей болған жағдайда;

*б)* массасы әр түрлі температурасы бірдей болған жағдайда

Температура және бөлшектер массасы өскенде жылдамдықта артып жүйе тұрақтырақ болады. Функцияның максимумына сәйкес келетін жылдамдықты молекуланың ең ықтималды жылдамдығы деп атайды:

**, (4)

** (5)

(5)-теңдеудің интегралы берілген *Т* температурадағы молекулалардың орташа жылдамдығы.

**5 сабак**

Макрожүйелердің әр түрлі жағдайларында энергия бойынша молекулалардың таралуы бойынша есептерді шешу және талдау.

Больцман заңының анықтамасы: тепе-теңдікте тұратын молекулалық жүйеде Еi – энергиясы бар молекулалардың саны Больцман көбейткішіне, яғни –ге пропорционал.

Бұл заңның кванттық статистикадағы түрі біршама басқаша. Атап айтқанда, егер жүйенің дискретті энергия деңгейлері болып, олар кванттық механикамен түсіндірілетін болса, онда Максвеллдің жылдамдық бойынша таралуын қарастырып шығаруға қолданылатын Гамильтон *H(p,q)*, функциясының орнына Гамильтон операторы Н, ал таралу функциясының орнына тығыздықтың матрица операторы ρ пайдаланылады:

*ρ* = *const⋅exp*. (41)

Тығыздық матрицасының диагоналды элементтері жүйенің i-ші энергетикалық күйде және энергиясы Еi болатындығының ықтималдығын береді:

*ρi =const⋅exp*. (42)

Константаның мәні нормалау шартымен анықталады: , сонда

*const = *. (43)

Бұл теңдеудің бөлімін *күй қосындысы* деп атайды. Күй қосындысы жүйенің термодинамикалық қасиеттерін статистикалық жолмен анықтаудың маңызды әдісі (42) және (43)-теңдеулерден Еi энергиялы Ni бөлшектердің санын табуға болады:

**, (44)

мұндағы N – бөлшектердің жалпы саны. Бөлшектердің энергия деңгейі бойынша таралу (44) молекулалардың энергия бойынша таралуы (Больцман заңы) деп аталады, ал бұл таралудың (44) алымын Больцман факторы (немесе Больцман көбейтіндісі) деп атайды. Кейде бұл таралуды басқа түрде де жазады: егер энергиялары (Еi) бірдей бірнеше деңгейлер болатын болса, онда оларды Больцман көбейткіштерін қосу арқылы бір топқа біріктіреді:

**, (45)

мұндағы – статистикалық салмақ немесе туындалу дәрежесі, ал массалары m және энергиялары Е күйлердің санын көрсетеді.

(44) және (45)-теңдеулердегі Ni шамасын i-ші энергетикалық деңгейдің *молекуламен толуы* (заселенность уровня) деп атайды:

*Ni = N0 * , (46)

мұндағы N0- нөлдік энергетикалық деңгейдің тығыздығы.

Кейбір энергетикалық деңгей туындалуға ұшыраған болады, яғни энергиялары бірдей бірнеше деңгейлерге бөлінеді, бұл кезде

*Ni =*, (47)

мұндағы *go* және *gi* нөлдік және i-ші энергетикалық деңгейлердің туындалу дәрежесі (статистикалық салмағы).

*1-тапсырма.*Молекула екі энергетикалық деңгейде 0 және 300 см-1 бола алады.

Молекуланың 250 оС-та жоғарғы деңгейде болу ықтималдығы қандай?

2-тапсырма. Молекула энергетикалық деңгейі 0-ге тең немесе Е энергиясы бар үш деңгейдің біреуінде орналаса алады. Қандай температурада: а) барлық молекулалар төменгі деңгейде болады; б) төменгі деңгейдегі молекулалар саны жоғарғы деңгейдегі молекулалар санына тең болады; в) төменгі деңгейдегі молекулалар саны жоғарғы деңгейдегі молекулалар санына қарағанда үш есе аз болады?

*3-тапсырма.* Кейбір молекулада үш электрондық энергия деңгейлері болады: 0, 1500 және 2800 см -1. Төменгі деңгей азғынбаған (не вырожден), ортаңғы – үш рет азғынған, жоғарғысы – бес рет азғынды. Молекуланың орташа электрондық энергиясын ( см -1) және 1900 К-да төменгі деңгейдің қоныстануын анықтаңыз.  тұрақтысының мәні = 1,44 см⋅К.

