**Статистикалық термодинамикаға кіріспе**

Статистикалық термодинамиканың дамуына әсер еткен 20-шы ғасырдың басында жарық көрген екі ғылыми еңбектер болды. 1901 ж. Берлинде Планк қызған катты заттардан бөлінетін сәулеленулердің (жылулық сәулеленулер) энергиясы таралуы туралы тарихи маңызы бар мақаласын жариялады. Мақаланың нәтижесінде кванттық теория және кванттық механика пайда болды. 1902 ж. Ньюхэвенде Гиббс өзінің өте маңызды, әрі күрделі ғылыми еңбегін жазып статистикалық термодинамиканы классикалық термодинамика тұрғысынан неігздеді.

Қазір статистикалық термодинамикаданы Гиббс заманындағыдай классикалық механика тұрғысынан емес, кванттық механика тұрғысынан қарастыру оңайырақ. Өйткені, кванттық механика табиғатты дұрыс бейнелейді, ал классикалық механика болса ол табиғатты тек атом деңгейінде қарастырғандықтан толық бейнелей алмайды. Гиббс принциптерін тек кванттық механика тілімен қарастыру арқылы термодинамика мен статистикалық механиканы толық зерттеп негіздей аламыз.

Статистикалық термодинамиканың мәселелерін шешудің қазіргі кездегі жолдарын қарастырайық. Термодинамикалық жүйелердің (мысалы, газдар, кристалдар) құрылысы, механизмдері туралы белгілі көзқарастарға сүйене отырып, белгілі бір сыртқы жағдайларда (температура, көлем, қысым т.с.с.) термодинамикалық тепе-теңдікте болатын жүйелер үшін олардың түрлі физикалық параметрлерін анықтау қажет. Ол үшін термодинамикалық тепе-теңдікті сипаттайтын шамалар ретінде координаттар мен импульстар функциясының орташа мәндері қарастырылады. Осы орташа мәндерге сай келетін термодинамикалық шамаларды (температура, энтропия т.с.с.) статистикалық термодинамика тұрғысынан қарастыруға мүмкіндік туады.

Бұдан статистикалық термодинамиканың зерттейтін мәселелері феноменологиялық (классикалық) термодинамикада зерттелетін мәселелермен бірдей екендігін көреміз. Айырмашылықтары тек мынада: феноменологиялық термодинамика өзінің негізгі принциптерін қолданумен қатар, тәжірибе нәтижелерін де (мысалы, күй теңдеулері) пайдаланады; эмпириклық ережелерсіз феноменологиялық термодинамика ешнәрсе шеше алмайды. Ал статистикалық термодинамикада зерттелетін заттың (жүйенің) қандайда бір моделі негізге алынып, содан кейін күй теңдеулері және басқа да қасиеттері анықталынады.

 **Химиялық жүйелердің макро- және микрокүйлері.**

Классикалық (феноменологиялық) термодинамикада жүйенің күйі тікелей өлшеніп алынатын параметрлермен сипатталады. Ол параметрлер негізінен температура Т, қысым Р және көлем V. Осы параметрлермен сипатталатын термодинамикалық жүйенің күйін *макрокүй* деп атайды. Алайда әрбір зат (жүйе) жеке молекулалардан тұрады, ал молекулалар бір-бірінен кеңістікте орналасуларымен, яғни координаттарымен, қозғалыс жылдамдықтарымен ерекшеленеді. Сондықтан жеке молекулалардың термодинамикалық күйлерін *микрокүйлер* деп атайды.

Тепе-теңдік жағдайында жүйенің макроскопиялық параметрлері тұрақты болады, ал микроскопиялық параметрлері уақытқа байланысты өзгеріп отырады. Демек, әрбір макрокүйге бірнеше (дәлірек айтсақ, шексіз көп) микрокүйлер сәйкес келеді. Микрокүйлердің болу ықтималдықтары әртүрлі. Мысалы i-ші күйдің ықтималдығы (*Wi*) жүйенің сол күйде болу уақытының (*ti*) жүйені бақылауға кеткен барлық уақытқа (*Т*) қатынасымен анықталады.

Макрокүйге сәйкес келетін микрокүйлердің ең үлкен саны *термодинамикалық ықтималдылық* деп аталады. Ол W символымен белгіленеді. Термодинамикалық ықтималдылық шамасы берілген макрокүй ықтималдығының өлшемі болып табылады: W-ның мәні көп болған сайын жүйе күйінің ықтималдығы жоғарылайды.

Термодинамикалық ықтималдылықты математикалық ықтималдылықпен (ω) шатастыруға болмайды. Математикалық ықтималдылық әр уақытта 1-ден кіші және ол берілген күй іске асатын жағдайлардың барлық мүмкін болатын жағдайларға қатынасына тең.

Молекуланың микрокүйі классикалық механиканың әдістерімен анықталады. Ол үшін барлық молекуланың координаттары мен импульстерін білу қажет.

Классикалық механикада микрокүйді *2n -* өлшемді евклидов кеңістігіндегі нүктемен белгілейді. Кеңістікте 2n осьтер тұрғызылып, осьтерге координаттар *qx, qy, qz* және импульстер *px, py,pz (р = m(v)* салынады. Бұл кеңістікті *фазалық кеңістік,* ал микрокүйді бейнелейтін кеңістіктегі нұктені *фазалық нүкте* деп атайды. Жүйе күйі уақыт өтісімен өзгеріп тұратындықтан фазалық кеңістіктегі фазалық нүкте де қозғалып сызыққа айналады. Бұл сызық *фазалық траектория* деп аталады.

Фазалық траектория 2n-1 «беттердің» қиылысуларында, яғни, «энергия бетінде» жатады. Фазалық жүйенің фазалық кеңістіктегі қозғалысы класикалық механикада *Гамильтонның* *дифференциалдық теңдеуімен* өрнектеледі:

*, *, (1)

 мұндағы *i* = 1,2, …, *n*; *qi және pi*  - бөлшектердің координаттары және импульстері; *Н (q, p) = H (q1, q2, …, qn, p1, p2, …, pn)* – *Гамильтон функциясы*. Гамильтон функциясы жүйенің толық энергиясына тең, бұл функция зерттелетін жүйенің табиғатына байланысты анықталады.

 Гамильтон функциясы (*Н)*  *Лагранж* *функциясымен (L)* былай байланысты:

*Н =  - L*; (2)

мұнда *n –* жүйенің  *еркіндік дәреже саны.*

Бөлшектер әдетте кәдімгі кеңістікте қозғалады, фазалық кеңістік классикалық механикада жүйенің микрокүйлерін бейнелеу үшін қолданылады.

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 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.

* 1. **Лиувилл теоремасы. Эргоидтік гипотеза.**

Жүйе микрокүйлерін бейнелейтін және Гамильтон механикасы заңдарына бағынатын фазалық нүктелердің қозғалысы туралы 1938 жылы Лиувилл теоремасы ұсынылған. Бұл теорема бойынша: *фазалық кеңістікте қозғалыста болатын фазалық нүктелердің тығыздығы тұрақты.* Математикалық түрде теорема былай жазылады:

* = 0*. (3)

Теореманы қорытып шығару кезінде фазалық нүктелердің қозғалысы сығылмайтын сұйықтықтың қозғалысына ұқсас деген болжам жасалады. Теңдеу (3) *«фазалық сұйықтықтың» тығыздығының сақталу принципін* сипаттайды.

Лиувилл теоремасының басқа да анықтамасы бар: *фазалық нүктелердің белгілі бір саны болатын фазалық көлем энергетикалық қабатта жүйе күйінің өзгерісіне сай қозғалған кезде өзінің шамасын өзгертпейді.* Бұдан фазалық кеңістіктегі көлемнің кез келген элементі (бөлігі) уақыт өтісімен өзінің кескінін өзгерткенімен, кеңілмейді және сығылмайды деген қорытынды шығады. Лиувилл теоремасының бұл анықтамасы *фазалық көлемнің сақталу принципі* деп аталады.

Лиувилл теоремасы тепе-теңдіктегі және тепе-теңдікте емес ансамбльдер үшін дұрыс орындалатын теорема. Статистикалық термодинамиканың бірқатар қағидаларын қарастыруды Лиувилл теоремасы жеңілдетеді.

Сол себепті статистикалық термодинамикада *канондық* *байланысқан* q және р айнымалылары қолданылады, Лиувилл теоремасы осы айнымалыларға негізделген жэне жүйенің қозғалысы кезінде q және р өзгерістері болса да фазалық көлем өзгермейді.

*Эргоидтік гипотеза*. Лиувилл теоремасына сәйкес, фазалық нүктелердің фазалық кеңістікте қозғалысы кезінде фазалық кеңістіктің барлық бөліктерінің тығыздығы бірдей болады. Бұл қағиданы статистикалық механиканың негізгі принциптерінің анықтамаларын беру үшін *Эргоидтік гипотезамен* толықтыру керек.

Эргоидтік гипотезаны Больцман және Максвелл ұсынған гипотезаның мағынасы: оқшауланған жүйеде шамалары тұрақты фазалық нүкте бастапқы қалыпқа келерде фазаның кеңістіктегі мүмкін болатын барлық нүктелер арқылы өтеді.

Басқаша айтқанда, механикалық жүйе жеткілікті ұзақ уақыт ішінде барлық мүмкін болатын күйлерден өту арқылы өзінің бастапқы күйіне оралады, бұл кезде энергия сақталу заңы орындалады:

*U (или E) = H(q, p) = const*. (4)

Эргоидтік гипотезаны Максвелл «жолдың үздіксіздік пинципі» деп атаған, бұл принцип дәлелденбейді, сондықтан ол гипотеза деп аталады. Ал реал жағдайларда фазалық нүктелері фазалық кеңістіктегі облыстарға ешқашан енбейтін жүйелер болады. Мұндай жүйелер *эргоидтік емес жүйелер* деп аталады. Эргоидтік емес жүйелерге планетарлық жүйе мысал болады. Планетарлық жүйеде планеталар элиптика жазығында орналасқан, дегенмен перпендикуляр жазықтықта орналасатын орбитальдардың болуы да энергетикалық жағынан мүмкін.

