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

«Физикалық химияның теориясы және мәселелері »

№10 лекция

Жүйе мен молекулаға арналған статистикалық сумма. Молекулалық статистикалық сумманың термодинамикалық функциялармен байланысы.



Автор: PhD Савденбекова Б.Е.

Дәрістің мақсаты:
Статистикалық термодинамиканың негізгі ұғымдарын, жүйе мен молекулаға арналған статистикалық сумманың физикалық мәнін түсіндіру; молекулалық статистикалық сумманың құрылымы мен түрлерін қарастыру; статистикалық сумма арқылы жүйенің ішкі энергиясы, энтропиясы, Гельмгольц және Гиббс энергиясы сияқты термодинамикалық функцияларын анықтау принциптерін меңгерту.

Бақылау сұрақтары:
1) Статистикалық термодинамика нені зерттейді және оның классикалық термодинамикадан айырмашылығы қандай?
2) Статистикалық сумма (бөлу функциясы) дегеніміз не және оның физикалық мағынасы қандай?
3) Жүйеге арналған статистикалық сумма қалай анықталады?
4) Молекулалық статистикалық сумма дегеніміз не?
5) Молекулалық статистикалық сумманың негізгі түрлерін атаңыз.
6) Ілгерілемелі, айналмалы, тербелмелі және электрондық қозғалыстардың статистикалық суммаларға қосатын үлесі қандай?
7) Молекулалық статистикалық сумма температураға қалай тәуелді?
8) Статистикалық сумма мен жүйенің ішкі энергиясы арасында қандай байланыс бар?
9) Статистикалық сумма арқылы энтропияны қалай анықтауға болады?
10) Молекулалық статистикалық сумма Гельмгольц және Гиббс энергияларымен қалай байланысты? Жүйеге арналған статистикалық сумма мен молекулалық статистикалық сумманың өзара байланысы қандай?

Статистикалық күй қосындыларының түрлері

Түрлі термодинамикалық шамаларды анықтау статистикалық қосындыларды есептеуден басталады, сондықтан статқосындының термодинамикадағы рөлі өте зор.

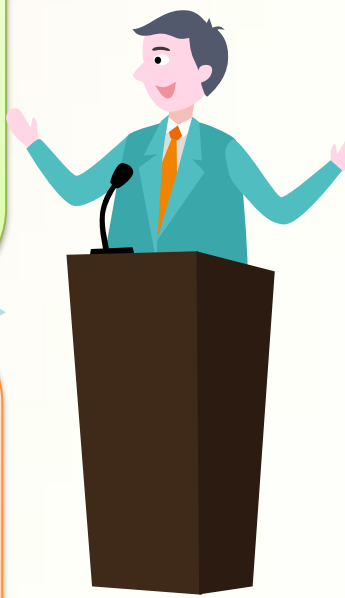
Молекуланың **жалпы (толық) энергиясы** оның әртүрлі энергияларының қосындысынан тұратыны белгілі. Олар: **ілгерілмелі, айналмалы, тербелмелі және электронды энергиялар**.

Бұл энергия түрлерінің бәрі жалпы алғанда дискретті.

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

$$E_i = E_{i\,\text{пост}} + E_{i\,\text{вр}} + E_{i\,\text{кол}} + E_{i\,\text{Эл}}$$

$$Z = Z_{\text{пост}} Z_{\text{вр}} Z_{\text{кол}} Z_{\text{эл}} Z_{\text{яд.сп}}$$



Ілгерілмелі қозғалыстың еркіндік дәрежелерін кванттау амалы жүйе көлеміне тәуелді. 1 $см^3$-ге жақын көлемдер үшін деңгейлердің арақашықтығы соншама аз болатындықтан деңгейлердің таралуын үздіксіз деуге болады.

Егер есептеудің басы ретінде ең төмен энергиялық күйге сай мән алынған болса, онда қозғалыстың жеке түрінің статқосындысы берілген температурада молекуламен толыққан энергия деңгейлерінің толық санын сипаттайды.