*4-тапсырма.* Қандай тербелмелі деңгейде хлор молекуласының (*ω* = 560 см -1) деңгейлерінің қоныстануы 1000К-да 1 %-дан төмен болады

*5-тапсырма***.**  Молекула энергиясы 0 және 100 см -1 болатынекі деңгейлерде бола алады. Молекула 25 оС кезінде төмен деңгейде болуы ықтималдығы қандай?

**6 сабак**

Максвелл-Больцман жүйесінің жалпы энергиясын және күйлерге жалпы қосындысын талдау.

Жүйенің күйін жүйені құрайтын бөлшектердің (молекулалардың) күй функциясы ретінде қарастырған кезде екі жағдайды ескеру қажет. Бірінші жағдайда жүйенің қасиеттері ондағы бөлшектердің әрқайсысының сипаттамалары қандай болатынына тәуелді деп есептеледі; яғни бұл кезде бөлшектер бір-біріне ұқсамайтын бөлшектер деп саналады. Екінші жағдайда жүйенің қасеттері сипаттамалары жағынан топтарға бөлінген (таралған) бөлшектердің санына тәуелді деп саналады. Бұл жағдайда бөлшектер бір-біріне ұқсас деп есептеледі.

Егер жүйе бірдей бөлшектерден тұратын болса және бөлшектердің энергетикалық күйлері бірдей болса, онда мұндай жүйені *Максвелл-Больцман жүйесі* деп санайды.

Егер N бөлшектердің күйлерін *i1, i2, …, iN*, деп белгілесек, онда бөлшектер арасында әсерлесу болмаған жағдайда Максвелл-Больцман жүйесінің толық энергиясы былай өрнектеледі:

**. (66)

Бұл кезде *i1, i2, …, iS, …, iN* индекстердің әрбір мәні жүйенің әрбір күйіне сәйкес болар еді. Бұл жағдайда жүйенің күй қосындысы мына түрде жазылады:

*Q = * , (67)

мұнда қосындылау *i1, i2, …, iN* индекстерінің мүмкін болатын барлық мәндері бойынша орындалады.

Барлық молекулалардың энергетикалық күйлері бірдей болғандықтан, - көбейткіштердің көбейтіндісі арқылы *Q* –дың формуласын жеңілдетуге болады, сонда

*Q =* , (68)

мұндағы *εi* – жалғыз молекуланың энергетикалық күйлері; *Qмол* -молекулалық күй қосындысы.

Сөйтіп, *күй қосындысын* кейде *статистикалық қосындысы* немесе *статистикалық интеграл* деп атайды, - ол канондық ансамблдің таралу функциясының таралуымен көбейткіші.

Қосындылау кезінде (68)- теңдеуде әрбір i-ші микрокүй есепке алынады. Алайда мүмкін болатын i-ші күйлер жүйе бөлшектері бағынатыг статистиканың түріне тәуелді. Мүмкін болатын күйлердің жиынтықтары Бозе-Эйнштейн немесе Ферми-Дирак статистикаларында Больцман статистикасындағыдағыға қарағанда санаулы ғана болады. Сондықтан *Qмол* шамасын үш статистикамен есептегенде әр түрлі нәтиже алынады. Егер энергия деңгейлері туындалуға ұшыраған болса, онда қосындылау кезінде (68)- теңдеуде бірдей қосылғыштар пайда болады және егер, *εi* энергияның деңгейі туындалуға *gi* – еселі ұшыраған болса, онда бірдей *gi* қосылғыштар *exp *– түрінде пайдаланылады. Сондықтан (68)-теңдеу мына түрде жазылады:

*Q = *, (69)

Бұл теңдеуде қосындылау микрокүйлер (i) бойынша емес, энергия деңгейлері бойынша жүогізіледі.

Кейде бірдей бөлшектерден тұратын жүйе үшін күй қосындысын координаттар мен импульстер кеңістігі бойынша алынған интеграл арқылы анықтайды (бұл интегралдың «статистикалық интеграл» деп аталуы осыдан). Егер жүйенің Гамильтон функциясы *H (p, q)* белгілі болса, онда күй қосындысын былай анықтайды:

*Q (T, V, N) =*, (70)

Мұндағы интеграл барлық *N*  бөлшектердің координаттары мен импульстері бойынша алынады. Мұнда *h* = 6,63⋅10 -34 Дж⋅с – Планк тұрақтысы. Интеграл арасындағы көбейткіш арқылы бөлшектердің бірдейлігі (ұқсастығы) және белгісіздіктің кванттық принципі ескеріледі. (70)-теңдеудегі интегралдың өлшемі (координата⋅импульс)3N. Статистикалық қосындының өзі өлшемсіз.