Сөйтіп, эргоидтік гипотеза статистикалық механикада зерттелетін жүйелер эргоидтік болуы шарт деген шектеу қояды.

Эргоидтік гипотеза, Лиувилл теоремасымен бірге, статистикалық механиканың негізгі қағидаларын (принциптерін) береді. Бұл принциптер кейде постулаттар деп те аталады:

1. тең ықтималдық принципі: оқшауланған жүйелер үшін оларда барлық мүмкін болатын фазалық кеңістіктер тең ықтималды.
2. орташа мәндер туралы теорема: жүйеде F(q, p) шамаларының уақыт бойынша анықталған орташа мәні оның ансамбльдер бойынша анықталған орташа мәніне тең.

Тығыздығы тұрақты ортада қозғалатын фазалық нүкте Лиувилл теоремасы мен эргоидтік гипотезаға сай фазалық кеңістіктегі мүмкін болатын барлық нүктелер арқылы өтеді деген тұжырым осы бірінші постулаттан шығады.

Бұл тұжырымды басқаша айтсақ: оқшауланған термодинамикалық жүйені бейнелейтін микроканондық ансамбльде барлық фазалық нүктелер фазалық кеңістікте біркелкі таралады.

Тең ықтималдық принципі бойынша күрделі оқиғалардың ықтималдығын анықтауға болады. Есептелінген теориялық нәтижелердің тәжірибеден алынған нәтижелермен сай келетіндігі бұл принциптің дұрыстығын дәлелдейді.

Эргоидтік гипотеза бойынша, жүйенің әр ансамблінің күйі жеткілікті ұзақ уақыт өткенде басқа ансамбльдерінің күйіне келеді. Бұл тұжырымнан жоғарыда айтылған екінші постулат келіп шығады, яғни берілген жүйе үшін орташа шамаларды уақыт бойынша анықтаудың нәтижесі ансамбльдер бойынша анықтаудың нәтижесімен бірдей. Орташа мәндер туралы теорема термодинамикалық айнымалылар (жүйе қасиеттері) мен механикалық микроскопиялық сипаттамалар арасындағы байланысты табуға мүмкіндік береді.

Жүйенің кез келген термодинамикалық қасиеті *Θ*, (мысалы, қысым, энергия немесе энтропия) динамикалық айнымалылардың *Θ (p, q)* уақыт бойынша анықталынған орташа мәндері арқылы табылады. Мысалы, газдың қысымы газдың қозғалыс мөлшерінің ыдыс бетіне (1см2, 1дм2 ... бетке) тасымалдануының орташа жылдамдығымен өлшенеді.

Динамикалық айнымалылардың уақыт бойынша орташа мәндері мына теңдеумен анықталады:

**, (5)

мұндағы *t* – анықталатын термодинамикалық қасиеттің мәнін өлшеуге кеткен «жеткілікті ұзақ» уақыт. Ал ансамбльдер бойынша орташа мәндер мына теңдеумен анықталады:

** (6)

мұндағы ρ – тығыздық.

Бұл теңдеу *Θ-ның* белгілі бір уақыт мерзімінде барлық ансамбльдер бойынша анықталған орташа мәнін береді.

Орташа мәндер туралы теореманы былайша өрнектейді:

**. (7)

Бұл (7)-теңдеу жүйені бейнелеудің механикалық және термодинамикалық тәсілдерінің байланысын беретін негізгі теңдеу, ол тек эргоидтік жүйелер үшін қолданылады.

Эргоидтік гипотеза уақыт бойынша есептелген орташаны фазалық кеңістік бойынша есептелген орташамен теңестіруге, басқаша айтқанда, орташа мәндерді бір жүйе үшін есептеуді көп жүйелер үшін есептеумен теңестіруге мүмкіндік береді.

Уақыт бойынша есептелген орташа мәндері фазалық кеңістік бойынша есептелген орташа мәндеріне сәйкес келетін жүйелер *эргоидтік жүйелер* деп аталады. Тең ықтималдылық принципінің орындалуы үшін жүйенің эргоидтік болуы қажетті шарт. Алайда физикалық жүйелердің эргоидтігін тек постулат ретінде ғана айта аламыз. Эргоидтік гипотеза уақыт бойынша анықталған орташа шаманы фазалық кеңістік бойынша анықталған орташа шамамен алмастыруға немесе оларды теңестіруге мүмкіндік береді.

Эргоидтік гипотеза бір жүйенің уақыт бойынша табылған орташа мәнін көп жүйелер бойынша сол сәтте табылған орташасымен алмастыруға мүмкіндік береді. Бұл гипотезаны жақсырақ түсіну үшін оны бір ағашты отырғызған кезден бастап өсіп-жетілгенше зерттеудің орнына әр түрлі жастағы көп ағаштардың ерекшеліктерін анализдеген орманшының зерттеуімен салыстыруға болады.

**Статистикалық термодинамиканың негізгі қағидалары**

Өте көп бөлшектерден тұратын жүйедегі процестерді зерттеу үшін екі тәсіл қолданылады: макроскопиялық және микроскопиялық.

Микроскопиялық тәсіл классикалық кванттық механикаға негізделген. Әрбір бөлшектің микрокүйі уақыт моментіндегі бөлшектің координатасымен (xi, yi, zi) және импульсімен рxi,рyi,рzi  () сипатталады. Жүйені микроскопиялық зерттеу өте көп айнымалылары болатын теңдеулерді шешуді қажет етеді.

Классикалық механикада идеал газдың әрбір микрокүйі 6N айнымалылармен сипатталады, мұнда N – бөлшектер саны; 3N координата және 3N импульс проекциясы бар. Мысалы, газдың 1 молінде 6,02 ∙ 1023 молекула болса (NА), микрокүйлердің саны 6 ∙ 6,02 ∙ 1023 = 36∙ 1023 болады.

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).

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

  (1)

- 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.

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 ba cb c  | cba | --- |

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 | aabbcc  | bccaba | cbacab |

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:

, (2)

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).

**Статистикалық ансамбль. Ансамбль типтері**

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.

**3)** Үлкен конондық ансамбль – жылулық тепе-теңдік болатын және қоршаған ортамен зат алмаса алатын ашық жүйелерді сипаттайды. Жылулық тепе-теңдіктер температурамен (Т) сипатталады, ал тепе-теңдіктегі бөлшектердің саны химиялық потенциалмен сипатталады. Сондықтан таралу функциясы температураға және химиялық потенциалға тәуелді, ол тәуелділіктер күрделі.

* 1. **Молекулалардың энергия бойынша таралуы (Больцман заңы).**

Жалпы алғанда, бөлшектердің таралуы *энергия бойынша Больцман* *таралуы* болып табылады. Бұл таралудың формуласын (Больцман заңын) қорытып шығару үшін, зерттелетін газ күйдегі жүйе термодинамикалық тепе-теңдікте тұратын молекулалардың өте үлкен санынан (N) құралған деп санайды. Жүйенің толық (ішкі) энергиясы U және көлемі V тұрақты деп есептеледі. Сөйтіп, термодинамикалық тұрғыдан қарағанда жүйе оқшауланған (U=const, V=const) болады. Газ жеткілікті түрде сұйытылған деп есептелетіндіктен өте төмен температуралар мен кіші көлемдер қарастырылмайды.

Жүйедегі барлық молекулалар химиялық табиғаты жағынан бірдей, бірақ энергиялары әр түрлі деп жорамалдайды. Қарапайым жағдайларда молекуланың энергиясы әдетте ілгерілмелі қозғалыстың энергиясы  болады, мұнда *v* – молекуланың қозғалыс жылдамдығы, m – оның массасы.

Молекулалардың энергия бойынша таралуы олардың сандарын көрсетумен беріледі:

*N1*, *Е1* энергиялы молекулалар

*N2*, *Е2* энергиялы молекулалар

*N3*, *Е3* энергиялы молекулалар

т.с.с.

Қарастырылатын жүйенің толық энергиясы мына қосындымен өрнектеледі:

*U ≡ Eполн = N1E1 + N2Е2 + N3Е3 + … = *. (1)

Сонымен қатар, молекулалардың жалпы саны да тұрақты

*N = N1 + N2 + N3 + … = * (2)

(бірақ жеке Ni сандар өзгеруі мүмкін).

Күйлердің термодинамикалық ықтималдығын, яғни күйлердің іске асу тәсілдерінің санын есептеу үшін, алдымен N молекулалардың i топтары (энергетикалық күйлері) бойынша таралу тәсілдерінің санын жазайық:

**.

Әрбір i топтағы молекулалар *gi* деңгейлерде орналасады. Демек, N молекулалар үшін деңгейлерге орналасу тәсілдерінің саны болады.

Микрокүйлердің жалпы саны, яғни берілген макрокүйдің термодинамикалық ықтималдығы, табылған топтар бойынша таралу санын топтар ішіндегі таралу сандарына көбейту арқылы анықталады:

*W ≡ G = N! *. (3)

Оқшауланған жүйенің тепе-теңдік күйіне термодинамикалық тұрғыдан энтропияның (S), ал статистикалық тұрғыдан термодинамикалық ықтималдықтың (W) максимумы сәйкес келеді. Энтропиямен термодинамикалық ықтималдық арасындағы байланыс Больцман формуласымен беріледі:

*S = k ln W* немесе . (4)

Бұл теңдеуге W-ның мәнін (3)-теңдеуден алып қойсақ:

**. (5)

N және Ni сандары әрқашан өте үлкен деп есептеледі, сондықтан факториалдарға *Стирлинг формуласын* қолдануға болады:

*N! = (2π N)1/2*

Немесе *ln N! = ln (2π N) + N ln N – N*. (6)

Бұл соңғы теңдеуді оң жағындағы бірінші мүшесін алып тастау арқылы (өте үлкен N сандары үшін қате онша байқалмайды) жеңілдетуге болады, сонда

*ln N! = N ln N – N*. (7)

Осы теңдеуді ескеріп энтропияны былай жазамыз;

**. (8)

Тепе-теңдікке термодинамикалық ықтималдық пен энтропияның максимал мәндері сәйкес болатыны белгілі.