Ілгерілмелі статқосынды

1. **Идеал газдың** ілгерілмелі қозғалысының күй қосындысын есептеген кезде газ молекуласын белгілі бір массасы бар және **кеңістікте қозғалу қабілеті бар бөлшек ретінде қарастырады**

2. Жалпы алғанда ілгерілмелі қозғалыстың энергиясы кванттанбайды, яғни энергия үздіксіз өзгереді. Ілгерілмелі қозғалыс периодты өзгеретін тербелмелі, айналмалы және басқа қозғалыстардан сонысымен ерекшеленеді.

3. Бірақ ұзындығы жағынан шектелмеген ілгерілмелі қозғалыс периодтық қасиетке ие, сөйтіп оның энергиясының мәндері дискретті деп есептеледі. Қарапайым квантомеханикалық жүйені, яғни потенциалдық жәшіктегі бөлшекті қарастырайық.

4. Жәшіктің шектерінде бөлшектің потенциалды энергиясы шексіздікке дейін өседі деп есептеледі, бұл жағдай бөлшектің жәшіктен тыс шығуы мүмкін еместігін көрсетеді.

Бөлшектердің үдемелі энергиясын есептеу үшін формуланы шығару шарттары

1. Берілген бөлшек, мысалы газ молекуласы, өлшемдері l_x, l_y және l_z тікбұрышты жәшікте орналасқан дейік.
2. Бөлшек – жәшік жүйесіндегі бөлшектің потенциалды энергиясы $E_{пот}(x, y, z)$ жәшік ішінде тұрақты және нөлге тең деп алуға болады.
3. Жәшіктің шектерінде бөлшектің потенциалды энергиясы шексіздікке дейін өседі деп есептеледі, бұл жағдай бөлшектің жәшіктен тыс шығуы мүмкін еместігін көрсетеді.

Бірөлшемді ілгерілмелі қозғалыстың күй қосындысы үшін мынадай теңдеу алынады:

$$z_{\text{ілг(x)}} = \frac{(2\pi \cdot m \cdot kT)^{1/2}}{h} l_x. \quad (1)$$

Басқа екі координатаға (y және z) параллель қозғалыстардың күй қосындыларын да осылай есептеуге болады.

Барлық үш координаттар бойымен бөлшектің қозғалыстары бір-біріне тәуелсіз болатындықтан, потенциалды жәшіктегі бөлшектің ілгерілмелі қозғалысының толық күй қосындысы мына көбейтіндімен анықталады:

$$Z_{\text{ілг}} = Z_{\text{ілг(x)}} \cdot Z_{\text{ілг(y)}} \cdot Z_{\text{ілг}(z)} = \frac{(2\pi \cdot m \cdot kT)^{\frac{3}{2}}}{h^3} l_x l_y l_z, \qquad \text{немесе}$$

$$Z_{\text{ілг}} = \left(\frac{2\pi \cdot m \cdot kT}{h^2}\right)^{3/2} V = \left(\frac{2\pi \cdot M \cdot kT}{h^2 N_A}\right)^{3/2} V, \quad (2)$$

мұндағы V – молекулалар бар жәшіктің көлемі; m – молекула массасы; M – молярлық масса; N_A – Авогадро саны; h – Планк тұрақтысы; k – Больцман тұрақтысы. Барлық тұрақтылардың мәндерін (2.59)-теңдеуге қойып аламыз:

$$Z_{ілг} = 5{,}943 \cdot 10^{30} (MT)^{3/2} V,$$

мұндағы M кг/моль-мен, V м^3-пен өлшенеді, немесе

$$Zi_{лг} = 5{,}943 \cdot 10^{27} (MT)^{3/2} V, \quad (4)$$

мұнда M кг/моль-мен, Vл-мен өлшенеді.

Мысалы, сутек атомы үшін T= 298,15 К және V= 10 $^{-6}$ м^3 болғанда $Z_{ілг}$ = 9,675·10^{23}.



Бұдан былай бізге стандарттық күйдегі, қысымы P = 1 бар идеал газдың бір моліне қатысты шамалар қажет болуы мүмкін. Бұл жағдайда (11)-теңдеуге T температурадағы V-нің мәнін м^3-пен $\left(V = \frac{RT}{P} = 8{,}315 \cdot 10^{-5}\right)$ қою керек.