**7 сабак**

Күй қосындысының қасиеттері.

Күй қосындысының қасиеттерін қысқаша қарастырайық.

1. күй қосындысы температураға, көлемге және бөлшектердің санына тәуелді: . Температураға күй қосындысы тікелей тәуелді; ал көлем мен бөлшек сандарына энергия деңгейлері тәуелді: *Ei = Ei (V, N)*. Күй қосындысы сонымен қатар заттың молекулалық массасына (молекулалардың инерция моменті, молекуладағы атомдардың тербеліс жиіліктері және басқалар) тәуелді.
2. күй қосындысы – абсолютті шама емес: ол қай нүктеден бастап энергияның есептелетініне тәуелді болатын тұрақты көбейткіштің дәлдігімен анықталады. Егер есептеудің басталу нүктесін жылжытсақ, яғни энергияның барлық деңгейлерін бірдей шамаға өзгертсек (*Ei → Ei + ε*), онда Боьцман көбейткіштерінің бәрі бірдей есеге көбейеді (немесе азаяды) және сонша есе күй қосындысы да өзгереді:

*Q → Q⋅*. (71)

Әдетте есептеудің басталу нүктесі ретінде жүйенің абсолют нөлдегі энергиясы қабылданады.

3. Температура нөлге ұмтылған (*Т → 0*) жағдайда Больцман көбейткіштерінің төменгі энергия деңгейіне сәйкесінен басқасының бәрі нөлге ұмтылады, сондықтан күй қосындысы осы деңгейдің статистикалық салмағына тең болуға ұмтылады:

*lim Q (T) = go*. (72)

T → 0

Төмен температураларда күй қосындысына тек энергиясы аз деңгейлер (*Е ~ kT*) ғана үлестерін қосады.

4.Температура шексіздікке ұмтылған  *(Т → ∞)* (67)- теңдеудегі барлық экспоненталар 1-ге ұмтылады, сондықтан күй қосындысы барлық деңгейлердің статистикалық салмақтарының қосындысына тең болуға ұмтылады, статистикалық салмақтардың қосындысы энергия деңгейлерінің санына байланысты шекті немесе шексіз болады:

*lim Q (T) = *, (73)

T → 0

Күй қосындысының шегі шектелген жүйелерге мысал ретінде *LiF* кристалындағы сыртқы магнит өрісіндегі ядролық спиндерді келтіруге болады.

5. Күй қосындысы – температураның бір қалыпты өсетін функциясы. Оны (68)- теңдеуден есептелетін – туындысы кез келген температураларда оң болатынынан көреміз.

6. Егер жүйе бір-біріне тәуелсіз екі кіші жүйелерден тұратын болса және жүйенің энергия деңгейі сол екі жүйенің энергия деңгейлерінің қосындысына *εi =εi1 + εi2 ,*тең болатын болса, онда жүйенің күй қосындысы екі кіші жүйенің қосындысының көбейтіндісіне *Q = Q1⋅ Q2*, тең, мұндағы *Q1* және *Q2* функциялары (68) – теңдеумен анықталады, төмендегі қосындылау берілген кіші жүйенің энергия деңгейлері бойынша жүргізіледі. Бұл қасиет мультиплинативтілік деп аталады. Мультипликативтілік деп бірнеше тәуелсіз бөліктерден тұратын жүйенің күй қосындысының бөліктердің күй қосындыларының көбейтіндісімен анықталуын айтады.

7. Күй қосындысының ең басты қасиеті оның *жүйе туралы барлық* *термодинамикалық мәліметтерді беруі.* Егер жүйенің күй қосындысы белгілі болса, онда жүйенің барлық термодинамикалық қасиеттерін есептеуге және оның күй теңдеулерін табуға болады. Сондықтан статистикалық термодинамиканың негізгі мақсаты термодинамикалық жүйелердің күй қосындыларын есептеп табу болады.

Күй қосындысы статистикалық термодинамикада үлкен рөл атқарады, өйткені ол жеке молекулалардың микроскопиялық қасиеттерін (дискретті энергия деңгейлері; инерция моменті, дипольдік моменті т.с.с.) макроскопиялық қасиеттерімен (ішкі энергия, жылу сыйымдылық т.с.с) байланыстырады.