Тепе-теңдік жағдайда Ni барлық мүмкін болатын өзгерістеріндегі энтропия өзгерістерінің қосындысы нөлге тең: , демек энтропияның максимал мәні өзгермейді (тепе-теңдік шарты). S1, S2 т.с.с. энтропиялардың жеке өзгерістерін тауып, оларды бір-біріне қосу арқылы энтропияның жалпы өзгерісін табамыз:

*δ S =*. (9)

Математикалық амалдарды қолданып (оларға мұнда толық тоқталмаймыз), бір-бірімен әлсіз байланысқан N бөлшектерден тұратын тепе-теңдік жүйе үшін мынадай теңдік алынады:

* = 0*, (10)

мұндағы λ және μ - қандай да бір еркінше таңдалатын көбейткіштер, олардың мәнін (9)-теңдеудегі *dNi* –дің алдындағы коэффициенттердің екеуі нөлге тең болатындай етіп таңдайды және (10)-теңдеуді потенциалдау арқылы мына теңдеу алынады:

*Ni = *, (11)

мұндағы *В = е(1+λ)*. Алынған (9)-теңдеу Максвелл-Больцман классикалық статистикасына сәйкес молекулалардың энергия бойынша таралу заңының жалпы түрде жазымды болып табылады.

(10)-теңдеудегі μ көбейткішін мына теңдеумен анықтайды:

*μ = *, (12)

мұндағы *k* – Больцман тұрақтысы. (10)-теңдеумен өрнектелетін 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*. (13)

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

*ρi =const⋅exp*. (14)

Константаның мәні нормалау шартымен анықталады: , сонда

*const = *. (15)

Бұл теңдеудің бөлімін *күй қосындысы* деп атайды. Күй қосындысы жүйенің термодинамикалық қасиеттерін статистикалық жолмен анықтаудың маңызды әдісі 14) және (15)-теңдеулерден Еi энергиялы Ni бөлшектердің санын табуға болады:

**, (16)

мұндағы N – бөлшектердің жалпы саны. Бөлшектердің энергия деңгейі бойынша таралу (16) молекулалардың энергия бойынша таралуы (Больцман заңы) деп аталады, ал бұл таралудың (16) 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:

**, (16)

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

(15) және (16)-теңдеулердегі Ni шамасын i-ші энергетикалық деңгейдің *молекуламен толуы* (заселенность уровня) деп атайды:

*Ni = N0 * , (17)

мұндағы N0- нөлдік энергетикалық деңгейдің тығыздығы.

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

*Ni =*, (18)

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

 **Термодинамиканың екінші заңының статистикалық сипаты**

Табиғатта кездесетін макроскопиялық процестер бағытталған сипатта болады. Мысалы, әртүрлі температураның теңесуі, газ көлемінің бос кеңістікте ұлғаюы т.с.с. процестер. Мұндай макроскопиялық процестерді термодинамиканың екінші бастамасы (заңы) қарастырады. Термодинамиканың екінші заңының стаистикалық мағынасы: оқшауланған жүйелер үлкен термодинамикалық ықтималдықтар бағытына қарай дамуы тиіс; жүйенің максимал ықтималдығы оның тепе-теңдік күйін сипаттауы тиіс; жүйе күйінің термодинамикалық ықтималдығы (W) мен энтропиясы (S) арасындағы функционалды байланыс болуы керек (*S = f (W)*).

S және W арасындағы байланысты табуды қарастырайық. Жүйе тепе-теңдікте болатын екі бөліктен тұрады дейік. Бірінші бөлігі үшін *S1 = f (W1),* ал екінші бөлігі үшін *S2 = f (W2)*. Жүйенің өзі үшін *S = S1 + S2 = f (W)*, (мұндағы S және W – жүйенің энтропиясы мен термодинамикалық ықтималдығы). Екі тәуелсіз оқиғаның бірге байқалуының ықтималдығы оқиғалардың ықтималдықтарының көбейтіндісіне тең, демек *W = W1⋅ W2*,, сондықтан

*S = f (W) = f (W1⋅ W2)*. (1)

Жоғарыда айтылғандардан

*f (W1⋅ W2) = f (W1) + f (W2)*. (2)

(2)-шы функционалды теңдеуді шешу үшін оның W1 және W2 бойынша алынған туындыларын жазайық:

*W2 f ‘(W1⋅ W2) = f ‘(W1)* (3)

және

*W1 f ‘(W1⋅ W2) = f ‘(W2)*. (4)

Содан соң (3)-теңдеуді (4)-ге бөлсек

**, (5)

бұдан аламыз

*W2 f ‘(W2) = W1f ‘(W1) = const*, (6)

немесе

*f‘(W) dW = const⋅*. (7)

Соңғы (7)-теңдеуді интегралдасақ

*S = f (W) = const⋅ln W + C*, (8)

мұндағы С – интегралдау тұрақтысы. Ал *S = S1 + S2* және *W = W1 ⋅ W2*, болатындықтан *С* = 0, олай болса

*S = const⋅ln W*. (9)

(9)-теңдеудегі константа (const) – универсал шама, ол шама теңдеуді қорытып шығарған кезде заттардың қасиеттеріне байланысты шектеулер болмауы үшін қажет. Сондықтан (9)-теңдеуді әртүрлі заттарға қолдануға болады, яғни теңдеудегі тұрақтыны кез келген зат үшін анықтасақ, ол барлық жағдайларға жарамды. Ең оңайы идеал газ үшін анықтаған жөн, өйткені тек идеал газдың энтропиясы теориялық жолмен есептеледі, сөйтіп нәтижесінде тқменгі теңдеуді аламыз:

*const = k = ,* (10)

мұндағы *k* – Больцман тұрақтысы; R - универсал газ тұрақтысы;
N-Авогадро саны. Сонда универсалды (9)-теңдеу мына түрге келеді:

*S = k ln W*. (11)

Сөйтіп, (11)-теңдеу табиғатта жүретін процестердің бағытын көрсететін заң ― термодинамиканың екінші заңының статистикалық мағынасын (сипатын) береді. Термодинамиканың екінші заңының статистикалық сипаты бойынша, ең ықтимал процестер өсуімен жүреді.

Жалпы алғанда, жүйедегі процестер энтропияның өсуімен де (егер бастапқы күй тепе-теңдікте болмаса), азаюымен де (флуктуациялық процестерде) жүруі мүмкін. Бірақ оқшауланған жүйеде энтропияның максимал мәніне сәйкес келетін тепе-теңдік күй ең ықтимал күй және макроскопиялық жүйелерде максимумдар өте анық (үшкір) болады. Макроскопиялық оқшауланған жүйелердің тепе-теңдік күйіне энергетикалық қабаттың барлық дерлік көлемі сәйкес келеді, жүйенің ықтималдығы 1-ге тең болатын фазалық нүктесі осы көлемде жатады. Егер тепе-теңдікте емес жүйенің қандай да бір макроскопиялық параметрі Х\* тепе-теңдік мәнге ие болса, ондай бүкіл жүйе тепе-теңдік күйге келеді. Егерде жүйе тепе-теңдікте болатын болса, онда ол (жүйе) тепе-теңдіктен өте сирек шығады.

Басқа сөзбен айтқанда, термодинамиканың бірінші заңына қарағанда екінші заңы абсолют заң емес, өйткені тепе-теңдік күйдің өздігінен түзілуі, мысалы, газдың өздігінен тығыздануы, абсолют мүмкін болмайтын процесс емес. Тек мұндай күйлердің термодинамикалық ықтималдығы өте аз: мұндай күйлерге микрокүйлердің аз сандары сәйкес болады, сондықтан олар өте сирек орындалады.

**Мысал есептер**

***Есеп 1.*** Үш молекуладан тұратын жүйенің макрокүйін қарастырыңыздар. Молекулалар кеңістіктің екі бөлігіне (екі ұяшыққа) таралған:

Бірінші бөлігінде екі молекула, екінші бөлігінде бір молекула орналасқан. Молекулаларды цифрмен, бөліктерді клеткамен белгілеңіздер. Мүмкін болатын микрокүйлерді көрсетіп, олардың санын есептеңіздер. Больцман статистикасы бойынша молекулалар ұқсас емес, дегенмен молекулалардың бір ұяшық ішінде орын ауыстырулары микрокүйлердің санын өзгертпейді.

***Шешуі.*** Қарастырылған микрокүйде үш микрокүй бар:

бірінші

1 2

3

2

1 3

екінші

үшінші

2 3

1

Мирокүйлер саны барлық молекуланың орналасуының жалпы санын (3!) әр ұяшықта орналасу сандарына (1! және 2!) бөлгенге тең:

*W = * = 3.

Есеп 2. Молекула энергиялары 0 және 300 см-1 болатын екі деңгейде бола алады. Молекуланың жоғарғы деңгейде 2500С-де болуының ықтималдығы қандай?

Шешуі. Больцман таралуының математикалық теңдеуін қолданайық. Энергияны спектроскопиялық бірлікпен (см-1) джоульге (Дж) айналдыру үшін hc – көбейткішін пайдаланайық (*h* = 6,63⋅10 -34 Дж⋅с, *с* = 3⋅1010 см⋅с):

300 см -1 = 300⋅6,63⋅10 -34⋅3⋅1010 = 5,97⋅10 -21 Дж.