Сонда (4)-теңдеу бір бөлшектің статқосындысы үшін мына түрге келеді:

$$Z_{\text{ілг}} = 4{,}941 \cdot 10^{26} M^{\frac{3}{2}} T^{\frac{5}{2}}$$

Төменде мысал үшін оттек атомының ілгерілмелі статқосындысының мәндері берілген:

T, К	298,15	500	1000	1500
$Z \cdot 10^{-30}$	1,53	5,59	31,6	87,1



Айта кететін бір жағдай, егер $P \neq 1$ атм болса, онда

$$Z_{\text{ілг}} = \frac{4{,}941 \cdot 10^{26} M^{\frac{3}{2}} T^{\frac{5}{2}}}{P}$$

Айналмалы статқосынды

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

$$E_{\text{айн}} = \frac{h^2}{8\pi \cdot I} J(J+1), (1)$$

мұнда I – молекуланың инерция моменті, ол 10^{-47} кг·м^2-өлшеммен жиі беріледі және мына формуламен есептеледі:

$$I = r_e^{\,2} \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$$



J – айналмалы кванттық сан, мәндері бүтін 0, 1, 2, ... сандарға тең.

Айналмалы энергияның әр деңгейіне (J-дің мәніне) әр деңгейдің туындалуы (статсалмағы) ($2J+1$) сәйкес келеді.

Молекула қатты ротатор деп есептеледі, егер оның инерция моменті энергиялық күйіне тәуелсіз болса. Көп жағдайлар үшін молекуланы қатты ротатор деген жорамал дұрыс. Сызықты қатты молекулалар үшін (жоғары температураларда) айналмалы статқосынды мына формуламен есептеледі:

$$Z_{\text{айн}} = \frac{8\pi^2 I \cdot kT}{\sigma \cdot h^2}, (2)$$

мұндағы σ - молекуланың әртүрлі қалпына (бұрылуы емес!) тең симметрия саны. Симметрия саны 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 $\sigma = 2$, мысалы H_2, N_2, O_2, $HCCH$ молекулалары, ал симметриялы емес (бейсимметриялы) сызықты молекулалар үшін $\sigma = 1$, мысалы HCl, HD, $HCCD$ молекулалары.

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

$$Z_{\text{айн}} = \frac{2{,}4828 \cdot 10^{-2} \cdot IT}{\sigma}, (3)$$

мұндағы I – инерция моменті, өлшем бірлігі 10^{-47} кг·м^2.



Төменде H_2 және O_2 молекулаларының параметрлері келтірілген:

	H_2	
Ядролардың тепе-теңдік арақашықтығы r_e, нм	0,0741	0,1207
Инерция моменті I, 10^{-47} кг·м^2	0 .46	19,35

және әртүрлі температурадағы айналмалы статқосындылары:

T, К	298,15	1000	2000
$Z_{вр}$ H_2 үшін	1,70	5 ,71	11,42
$Z_{вр}$ для O_2 үшін	71,6	240,2	480,4

Сызықты емес қатты молекулалар үшін (жоғары температураларда):

$$Z_{\text{вр}} = \frac{\sqrt{\pi}}{\sigma}\left(\frac{8\pi^2 kT}{h^2}\right)^{3/2} (I_1 I_2 I_3)^{1/2}, (4)$$

мұндағы I_1, I_2, I_3 – молекуланың басты (негізгі) инерция моменттері. Тұрақтылардың сандық мәндерін қойып, табамыз:

$$Z_{\text{вр}} = 6{,}9342 \cdot 10^{-3} T^{\frac{3}{2}} (I_1 I_2 I_3)^{\frac{1}{2}} / \sigma, (5)$$

мұндағы I_i–дің өлшем бірлігі 10^{-47} кг·м^2.