(68) және (69) – формулалардың қолданылуына мысал келтірейік.

Энергиясы Е0 деңгей бір еселік деңгей үш еселік, Е2 деңгей бес еселік... туындалуға ұшыраған дейік (бұл мысалда статистикалық салмақтардың реал жағдайларға қарағанда аз мәндері келтіріледі). Сонда (68)-формуланы қолдансақ:

*Q = *

*+ + …*

Дәл осындай нәтижелер (69) – формуламен де алынады:

*Q =  + …*.

**Бөлшектердің күй қосындысы.** Жалпы алғанда *Q* –ді есептеу өте күрделі. *Q* –дің қарапайым теңдеулері күрделі емес жүйелерді, мысалы, осциляторларды немесе идеал газдарды өте төмен температурада және өте жоғары емес тығыздықта зерттеген кезде алынады. Бұл кезде күй қосындысын *бөлшектердің күй қосындылары* арқылы өрнектейді.

Локализацияланған бөлшектер үшін қосындысы мына формуламен есептеледі:

*Qлок =*, (74)

мұндағы j – жеке бөлшектің кванттық күйінің индексі, ал *ε* – оның энергиясы. (74)-теңдеудегі қосындылау бөлшектің барлық күйлері бойынша жүргізіледі.

Күй қосындысы идеал газ үшін аз көлемдер мен өте төмен температуралар болмаған кезде дәл осылай есептеледі. Идеал газ локализацияланған жүйе емес, сондықтан оның бөлшектері үшін симметрияның талаптарын (шарттарын) ескеру қажет (симметрия талаптарыкүй қосындысымен есептеуге қажетті микрокүйлердің санын азайтады). Бірақ сұйытылған газ үшін өте төмен емес температурада симметрияның талаптарын жуықтап ескеруге болады, ол үшін бөлшектердің орын ауыстыруынан пайда болатын күйлер бірдей деп болжанады. Соның салдарынан қосындылаудың нәтижесі (74)-теңдеуге қарағанда N! рет аз болады. Сөйтіп (74)-теңдеудің орнына мына теңдеуді аламыз:

*Qгаз = *. (75)

Жеткілікті түрде сұйытылған газдың молекуласы *εj* деңгейлердің біреуінде болады. Бөлшектер әр түрлі болған кезде пайда болатын. N! күйлердің тек бір ғана симметриялы күйі (бозон-молекулалар) немесе тек бір ғана антисимметриялы күйі (фермион-молекулалар) іске асады. Сондықтан бөлшектердің статистикасының түріне қарамастан теңдеудің бөлімінде N! көбейткіші пайда болады. Симметрия талаптарын ескерудің бұл тәсілі жуық тәсіл, идеал Ферми-газын немесе Бозе-газын (аз көлемдер және төмен температуралар үшін) зерттеген кезде симметрия талаптарын ескерудің дәлірек әдісін қолдану керек.

Сөйтіп, термодинамикада статқосындылар маңызды рөл атқарады, әйткені әртүрлі термодинамикалық шамаларды анықтағанда алдымен статқосындылар есептеледі.

**8 -9 сабак**

Әр түрлі молекула қозғалысының түрлерінің энергия үлесін ескере отырып, жалпы молекулалық қосындыны күй бойынша есептеу.

*1-тапсырма.* 500 К кезінде СО молекуласы үшін ішкі энергияның ілгерілемелі құрауышын анықтаңыз.

*2-тапсырма.* 500 К кезінде СО молекуласы үшін ішкі энергияның айналмалы құрауышын анықтаңыз.

*3-тапсырма.* Егер  = 6,245 екені белгілі болса, 500 К кезінде СО молекуласы үшін ішкі энергияның термелмелі құрауышын анықтаңыз.

*4-тапсырма.* 500 К кезінде СО молекуласы үшін ішкі энергиясын анықтаңыз.

*5-тапсырма.* 500 К және тұрақты қысымда СО молекуласы үшін жылу сыйымдылығының ілгерілемелі құраушысын анықтаңыз.

6-тапсырма. 500 К кезінде СО молекуласы үшін айналмалы жылу сыйымдылығын анықтаңыз.

7-тапсырма. 1,0133⋅105 Па қысымы және 500 К температурасы кезінде СО молекуласы үшін жылу сыйымдылығын  анықтаңыз.