*=* 0,304.

***Есеп 3.*** Қандай да бір молекулада энергияның үш электрондық деңгейі бар: 0, 1500 және 2800 см-1. Төменгі деңгедің туындалуы жоқ, ортаңғы деңгей ү еселік, жоғарғы деңгей бес еселік туындалуға ұшыраған. Молекуланың орташа электрондық энергиясын (см-1) және 1900 К температурада төменгі деңгейдің молекуламен толуын табыңыздар;  = 1,44 см⋅К.

***Шешуі.*** Больцман таралуын қолданып, электрондық деңгейлердің молекуламен толуын, яғни бұл деңгейлердегі молекулалардың салыстырмалы мөлшерлерін есептейік.

**= 0,390

(*hc*- көбейткіші мұнда см-1-ді Дж-ге айналдыру үшін қолданылды).

** = 0,376,

 = 0,234.

Орташа электрондық энергияны жеке деңгейлердің энергиялары мен деңгейлердің молекуламен толуының көбейтінділерін қосу арқылы табамыз:

** = 0 + 1500⋅0,376 + 2800⋅0,234 = 1219 см -1.

***Есеп 4.*** Қай тербелмелі деңгейден бастап хлор молекуласының (*ω* = 560 см-1) деңгейлерінің молекуламен толуы 1000К-де 1%-дан кем болады?

***Шешуі:*** Есепті шешу үшін әр энергия деңгейінің абсолютті және салыстырмалы толуын есептейтін Больцман формуласын қолданайық:

****** энергия деңгейлерімен *En = h c ω n* және тербелмелі күй қосындысымен:

*Qтерб. = *, осыларды бірге шешу арқылы мына теңдеу алынады:

* <* 0,01.

Бұл теңсіздіктегі экспонентаны есептейік:

*Ехр * = 0,446.

Енді теңдеуді шешеміз:

** < 0,01,

Бұдан *n* = 4,97 ≈ 5.

**Есеп 5.** Молекула энергиясы 0-ші деңгейде немесе үш деңгей ішіндегі энергиясы Е деңгейде бола алады. Қандай температурада: а) барлық молекула төменгі деңгейде болады; б) төменгі деңгейдегі молекулалар саны жоғарғы деңгейлердегі молекулалар санына тең; в) төменгі деңгейдегі молекулалар саны жоғарғы деңгейлерден үш есе аз?

**Шешуі:**

1. Төменгі деңгейдегі молеклалар санын есептеу үшін Больцман таралуын (8) қолданамыз:

**,

а)  =0; Т = 0. Температураның төмендеуі кезінде молекулалар төменгі деңгейге жиналады;

б) ө = 1/2; exp  =1/3; Т = ;

в)  = 1/4; exp  =1; Т = ∞. Жоғары температураларда молекулалар энергия деңгейлеріне біркелкі таралған, йткені Больцман көбейткіштері бірдей және 1-ге тең.

 **Күй қосындысы және оның термодинамикалық функциялармен байланысы.**

 **Жүйенің күй қосындысы**

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:

**. (1)

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

*Q = * , (2)

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 =* , (3)

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.

 Егер энергия деңгейлері туындалуға ұшыраған болса, онда қосындылау кезінде (3)- теңдеуде бірдей қосылғыштар пайда болады және егер, *εi* энергияның деңгейі туындалуға *gi* – еселі ұшыраған болса, онда бірдей *gi* қосылғыштар *exp *– түрінде пайдаланылады. Сондықтан (3)-теңдеу мына түрде жазылады:

*Q = *, (4)

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

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) =*, (5)

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. (5)-теңдеудегі интегралдың өлшемі (координата⋅импульс)3N. Статистикалық қосындының өзі өлшемсіз.

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⋅*. (6)

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*. (7)

 T → 0

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

4.Температура шексіздікке ұмтылған  *(Т → ∞)* (6)- 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) = *, (8)

 T → *∞*

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 (5)- 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 (5) – 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.

(5) және (6) – 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 (5)-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 =*, (9)

мұндағы j – жеке бөлшектің кванттық күйінің индексі, ал *ε* – оның энергиясы. (9)-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 (9)-теңдеуге қарағанда N! рет аз болады. Сөйтіп (9)-теңдеудің орнына мына теңдеуді аламыз:

*Qгаз = *. (10)

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.

**Жүйенің күй қосындысы Гельмгольц энергиясымен байланысы**

Макрожүйенің орташаланған қасиетін анықтау үшін ансамблдің үш түрі қолданылады: микроконондық, конондық және макроконондық ансамбльдер. Егер макрожүйе микрожүйенің өте көп санынан тұратын болса, онда ансамбльдің түрлері бір-біріне ұқсас болады, яғни олардың кез-келгенін қолдануға болады. Бірақ көбінесе конондық ансамбль қолданылады.

Фазалық кеңістіктің бір нүктесі жүйенің бір микрокүйін бейнелейді. Мирокүйдің жалпы жүйенің қасиетіне қосатын үлесін таралу ықтималдығының тығыздық функциясы сипаттайды. Гиббс жүйенің сипатына байланысты мұндай функцияның үш түрін қарастырады.

Температура тұрақты жабық жүйе жағдайында ол келесі түрде болады (T, N, V – тұрақты):

 , (1)

мұндағы, пропорционалдық коэффициент;

Гельмгольц энергиясының статистикалық ансамблі;

гамильтониан (яғни );

конондық таралудың модулі, ол  -ға тең;

Больцман тұрақтысы.

Енді фазалық кеңістік бойынша орташалау дейтін түсінікті қарастырайық. Тәжірибе жолымен анықталатын шамалар Р, T, V - бұлар уақыт бойынша орташаланғандар, өйткені бұл шамаларды анықтайтын макроскопиялық құралдар шамалардың бір сәттегі мәнін емес, уақыт бойынша орташаланған мәнін көрсетеді.

Эргоидтік гипотеза уақыт бойынша анықталған орташа шаманы фазалық кеңістік бойынша анықталған орташа шамамен алмастыруға немесе оларды теңестіруге мүмкіндік береді.

  формуласына сәйкес, былай жазамыз:

  (2)

мұндағы, барлық  фазалық кеңістік бойынша сәттік интеграл, ал  (3)

Ықтималдық өлшеусіз шама болатындықтан -ның өлшем бірлігі ретінде -нің кері өлшемі алынады. Гейзинберг принципіне сәйкес: , мұнда Планк тұрақтысы. Сонда

  (4)

Сондықтан,

  (5)

Бұл (5) – теңдеу бөлшектері әр түрлі жүйеге қолданылады.

Егер бөлшектері бір түрлі болса, мысалы идеал газ, онда бөліміне енгізу керек :

  (6)

Гельмгольц энергиясы импульс пен координаталарға тәуелсіз болатындықтан (6)-теңдеуді келесі түрде жазамыз:

  (7)

 (7)-теңдеудегі мүше  ̶ күй интегралы деп аталады немесе жүйенің күй қосындысы .

жүйеде молекулаларының энергия деңгейлері бойынша таралуын сипаттайтын шама k (физикалық мағынасы).

Осыған сәйкес,

  және (8)

Жүйенің **күй интегралы (немесе күй қосындысы**)және молекуланың энергия деңгейлері бойынша таралуын сипаттайтын **молекулалық күй қосындысы** арасында байланыс бар, ол байланыс бірдей бөлшектер жағдайында мына түрде өрнектеледі:

  (9)

 Осыған сәйкес:

  (10)

Стирлинг формуласын:  қолданып (10)-теңдеуді былай түрлендіруге болады:

;

 Осыдан,

  (11)

 Алынған (11) – теңдеудің көмегімен басқа да термодинамикалық функциялармен молекулалық күй қосындысының байланыстарын табуға болады.

**Молекулалық күй қосыдының басқа термодинамикалық функциялармен байланысы**

Гельмгольц энергиясы мен молекулалық күй қосындысы мынадай теңдеумен өзара байланысатынын білеміз:

  (1)

1. Энтропияны () күй жиынтығы бойынша қарастырамыз.

Классикалық термодинамиканың заңдары бойынша: *S = -* (2)

Олай болса, (1) және (2) - теңдеулерден

*S = -*, ( температураға тәуелсіз). (3)

2) Ішкі энергия:  (4)

(4)-теңдеуге - тің (1)-теңдеудегі мәнін, ал - тің (3)-теңдеудегі мәнін қойсақ:

 (5)

3) Жылу сыйымдылық (*CV*):

*CV = * (6)

4) Гиббс энергиясы : Идеал газ үшін Гиббс энергиясы мынаған тең: , сондықтан (1)-формулаға сәйкес:

  (7)

*-*болатындықтан,

 **  (8)

Молекулалық күй қосындысы берілген бөлшектер орналаса алатын барлық энергетикалық деңгейлердің қосындысын сипаттайды:

 * = * (9)

Бұл теңдеудегі қосындыны қосылғыштарға бөліп жазайық:

* = *

Егер  және энергетикалық деңгейлері бір-біріне сәйкес немесе өте жақын болса, онда оларды біріктіріп былай жазуға болады:

*= + *

Егер деңгейлердің барлығының энергиялары бірдей болса, онда олардың бәрін біріктіріп жазады. Біріктірілген деңгейлердің алдында  көбейткіші жазылады, ол бүтін сандарға тең. Бұл көбейткіш берілген деңгейдің **статистикалық салмағы немесе туындалуы** деп аталады. Сонымен

 * = * (10)

Термодинамикалық функцияларды есептегенде энергияның абсолюттік мәнін анықтау мүмкін болмайтындықтан ең төменгі энергия деңгейін () есептеудің басы етіп алады, сөйтіп (10) – теңдеуді қайта жазсақ:

 * = * (11)

мұндағы, нөлдік деңгейден бастап алынған энергия;

 нөлдік деңгейден бастап алынған энергиялар үшін күй қосындысы.