Мысал ретінде CH_4 және CCl_4 молекулаларының айналмалы статқосындыларын келтірейік. Бұл молекулалардың жоғарыдағы өлшем бірлігі бойынша есептелген инерция моменттері сәйкесінше 5,336 және 490,175. Симметрия саны σ = 12:

T, К	298,15	1000	2000
$Z_{вр}$ CH_4 үшін	36,7	225,3	637,10
$Z_{вр}$ CCl_4 үшін	32284	198310	560900

Тербелмелі статқосынды

Гармоникалық осцилятордың тербелмелі статқосындысы мына теңдеумен анықталады:

$$Z_{\text{кол}} = \frac{1}{1 - exp\left(-\frac{h\nu}{kT}\right)}. (6)$$

мұндағы $\frac{h\nu}{k}$ шамасы *характеристикалық тербелмелі температура* деп аталады, яғни $\Theta_{\text{кол}} = \frac{h\nu}{k}. (7)$

Туындалу болмаған жағдайда деңгейлердің молекуламен толығуы тек экспоненциалдық көбейткішпен анықталады, сондықтан молекулалардың ең көп орналасуы тек нөлінші деңгейде болады.

Характеристикалық температурадан төмен температураларда тербеліс әлсіз болатындықтан тек нөлінші тербеліс деңгейі молекуламен толады деп есептеуге болады. Әдетте тербеліс жиілігі ω_e см $^{-1}$-мен келтіріледі. Сонда

$$\Theta_{i\ \text{кол}} = \frac{\omega_e ch}{k} = 1{,}4388\omega_e, (8)$$

мұндағы $\Theta_{терб}$ Кельвинмен (К) беріледі; c = 2,9979·10^8 м/с.

Көп атомды молекулалар үшін тербелмелі статсумманы есептеу әлдеқайда қиын.

Көптеген екі атомды газдар үшін, молекуладағы электрон энергиясының туындалуға ұшырамаған қалыпты деңгейінің туындалу саны бірге тең (g_0 =1); фтор молекуласы үшін g_0 = 2; оттек молекуласы үшін g_0 = 3 және т.с.с.; g_0-дің шамалары кванттық механиканың әдістерімен есептеледі.

Көптеген молекулалардың негізгі электрондық күйлері туындалмаған болады. Электрондық қозу энергиясы $\Delta E_{эл}$, мысалы, толқын ұзындығы 500 нм болатын жұтылу спектрінің көрінетін бөлігінде 20000 см $^{-1}$-ге тең. Бқл жағдайда характеристикалық тербелмелі температураны есептейтін формуламен есептелген характеристикалық электрондық температура 20000 К-ге тең. Егер $\Delta E_{эл}$ эВ-пен (1 эВ = 8059,22 см$^{-1}$) берілсе, онда

$$Z_{\text{эл}} = \frac{8059{,}22ch\Delta E_{\text{эл}}}{k}, (9)$$

Әдетте $Z_{эл}$ шамасы өте жоғары, бірақ көп жағдайларда $Z_{эл}$ = 1 деп алуға болады.

Ядролық спиндік статқосынды

Ядролық спиндік статқосынды қозғалыс мөлшерінің ядролық спиндік моментімен байланысты. Оның шамасы ядролық спиндік туындалумен анықталады. Спині /бір ядро үшін

$$Z_{\text{яд.сп}} = 2I + 1. \quad (10)$$

Егер молекулада спині I_i бірнеше ядролар болатын болса, онда

$$Z_{\text{яд.сп}} = \prod_i (2I_i + 1). \quad (11)$$

Химиялық реакция кезінде ядролық өзгерістер болмайды. Сондықтан әдетте өнімдер үшін $Z_{яд.\ СП}$ шамасы бастапқы заттар үшін де $Z_{яд.\ СП}$ шамасына тең болады. Бұдан ядролық спиндік статқосынды химиялық реакцияның тепе-теңдік константасына әсер етпейтінін көреміз. ($Z_{яд.\ СП}$ жағдайы $Z_{эл}$ жағдайынан түбелікті өзгеше, себебі электрондық спиндік күй химиялық реакция кезінде өзгеруі мүмкін). Сондықтан термодинамикалық есептеулерде шартты түрде

$$Z_{яд.\ СП} = 1. \quad (12)$$

Қорытынды: статистикалық қосынды – қозғалыстың жекелеген түрлеріне сәйкес келетін статсуммалардың туындысы:

$$Z = Z_{пост} Z_{вр} Z_{кол} Z_{эл} Z_{яд.сп}.$$

$Z_{айн}$ үшін барлық формулалар айналу кезіндегі кванттық әсерлер елеусіз болған кезде жеткілікті жоғары температура жағдайында келтірілген.

Пайдаланылған 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.