әл-Фараби атындағы Қазақ Ұлттық Университеті
Химия және химиялық технология факультеті
Физикалық химия, катализ және мұнайхимия кафедрасы

«Физикалық химияның теориясы және мәселелері »

№8 лекция

Статистикалық термодинамиканың негіздері. Макрожүйелердегі бөлшектердің таралуы туралы Больцман заңы

Автор: PhD Савденбекова Б.Е.



Дәрістің мақсаты:
Статистикалық термодинамиканың негізгі ұғымдарын түсіндіру, макрожүйелердің термодинамикалық қасиеттерін микробөлшектердің қозғалысы мен энергиясына байланысты қарастыру, Больцман таралу заңының физикалық мәнін және оның бөлшектердің энергетикалық күйлер бойынша таралуын сипаттаудағы маңызын меңгерту.

Бақылау сұрақтары 1. Статистикалық термодинамика дегеніміз не және оның негізгі зерттеу нысаны қандай?
2. Макрокүй мен микрокүйдің айырмашылығы неде?
3. Больцман заңы нені сипаттайды?
4. Больцман таралу теңдеуіндегі шамалардың физикалық мағынасын Энергетикалық деңгей жоғарылаған сайын бөлшектер саны қалай
5. Температураның жоғарылауы бөлшектердің энергетикалық таралуына қалай әсер етеді?
6. Больцман таралу заңы мен химиялық реакция жылдамдығының арасында қандай байланыс бар?

Жоспар:
1. Микрокүйдің сипаттамасы
2. Больцман статистикасы
3. Жүйенің микрокүйлерінің санын есептеу мысалы
4. Микрокүйді есептеудегі Больцманның формуласы

Микрокүйдің сипаттамасы

Фазалық кеңістіктегі бір бөлшектің координаталары бір мезгілде алты параметрмен анықталады, сондықтан оны фазалық кеңістіктің нақты бір нүктесінде дәл бекіту мүмкін емес!

Сол себептен

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 ($q_1 \ldots q_f$) және импульсын ($p_1 \ldots p_f$) 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.

Қорытынды:
Статистикалық термодинамикада молекулалар әрдайым қозғалыста болып, импульспен алмасқандықтан, тепе-теңдіктегі кез-келген макрокүйге шексіз көп микрокүй сәйкес келеді.

Больцман статистикасы

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.

Қорытынды: 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.

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.

Для этого:

1. Молекулалардың ұяшықтарда орналасуының термодинамикалық ықтималдығын, демек берілген макрокүйдегі микрокүйлердің санын анықтайық.
2. 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	-	-

3. 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	c	-
	a c	b	-
	b c	a	-

Бұл кезде әр макрокүйге үш микрокүй сәйкес келеді.

4. 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 келеді	A	b	c
	a	c	b
	b	c	a
	b	a	c
	c	b	a
	c	a	b

Бұл кезде берілген макрокүйге алты микрокүй сәйкес келеді, демек біркелкі (тең) таралудың ықтималдығы ең үлкен.

Микрокүйді есептеудегі Больцманның формуласы

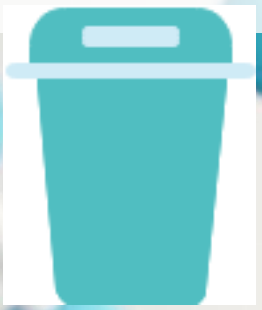
Термодинамикалық ықтималдықты анықтау үшін молекула орналасуының жалпы санын 1·2·3 =3! әр ұяшықта орналасу санына бөледі: (нөлдің факториалы бірге тең).

$$W_1 = \frac{3!}{3!\,0!\,0!} = 1;\quad W_2 = \frac{3!}{2!\,0!\,0!} = 3;\quad W_3 = \frac{3!}{1!\,1!\,1!} = 6$$

Термодинамикалық ықтималдық жалпы жағдайда:

$$W = \frac{N!}{N_1!\,N_2!\,\ldots N_n!}$$

мұндағы n – молекуланың жалпы; $N_1, N_2, \ldots, N_n$ – 1, 2, ..., n ұяшықтардағы молекулалар саны.









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

$$W_m = \frac{N!}{\left[\left(\frac{N}{n}\right)!\right]^n}$$

Мысал:
Егер $N = 15$ және $n = 3$ болса, онда $W_m = 7{,}6 \cdot 10^6$; $N = 20$ және $n = 4$ болса $W_m = 1{,}173 \cdot 10^{10}$. Молекула саны көбейген сайын біркелкі таралудың ықтималдығы өте тез өседі, сондықтан бір молі $6{,}022 \cdot 10^{23}$ молекуланы құрайтын кәдімгі газдар өзіне берілген көлемді біркелкі толтырып, тепе-теңдік күйге келеді.

Қорытынды: Тепе-теңдік күйдегі көп мөлшердегі микрокүйлерден құралған жүйе барлық фазалық кеңістікте бірқалыпты таралуға ұмтылады, сол себептен оның термодинамикалық ықтималдылығы максималды болады.

Қолданылған әдебиеттер тізімі:

1. Краснов К.С. и др. Физическая химия. М.: Высшая школа, 1995. - Книга 2. - 319 с.
2. Смирнова Н.А. Методы статистической термодинамики в физической химии. М. 1982.
3. Оспанова А.К., Омарова Р.А. Теоретические основы статистической термодинамики. Алматы.2011. с. 102.