(1)-теңдеуді (11)-қатынасты ескеріп қайта жазайық:

 (12)

(12)-теңдеуден:

  (13)

Әдетте молекулалық күй қосындысы ретінде  шамасы алынады. Соған байланысты, абсолют мәнін анықтау мүмкін болмайтын термодинамикалық функциялар келесі түрде жазылады:

Ішкі энергия :  , (14)

Гиббс энергиясы:  (15)

келтірілген Гиббс функциясы *Ф* тең:

*Ф,* ал болатындықтан, *Ф* (16)

мұнда жоғарғы жағындағы “0” индексі стандарттық күйді сипаттайды.

Молекулалық күй қосындысы арқылы есептелген ішкі энергия, қысым және жылу сыйымдылық тәжірибелік жолмен анықталған мәндерге сәйкес келеді, ал энтропия және оған тәуелді басқа да функциялар тәжірибелік жолмен анықталған мәндерге сәйкес емес.

Бұл жағдайларда есептеулер үшін жалпы жүйенің күй қосындысын (күй интегралы) алған дұрыс. Молекулалық күй қосындысы - мен күй интегралының  айырмашылығы тек қана - дің орнына жазылатындығында, мұнда - бір моль идеал газ үшін қолданылатын универсал газ тұрақтысы, k – Больцман тұрақтысы.

Олай болса:

  (17)

 *S* (18)

 **Молекуланың ілгерілемелі қозғалысының күй қосындысы.**

Молекуланың жалпы (толық) энергиясы оның әртүрлі энергияларның қосындысынан тұратыны белгілі. Олар: ілгерілмелі, айналмалы, тербелмелі және электронды энергиялар. Бұл энергия түрлерінің бәрі жалпы алғанда дискретті. Энергияның электрондық деңгейлерінің ара қашықтығы 1-5 эВ (10 000-50 000 см -1), тербелмелі деңгейлерінікі – 0,1-0,4 эВ (1000-4000 см -1), айналмалы деңгейлерінікі -10-100 см -1 (1 см -1/молекула = 11,972 Дж/моль). Ілгерілмелі еркіндік дәрежелерін кванттау жүйе көлеміне тәуелді, 1см3-ге жақын көлемдер үшін деңгейлердің ара қашықтығы соншама аз болатындықтан деңгейлердің таралуын үздіксіз деп есептеуге болады. Егер көлем аз болса (нанобөлшектер), онда ілгерілмелі қозғалыстың энергия деңгейлерінің ара қашықтығы энергияның айналмалы және тербелмелі кванттармен шамалас болады.

Көптеген мақсаттар үшін молекула энергиясының жеке түрлері бір-біріне тәуелсіз деген жорамал жеткілікті жуықтау болады. Бұл жағдайда і-ші деңгейдің жалпы энергиясы энергияның жеке түрлерінің қосындысына тең, ал статистикалық қосынды молекуланың әртүрлі қозғалыстарының статқосындыларының көбейтіндісіне тең:

*Ei = εi пост + εi вр + εi кол + εi Эл*, (1)

*Q = Qпост Qвр Qкол Qэл Qяд.сп*. (2)

Соңғы теңдеуде *Qяд.сп*, статқосындысы қосылған, ол жүйенің ядролық спиндік туындалуымен байланысты.

Егер есептеудің басы ретінде ең төмен энергетикалық күйге сәйкес келетін мән алынған олса, онда қозғалыстың жеке түрінің статқосындысы берілген температурада молекуламен толыққан энергия деңгейлерінің санын сипаттайды. Толық статқосынды берілген температурада молекуламен толыққан энергия деңгейлерінің толық санын сипаттайды.

Энергияның жеке түрлерінің статқосындысының теңдеулерін қарастырайық. Ілгерілмелі қозғалыстың күй қосындысынан бастайық. Идеал газдың ілгерілмелі қозғалысының күй қосындысын есептеген кезде газ молекуласы белгілі бір массасы бар және кеңістікте қозғалатын қабілеті бар бөлшек ретінде қарастырылады.

Жалпы алғанда ілгерілмелі қозғалыстың энергиясы кванттанбайды, яғни энергия үздіксіз өзгереді. Ілгерілмелі қозғалыс сонысымен периодты өзгеретін тербелмелі, айналмалы және басқа қозғалыстардан ерекшеленеді. Сондықтан *Qілг* –ні қосу арқылы емес, интегралдау арқылы есептеу керек. Алайда, ұзындығы жағынан шектелген ілгерілмелі қозғалыс периодтық қасиетке ие, сөйтіп оның энергиясының мәндері дискретті болады. Қарапайым квантомеханикалық жүйе – потенциалдық жәшіктегі бөлшекті қарастырайық.

Бөлшек, мысалы газ молекуласы, өлшемдері *lx, ly* және *lz* тікбұрышты жәшіктің ішінде қозғалады дейік. Бөлшек – жәшік жүйесінде бөлшектің потенциалды энергиясы *Eпот (х, у, z)* жәшік ішінде тұрақты және оны нөлге тең деп алуға болады. Жәшіктің шектерінде бөлшектің потенциалды энергиясы шексіздікке дейін өседі деп есептеледі, бұл жағдай бөлшектің жәшіктен тыс шығуы мүмкін еместігін көсетеді.

Кванттық механикада микрожүйенің (электрон, атом, молекула) күйі Шредингердің толқындық теңдеуімен өрнектеледі деп постулаттайды:

* =0*, (3)

мұндағы *ψ* – толқындық функция, оның квадраты бөлшектің кеңістіктің берілген нүктесінде орналасу ықтималдығының тығыздығын көрсетеді; - толқындық функцияның (*ψ*) *х, у, z* координаттары бойынша алынған екінші жеке туындыларының қосындысы:

**, (4)

мұндағы m – бөлшектің массасы; Е және Епот. – жалпы және потенциалды энергиялар. Жәшіктегі бөлшек үшін, жоғарыда айтылғандай Епот.=0, Егер бөлшек х координатасы бойымен 0-ден –ке дейін тек бір өлшемді қозғалыста болса, онда (3)-теңдеу мына түрге келеді:

 = 0. (5)

Бұл теңдеудің шешімі энергия теңдеуін береді:

*Ех =*, (6)

мұнда  – кванттық сан, х осіне параллель қозғалатын бөлшектің энергиясының «рұқсат етілген» мәндерін анықтайды. (6)-теңдеу бойынша, Ех тек  – шамасына еселі шамаларға ие бола алады және сол кезде ілгерілмелі қозғалыс кванттанған болады.

Дәл осы жолмен күрделі жүйелерде де (мысалы, оң зарядталған ядромен электронның әрекеттесуі, молекула атомдарының тербелмелі қозғалыстары және молекуланың айналмалы қозғалысы) дискретті энергия деңгейлері алынады. Атомдар мен молекулалардағы дискретті энергия деңгейлері шығару, жұтылу, комбинациялық шашырау т.б. спектрлерінде көрінетін белгілі спектрлерді жете зерттеу арқылы энергия деңгейлері туралы мәліметтер алынады.

Қарастырылған ілгерілмелі қозғалыспен қатар, бөлшектердің у және z координаттары бойымен қозғалыстары үшін де жоғарыда айтылғандар сияқты шешімдер алынады, сөйтіп барлық шешімдерді қосу арқылы үш өлшемді жәшіктегі бөлшектің толық энергиясын жазуға болады. Бірақ біз олай істемей, (6)-теңдеуді тек бір өлшемді ілгерілмелі қозғалыстың күй қосындысын есептеуге қолдансақ, онда

*Qілг. (х) = *. (7)

Бұл қосындылауды жеңілдетуге болады: газдар үшін  – көбейткіші өте аз –энергия деңгейлері бір-біріне өте жақын орналасқан, сондықтан қосындылауды n бойынша интегралдаумен алмастырады, бұл езде n бірден емес, нөлден бастап өзгереді:

*Qілг. (х) = *, (8)

мұндағы *ρ2 = *. Интеграл –ге тең болатыны белгілі, сондықтан бір өлшемді ілгерілмелі қозғалыстың күй қосындысы үшін мынадай теңдеу алынады:

*Qілг. (х) = *. (9)

Басқа екі координатарға (у және z) параллель қозғалыстардың күй қосындыларын дәл осылай есептеуге болады. Барлық үш координатар бойымен бөлшектің қозғалыстары бір-біріне тәуелсіз болатындықтан, потенциалды жәшіктегі бөлшектің ілгерілмелі қозғалысының толық күй қосындысы мына көбейтіндімен анықталады:

*Qпост = Qпост (х)⋅ Qпост (у)⋅ Qпост (z) = *

немесе

*Qпост = *, (10)

мұндағы V – ішінде молекула болатын жәшіктің көлемі; m - молекула массасы; M - молекулалық масса; N - Авогадро саны; h - Планк тұрақтысы;
k - Больцман тұрақтысы. Барлық тұрақтылардың мәндерін (10)-теңдеуге қойып, аламыз:

*Qілг.=* 5,943⋅1030(*MT*)*3/2V*, (11)

мұнда М кг/моль-мен, V м3-пен өлшенеді, немесе

*Qілг.=* 5,943⋅1027(*МТ*)*3/2 V*, (12)

мұнда М кг/моль-мен, V k-мен өлшенеді.

Мысалы, сутек атомы үшін *Т* = 298,15 К және *V* = 10 -6 м3 болғанда *Qілг.*= 9,675⋅1023..

Мұнан былай бізге стандарттық күйдегі (P=1 бар) идеал газдың бір моліне қатысты шамалар қажет болуы мүмкін. Бұл кезде (12)-теңдеуге Т температурадағы V-ның мәнін м3-пен (*V = =* 8,315⋅10 -5 *Т)* қою керек.