*8-тапсырма.* 1,0133⋅105 Па қысымда және 500 К температурада *СО* молекуласының энтропиясын есептеңіз. *I* = 14,49⋅10 -47, σ = 1 (гетероядролы молекула) шамалары белгілі.

*9-тапсырма.* Кейбір жағдайларда СО молекуласының энтропиясына түсетін үлес 148,5 Кдж/(моль=К) тең. Осы жағдайларда оттегінің энтропиясына түсетін салымды (вклад) есептеңіз.

*10-тапсырма*. Мольді энтропияны, ішкі энергияны, энтальпияны, Гельмгольц энергиясын және газ тәрізді азоттың Гиббсін 289 К температурада және 1 атм қысымда есептеңіз. Айналмалы тұрақты *В* = 2,00 см-1, тербеліс жиілігі *ω* = 2360 см -1. Электрондық және ядролық құрамдастарды елемеу.

*11-тапсырма.* 500 К және 1,0133⋅105 Па болғанда, метанол үшінфункциясын анықтаңыз.

*12-тапсырма.* Метанол үшін  функциясын анықтаңыз.

*13-тапсырма.* Бөлме температурасында *СV* газ тәрізді метанның моль жылу сыйымдылығын бағалаңыз. (Тәжірибелік мәні: 27,2 Дж/(моль к).

*14-тапсырма*. 500 К-да *I2 ↔ 2I* йодтың диссоциация реакциясының *КР* тұрақтылық константасын анықтаңыз. *I2*-тың молекуларлы тұрақтылары: *ω* = 214,5 см -1,

*В* = 0,037 см -1, *go* = 1. Йод атомының негізгі электрондық күйі төрт рет азғынды. Диссоциация энергиясы *Едис* = 148,8 кДж/моль. Электрондық күйлерді елемеу. Жүйенің көлемі 1 м3.

*15-тапсырма.* 500 К-да *N2 = 2N* тұрақтылық константасын келесі мәліметтерді біле отырып анықтау:  кг⋅м2, тербеліс жиілігі 2330⋅102 м -1, негізгі азот атомының электрондық күйінің азғынуы 4-ке тең, азот молекуласы – 1; *Δr*= 708,35 кДж/моль.

*16-тапсырма.* Молекулалардың өзара әрекеттесуі Сазерленд потенциалы m = 6-мен сипатталатын газдың екінші вириалды коэффициентін есептеңіз. Ван-дер-Ваальс теңдеуінің параметрлері мен потенциал параметрлерінің арасындағы байланысты табыңыз.

*17-тапсырма.* Кез келген термодинамикалық жүйені қыздыру кезінде бір деңгейдің қоныстануы артады, ал басқалары азаяды. Больцманның таралу Заңын пайдалана отырып, оның қоныстануы температураның өсуімен артуы үшін деңгей энергиясы қандай болуы керек екенін анықтаңыз.

18-тапсырма. Бірінші қозған деңгейді ескере отырып, 3000 К молекулалық оттегі үшін Гиббс энергиясының электрондық құраушысын табу. Бірінші қозған (азғындау 2-ге тең) және негізгі (азғындау 3-ке тең) деңгейлердің энергия айырмашылығы 7917⋅102 м -1шамаға сәйкес келеді.

*19-тапсырма.* Егер ядроаралық арақашықтық 1,2075⋅10 -1 нм, тербеліс жиілігі 1580⋅102 м -1, *go* = 3 екені белгілі болса, *О2* үшін  энтропиясын анықтау.

*20-тапсырма.* Егер H – S арақашықтығы 1,3356⋅10 -1 нм, *HSH* бұрышы 92,11о, тербеліс жиіліктері (2615, 1183, 2628)⋅102 м -1 екені белгілі болса, *H2S* үшінэнтропиясын анықтау.

*21-тапсырма.* *N* бірдей бөлшектерден құралған кейбір термодинамикалық жүйенің күйі бойынша сумма:

*Z (Т, V, N) = const⋅T3N/2⋅VN*.

Ішкі энергияны, энтропияны және осы жүйенің күй теңдеуін табыңыз

*22-тапсырма.* Екі термодинамикалық жүйе бар: біреуі 0, *Е, Е, 2Е* энергиясымен төрт деңгейде орналасуы мүмкін бөлшектерден, екіншісі 0 және *Е* энергиясымен екі деңгейлі бөлшектерден тұрады. Т-ның кейбір температурасында бірінші жүйенің ішкі энергиясы мен энтропиясы тиісінше *U1* және *S1*-ге тең.

**Модуль 3.**

**10- 14 сабак. МЫСАЛ ЕСЕПТЕР**

***1-мысал***. Пара-сутегінің орта сутегіне айналу реакциясы (H+n-H2=O=H2+H) 1000 С-та өтеді. 1 см3 көлемде 1 сек ішінде соқтығысуының жиілігін табайық. Сутегінің атомы мен молекуласының диаметрі dH=1,35·10-8 см, =2,7·10-8 см.

***Шешуі:*** Активті соқтығысу теориясы бойынша соқтығысу жиілігін мына теңдеу бойынша анықтаймыз:





m\*-келтірілген масса, ол тең



см.

 -мәнін жоғарыдағы теңдеуге қойсақ



***2-мысал***. HJ-тың H2 жәнеJ2 -ге диссоциациялануы бимолекулалы реакция. Активтену энергиясының тәжірибелік мәні Eтәж=168,6 кДж/моль. Эффективті соқтығысу диаметрі d=4,56·10-8 см. Стериялық фактор p=1, Т=556 К. Реакцияның жылдамдық константасы неге тең?

***Шешуі:*** Жылдамдық константаны мына теңдеу бойынша табамыз:



ZO = d2·(4πRT/Μ)1/2 = (4,56·10-8)·(4·3,14·8,314·107·556/127,9)1/2 = 1,40·10-10 см3/молек·сек;

Сонда

k =1,40·10-10·4,87·10-1 8= 6,82·10-28 см3/молек·сек.

Немесе Авогадро санына көбейтіп оны мыңға бөлсек:

k` = k·NA/1000=6,82·10-28·6,023·1023/1000 = 4,11·10-7 л/моль·сек.

***3-мысал****.* Пиридин мен иодты метилдің реакциясы бимолекулалы және қайтымсыз реакция:

C5H5N + CH3J → (C5H5NCH3)+ + J-

Реакцияның әр түрлі температурадағы жылдамдық константасы белгілі:

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| Т, К | 293 | 303 | 313 | 323 |
| k⋅102, л/моль·мин | 0,713 | 1,50 | 3,50 | 3,98 |

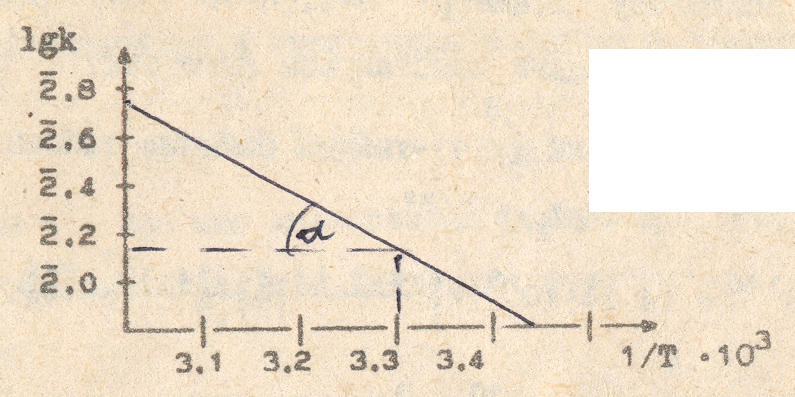
Реакцияның активтену энергиясын және стериялық факторын анықтайық. Пиридин мен иодты метилдің тығыздықтары:

ρп = 0,98; ρй,м = 2,28 г/см3

***Шешуі:*** Активтену энергиясын графикалық әдіспен анықтаймыз. Ол үшін тәжірибеден табылған Т мен к мәндері бойынша график тұрғызамыз. Алынған түзудің абсцисса осімен жасайтын бұрышының тангенсі арқылы Е-ні табамыз.

Түзудің теңдеуін мына түрде жазамыз:





20 – сурет. lg k = f (1/T) тәуелділігі

E=2,303⋅R⋅tgα=2,303⋅8,314⋅1,43⋅2000=54756 Дж.

Бұл теңдеуге графиктегі кез келген нүктенің координаттарының мәндерін қойып (pZ) –көбейтіндісін табамыз. Мысалы, lgk=2,18 деп алсақ, оған 1/T-нің 3,3 ·10-3 мәні сәйкес келеді. Бұларды жоғарыдағы теңдеуге қойсақ:

lg(pZ) = 2,18+ 2,86 · 3,3 = 11,62;

pZ = 4,17·1011 мин·моль-1л = 4,17·1011·103/60·6,02·1023 = 1,15·10-11 сек-1 ·молек·л.

Бұдан стериалдық факторды тапсақ

P=1,15·10-1/ZO

Енді мына теңдеу бойынша (1-мысалды қара):

ZO= d21,2· {8πκΤ/ М\*}1/2 ; М\* = М1·М2 / М1+М2 = 79·142/79+142 = 50,76.

Эффективті диаметрді мына теңдеу бойынша табамыз:



d21,2 = 1,6652·10-16[(79/0,98)1/3+(1,42/2,28)1/3]2 = 3,03·10-15 см2.

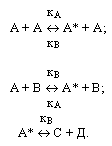
Берілген температуралардың орташа мәні: T=308 К. Сонда

ZO = 3,03·10-15·(8·3,14·8,314·107·308 / 50,76) = 3,41·10-10 сек-1·молек·л;

ρ=1,15·10-11/3,41·10-10=3,37·10-2.

***4-мысал.*** Мономолекулалы реакцияда А газы С және Д газдарына айналады. Реакция инертті В газының қатысында жүреді. Линдеман теориясын қолданып, А және В газдарының концентрациялары мен элементар сатылардың жылдамдық константалары бойынша реакция жылдамдығының теңдеуін табыңыздар.

***Шешуі:*** Линдеман теориясы бойынша реакция мына сатылармен жүреді:



Активтелген молекуланың концентрациясын стационарлық концентрация әдісі бойынша табамыз:

 = k1[A]2 - k2[A\*][A] + k3[A][B] - k4[A\*][B] - k5[A\*] = 0;

бұдан

[A\*] = k1[A]2 + k3[A][B] / k2[A] + k4[B] + k5

Енді мына теңдеу бойынша:

V = -d[A]/dτ = k5[A\*] = k1[A]2 + k3[A][B]·k5/k2[A] + k4[B]+k5

***5-мысал***. Ацетонның ыдырау реакциясы мономолекулалы реакция:

CH3COCH3 = C2H4 + CO + H2

Активті соқтығысу теориясын қолданып реакцияның жылдамдық константасын табыңыз.

T=800К, P=750 мм.с.б. d=5·10-8см және Eтәж=240 кДж/моль.

***Шешуі:*** Линдеман теориясы бойынша мономолекулалы реакциялардың максимал жылдамдығы ешқашан оның активтену сатысының жылдамдығынан артық болмайды. Ал активтену сатысы биомолекулалы процесс, сондықтан теңдеулерден табамыз:

ωмакс.=2d2n2(πRT/M)1/2 е-Е/RT

Ал химиялық кинетиканың негізгі постулаты бойынша ωмакс.=k⋅n

Осы екі теңдеуден:

k = 2d2n(πRT/M)1/2 е-Е/RT; {n}=молек/см3

n = pV/RTNA=750·10-3·6,023·1023/8,2·10-2·800·760 = 9,061·1018;

E = Eтәж – 1/2RT=240000-1/2·8,314·300 = 236,7 Дж

k=2·(5·10-8)2+9,061·1018(3,14·8,314·107·800/58)1/2·e236700/8,314·800= 53,05·102·600·104·3,91·10-16 = 1,06·10-6 сек-1.

***6-мысал***. Төмендегі реакция үшін

O+CO→ O...C...O→ CO2

E = 83,68 кДж/моль; CO (rCO = 1,12 A0) мен активті комплекстің О...С...О құрылысы сызықты, rCO2 = 1,2 A0; активті комплекс үшін оның екі рет тармақталған деформациялық тербеліс жиілігінен басқа тербеліс жиіліктерінің бәрі де үлкен; χ=1; CO мен СО2-нің электрондық күш жиынтығы 1-ге тең, ал оттегі атомы үшін 5-ке тең; ωОСО=200см-1. 500 К –та реакцияның жылдамдық константасын анықтаңыздар.

***Шешуі:*** Активті комплекс теориясынан шығатын кинетикалық теңдеудің статистикалық түрін қолданамыз ((5.27)-теңдеуді қара):

k=χkT/h·QO...C...O/QO·QCO·e-Е/RT.

Активті комплекстің құрылысы СО2 молекуласының құрылысына ұқсас деп жорамалдаймыз. СО2-нің еркіндік дәрежесі 9 (ілгерілемелі 3, айналмалы 2, тербелмелі 4 қозғалыстар) және активті комплекстің де еркіндік дәрежесі 9, олардың үшеуі ілгерілемелі, екеуі айналмалы, үшеуі тербелмелі және біреуі активті комплекстің реакция жолы бойымен қозғалысының ілгерілемелі еркіндік дәрежесі. Сөйтіп, актиті комплекстің еркіндік дәрежесі бір тербелмелі қозғалысқа кем деп есептейміз. Ал Q = Qілгер · Qайн · Qтерб · Qэл екендігі белгілі.

Реакцияласатын заттардың және активті комплекстің күй жиынтықтарын олардың молекулалық параметрлері арқылы өрнектесек мынадай теңдеу алынады:





\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_ \_\_\_\_\_\_\_\_ \_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_ \_\_\_\_\_\_

1мүше 2 мүше 3 мүше 4 мүше

Теңдеудің мүшелерін жеке-жеке есептейік:

1 мүше = см3/сек;

 г⋅см2;



2 мүше =;

3 мүше =;

4 мүше = ;

k = 3,048⋅10-14⋅2,679⋅5,220⋅1,815⋅10-9 = 7,736⋅10-22 см3/молек⋅сек.

немесе

k = 7,736⋅10-22⋅6,023⋅1023⋅10-3 = 4,64⋅10-1 л/молек⋅сек.

***7-мысал*.** Si(CH3)4-тің газ ортада ыдырау реакциясының жылдамдық константасы екі температурада анықталды:

t1=7170С k1=6,72·10-3 сек -1,

t2=6590С k2=5,27·10-4 сек-1

Реакцияның активтену энергиясын, ∆H және активтену энтропиясын ∆S\* табыңыздар.

***Шешуі****:* Аррениустың теңдеуі бойынша

 бұдан

кДж/моль.

Ал ∆H\*=EТӘЖ-nRT, есептің шартында n=1, сонда

∆H\*=(336,86-8,314·10-3·961)=328,87 кДж/моль.

Активті комплекс теориясының термодинамикалық теңдеуі бойынша :

 (есептің шартында ),

осыдан



∆S=3,814·ln72,40=35,61 Дж/моль·К.

***8-мысал.*** Бутадиеннің CH2=CH-CH=CH2 екі молекуласы 600 К-та димерленіп 3-винил-циклогексанға айналады. Реакция активті аралық комплекс түзілу арқылы жүреді. Активтелу энергиясының тәжірибелік мәні 99,119 кДж/моль,  = -71,128Дж/моль·К. Реакцияның жылдамдық константасын анықтаңыздар.

***Шешуі:*** Жылдамдық константасын мына теңдеу бойынша жазайық:

, теңдеуге мәндерді қойсақ



***9-мысал.*** Бірінші ретті реакцияның 130 0С-та активтену энергиясы EТӘЖ=108,26 кДж/моль, активтену энтальпиясы ∆H\*=104,92 кДж/моль, жылдамдық константасы 9,12·10-4 сек-1. Реакцияның активтену энтропиясын және экспонента көбейткішінің мәнін табыңыздар.

***Шешуі:***  теңдеу бойынша







Активті комплекс теориясынан шығатын экспонента көбейткішінің теңдеуі:



Есептің шарты бойынша n=1, сонда

.

**Әдебиет және ресурстар**

1.Оспанов Х.Қ., Қамысбаев Д.Х., Абланова Е.Х., Шабикова Г.Х. Физикалық химия. - Өскемен: ШҚМУ баспасы, 1997. - 575 с.

2. Ә. Қ.Оспанова., Г.А. Сейлханова Химиялық кинетика және электрохимия. – Алматы,2006, 2010. 2-ші басылым. – 200 б.

3. Шабикова Г.Х., Оспанова А.К., Ашимхан Н.С. Физикалық химия бойынша есептер мен мысал есептер. – Алматы: КазНУ, 2013. – 272

4.Смирнова Н.А. Методы статистической термодинамики в физической химии. - М.: «Высшая школа», 1982. – 455 с.

5.Оспанова А.К., Омарова Р.А. Статистикалык термодинамиканын негiздерi. – Алматы, 2011.с. 103.

6.Ноздрев В.Ф., Сенкевич А.А. Курс статистической физики. - М.: «Высшая школа» ,1965. – 288 с.

7.<http://www.chem.msu.ru/rus/teaching/stat-td/welcome.html>