**Дәріс № 2. ФХҚКМ.**

**Тақырып**: Термодинамикалық ықтималдық және таралу функциясы. Больцман бойынша микрокүйлерді санау.

**Мақсаты**: Больцман әдісі бойынша таралу функциясының физикалық мағынасы және микрокүйлерді санауды көрсету.

Өте көп молекула санынан тұратын жүйелердің, мысалы бір моль химиялық таза газдың механикалық күйін бейнелеу үшін *2f* өлшемді фазалық *μ-*кеңістік қолданылады, мұнда *f* – еркіндік дәреже саны. Бұл кеңістіктегі нүкте берілген молекуланың координатын (*q1 … qf*) және импульсын (*р1 …рf*) дәл анықтайды. Бүкіл жүйенің күйін бейнелеу үшін *γ*-кеңістіктегі өлшемдердің саны *N* рет үлкен, яғни *2Nf* болады, мұнда *N* – жүйе молекулаларының саны. Егер молекулалар арасында әрекеттесу күштері болмаса онда жүйенің *γ*-кеңістігін әр жеке *μ*-кеңістіктердің қосындысы деп қарастыруға болады. Жүйенің *γ*-кеңістігіндегі нүкте әр молекуланың өзінің *μ*-кеңістіктеріндегі қалпын сипаттайды және бүкіл жүйенің күйін (микрокүйін) анықтайды. Бұдан, бұрын жоғарыда айтылғандай, тепе-теңдіктегі макрокүйге микрокүйлердің шексіз көп саны сәйкес болады.

Идеал газ молекулаларын Больцман статистикасын қолданып қарастырады, онда:

1) фазалық кеңістікте молекулалар орналасуларының барлық түрі тең ықтималды;

2) молекулалардың фазалық ұяшықтарда орналасулары берілген макрокүйді түзеді;

3) молекулалардың бір ұяшық ішінде орын алмастыруы жаңа микрокүйді түзбейді;

4) екі ұяшықтағы екі молекуланың орын ауыстыруы жаңа микрокүйді түзеді.

Больцман классикалық статистикасы бойынша, жүйенің (мысалы, идеал газдың) макрокүйі фазалық кеңістіктегі фазалық жүйелер санымен сипатталады. Бұл статистикада микрокүйлерді сипаттау үшін ұяшықтарда қандай материалдардың фазалық нүктелері болатынын көрсету қажет.

Сөйтіп, берілген макрокүйге сәйкес микрокүйлердің санын фигуративтік нүктелердің ұяшықтарға орналасу санын табу арқылы есептейді.

**2.7 Жүйенің микрокүйін есептеу**

Табиғаттары бірдей үш *a, b, c* молекулалардан тұратын қарапайым жүйенің микрокүйлер санын есептеуді қарастырайық. Бұл молекулалар ойша теңдей үш бөліктен тұратын ыдыста орналасқан дейік. Үш молекуланың әрқайсысы кез келген уақытта үш ұяшықтың (бөліктің) әрқайсысында бола алады.

Молекулалардың ұяшықтарда орналасуының термодинамикалық ықтималдығын, демек берілген макрокүйдегі микрокүйлердің санын анықтайық.

Егер барлық молекулалар бір ұяшықта орналасса онда термодинамикалық ықтималдық бірге тең (*W* = 1) болады, мұнда ұяшық ішіндегі орын ауысулар есепке алынбайды. Мұндай макрокүйлер үшеу, себебі молекулалардың үшеуі де бір уақытта не бірінші, не екінші, не үшінші ұяшықта болуы мүмкін:

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

Бір ұяшықта екі, екінші ұяшықта бір молекула, ал үшіншісі бос болса онда *W =3*, өйткені 1, 2, 3 ұяшықтар арасында *a, b, c*молекулалардың үш түрлі орналасуы болады:

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

Бұл кезде әр макрокүйге үш микрокүй сәйкес келеді.

Молекулалардың біркелкі яғни әр ұяшықта бір молекуладан таралуының ықтималдығы *W = 6*, өйткені *a, b, c* молекулалардың 1, 2, 3 ұяшықтарда бір-бірден таралуының саны алтыға тең:

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

Бұл кезде берілген макрокүйге алты микрокүй сәйкес келеді, демек біркелкі (тең) таралудың ықтималдығы ең үлкен. Сөйтіп, термодинамикалық ықтималдықты анықтау үшін молекула орналасуының жалпы санын 1⋅2⋅3 =3! әр ұяшықта орналасу санына бөледі:

*W1 = = 1; W2 =  = 3; W3 =  = 6* (2.38)

(нөлді факториалы бірге тең).

Термодинамикалық ықтималдық жалпы жағдайда:

*W = *, (2.39)

мұндағы *n* – молекуланың жалпы; *N1, N2, …, Nn* – 1, 2, …, *n* ұяшықтардағы молекулалар саны.

*N* бөлшектің *n* ұяшықта берілгені таралуы кезіндегі ең үлкен термодинамикалық ықтималдық *Wm*:

*Wm = *. (2.40)

Егер *N = 15* және *n = 3* болса, онда *Wm = 7,6⋅105*; *N =20* және *n =4* болса   
*Wm = 1,173⋅1010*. Молекула саны көбейген сайын біркелкі таралудың ықтималдығы өте тез өседі, сондықтан бір молі 6,022⋅1023 молекуланы құрайтын кәдімгі газдар өзіне берілген көлемді біркелкі толтырып, тепе-теңдік күйге келеді.

Литература:

1.Оспанова А.К.,Омарова Р.А. Теоретические основы статистической термодинамики. Алматы. 2011.-с.103.

2.Смирнова Н.А. Методы статистической термодинамики в физической химии. М. 1982.5 экз.