Сонда (12)-теңдеу бірбөлшектің статқосындысы үшін мына түрге келеді:

*Qпост =*4,941⋅1026*М3/2 Т5/2*. (13)

Төменде мысал үшін оттек атомының ілгерілмелі статқосындысының мәндері берілген:

*Т*, К . . . . . . . . . . . 298,15 500 1000 1500

*Q⋅*10 -30 . . . . . . . . 1,53 5,59 31,6 87,1

Айта кететін бір жағдай, егер *Р* ≠ 1 болса, онда

*Qпост =* (4,941⋅1026*М3/2 Т5/2*)*/Р*. (14)

* 1. **Молекуланың айналмалы қозғалысының күй қосындысы.**

Кванттық-механикалық есептеулер бойынша, ядроларының ара қашықтығы өзгермейтін (қатты ротатор) екі атомды сызықты молекуланың айналмалы энергиясы мына теңдеумен өрнектеледі:

*εвр = *, (1)

мұндағы I – молекуланың өсіне перпендикуляр және молекула массасының орталығы арқылы өтетін ось бойынша инерция моменті. Инерция моменті 10 -47 кг⋅м2 - өлшеммен беріледі және мына формуламен есептеледі: *I = *;

I – айналмалы кванттық сан, оның мәндері бүтін сандар 0,1,2, . . . . Айналмалы энергия деңгейінің әр қайсысына әр деңгейдің туындалуы (*2J + 1*) сәйкес келеді. Екі атомды сызықты молекула қатты ротатор түрінде болады деген жорамалдан (1) – формула келіп шығады. Молекула қатты ротатор деп аталады егер оның инерция моменті оның энергетикалық күйіне тәуелсіз болса. Көп жағдайлар үшін молекуланы қатты ротатор деген жорамал дұрыс. Сызықты қатты молекулалар үшін (жоғары температурада) айналмалы статқосындысы мына формуламен өрнектеледі:

*Qвр = *, (2)

мұндағы *σ* – молекуланың әртүрлі орналасуына (бұрылуы емес!) тең симметрия саны.

Симметрия саны (*σ*) ядро спиндерінің әрекеттесуімен және ядролардың айналуымен байланысты енгізілген, өйткені молекулалардың ядролары бірдей немесе әр түрлі болып келеді. Ядролары бірдей молекулалар орто- және пара-күйлер түзеді. Мұндай молекулалардың айналмалы күйлерінің саны ядролары әр түрлі молекулаларға қарағанда *σ* – рет аз болады. Симметриялы сызықты молекулалар үшін *σ=2*, мысалы, , *N2*, *О2*, *НССH* молекулалары, ал симметриялы емес сызықты молекулалар үшін *σ=1*, мысалы, *HCl*, *HD*, *HCCD* молекулалары.

(2)- теңдеуге константалардың (тұрақтылар) сандық мәндерін қойып, табамыз

*Qвр =* (2,4828⋅10 -2⋅*IТ*)*/σ*, (3)

мұндағы I – инерция моменті, өлшем бірлігі 10 -47 кг⋅м2..

Төменде Н2 және О2 молекулаларының параметрлері келтірілген:

 Н2 О2

Ядролардың тепе-теңдік ара қашықтығы, *re*, нм . . . . . . . . 0,0741 0,1207

Инерция моменті *I*, 10 -47 кг⋅м2 . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . 0 .46 19,35

және әртүрлі температурадағы айналмалы статқосындылары:

*Т*, К . . . . . . . . . . . . . 298,15 1000 2000

*Qайн*  Н2 үшін. . . . . . . . 1,70 5 ,71 11,42

*Q айн* О2 үшін. . . . . . . . 71,6 240,2 480,4

Сызықты емес қатты молекулалар үшін (жоғары температураларда)

*Qвр = *, (4)

мұндағы *I1, I2, I3* – молекуланың басты (негізгі) инерция моменттері. Тұрақтылардың сандық мәндерін қойып, табамыз

*Qвр = (*6,9342⋅10 -3 *Т3/2(I1 I2 I3)1/2*)*/σ*, (5)

мұндағы Ii-дің өлшем бірлігі 10 -47 кг⋅м2. Мысал ретінде *СН4* және *ССl4* молекулаларының айналмалы статқосындыларын келтірейік, бұл молекулалардың жоғарыдағы өлшем бірлігі бойынша есептелген инерция моменттері 5,336 (*СН4*) және 490,175 (*ССl4*) симметрия саны *σ* = 12:

 *Т*, К . . . . . . . . . . . . . . . . . . . 298,15 1000 2000

*Qайн*  СН4 үшін. . . . . . . . . . 36,7 225,3 637,10

*Q айн* CCl4 үшін . . . . . . . . . 32284 198310 560900

Кез келген молекула үшін егер оның симметрия тобы белгілі болса *σ* санын оңай табуға болады. Мысалы, СН4-тің симметрия тобы *Тd*. Бұл топта симметрия операциялары айналмалыны қоса есептегенде мынадай: *Е, 8С3, 3С2*. Олай болса, онда 12 әртүрлі орналасулар болады, яғни *σ* = 12.

Төменде симметрияның әртүрлі топтарына жататын молекулалар үшін *σ* –ның мәндері берілген:

Симметрии тобы . . . . . . . . С2v C3vC4v C6v D2h D3h D4h D6h Td Oh

*σ* . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . 2 3 4 6 4 6 8 12 12 24

 **Молекуланың тербелмелі қозғалысының күй қосындысы**

Екі атомды молекулаларда атомдардың ара қашықтығының өзгеруіне байланысты болатын қозғалыс – валенттік тербеліс байқалады. Оданда күрделі молекулаларда әртүрлі деформациялық тербелістер болуы мүмкін, олар валенттік бұрыштардың өзгерісін туғызады.

1-суретте ядроларының тепе-теңдік қашықтығы болатын екі атомды молекуланың моделі көрсетілген.

*1)*

 *re*

*2)*

 *q1 q2*

Сурет 1. Екі атомды молекуланың атомдарының тепе-теңдік ара қашықтықтан (*re*) ауытқуы:

1 – молекуланың потенциалдық энергиясының (*Епот*) минимумына сәйкес жағдай; 2 – молекуланың потенциалдық энергиясы үлкейіп «созылған күй»

Суреттің төменгі жағында атомдардың тепе-теңдік күйге қарағанда
*q = q1 + q2* - ара қашықтыққа ауытқуы көрсетілген. Ауытқу кезінде пайда болатын қайтару күшін ауытқуға пропорционалды немесе Гук заңына бағынады деп есептейді (сондықтан оны квазисерпімді күш деп атайды), яғни

*F(q) = -Keq*,

мұндағы *Ке* – күш тұрақтысы деп аталады.

Бұл кезде жүйенің потенциалдық энергиясы ауытқудың квадраттық функциясы болады:

*Е(q) = Ке q2*. (1)

Молекуланың потенциалдық энергиясының ауытқуға тәуелділігі 2-суретте пунктирмен берілген парабола қисығымен бейнеленеді. Тұтас сызықпен молекуланың потенциалдық энергиясының екі атомды молекуланың атомдарының ара қашықтығы шын мәніндегі тәуелділігі көрсетілген.

Бұл қисық Морзенің эмпирикалық функциясымен бейнеленеді:

*Епот = De *. (2)

Бұл қисықтың параболадан ең маңызды ерекшелігі потенциалдық энергияның *r* –дің көбеюімен өзінің *De* –ге тең шегіне ұмтылуы болып табылады (*De* - спектроскопиялық диссоциация энергиясы).

Параболалық функция тек аз ауытқулар үшін жарамды. Бөлшектердің бұл жағдайдағы қозғалысы гармоникалық тербеліс болады, оның жиілігі

*ν = *, (3)

мұндағы *μ = *– молекуланың келтірілген массасы.

 Епот 1 2

 De

 0 re

 -q 0+q

Сурет 2. Екі атомды молекуланың потенциалдық энергиясының атомдардың ара қашықтығына тәуелділігі: 1 – гармоникалық жуықтау; 2-реалды тәуелділік; вертикаль қысқа сызықтар осцилятордың бір энергетикалық күйден екінші энергетикалық күйге ауысуын бейнелейді; олар көрнекі болуы үшін бір-бірінен жылжытылған.

Тербелістегі атомдардың сәттік кинетикалық энергиясы мына формуламен беріледі:

*Т = μ q2*. (4)

Кванттық теория, яғни Шредингер теңдеуі бойынша, *ν* жиілікпен тербелетін гармоникалық осциллятордың энергиясы мына формуламен өрнектеледі:

*Етерб. = Т + Епот = (n + ½)hν*, (5)

мұндағы n – тербелмелі кванттық сан, ол тең 0, 1, 2, …; *ν* - тербеліс жиілігі.

 Ілгерілмелі және айналмалы статқосындыларды есептегенде энергия нөлден бастап саналады, яғни *Eілг.* = 0 и және *Eайн.* = 0 деп жорамалданады. Ал тербелмелі статқосындыны есептегенде санаудың басы ретінде нөлдік тербелмелі деңгей (*n = 0*) энергиясының мәні таңдалады. Сонда гармоникалық осцилятордың тербелмелі статқосындысының теңдеуі мына түрде болады:

*Qтерб. = *. (6)

 - шамасы *сипаттамалық тербелмелік температура* деп аталады, яғни

*Θтерб. =* . (7)

 **Электрондық және ядро-спиндік қозғалыстың күй қосындысы.**

Қозған молекулада электрондардың энергиясын екі энергияның қосындысы ретінде қарастыруға болады:

*Еэл = Е0, эл+ Е’эл*, (1)

мұндағы *Е0, эл* – электронның нөлдік энергиясы, яғни қозбаған молекуланың электрондарының абсолюттік нөлдегі энергиясы. Электрондардың нөлдік энергиясы тәжірибеден анықталынбайды. *Е’эл* – шамасы тәжірибе жүзінде спектралдық мәліметтерден анықталынады. Электрондық қозғалыстың күй қосындысының теңдеуі мына түрде жазылады:

*Qэл = *, (2)

мұндағы *gэл =go, g1, g2, …* – энергияның электрондық деңгейлерінің туындалу саны: 0,1,2, . . .

(1)-теңдеуді ескеріп, аламыз:

*Qэл = *; (3)

*Qэл = *, (4)

мұндағы *Qэл* – электрон қозғалыстарының эффективті күй қосындысы (қозбаған молекуланың электрондарының энергиясын есептемеген кезде).

Көптеген екі атомды газдар үшін, молекуланың электрондары энергиясының туындалуға ұшырамаған қалыпты деңгейінің туындалу саны бірге тең (*go* =1); фтор молекуласы *go* =2; оттек молекуласы үшін *go* =3; *go* - шамасы кванттық механиканың әдістерімен есептеледі.

Көптеген молекулалардың негізгі электрондық күйлері туындалмаған болады. Электрондық қозудың энергиясы *Δεэл*, ол энергия толқын ұзындығы 500 нм болатын жұтылу спектрінің көрінетін бөлігінде 20000см-1 –ге тең. Бұл жағдайда сипаттамалық тербелмелі температураны есептейтін формуламен есептелген сипаттамалық электрондық температура 20000 К-ге тең. Егер эВ-нен (1эВ=3059,22см-1) берілсе, онда

*Qэл = *. (5)

Әдеттегі жағдайлар үшін *Qэл* шамасы өте жоғары, бірақ көп жағдайларда *Qэл* = 1 деп алуға болады. Бірақ, сонымен қатар, негізгі күйі туындалған немесе қозған күйлері сол негізгі күйге едәуір жақын болатын атомдар мен молекулаларда бар.

Жалпы алғанда, электрондық статқосындының теңдеуі қозған электрондық күйлердің қосындысы түрінде жазылады:

*Qэл = go + *, (6)

мұндағы *go* – негізгі күйдің статсалмағы; *gi* - қозған күйдің статсалмағы.

Әдетте молекуланың электрон қозғалысының күй қосындысын ілгерілмелі қозғалысының күй қосындысымен біріктіріп жазады:

*Qпост, Эл = Qпост Qэл*. (7)

*Ядролық спиндік статқосынды.* Ядролық-спиндік статқосынды қозғалыс мөлшерінің ядролық спиндік моментімен байланысты. Оның шамасы ядролық спиндік туындалумен анықталады. Спині I ядро үшін

*Qяд. СП = 2 I + 1*. (8)

Егер молекулада сині Іі бірнеше ядролар болатын болса, онда

*Qяд. СП = *. (9)

Химиялық реакция негізінде ядролық өзгерістер болмайды. Сондықтан өнімдер үшін *Qяд. СП* шамасы бастапқы заттар үшін *Qяд. СП* шамасына тең болады. Бұдан ядролық спиндік статқосынды химиялық реакцияның тепе-теңдік константасына әсер етпейтінін көреміз. (*Qяд. СП* жағдайы *Qэл* жағдайынанэлектрондық спиндік күй химиялық реакция кезінде өзгеруі мүмкін). Сондықтан термодинамикалық есептеулерде шартты түрде бірге тең деп саналады:

*Qяд. СП =*1. (10)

.

Екі атомды симметриялы молекула айналмалы кванттық санның (*J*) жұп немесе тақ мәндеріне сәйкес болатын айналмалы энергетикалық деңгейлерге ие (симметриялы немесе симметриялы емес күйлер).

**Молекуланың әр түрлі қозғалыстарының күй қосындыларына мысал есептер.**

Молекуланың жалпы энергиясын оның әр түрлі қозғалыстарының энергияларының қосындысы түрінде көрсетуге болады:

 **E = Eілг. + Eайн. + Eтер.+ Eэл. + Eяд.** (1)

яғни молекуланың толық энергиясы Е, оның ілгерілмелі, айналмалы, тербелмелі қозғалыстарының және электрондық ауысулары мен ядролық энегияларының қосындысына тең.

Бізге белгілі:

 **Q = **

Осы формуланың негізінде және (1) теңдеуді ескере отырып былай жазуға болады:

 **Q = Qілг.∙ Qайн. ∙ Qтер.∙ Qэл. ∙ Qяд.** (2)

Барлық термодинамикалық функциялар молекулалық күй жиынтығының логарифмі арқылы өрнектелетіндіктен, оларды (функцияларды) жеке ілгерілмелі, айналмалы, тербелмелі т.б. құрамдастарының қосындысы ретінде көрсетуге болады, мысалы:

 **S = Sілг. + Sайн. + Sтер.+ Sэл. + Sяд.**

 **F = Fілг. + Fайн. + Fтер.+ Fэл. + Fяд**  т.б. (3)

 **Fілг. = -RTln Qілг.;**

 **Fэл. = -RTln Qэл**  т.б.

Қозғалыстардың әр қайсысы үшін молекулалық күй қосындысының теңдеулерін қарастырайық.

 I. Ілгерілмелі қозғалыс

 **** (4)

  (4а)

Бұл (4a) - теңдеуі бір моль идеал газ үшін орындалады.

М- газдың молекулалық салмағы.

 Мұндағы, =3.14159, m- молекула массасы; h- Планк тұрақтысы; Т – абсолюттік температура; V – жүйенің көлемі; М ̶ газдың молекулалық салмағы.

 (4a) - теңдеуді логарифмдесек:

 **** (4б)

 

Осыған байланысты:

  (5)

  (6)

  (7)

 Егер (4а) теңдеудегі мольдік көлемді Менделеев- Клапейрон теңдеуі бойынша қысым арқылы өрнектесек:

  онда (4б) теңдеу былай жазылады:

****

lnR+lnB=lnRB=19.25

Идеал газ үшін H=U+RT болатындықтан,

  (8)  (9)

 **** (10)

**** (11)

 **** (12)

 **** (13)

Мұндағы барлық өлшем бірліктер СИ жүйесімен берілген:

Энергия –Дж/моль; R=8.314Дж/моль∙К; қысым –Па; М- молекулалық салмақ, г/моль.

Кейбір жағдайларда практикалық жүйені қолданған қолайлы. Онда энергия кал/моль; R=1,987 кал/моль; ал қысым –атм.

Практикалық жүйеде жоғарыдағы теңдеулер (10-13) келесі түрде жазылады:

 ****(10а)

**** (11а)

 **** (12а)

 **** (13а)

Статистикалық термодинамикада Сакуре-Тетроде теңдеуі жиі қолданылады:

 **** (14)

Бұл теңдеу негізгі электрондық күйдің ілгерілемелі қозғалысы мен статистикалық салмағының заттардың энтропиясына қосатын үлесін ескеруге мүмкіндік береді.

 Ілгерілмелі қозғалыстың күй қосындысының СИ жүйесінде де, СГС жүйесінде де өлшемсіз шама екендігін дәлелдейік:

 ****

**СГС жүйесінде: **мұндағы, эрг = дин∙см **=, **

 ****өлшемсіз шама

**СИ жүйесінде:**мұндағы, **,**онда **,** сондықтан ****өлшемсіз шама

**2-мысал.** Сакуре-Тетроде формуласындағы константалардың мәнін анықтаңыздар.

 ****

q0-негізгі электрондық күйдің статистикалық салмағы

Екі түрлі жағдайда: а) Р- атм.-мен, S- ккал/моль∙К – мен берілген;

 б) Р- Па-мен, S- Дж/моль∙К -мен берілген.

Шешуі:

Егер Qілг. өрнегін теңдеуге қойсақ:

 онда,

  болады.

Константалардың мәнін есептеу үшін төмендегі мәліметтерді қолданамыз:

 NA=6.022∙1023 моль-1=6,022∙1026кмоль-1

 к=1,3806∙10-6эрг/к=1,3806∙10-23Дж/к

 h=6.6261∙10-27эрг∙с=6,6267∙10-34Дж/с

 R=1,9872кал/моль∙К=0,0821атм/моль∙К=8,314кДж/кмоль∙К=

 =8,314∙103Дж/кмоль∙К

а) const=1,98717,

бұл мән барлық оқулықтарда келтірілген.

 ****;

****

**Айналмалы күй қосындысына мысал есептер**

Қозғалыстың бұл түрін қарастыруда қатты ротатор моделі қолданылады.

Екі атомды молекуланың айналмалы күй қосындысын талдау кезінде гетеро (АВ) және гомоядролы (АА) молекулаларды ажыратып алу қажет. Молекула әртүрлі ядродан тұрған жағдайда молекулалық айналу күйге тәуелсіз. Бұл жағдайда молекулалық күй қосындысы келесі формуламен өрнектеледі:

  (1)

мұндағы, ; j-айналмалы квант саны, (j=0,1,2,3… сан мәндерін қабылдайды), I- инерция моменті, ал (2j+1) көбейткіші айналмалы деңгейдің туындалуын көрсетеді.

 Айналмалы күй қосындысын төмендегі әдістердің бірін қолданып есептеуге болады:

1. Тікелей қосындылау әдісі:

 

Бұл есептеуді қазіргі заманғы есептеуіш машиналарды қолданып жүргізу оңайға түседі.

1. Эйлер-Маклерон формуласын қолданып есептеу

  (2)

Қарастырып отырған жағдайда

, сондықтан , ,

, ;



Осыған сәйкес (2) қатынас келесі түрге келеді:

 (3)

Егер х өте аз болса, яғни T және I мәндері өте үлкен болса, онда бұл қатардың тек бірінші мүшесін алу жеткілікті

 (4)

3. Дәл осындай нәтижеге қосындыны (1) интегралмен алмастыру арқылы да келуге болады. Мұндай алмастыру әсіресе х мәні аз болғанда тиімді болады.

 (5)

Енді ядролық айналмалы күй жиынтығын қарастырамыз:

 (6)

Мұндғы S1 және S2 ядролар спиндері

Гомоядролы молекула болған жағдайда ядролық және айналмалы еркіндік дәрежелерін ескеруге байланысты қиындықтар туындайды. Бұл мәселе молекуланың айналмалы қозғалысын және ядролардың энергетикалық күйін сипаттайтын толқындық функцияның симметриясына деген талаптарға байланысты туындайды.

 Кванттық механиканың негізгі принциптеріне сәйкес, толқындық функция екі бозе бөлшектің (бүтін спинді бөлшек) орнын ауыстыру кезінде өзгеріссіз қалуы қажет, ал екі ферми бөлшектің (жартылай бүтін спинді бөлшек) орындарын ауыстырғанда таңбасын (знак)өзгертуі тиіс.

Екі атомды молекуланың айналмалы толқындық функциясы оның атомдарын сипаттайтын координатқа қатысты тақ немесе жұп болып келеді және айналмалы квант санының тақ немесе жұп болуына тәуелді болады.

 Әрқайсысының спині S болатын ядро үшін мүмкін болатын күйлердің саны (2S+1)2-тең, (S+1)(S-1) ядролық ̶ спинді құрастырушының орын ауыстыруына қатысты симметриялы, ал (2S+1) антисимметриялы болып табылады.

Осыған сәйкес Н2 үшін (ядролық спині 1/2 тең сутек атомының ядросы ферми бөлшек) былай жазуға болады:

  (7)

Дейтерий ядросы бозе-бөлшек болып табылады, себебі, ядролық спин бірге тең. Бұл жағдайда:

  (8)

Егер -өте кіші болса, онда .

 Сондықтан, бұл жағдайлар үшін:

, ( 9)

Басқаша айтқанда, бұл алынған мәліметтер ядролық және айналмалы құрастырушылар бір-біріне тәуелсіз болатын гетерогенді материалдар үшін алынғандарға ұқсас болып келеді. Тек қана бөлімінде екіге тең қосымша көбейткіш пайда болады. Жалпы жағдайда ол симметрия санын, яғни молекула - қа айналғанда өз-өзіне айнымай келетін жағдайлар санын сипаттайды.

Мұндай нақты қарастырудың тек сутек молекулалары үшін мағынасы бар. Басқа жағдайларда жоғары температуралық жуықтаулар қолдану жеткілікті;

 , (10)

мұндағы симметрия саны.

Бұл формула сызықты болса, көпатомды молекулалар үшін де дұрыс болады. Сызықты емес молекулалар үшін келесі формуланы қолданған дұрыс;

, мұнда-инерцияның негізгі үш моментінің көбейтіндісі.

Энергияны нолдік деңгейден бастап есептегенде молекулаға кіретін атомдарды сипаттайтын көбейткіштерді есепке алады. Химиялық реакция кезінде ядролардың спиндік сипаттамасы өзгермейді. Осының салдарынан термодинамикалық функцияларды есептегенде осы қозғалысқа байланысты қосылғыш ескерілмейді. Ядролық спинді ескермей есептелген термодинамикалық функциялардың мәндері виртуалды немесе практикалықдеп аталады.

Осыны ескере отырып және ілгерілмелі қозғалыстағыдай операцияларды жүзеге асырып былай жазуға болады:

 (11);  (13)

(12)  (14)

 (15)

 (16)

 (17)

, (18)

 

Практикалық жүйеде:

 (19)

 (20)

 (21)

 (22)

**Электрондық ауысулардың күй қосындысы**

Электрондық ауысулардың күй қосындысын төмендегі қатардың жеке мүшелерін тікелей қосу арқылы табуға болады:

 Qэл.ау.= е-Е/КТ[q0+q1e-(E-E) +q2 e-(E-E) +…]=e-E/KT∙ (1)

мұндағы Е0- нөлдік деңгейден есептелген энергия, - нөлдік деңгейден есептелген энергия үшін күй қосындысы.

Бірақ, көп жағдайларда жоғары емес температуралар үшін теңдеуді былай жазуға болады:

 Qэл.ау.=q0 (2)

мұндағы q0-негізгі электрондық күйдің туындалу еселілігі.

Инертті газдардың және басқа да көптеген молекулалардың атомдары үшін

q0 =1.Бірақ О2, S2 үшін q0 =3, WО үшін q0 =4, NО2 үшін q0 =2.

**Тербелмелі қозғалыстың күй қосындысы**

Тербелмелі қозғалыстың молекулалық күй қосындысын қарапайым гармоникалық осциллятор моделі түрінде көрсетуге болады:

 Qтер=(1-е-hcω/KT)-1 (3)

мұндағы с-жарық жылдамдығы; ωi-қалыпты тербеліс жиілігі; v-туындалу ескерілгендегі тербелістер саны.

Осыған сәйкес:

 (U-U0)тер= (4)

 Sтер =R (5)

 Фтер= - = (6)

 =R (7)

***«Статистикалық термодинамика» тақырыбы бойынша студенттердің өздігінен жұмысына арналған тапсырмалар (СӨЖ)***

**№ 1 СӨЖ тапсырмалары**

 ***1 тапсырма.*** 1,0133⋅105 Па қысымда және 500 К температурада СО молекуласының ілгерлемелі жағдайды құрайтын қосындысын анықтаңыз.

***2 тапсырма.*** 500 К -дегі айналмалы жағдайды құрайтын қосындыны анықтаңыз. СО инерция моменті 14,49⋅10 -47 кг⋅м2 тең.

***3 тапсырма.*** 500 К дегі СО молекуласының тербелмелі жағдайды құрайтын қосындыны тап, егер тербелмелі қозғалыстың жиілігі мынаған тең болса: 2,170⋅105 м -1.

 ***4 тапсырма.*** 1,0133⋅105 Па қысымдағы және 500 Ктемпературадағы СО молекуласының жағдай қосындысын анықтаңыз. Ілгерлемелі, айналмалы, тербелмелі жағдайды құрайтын қосындыны 1-3 тапсырмалардан аламыз.

***5 тапсырма.*** j=5айналмалы кванттық деңгейде болатын деңгейде болатын СО молекуласының үлесін анықта. 500 К, *Zайн =* 179,9 нөлдік тербелмелі деңгеймен қатынасында.

***6 тапсырма.*** Nl 273 К де және 101,3 кПа қысымда молекулалы ілгерлемелі жағдайды есепте. Егер *Н2* жағдайы үшін молекулулы ілгерлемелі қозғалыс 298 температурада мынаған тең 6,70⋅1028.

***7 тапсырма*.** *v* = 1тербелмелі деңгейдекванттық деңгейде болатын және нөлдік кванттық айналмалы деңгейде болатын 500 К, егер *Zтер* = 1,0019; *ωе* = 2,170⋅105 м -1; *ωехе* =13,37⋅102 м -1 СО молекуласының үлесін анықта.

**№ 2 СӨЖ тапсырмалары**

***1 тапсырма.*** 500 К температурадағы СО молекуласының ілгерлемеліні құрайтын ішкі энергияны есептеңіз.

***2 тапсырма.*** 500 К дегі СО молекуласы үшін айналмалыны құрайтын ішкі энергияны есептеңіз.

***3 тапсырма.*** 500 К дегі СО молекуласы үшін тербелмеліні құрайтын ішкі энергияны есептеңіз. Егер  = 6,245 болса.

***4 тапсырма.*** 500 К СО молекуласының ішкі энергиясын анықтаңыз.

***5 тапсырма.*** Тұрақты қысымда және 500 К температурада ілгерлемеліні құрайтын СО молекуласының жылу сыйымдылығын анықтаңыз

***6 тапсырма.*** 500 К дегі айналмалыны құрайтын СО молекуласының жылу сыйымдылығын анықтаңыз.

***7 тапсырма.*** 1,0133⋅105 Па қысымда, 500 К температурада СО молекуласы үшін жылу сыйымдықты есептеңіз.

**№ 3 СӨЖ тапсырмалары**

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

***2 тапсырма.*** *СО*  молекуласының энтропиясына ілгерілемелі үлесі әр түрлі жағдайда 148,5 Дж/(моль⋅К) тең. Дәл осындай жағдайдағы оттегінің энтропиясына ілгерілемелі үлесін есептеңдер

***3 тапсырма.*** 298 К температурада және 1 атм қысымда газ тәрізді азоттың мольдік энтропиясын,ішкі энергиясын,энтальпиясын,Гиббс және Гельмгольц энергияларын есептеңдер. Айналу тұрақтысы *В* = 2,00 см-1, тербеліс жиілігі *ω* = 2360 см -1. Электронды және ядроқұраушыларды ескермеуге болады.

***4 тапсырма.*** Метанол үшін 500 К температурада және 1,0133⋅105 Па қысымда  функциясын анықтаңдар.

***5 тапсырма.*** Метанол үшін  функциясын анықтаңдар.

**Әдебиеттер тізімі**

* 1. Оспанова А.К., Омарова Р.А. Статистикалык термодинамиканын негiздерi. – Алматы, 2011.
	2. Смирнова Н.А. Методы статистической термодинамики в физической химии. - М.: «Высшая школа», 1982. – 455 с.
	3. Еремин Е.Н. Основы химической термодинамики. - М.: «Высшая школа», 1974. – 341 с.
	4. Полторак О.М. Лекции по химической термодинамике. - М.: «Высшая школа»,1971. – 255 с.
	5. Оспанова А.К., Омарова Р.А. Основы статистической термодинамики. –Алматы, 2011.-
	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>

Кафедра физической химии МГУ им. М.В.Ломоносова

И.А. Васильева, В.А. Дуров, В.В. Еремин,
Е.Б. Рудный, В.Ф. Шевельков, И.Ю. Шилов

ЗАДАЧИ ПО СТАТИСТИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКЕ