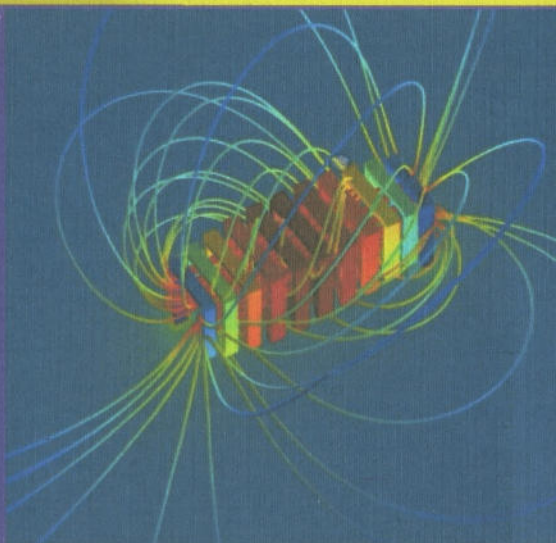


Т.А.Тұрмамбеков , П.А.Саидахметов

# СТАТИСТИКАЛЫҚ ФИЗИКА ЖӘНЕ ТЕРМОДИНАМИКА

ОҚУ ҚҰРАЛЫ



.7  
6  
6

Түркістан, 2016

**ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫНЫҢ БІЛІМ ЖӘНЕ ҒЫЛЫМ  
МИНИСТРЛІГІ  
Қ.А.Ясауи атындағы ХАЛЫҚАРАЛЫҚ ҚАЗАҚ-ТҮРІК  
УНИВЕРСИТЕТІ**

**Тұрмамбеков Т.А., Саидахметов П.А.**

**СТАТИСТИКАЛЫҚ ФИЗИКА ЖӘНЕ ТЕРМОДИНАМИКА  
ОҚУ ҚҰРАЛЫ**

5В011000,5В060400- Физика мамандығы студенттеріне арналған

Түркістан, 2016

ӘОЖ 530.1(075.8)

КБЖ 22.317Я73

Т86

Қожа Ахмет Ясауи атындағы Халықаралық қазақ-түрік университеті Сенат мәжілісінің 2016 жылғы №1 хаттамасы шешімімен баспаға ұсынылған.

Пікір жазғандар:

Аширбаев Н.К. ф.-м.ғ. д., профессор, М.Әуезов атындағы Оңтүстік Қазақстан мемлекеттік университеті.

Бақтыбаев Ә.Н. – ф.м.-ғ.д., профессор, Қ.А. Ясауи атындағы Халықаралық қазақ-түрік университеті

Т86

Т.А.Тұрмамбеков, П.А.Саидахметов, СТАТИСТИКАЛЫҚ ФИЗИКА ЖӘНЕ ТЕРМОДИНАМИКА Түркістан: Қ.А.Ясауи атындағы Халықаралық Қазақ-Түрік университеті, 2016- 96 бет

ISBN 978-601-243-818-5

Оқу құралы теориялық физика курсының «Статистикалық физика және термодинамика» пәнінің оқу жоспары және бағдарламасы бойынша талаптарына сай жасалған. Оқу құралында статистикалық физика және термодинамиканың барлық бөлімінен тақырыптардың аталуы, сол тақырыпқа сай қажетті формулалар, сабақтың мақсаты, сабақты өткізу барысы, содан кейін студенттердің өз бетінше пәнді игеруге арналған өрнектері қарапайым күйде берілген. Студенттер үшін қажетті мәліметтер толығымен қамтылған.

ӘОЖ 530.1(075.8)

КБЖ 22.317Я73

©Тұрмамбеков Т.А., Саидахметов П.А.  
Түркістан 2016

ISBN 978-601-243-818-5

© ХАЛЫҚАРАЛЫҚ ҚАЗАҚ-ТҮРІК УНИВЕРСИТЕТІ, 2016ж.  
МАЗМҰНЫ

## МАЗМҰНЫ

### I – ТАРАУ

1.1 КӨП БӨЛШЕКТІ СИСТЕМАЛАРДЫ ТІЗБЕКТЕ МЕХАНИКАЛЫҚ СИПАТТАУ МҮМКІН ЕМЕСТІГІ.....	05
1.2 ФАЗАЛЫҚ КЕҢІСТІК. ГИББС ӘДІСІНІҢ МӨНІ.....	06
1.3 МАКРОСКОПИЯЛЫҚ ШАМАЛАР ФАЗАЛЫҚ ОРТАШАЛАР РЕТІНДЕ.....	07
1.4 ЛИУВИЛЛЬ ТЕОРЕМАСЫ.....	08
1.5 СТАЦИОНАР ҮЛЕСТІРУ ФУНКЦИЯЛАРЫ.....	10
1.6 СИСТЕМАНЫҢ ТЕПЕ-ТЕҢДІГІ. ІШКІ ЖӘНЕ СЫРТҚЫ ПАРАМЕТРЛЕР.....	11
1.7 МИКРОКАНОНИКАЛЫҚ ҮЛЕСТІРУ.....	12
1.8 КАНОНИКАЛЫҚ ҮЛЕСТІРУ.....	13
1.9 КВАНТТЫ СИСТЕМАЛАРҒА СТАТИСТИКАЛЫҚ ӘДІСТІ ҚОЛДАНУ ЕРЕКШЕЛІГІ.....	15

### II - ТАРАУ

СТАТИСТИКАЛЫҚ ЖӘНЕ ФЕНОМЕНОЛОГИЯЛЫҚ ТЕРМОДИНАМИКА,	
2.1 МАКРОСКОПИЯЛЫҚ СИСТЕМАНЫҢ ІШКІ ЭНЕРГИЯСЫ. ТЕРМОДИНАМИКАНЫҢ БІРІНШІ БАСТАМАСЫ.....	17
2.2 ТЕРМОДИНАМИКАНЫҢ ЕКІНШІ БАСТАМАСЫ.....	17
2.3 ЖҰМЫС ЖӘНЕ ҚЫСЫМ.....	19
2.4 КВАСИСТАТИКАЛЫҚ ПРОЦЕСТІҢ ЖАЛПЫ ЖАҒДАЙЫНДА СИСТЕМАНЫҢ ЭНЕРГИЯСЫНЫҢ ӨЗГЕРІСІ.....	20
2.5 ЭНРОПИЯ ЖӘНЕ НЕГІЗГІ ТЕРМОДИНАМИКАЛЫҚ ТЕҢДІК.....	22
2.6 ЭНТРОПИЯНЫҢ ӨСУ ЗАҢЫ.....	24
2.7 НЕГІЗГІ ТЕРМОДИНАМИКАЛЫҚ ТЕҢСІЗДІК.....	25
2.8 ПРОЦЕСТЕРДІҢ МАКСИМАЛ ЖҰМЫСЫ.....	26
2.9 АЙНАЛМА ЕМЕС ПРОЦЕСТЕРДІҢ МАКСИМАЛ ЖҰМЫСЫ ЖӘНЕ ТЕРМОДИНАМИКАЛЫҚ ПОТЕНЦИАЛДАР.....	29
2.10 ТЕРМОДИНАМИКАЛЫҚ ПОТЕНЦИАЛДАР ҚАСИЕТІ.....	31
2.11 КЕЙБІР ТЕРМОДИНАМИКАЛЫҚ ҚАТЫНАСТАР.....	33
2.12 ТЕРМОДИНАМИКАЛЫҚ ШАМАЛАРДЫ ТҮРЛЕНДІРУ ӘДІСІ.....	34
2.13 ТЕРМОДИНАМИКАЛЫҚ ШАМАЛАРДЫ СТАТИСТИКАЛЫҚ ӘДІСПЕН АНЫҚТАУ.....	36
2.14 ДЖОУЛЬ-ТОМСОН ЭФФЕКТИСІ.....	37
2.15 ТЕРМОДИНАМИКАНЫҢ ҮШІНШІ БАСТАМАСЫ.....	41

### III – ТАРАУ. ИДЕАЛ ГАЗ.

3.1 ҮЛЕСТІРІЛУ ФУНКЦИЯСЫ, ТЕРМОДИНАМИКАЛЫҚ ФУНКЦИЯЛАР ЖӘНЕ ИДЕАЛ ГАЗ КҮЙІНІҢ ТЕНДЕУІ.....	43
3.2 МАКСВЕЛ – БОЛЫҒМАН ҮЛЕСТІРІЛУ.....	45
3.3 БОЛЫҒМАН ҮЛЕСТІРІЛУІН ҚОЛДАНУ МЫСАЛДАРЫ.....	47
3.4 ИДЕАЛ ГАЗДАРДЫҢ ЖЫЛУ СЫЙЫМДЫЛЫҚТАРЫНЫҢ КЛАССИКАЛЫҚ ТЕОРИЯСЫ.....	49
3.5 ИДЕАЛ ГАЗДАР ЖЫЛУ СЫЙЫМДЫЛЫҚТАРЫНЫҢ КВАНТТЫҚ ТЕОРИЯСЫ.....	51

### IV- ТАРАУ. РЕАЛ ГАЗДАР

4.1 СИСТЕМАДАҒЫ МАЛЕКУЛАЛАРДЫҢ ӨРЕКЕТТЕСУІ.....	56
4.2 ӘЛСІЗ ИДЕАЛ ЕМЕС ГАЗ ТЕНДЕУІ.....	57

### V-ТАРАУ. ФАЗАЛАР ТЕПЕ-ТЕНДІГІ ЖӘНЕ ФАЗА-ЛЫҚ АУЫСУ

5.1 ҮЛКЕН КАНОНИКАЛЫҚ ҮЛЕСТІРІЛУ. ХИМИЯЛЫҚ ПОТЕНЦИАЛ.....	62
5.2 ФАЗАЛЫҚ ТЕПЕ-ТЕНДІКТЕР.....	64
5.3 ТЕМПЕРАТУРА, ҚЫСЫМ ЖӘНЕ ХИМИЯЛЫҚ ПОТЕНЦИАЛДАР ТЕНДІГІ.....	66
5.4 ФИЗИКАЛЫҚ ТЕПЕ – ТЕН ҚИСЫҒЫНЫҢ ТЕНДЕУІ.....	67
5.5 ҚАНЫҚҚАН ПАР ҚЫСЫМЫНЫҢ ТЕМПЕРА – ТУРАЛЫҚ ТӘУЕЛДІЛІГІ.....	69
5.6 ГИББС ФАЗАЛАР ӨРЕЖЕСІ.....	70
5.7 ЕКІНШІ ТЕКТІ ФАЗАЛЫҚ АУЫСУ ТЕОРИЯСЫ.....	72

### VI – ТАРАУ. БІРДЕЙ МИКРОБӨЛШЕКТЕРДЕН ТҰРАТЫН СИСТЕМАЛАРДЫҢ КВАНТТЫ СТАТИСТИКАСЫ

6.1 ЭЛЕМЕНТАР БӨЛШЕКТЕРДІҢ ТЕПЕ – ТЕНДІГІН ТІЗБЕКТІ ЕСЕБІ.....	75
6.2 БОЗЕ ЖӘНЕ ФЕРМИ ҮЛЕСТІРІЛУ.....	75
6.3 АҒЫНДАУ КРИТЕРИЙІ.....	77
6.4 МЕТАЛДАҒЫ ЭЛЕКТРОНДЫ ГАЗҒА ФЕРМИ-ДИРАК СТАТИСТИКАСЫН ҚОЛДАНУ.....	79
6.5 ФОТОНДЫ ГАЗ СИЯҚТЫ ТЕПЕ- ТЕНДІК СӘУЛЕЛЕНУ.....	81

### VII – ТАРАУ. ФЛУКТУАЦИЯ ТЕОРИЯСЫНЫҢ ЭЛЕМЕНТТЕРІ.

7.1 ФЛУКТУАЦИЯ АНЫҚТАМАСЫ.....	84
7.2 ЖАРЫҚТЫҢ ТЫҒЫЗДЫҚ ФЛУКТУАЦИЯСЫНДА ШАШЫРАУЫ.....	84
7.3 БРОУНДЫҚ ҚОЗҒАЛЫС.....	85

### VIII – ТАРАУ. ТЕПЕ-ТЕҢ ЕМЕС ПРОЦЕСТЕР ТЕОРИЯСЫНЫҢ НЕГІЗІ.

8.1 ЛОКАЛЬДІ ТЕПЕ-ТЕНДІК ПРИНЦИПІ.....	89
8.2 БОЛЫҒМАН ТЕНДЕУІ.....	89
ӘДБИЕТТЕР.....	92

### I – ТАРАУ

#### 1.1 КӨП БӨЛШЕКТІ СИСТЕМАЛАРДЫ ТІЗБЕКТЕ МЕХАНИКАЛЫҚ СИПАТТАУ МҮМКІН ЕМЕСТІГІ.

Кез келген макроскопиялық система көптеген бөлшектерден тұрады. Бұндай системаларды алғаш рет және бірден-бірі табиғи тұрғыдан сипаттау деп механикалық сипаттауды атаған жөн. Шындығында, макроскопиялық тұрғыдан егер системаны құрайтын барлық бөлшектердің қозғалысы мен орны белгілі болса, онда система күйі белгілі болады. Одан әрі классикалық механика заңдарын қолдана келіп, система күйінің уақыт бойынша өзгерісін бақылап, оның келесі уақыттағы қозғалысын анықтауға болады. Бұл физикалық системаны сипаттаудың механикалық тәсілі. Біздің системамыз консервативті /тұйық/ және әрқайсысының  $S$  еркіндік дәрежесі бар  $N$  бірдей бөлшектерден тұрсын делік. Оны сипаттау үшін  $sN$  жалпыланған координата мен  $sN$  жалпыланған жылдамдықты білу керек. Бұл координаталарды және олардың уақыттан тәуелділігін II-текті Лагранж теңдеуінің шешімінен анықтауға болады:

$$\frac{d}{dt} \left( \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_k} \right) - \frac{\partial L}{\partial q_k} = 0 \quad (k=1, 2, \dots, sN) \quad (1)$$

мұндағы  $L(q, \dot{q})$  - кинетикалық және потенциалдық энергиялар айырымына тең Лагранж функциясы. Бұл теңдеулерді шешу бізге  $q_k$  жалпыланған координатаның уақыттан және  $2sN$  бастапқы шарттардан /барлық бөлшектер үшін бастапқы моменттегі  $q_k$  және  $\dot{q}_k$  мәндерін/ тәуелділігін береді. Бұндай система үшін Лагранж теңдеулерінің орнына Гамильтон теңдеулерін жазуға болады:

$$q_k = \frac{\partial H}{\partial p_k}; p_k = - \frac{\partial H}{\partial q_k} \quad (2)$$

мұндағы  $p_k$  – жалпыланған импульстар, мына қатынастан анықталады:

$$p_k = \partial L / \partial \dot{q}_k$$

және жалпыланған координаталар және импульстар арқылы өрнектелген, системаның механикалық энергиясына тең:  $H(q, p)$

/ кинетикалық+потенциалдық/ Гамильтон функциясы

$$H=K(p)+U(q)$$

Жазылған теңдеулер системасын шешумен есеп тәмамдалатын сияқты. Дегенмен, егер кез келген макросистемадағы бөлшектер санын  $\sim 10^{23}$  және барлық молекулалардың бастапқы уақыт моментіндегі координаталарын және жылдамдықтарын, яғни бастапқы шарттарын анықтау мүмкін еместігін ескерсек, онда есеп шешілмейтін болып шығады. Көптеген бөлшектер системасын статистикалық әдіспен сипаттау жақсы нәтижеге келтіреді. Бұл жерде мәселе формалды механикалық сипаттау мүмкін еместігінде ғана емес, бұндай системаларда аз бөлшекті системаларында орындалмайтын статистикалық заңдылықтар байқалады.

## 1.2 ФАЗАЛЫҚ КЕҢІСТІК. ГИББС ӘДІСІНІҢ МӘНІ.

Статистикалық физиканың ең жалпы әдістерінің бірі болып Гиббс әдісі табылады. Ол бөлшектері өзара өте күшті байланыста болатын кез келген макросистеманы зерттеуге мүмкіндік береді. Гиббс әдісінің көмегімен элементар молекулалық-кинетикалық көрініс негізінде шығарылған барлық нәтижелерді дербес жағдайлар түрінде алуға болады. Гиббс әдісінде системаларды сипаттау үшін фазалық кеңістік ұғымы қолданылады. Фазалық кеңістік немесе  $sN$  еркіндік дәрежелі системаның  $\Gamma$ -кеңістігі деп тік бұрышы /декартты/ осінде  $sN$  жалпыланған координаталар  $q$  және соларға орайлас  $sN$  жалпыланған импульстар  $P$  түсірілген  $2sN$  өлшемді абстрақтылы кеңістікті айтады. Фазалық кеңістікте системаның механикалық күйі нүктемен кескінделеді, оны фазалық нүкте немесе фаза деп атайды. Уақыт өтуіне байланысты системаның күйі өзгереді және фазалық нүкте фазалық траектория бойынша орын ауыстырады, тұйық система жағдайында бұл фазалық нүкте тұрақты энергия гипербетінде жатады:

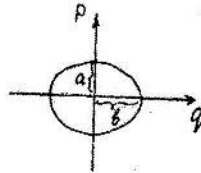
$$H(q, p) = E = \text{const} \quad (3)$$

Фазалық кеңістікте системаның кез келген траекториясы  $2sN$  бастапқы шарттарымен анықталады. Ол қиылыспайды, тұйық бола алады. Бұл механикалық системада бастапқы шарттар бірдей болған кезде шешімнің бірімәнді болуы керектігімен анықталады. Мысалы: Квазисерпімді күш –  $kx$  әсерінен қайсыбір түзу бойымен қозғалатын материалдық нүкте, яғни гармоникалық осциллятордың фазалық траекториясын қарастырайық. Мұндағы  $X$  – тепе-теңдіктен ауытқу. Осциллятор бір ғана еркіндік дәрежеге ие болғандықтан, жалпыланған координата ретінде тепе-теңдік қалыптан ауытқу -  $x$ -ті алуға болады, яғни  $q = x$

$$\text{Сонда} \quad H(q, p) = K + U = \frac{p^2}{2m} + \frac{kq^2}{2} = E = \text{const}$$

$$(4) \quad \text{бұдан} \quad \frac{p^2}{2mE} + \frac{q^2}{2E/k} = 1$$

$$\text{бұл жарты остері} \\ a = \sqrt{2mE}; \quad b = \sqrt{\frac{2E}{k}}$$



Болатын Эллипс теңдеі.

Нүктенің тербелісінің толық периодында оның фазалық нүктесі Эллипс бойынша толық айналыс жасайды. Осциллятордың түрлі энергияларына түрлі жарты ості эллипстер сәйкес келеді. Кәдімгі кеңістікке ұқсас системаның барлық координаталары мен импульстарының дифференциалдарының көбейтіндісі фазалық кеңістіктің көлем элементі деп атаймыз.

$$d\Gamma = \prod_i dq_i dp_i, \quad (6)$$

Гиббс әдісінің мәні мынада. Таңдап алған системаны сыртқы ортаға батырылған күйде /термостат/ қарастырамыз. Ортамен әрекеттесу салдарынан системаның микрокүйі уақыт өтуіне байланысты күрделі заң бойынша өзгереді. Системаның еркіндік дәрежесінің көптігінен бұл өзгерісті есептеу мүмкін емес, және керек те емес, себебі бізге оның әрбір бөлшегінің күйі емес, системаның макроскопиялық күйі керек. Біз фазалық кеңістікте сипаттауыш нүкте фазалық кеңістіктің кішкене көлемі арқылы бірнеше рет өтетін шатасқан траектория бойынша қозғалады дей аламыз. Ол енді тұрақты энергия бетінде жатпайды, себебі ортамен әрекеттесуге байланысты бұл энергия баяу өзгереді. Көрсетілген жағдай  $d\Gamma$  ға пропорционал фазалық көлемін кез келген элементіне сипаттауыш нүктенің болу ықтималдығын енгізуге мүмкіндік береді:

$$dW(q, p) = f(q, p) d\Gamma \quad (7)$$

мұндағы  $f(q, p)$  – ықтималдық тығыздығы немесе системаның үлестіру функциясы. Ол нормалау шартын қанағаттандыруы керек.

$$S_e f(q, p) d\Gamma = 1 \quad (8)$$

Системаның үлестіру функциясын біле отырып, координаталар мен импульстардың кез келген функциясының орташа мәнін табуға болады:

$$\bar{F} = \int F(q, p) f(q, p) d\Gamma \quad (9)$$

Егер біз фазалық нүктені бақылап және оның өте аз ауытқу аралығында фазалық траекториясындағы орнын белгілесек, онда өте үлкен уақыт аралығында осындай лездік орындар жиыны  $\Gamma$  – кеңістікті  $f(q, p)$ -ға пропорционал тығыздықпен толтырады. Гиббстің ұсынған тәсілінің мағынасы мынада: уақыт өтуіне байланысты бір фазалық нүктенің қозғалысын бақылау орнына  $\Gamma$  – кеңістікте  $\rho(q, p)$  тығыздықпен тараған фазалық нүктелер жиынын көз алдымызда елестетеміз. Бұл  $t = 0$  қайсыбір бастапқы уақыт моментінде  $P_i$  және  $q_i$  мәндерімен ғана ажыратылатын бір физикалық системаның көптеген экзemplярын елестету деген сөз.

Мысалы, егер бір сосудтағы газды бақыласақ, онда көз алдымызға газы бар көптеген сосудтарды елестетуіміз керек.

Системаның экзemplярларының бұндай коллективін /елестететін / статистикалық ансамбльдер дейді. Бастапқы шарттардың және ортамен әсерлесудің түрлілігінен уақыт өтуіне байланысты түрліше өзгереді. Бұл әрбір фазалық нүктенің өз траекториясы бойынша қозғалатындығын көрсетеді.

Бұл нүктелер жиыны  $\Gamma$  – кеңістікте газ немесе тығыздығы  $\rho(q, p, t)$  болатын сұйық құрайды.

## 1.3 МАКРОСКОПИЯЛЫҚ ШАМАЛАР ФАЗАЛЫҚ ОРТАША РЕТІНДЕ

Системаның кез келген макропараметрін прибормен өлшеу үшін қайсыбір  $t$  уақыт аралығында система көптеген микрокүйлер қатарын өтеді және оның фазалық нүктесі фазалық кеңістікте траекторияның кейбір кесіндісін өтеді.

Қайсібір  $F(q(t), P(t))$  параметрдің орташа мәнін табу үшін оның мәнін уақыт бойынша орташалау керек.

$$\bar{F} = \frac{1}{\tau} \int_0^{\tau} F dt \quad (10)$$

Бірақ уақыт бойынша орташа шамасын табу жалпы жағдайда мүмкін емес, себебі микрокүйдің барлық уақыттық өзгерісін бақылау мүмкін емес. Сондықтан статфизикада физикалық параметрді фазалық орташа ретінде қарастыру ұсынылады, яғни бір системаның уақыт бойынша орташасының орнына сол бір уақыт моментіндегі көптеген системалардың /фазалық ансамблі бойынша/ орташа мәнін алады. Яғни тәжірибе байқалатын физикалық шамалар берілген микрокүймен сыйысатын, микрокүйлер жиыны бойынша есептелген орташа мәндер секілді табылуы мүмкін. Кез келген макроскопиялық шама  $\bar{F}$  үлестіру функциясы арқылы табылуы мүмкін.

$$\bar{F} = \int F(q, p) f(q, p) d\Gamma \quad (11)$$

Бұл жағдайда фазалық орташалар тәжірибеден анықталатын уақыт бойынша орташаға тең деп жорамалдайды. Бұл жорамалдың жалпы дәлелдемесі жоқ және оны эргодикалық гипотеза деп атайды. Сонымен  $f$  фазалық кеңістікте системаның үлестірілу функциясын іздеу негізгі есеп болып табылады. Бірақ оны жасамас бұрын алдымен фазалық нүктелер тығыздығы бағынатын тендеуді, ендеше оған пропорционал  $f$  функциясын қорытуымыз керек.

#### 1.4 ЛИУВИЛЛЬ ТЕОРЕМАСЫ.

Фазалық нүктелері  $\rho(q, p, t)$  тығыздығымен таралған  $\Gamma$  фазалық кеңістіктің қайсібір көлемін қарастырайық. Фазалық нүктелер пайда болмайды және жоғалмайтындықтан /ансамбльдің экзеплярлар саны тұрақты/ көлемдегі бірлік уақытқа нүктелер санының азаюы  $-\frac{d}{dt} \int \rho d\Gamma$   $\Gamma$  көлемінің шекарасы

арқылы өтетін осы нүктелер ағынымен сәйкес келуі керек. Ендеше

$$-\frac{d}{dt} \int \rho(q, p, t) d\Gamma = - \int \frac{\partial \rho}{\partial t} d\Gamma = \int \rho \bar{U} d\bar{\sigma} \quad (12)$$

мұндағы  $\bar{U}$  - фазалық нүктелердің  $2sN$  - өлшемді жылдамдық векторы ( $\bar{U} - \dot{g}_k, \dot{P}_k$  проекцияларына ие болады)

ал  $d\bar{\sigma}$  -  $\Gamma$  көлемді шектейтін беттің бағытталған элементі.

Гаусс теоремасын қолданып, беттік интегралды көлемдікке түрлендіреміз.

$$\text{Сонда } \int \left[ \frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla(\rho \bar{U}) \right] d\Gamma = 0; \quad (13) \text{ тендеуін аламыз немесе } \Gamma$$

Қалауымызша алғандықтан

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla(\rho \bar{U}) = 0 \quad (14)$$

Бұл фазалық нүктелер тұрақтылығын білдіретін кәдімгі үздіксіздік тендеуі.  $\bar{U}$  векторы системаның қасиетін білдіреді. Системаның импульсы мен координатасы Гамильтон формасындағы механика тендеулеріне бағынады деп есептеп

$$\dot{g}_k = \frac{\partial H}{\partial P_k}; \quad \dot{P}_k = - \frac{\partial H}{\partial g_k}$$

тендеудің екінші мүшесін түрлендіреміз:

$$\nabla(\rho \bar{U}) = \sum_{k=1}^{sN} \left[ \frac{\partial}{\partial q_k} (\rho \dot{q}_k) + \frac{\partial}{\partial P_k} (\rho \dot{P}_k) \right] = \rho \sum_{k=1}^{sN} \left[ \frac{\partial \dot{q}_k}{\partial q_k} + \frac{\partial \dot{P}_k}{\partial P_k} \right] + \sum_{k=1}^{sN} \left[ \frac{\partial \rho}{\partial q_k} \dot{q}_k + \frac{\partial \rho}{\partial P_k} \dot{P}_k \right] \quad (15)$$

Оң бөліктегі бірінші қосылғыш нольге тең, себебі:

$$\frac{\partial \dot{q}_k}{\partial q_k} + \frac{\partial \dot{P}_k}{\partial P_k} = \frac{\partial^2 H}{\partial q_k \partial P_k} - \frac{\partial^2 H}{\partial P_k \partial q_k} = 0$$

ал екінші  $\bar{U} \nabla \rho$  скалярлы көбейтіндіні береді. Сондықтан классикалық квазитұйық системалардың ансамблін сипаттайтын тендеуді аламыз:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \bar{U} \nabla \rho = 0 \quad (16)$$

және ол Лиувилль тендеуі деп аталады.

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \bar{U} \nabla \rho = \frac{\partial \rho}{\partial t} + \sum_k \left[ \dot{q}_k \frac{\partial \rho}{\partial q_k} + \dot{P}_k \frac{\partial \rho}{\partial P_k} \right] = \frac{d\rho}{dt}$$

қосындысы  $\rho(q, p, t)$  функциясының уақыт бойынша толық туындысы.

Гамильтон тендеулеріне сәйкес оны мына түрде де жазуға болады:

$$\frac{d\rho}{dt} = \frac{\partial \rho}{\partial t} + [\rho, H], \text{ мұндағы } [\rho, H] = \sum_k \left( \frac{\partial \rho}{\partial q_k} \frac{\partial H}{\partial P_k} - \frac{\partial \rho}{\partial P_k} \frac{\partial H}{\partial q_k} \right)$$

Пуассон классикалық жақшасы.

Ендеше Лиувилль тендеуін тағы екі формада жазуға болады:

$$\frac{d\rho}{dt} = 0 \text{ немесе } \frac{\partial \rho}{\partial t} + [\rho, H] = 0 \quad (17)$$

Бұдан фазалық нүктелер тығыздығы  $\rho(q, p, t)$   $\Gamma$ -кеңістіктегі динамикалық траекториялар бойында тұрақты боп қалатындығы шығады.

Осы тұжырымды Лиувилль теоремасы деп аталады. Динамикалық траекториялар деп параметрлік тендеулері  $q_k = q_k(t)$ , және  $P_k = P_k(t)$  көзгалыс тендеуінен алынатын сызықтарды айтады. Лиувилль теоремасы кейбір көлемі фазалық нүктелер саны бар  $d\Gamma$  фазалық кеңістіктің кейбір көлемі фазалық кеңістіктің басқа бір бөлігіне орын ауыстырғанда оның шамасы емес, формасының ғана өзгертіндігін білдіреді.

## 1.5 СТАЦИОНАР ҮЛЕСТІРУ ФУНКЦИЯЛАРЫ.

Статистикалық физикада біз тепе-тең стационар күйлерде болатын системаларды қарастырумен шектелеміз, ендеше фазалық кеңістіктің әрбір нүктесінде фазалық нүктелер тығыздығы тұрақты, яғни  $\frac{\partial \rho}{\partial t} = 0$

Сонда Лиувилль теңдеуі мына түрде болады:

$$\bar{\nabla} \rho = 0 \quad \text{немесе} \quad [\rho, H] = 0 \quad (18)$$

Бірінші теңдеуден стационар күйде фазалық нүктелер тығыздығының градинті фазалық траекторияға нормаль бағытталған, ендеше фазалық нүктелер тығыздығы траектория бойында өзгермейді.

Сонымен  $\rho(q, p)$  функциясы қозғалыс интегралы болып табылады.

$\rho(q, p)$ -ға пропорционал болатын  $f(q, p)$  үлестірілу функциясы туралы да осыны айтуға болады. /Механикадан S еркіндік дәрежесі бар тұйық система үшін уақыт өтуіне байланысты тұрақты болып қалатын  $q_n, p_n$  айнымалыларының 2S-1 тәуелсіз функциялары болатыны белгілі. Бұл функциялар қозғалыс интегралдары деп аталады/. Оған қосымша,  $f(q, p)$  мультипликативті шама, ал логарифмі аддитивті қозғалыс интегралы екендігін көру қиын емес. Расында қарастырып отырған системаны ойша сызықтық өлшемі  $l$  болатын екі система бөлігіне бөлейік. Молекулалық күштердің әрекет радиусының аздығынан жұқа беттік қабаттың бөлшектері өзара әрекеттеседі. Ішкі энергия  $I^3$ -қа пропорционал болғанда, әрекеттесу энергиясы  $I^2$ -қа пропорционал. Сондықтан система бөліктері квазитұйық болады және бір система бөлігінің лездік күйі екіншісінің күйіне әсерін тигізбейді.

Система бөліктерінің статистикалық тәуелсіздігінен бүкіл системаның  $d\Gamma$  фазалық кеңістіктің көлем элементінде болу ықтималдығын ықтималдықтарды көбейту теоремасына сәйкес

$$dW(q, p) = f(q, p) d\Gamma = f_1 d\Gamma_1 f_2 d\Gamma_2 \quad (19)$$

жазуға болады.

$$d\Gamma = d\Gamma_1 d\Gamma_2 \quad \text{болғандықтан} \quad f = f_1 f_2; \quad l_n f = l_n f_1 + l_n f_2; \quad (20)$$

болады.

Фазалық системалар үшін қозғалыстың 7 интегралының мағынасы зор: энергия,  $\bar{P}$  импульстың 3 проекциясы,  $\bar{M}$  системаның импульс моментінің 3 проекциясы. Біз қозғалмайтын және айналыс жасамайтын системаларды қарастырамыз.

Сондықтан  $\bar{P} = 0$  және  $\bar{M} = 0$ . Сонда  $f(q, p)$  энергия функциясы екендігі түсінікті.

$$F(q, p) = f(E) \quad (20)$$

Осы гипотезаны ескеріп, біз үлестірілу функциясының түрін анықтауымыз керек. Оның түрі термодинамикалық системаның түрінен немесе микроскопиялық көзқарас бойынша, системаның сыртқы денелерден

байланысының түріне тәуелді болатыны анық. Біз екі шеткі жағдайларды қарастырамыз:

а/ Сыртқы денелерден изоляцияланған және E энергиясы қатаң түрде берілген система, яғни адиабаталық система. Бұл жағдай микроканоникалық үлестіруге келтіреді.

б/ Тұрақты температурасы T бар термостатпен әрекеттесетін система, яғни изотермиялық система. Бұл жағдай каноникалық үлестіруге әкеледі.

## 1.6 СИСТЕМАНЫҢ ТЕПЕ-ТЕНДІГІ. ІШКІ ЖӘНЕ СЫРТҚЫ ПАРАМЕТРЛЕР.

Белгілі бір сыртқы жағдайлардағы әрбір физикалық система ерте ме, кеш пе, әйтеуір бір термодинамикалық (статистикалық) тепе-теңдікке келетіні белгілі. Сыртқы жағдайлар ұғымына, біріншіден, система бөлшектеріне әсер ететін күшті табатын денелер системасына қатысты сыртқы орындардың (координатаның) берілуі. Бұл координаталар системаның сыртқы параметрлері деп аталады. Сыртқы параметрлердің қарапайым мысалына системаның көлемін V келтіруге болады. Екіншіден, сыртқы жағдайларды анықтарда қоршаған ортаның температурасын (термостат) қосу керек. Егер қоршаған ортамен жылу алмасу қиын болса, онда системаны адиабаталық қабатта тұр дейді.

Термодинамикалық тепе-тең күйде, адиабаталық емес қабат жағдайында, термостат температурасы системаның температурасына энергиясын анықтай отырып сәйкес келеді. Сондықтан температураны сыртқы параметрлер қатарына жатқызбайды. Сыртқы параметрлермен қатар ішкі параметрлерді – системаның өзінің қасиетін сипаттайтын шамалар, мысалы, қысым, поляризация векторы және т.б. ажыратылады.

Молекулалық көзқарас бойынша ішкі параметрлер бөлшектердің координаталары мен импульстарының сәйкес түрде орташаланған функциялары секілді анықталады. Сыртқы параметрлер мен температура берілген де, системаның термодинамикалық тепе-теңдік күйінде оның ішкі параметрлері анықталған сандық мәнге ие болады /системаның молекулалық құрылысына байланысты аз флуктуация дәлдігіне дейін/. Егер система белгілі бір сыртқы жағдайда, бірақ тепе-тең емес күйде болса, онда уақыт өтуіне байланысты ол тепе-тең күйге жақындайды. Егер қайсыбір параметр P-ның тепе-теңдік мәнін  $\bar{P}$  деп белгілесек, онда көбіне осы параметрдің тепе-тең жағдайдан ауытқуы,  $(P - \bar{P})$  уақыт өтуіне байланысты мына заң бойынша азаяды:

$$(P - \bar{P}) = (P_0 - \bar{P}) e^{-t/\tau} \quad (22)$$

Мұндағы  $(P_0 - \bar{P})$  - бастапқы уақыт моментіндегі  $t=0$  ауытқуы  $\tau \approx 2,71$  рет азаятын уақыт аралығы, оны релаксация уақыты деп атайды. Ол P ішкі параметрдің табиғатынан сондай-ақ оның тепе-теңдік мәнінің бұзылуы сипатынан да тәуелді болады. Релаксация уақытының шамасы көптеген шектерде өзгере алады. Жалпы алғанда, егер системада сипаттайтын

айнымалылар бөлігіне қатысты ғана тепе-теңдік болса, онда толық емес термодинамикалық тепе-теңдік туралы айтады.

### 1.7 МИКРОКАНОНИКАЛЫҚ ҮЛЕСТІРУ

Статистикалық тепе-тең күйдегі тұйық система үшін  $f(q, p)$  үлестірулі функциясын одан алынған нәтижелер тәжірибемен сәйкес келеді деп есептеп, постулатты түрде енгіземіз. Бұндай тәсіл теоретикалық физиканың басқа тарауларында да қолданылады. Мысалы, Ньютон механикасының теңдеуі немесе электромагнит өрісінің Максвелл теңдеулері қарапайым принциптерден қортылмайды, олардың алынған көптеген салдарлардың дұрыстығынан табиғат заңдары секілді постулаттанады. Тұйық система үшін энергия  $H(q, p) = E = \text{const}$  сондықтан фазалық кеңістікте системаның траекториясының барлық нүктелері тұрақты энергия гипербетінде жатады. Бірақ рет бойынша бұндай қозғалыс үшін Лиувиль теоремасы қолданылмайды. Бұндай қиындыққа кездеспес үшін системаның күйін сипаттайтын фазалық нүктелер система энергиясының көп емес шашылуынан болатын тұрақты энергия бетіне жақын орналасқан фазалық кеңістіктің жұқа қабатында жатыр деп есептейміз. Бұл табиғатта таза адиабаталық системалардың жоқтығымен дәлелденеді. Сонда фазалық нүктелер тығыздығы көрсетілген қабат ішінде тұрақты, маңайында нольге тең деп есептеп, микроканоникалық үлестірілуді мына түрде жазамыз:

$$\begin{aligned} f = \text{const} & \quad \text{қабатта} & E \leq H(q, p) \leq E + \Delta E \\ f = 0 & \quad \text{қабаттан тыс жерде} \end{aligned} \quad (23)$$

Бұл кезде шекті ауысу орындалады деп жорамалданады. Сонымен, егер  $H(q, p)$  энергия мәні берілсе, онда  $f(q, p)$  анықталған болады. Лиувиль теоремасынан  $\frac{\partial \rho}{\partial t} = 0$ , ендеше бұл үлестіру статистикалық тепе-тең күйлі сипаттайды. Микроканоникалық үлестірілуді мына түрде жазуға болады:

$$f(q, p) = c \delta(E - H(q, p)) \quad (23')$$

мұндағы  $c$ -нормалау көбейткіші, ал  $\delta$  - Дирак дельта функциясы. Тұрақты энергия бетімен шектелген фазалық кеңістік көлемі

$$\Gamma(E) = \int_{H \leq E} dq_1 dq_2 \dots dq_{3N} \dots dP_{3N} \quad (24)$$

сонда беттер аралығындағы  $\Gamma$ - кеңістіктің қабатының көлемі

$$H = E, \quad H = E + dE$$

мынаған тең болады:

$$\frac{\partial \Gamma(E)}{\partial E} dE = \Omega(E) dE, \quad \text{мұндағы} \quad \Omega(E) = \frac{\partial \Gamma(E)}{\partial E}$$

Шамасы системаның статистикалық салмағы деп аталады. Нормалау шартына  $\int f(q, p) d\Gamma = 1$  сүйеніп  $d\Gamma = \frac{\partial \Gamma}{\partial E} dE$  екендігін ескеріп, нормалау тұрақтысын табуға болады:

$$C \int \delta(E - E') \Omega(E') dE' = 1 \quad \text{бұдан} \quad C \Omega(E) = 1 \quad \text{немесе} \quad C = \frac{1}{\Omega}$$

Микроканоникалық үлестірілуге системаға кіретін фазалық кеңістіктің тепе-тең облыстарының тең ықтималдық фазалық кеңістіктің сәйкес келеді. Яғни, әрбір күй ықтималдығы фазалық кеңістіктің сәйкес көлеміне пропорционал деп жорамалданады. Шынында, егер система күйіне  $\Gamma$  фазалық кеңістіктің шекті көлемі сәйкес келсе, онда бұл күйге сәйкес келетін ықтималдық

$$W_{\Delta E} = \int_{\Delta E} f d\Gamma = f \int_{\Delta E} d\Gamma = \text{const} \cdot \Delta \Gamma$$

себебі  $f = \text{const}$

### 1.8 КАНОНИКАЛЫҚ ҮЛЕСТІРУ

Ортамен әрекеттесетін тұйық системаны қарастырайық. Системаны қоршаған бұл ортаны идеал газ деп есептеп, ол термостат болады дейміз. Системаның көлемі  $V$ , және ондағы бөлшектер санын  $N$ , арқылы белгілейік.

Системаның энергиясын  $E(q, p)$  термостаттың энергиясын  $\epsilon(P) = \sum_{i=1}^{3N} \frac{P_i^2}{2m}$ ,

системаның және термостаттың толық энергиясын  $H$  арқылы белгілейік. Оған біз системаның термостатпен әрекеттесу энергиясын олардың ішкі энергиясымен салыстырғанда анағұрлым кіші деп есептеп, енгізбейміз. Мұндағы,  $q, p$  - системаның бөлшектерінің жалпыланған координатасы мен импульсы,  $Q$  және  $P$  - термостаттың координатасы мен импульсы,  $N$  - термостаттың бөлшектер саны. Система мен термостат тұйық изоляцияланған система құрайды деп есептеп, ол үшін микроканоникалық үлестірілуді жазамыз:

$$f(q, p, Q, P) = C \delta(E + \epsilon - H) \quad (25)$$

Фазалық кеңістік элементінде  $d\Gamma$  системаның координатасы мен импульсының болу ықтималдығын анықтайтын системаның үлестірілу функциясын табу үшін бұл өрнекті термостаттың бөлшектерінің координаталары  $Q$  және импульстары  $P$  ойынша интегралдау керек:

$$f(q, p) = \int C \delta\left(\sum_{i=1}^{3N} \frac{P_i^2}{2m} + E - H\right) d^{3N} Q \cdot d^{3N} P; \quad (26)$$

координата бойынша интегралдау интеграл астындағы өрнек  $Q$ -дан тәуелді болмағандықтан  $V^N$ - ді береді. Бөлшектер импульстарының кеңістігінде интегралды есептеу үшін сфералық координатаға көшеміз. Импульстар кеңістігінде  $3N$  - өлшемді шардың көлемін  $V_{3N} = \lambda R^{3N}$  арқылы



белгілейміз. Мұндағы  $\lambda$  - өлшемсіз тұрақты және  $R$  - шар радиусы, ел мына теңдікпен анықталады:

$$R = \left[ \sum_{i=1}^{3N} P_i^2 \right]^{1/2} = (2m\varepsilon)^{1/2}; \quad dR = \left( \frac{m}{s\varepsilon} \right)^{1/2} d\varepsilon \quad (27)$$

Сонда импульстар кеңістігінде көлем элементі үшін

$$d^{3N}P = dV_{3N} = 3N\lambda R^{3N-1} dR = \frac{3}{2} N\lambda (2m)^{\frac{3N}{2}} \varepsilon^{\frac{3N}{2}-1} d\varepsilon \text{ демек}$$

$$f(q, p) = \int C \delta(\varepsilon + E - H) d^{3N}Q d^{3N}P = B(N) \int \varepsilon^{\frac{3N}{2}-1} \delta(\varepsilon + E - H) d\varepsilon = B(N) (H - E)^{\frac{3N}{2}-1} = D(N) \left( 1 - \frac{E}{H} \right)^{\frac{3N}{2}-1}$$

мұндағы  $B(N)$  және  $D(N) = B(N)H^{\frac{3N}{2}-1}$  - ге системаның энергиясынан тәуелсіз барлық көбейткіштер енгізілген. Системаның бөлшектер санын үлкен, бірақ шекті деп есептеп,

$N \rightarrow \infty$  кезде шекке көшейік. Термостат - идеал газ болғандықтан,

$$\frac{H}{N} = \frac{E}{N} = \frac{3}{2} RT = \frac{3}{2} \theta; \quad \left( 1 - \frac{E}{H} \right)^{\frac{3N}{2}-1} = \left( 1 - \frac{E}{\frac{3N\theta}{2}} \right)^{\frac{3N}{2}} \rightarrow \ell^{\frac{E}{\theta}}$$

(29)

бұл жерде  $\lim \left( 1 - \frac{y}{x} \right)^x = \ell^{-y}$  қатынасы қолданылған.

$x \rightarrow \infty$  белгілеуін енгізіп:

$$D(\infty) = \frac{1}{Z}$$

$$f(q, p) = \frac{1}{Z} \ell^{\frac{E(q,p)}{\theta}} \text{ аламыз.} \quad (30)$$

Алынған үлестіруді Гиббс каноникалық үлестірілуі дейді.

$Z$  шамасы нормалану шартынан табылады:

$$\int f(q, p) d\Gamma = 1, \quad Z = \int \ell^{\frac{E}{\theta}} d\Gamma \quad (31)$$

және оны статистикалық интеграл немесе күй интегралы дейді.

$Z$  шамасы шекті, сондықтан ыңғайлылық үшін  $\frac{1}{Z} = \ell^{\frac{\psi}{\theta}}$  айтуға болады.

Мұндағы  $\psi$  - энергия өлшеміне ие болатын шама.

Сонда  $f(q, p) = \ell^{\frac{\psi-E}{\theta}}$  энергиядан ғана тәуелді  $f$  тығыздық системаның  $(E, E_0, E)$  энергия интервалында болу ықтималдығын білдіреді.

$$dW(E) = f(E) dE = \ell^{\frac{\psi-E}{\theta}} \frac{\partial \Gamma}{\partial E} dE \quad (34)$$

Жасалынған қорытынды да біз термостатты идеал газ деп есептесек те, бірақ нәтиже термостатты таңдаудан тәуелді болмайтыны түсінікті.

Микросистемалар үшін  $E$  ұлғайған сайын  $\frac{\partial \Gamma}{\partial E}$  функциясы өте тез өседі, ал

экспонентті өте тез азаяды. Сондықтан осындай екі функцияның көбейтіндісі кейбір  $E - E_n$  кезінде қатты максимумға ие болады.

Бұл каноникалық ансамбльде энергия флукуациясы өте аз екендігін және  $f(E)$  шамасы

$\delta(E - E_n)$  секілді болатындығын білдіреді. Сондықтан Гиббс каноникалық үлестірілуі микроканоникалық үлестірілуге эквивалент.

## 1.9 КВАНТТЫ СИСТЕМАЛАРҒА СТАТИСТИКАЛЫҚ ӨДІСТІ ҚОЛДАНУ ЕРЕКШЕЛІГІ

Квантты системаларға статистикалық физиканың есебі мен әдісін қолдану классикалық жағдайдағыдай. Бірақ квантты объектілердің өздеріне тән қасиетіне байланысты біздің бұрынғы қолданған нәтижемізге жалпы әдісті бұзбайтындай кейбір өзгерістер енгізуіміз керек. Бірінші негізгі өзгеріс квантталған система күйін анықтауға қатысты. Квантты микробөлшек күйі энергия және тағы басқа қасиеттеріне қатысты күй параметрі ретінде қарастырылатын квантты сандар системасымен мүлтіксіз дәл анықталады. Екінші жағынан, микробөлшек күйі кәдімгі механиканың жалпыланған координаталары мен импульстарының көмегімен, белгілі бір қателікке дейін жуықтап, сипатталуы мүмкін. Сонымен системаның күйін бағалаумен күй бойынша үлестірілуі табудың екі мүмкіндігі пайда болады. Бірінші жағдайда жалпыланған координаталар мен импульстардан тіптен бас тартып, түрлі квантты күйлер бойынша бөлшектердің үлестірілуін қарастыруға болады. Бұл системаның күйін толық және дәл квантты сипаттауға сәйкес келеді.

Екіншіден, классикалық дерлік /квазиклассикалық / жуықтау әдісінің көмегімен, көптеген есептерде жалпыланған координаталар мен импульстарды енгізіп кәдімгі фазалық кеңістік әдісін қолданады. Алайда бұл жағдайда фазалық кеңістіктегі системаның бір күйіне нүкте емес, фазалық кеңістіктің кейбір минимал көлемі  $\Delta \Gamma_{\min} = h^{3N}$  сәйкес келеді. Бұл нәтиже барлық жалпыланған координаталар мен импульстар үшін анықталмағандық қатынасынан тікелей шығады.

$$\Delta \Gamma = (\Delta P_1 \Delta q_1) (\Delta P_2 \Delta q_2) \dots (\Delta P_{3N} \Delta q_{3N}) \geq h^{3N} \quad (35)$$

Сонымен, бүкіл фазалық кеңістік  $h^{3N}$  реттік ұшыққа бөлінген болып шығады. Егер  $h$  шамасының өте аз екендігін ескерсек, бұл ұсақталу өте сезімтал болып шығады. Егер  $h=0$  болса, кванттық системаны,  $h \neq 0$ , болса классикалық системаны аламыз. Квазиклассикалық жуықтауда термостаттағы квантты системалар ансамбліне жеткілікті жуықтау мен каноникалық үлестірілу үшін Гиббс негізгі формуласын қолдануға болады.

Бірақ энергияның дискреттілігін ескеріп, физикалық мағынада бүкіл дифференциалдарды шексіз аз емес. Сондықтан энергиясы  $E_i$  күй

$$\text{ықтималдығы} \quad \frac{\psi - E_i}{\theta}$$

$$W_i = \ell \quad \Delta \Gamma \quad (36)$$

Барлық жағдайда үздіксіз үлестірілу үздіктіге ауысады және интегралдау барлық күй бойынша қосындылаумен алмастырылу керек. Сондықтан күй ықтималдығын мына түрде жазуға болады:

$$W_i = \frac{\ell^{-\frac{E_i}{\theta}}}{\sum_i \ell^{-\frac{E_i}{\theta}}} \quad (37)$$

яғни күй интегралының орнына күйдің статистикалық қосындысын алдық:

$$Z = \sum_i \ell^{-\frac{E_i}{\theta}} \quad (38)$$

Кванттық системалар үшін энергияның бір деңгейіне микробөлшектің түрлі күйі  $g$  сәйкес келетін жағдайы азғындау болу мүмкіндігін де ұмытпаған жөн. Бұл кезде деңгейі – еселі азғындалған дейді,  $g$  – азғындау еселігі немесе статистикалық салмақ деп атайды.

Осыны ескеріп, квазиклассикалық жуықтауда статистика формуласын:

$$W_i = \frac{g_i \ell^{-\frac{E_i}{\theta}}}{\sum_i g_i \ell^{-\frac{E_i}{\theta}}} \quad (39)$$

статистикалық қосынды

$$Z = \sum_i g_i \ell^{-\frac{E_i}{\theta}} \quad (40)$$

$F(E)$  физикалық шаманың орташа мәні

$$\bar{F} = \frac{\sum_i F(E_i) g_i \ell^{-\frac{E_i}{\theta}}}{\sum_i g_i \ell^{-\frac{E_i}{\theta}}} \quad (41)$$

## II - ТАРАУ

### СТАТИСТИКАЛЫҚ ЖӘНЕ ФЕНОМЕНОЛОГИЯЛЫҚ ТЕРМОДИНАМИКА,

#### 2.1. МАКРОСКОПИЯЛЫҚ СИСТЕМАНЫҢ ІШКІ ЭНЕРГИЯСЫ.

##### ТЕРМОДИНАМИКАНЫҢ БІРІНШІ БАСТАМАСЫ.

Гиббс статистикалық аппаратын біле отырып, заттың жылулық қасиеттерінің теориясын біртіндеп құруға көшуге болады. Жылудың механикалық эквивалентін Джоульдің эксперименталды тағайындауы және қоршаған денелерге қандайда бір өзгерістер еңгізбей пайдалы жұмысты алу үшін мәңгі двигателді құрудағы барлық әрекеттердің сәтсіздікке ұшырауы термодинамиканың бірінші бастамасы деп аталған жалпы принципті құруға мүмкіндік береді. Ол жылулық процестерге қолданымды энергияның сақталу заңын береді. Егер системаның алатын жылу мөлшері  $\delta Q$  болса, онда I бастама былай жазылады:

$$\delta Q = -\delta A + \delta U \quad (1)$$

мұндағы  $(-\delta A)$  – сыртқы күштерге қарсы системаның жасайтын механикалық жұмысы.

$\delta Q - (-\delta A)$  – алынған жылу мен жасалынған жұмыс айырымы системаның ішкі күйін өзгертуге жұмсаған жылу бөлігін береді. Системаның ішкі күйінің функциясы болатын

$U$  шамасы ішкі энергия деп аталады. Барлық өзгертулерден кейін система бастапқы күйіне қайтып келетін айналма процесте барлық жылулар және жасалынған жұмыстың алгебралық қосындысы нольге тең. Яғни система сырттан қаншама жылу мен механикалық жұмыс алса, шаманы береді. Бұдан айналма процесте системаның ішкі энергиясының өзгерісінің нольге теңдігі шығады. Бірақ бұл ішкі энергияның күйдің бір мәнді функциясы болатынын білдіреді және оның дифференциалы толық болады:

$$\int dU = U_2 - U_1 \quad (2)$$

Қандай бір дербес жағдай мысалында жұмыс күйдің бір мәнді функциясы болмайтынын және оның дифференциалы толық емес екендігін көрсетуге болады, сондықтан оның шексіз аз өзгерісі  $\delta$  символымен белгіленген. Бұл  $\delta Q$  –ға да қатысты. Сонымен термодинамиканың I – бастамасы энергияның сақталу заңын білдіреді.

#### 2.2 ТЕРМОДИНАМИКАНЫҢ ЕКІНШІ БАСТАМАСЫ.

Феноменологиялық термодинамиканың тағы бір негізгі жағдай II- бастама да толып жатқан тәжірибелердің қорытындысы болып табылады. Ол системадан

әрдайым жылууды алып, оны системадан немесе қоршаған денелерде бір мезгілде қандай да бір өзгерістер болмайтындай етіп жұмысқа толығымен айналдыру мүмкін еместігін білдіреді. Осыны жасай алу мүмкін машинаны II – текті мәңгі двигатель дейді. Егер мұндай машинаны құру мүмкін болса, онда бізді қоршаған үлкен денелер, мысалы мұхиттар, сарқылмас жұмыс резервуары болатыны анық. Дегенмен II текті мәңгі двигательді құру барысындағы әрекеттер табысымен аяқталмады. Келтірілген сапалық тұжырымнан сандық түрінде алуға болады. I және II термодинамиканың математикалық тұжырымдарына сүйене отырып, жылулық процестердің феноменологиялық теориясын, яғни термодинамиканы құруға болады. Қазіргі кезде феноменологиялық және статистикалық термодинамика бір-біріне толықтырып отырады. Заттың жылулық қасиетінің молекулалық теориясының негізінде мынандай орынды жорамал жасаймыз: макроскопиялық дененің ішкі энергиясы статистикалық физика заңдары бойынша есептелген  $\bar{E}$  орташа энергия оның энергиясымен дәл сәйкес келеді, бұл жорамалды былай тұжырымдауға болады: кез келген макроскопиялық дененің ішкі энергиясы осы денені құрайтын молекулалардың жылулық қозғалысының энергиясын береді. Энергияны дұрыстап есептеу үшін біз әдеттегі формуланы қолдануымыз керек:

$$\bar{E} = \frac{\sum_i E_i \ell^{-\frac{E_i}{\theta}} g_i}{\sum_i \ell^{-\frac{E_i}{\theta}} g_i} \quad (3)$$

Бұл өрнекті жинақты түрде жазатын болсақ,

$$\frac{\partial}{\partial \left(-\frac{1}{\theta}\right)} \sum_i \ell^{-\frac{E_i}{\theta}} g_i = \frac{\partial Z}{\partial \left(-\frac{1}{\theta}\right)} = \sum_i \ell^{-\frac{E_i}{\theta}} E_i g_i \quad (4)$$

өрнегінен

$$\frac{\partial Z}{\partial \left(-\frac{1}{\theta}\right)} \cdot \frac{1}{Z} = \frac{d}{d \left(-\frac{1}{\theta}\right)} \ln Z = \frac{d \ln Z}{d \theta} = \theta^2 \frac{d \ln Z}{d \theta} = \bar{E}; \quad (5)$$

екендігі шығады. Бұдан жасалынған жорамалға сәйкес:

$$U = \theta^2 \frac{d \ln Z}{d \theta} \quad (6)$$

яғни системаның күйі, сонымен қатар, оның ішкі энергиясы термостат температурасынан тәуелді. Статистикалық тепе – тең күйде системаның температурасы қоршаған ортаның / термостат / температурасына тең, сондықтан дененің энергиясының меншікті температурадан тәуелділігі туралы айтуға болады. Ішкі энергия маңызды аддитивті қасиетке ие болады: күрделі системаның энергиясы оның макроскопиялық бөліктерінің энергиясының қосындысына тең. Бұл пікір

жұық мағынада, өйткені бұнда бөліктердің ішкі әрекеттесу энергиясы ескерілмеген. Бұны бөліктердің ішкі энергиясымен салыстырғанда аздығына сүйеніп жасауға болады.

### 2.3 ЖҰМЫС ЖӘНЕ ҚЫСЫМ

Бұған дейін айтқанымыздай, системаның күйі системаның өзінің қасиетінен ғана тәуелді емес, сонымен қатар, сыртқы параметрден де тәуелді оны  $\alpha$  әріпімен белгілейді. Системаның энергиясының өзгерісін  $\delta E$ , оның сыртқы параметрінің  $da$  шексіз аз өзгерісінде қарастырайық. Бұл кезде бастапқыда системаның түрлі күйінің ықтималдық үлестірілуі өзгермейтін сыртқы параметр өзгерісімен ғана шектелеміз. Сонда

$$\delta E_i = \frac{\partial E_i}{\partial \alpha} da$$

$\frac{\partial E_i}{\partial \alpha}$  шамасын системаға және сәйкес параметр  $\alpha$  - ға әсер ететін қайсыбір жалпыланған термодинамикалық күш / қарама- қарсы таңбасымен алынған / ретінде қарастырамыз. Оны /  $R_i$  / арқылы белгілейміз. Сонда  $\delta E_i = -R_i da$ ;

$$(8) \quad \text{Бұл кезде ішкі энергия өзгерісі} \quad \delta U = \delta \bar{E} = \sum_i \delta E_i W_i = -\sum_i R_i W_i da = -\bar{R} da$$

(9)

мұндағы  $R_i$  -  $\alpha$  параметрі өзгергенде системаға әсер ететін орташа күш.  $\delta A = -\bar{R} da$  шамасы  $\alpha$  параметрі  $da$  - ға өзгергенде системаға жасалынған жұмыс / - / таңбасы системаға сыртқы күштердің жұмыс жасайтындығын білдіреді. Сонда

$$\delta U = \delta A \quad (10)$$

Сондай-ақ, X координатамен анықталатын системаның сызықты өлшемі жалпыланған координата болатын маңызды жағдайды қарастырайық. Сонда жалпыланған күш ретінде дене бетіндегі бірлік бетке нормаль әсер ететін орташа күш секілді анықталатын қысымды  $P$  енгізген ыңғайлы яғни

$$P = \frac{\bar{R}}{S} \quad (11)$$

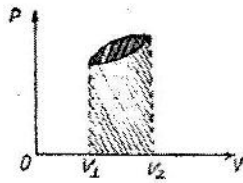
Сонда

$$\delta U = \delta A = -P \delta x = -P \delta V \quad (12)$$

мұндағы  $dV$  – системаның көлемінің өзгерісі  $\delta U$  - системасының энергиясының толық мүмкін өзгерісі еместігі айқын, демек, қандай да бір өрнектің толық дифференциалы емес. Шынында жалпыланған күш  $\bar{R} = \sum_i R_i W_i$ , сыртқы параметрдің  $\alpha$  және температураның функциясы

болады. Сондықтан дәлірек жазатын болсақ,

$$\delta U = -\bar{R}(\alpha, \theta) da \quad (13)$$



$\alpha$ -ның  $\alpha_1$ -ден  $\alpha_2$ -ге өзгерісі кезінде энергияның өзгерісі немесе осы кезде системаға жасалынған жұмыс:

$$A = - \int_{\alpha_1}^{\alpha_2} \bar{R}(\alpha, \theta) d\alpha \quad (14)$$

Бұл формуладағы интеграл мәні интегралдау жолымен тәуелді, яғни  $\alpha_1$  ден  $\alpha_2$ -ге ауысу сипатын тәуелді  $\alpha = V$

$$A = - \int_{V_1}^{V_2} P(V, T) dV \quad (15)$$

#### 2.4 КВАСИСТАТИКАЛЫҚ ПРОЦЕСТІҢ ЖАЛПЫ ЖАҒДАЙЫНДА СИСТЕМАНЫҢ ЭНЕРГИЯСЫНЫҢ ӨЗГЕРІСІ

Система қоршаған ортамен әрекеттессін делік. Система тепе – тең күйлердің тізбекті қатарын өтетін, яғни үнемі статистикалық тепе – теңдікке болатын квазистатикалық / тепе –тең / немесе қайтымды процестердің қарастырамыз. Осы кезде орташа энергияның толық өзгерісін:

$$dU = d(\sum_i E_i W_i) = (\sum_i W_i \delta E_i)_{\omega} + (\sum_i E_i \delta W_i)_{\alpha} \quad (16)$$

Түрінде жазуға болады. Мұндағы  $W_i$  - термосмат температурасына тең температурасы бар Гиббс үлестірілуі. Ол, бірақ, процесс барысында тұрақты болып қалмауы керек. Мұндағы бірінші қосылғыш системаға жасалынған жұмысты, екіншісі сыртқа параметр өзгерісімен байланыспаған энергия өзгерісінің бөлігін береді, яғни ол ортаның бөлшектерінің тікелей энергия берілуі нәтижесінде пайда болатын системаның орташа энергиясының өзгерісіне тең. Энергия өзгерісінің бұл бөлігін жылу мөлшері деп атап, оны  $\delta Q$  арқылы белгілейді. Сонда

$$dU = \delta A + \delta Q \quad (17)$$

Яғни біз термодинамиканың I бастамасын алдық. Статфизика осы формулаға кіретін шамалардың молекулярлық мағынасын ашуға және сонымен қатар, қарапайым системаларды теориялық есептеуге мүмкіндік береді. I бастама

негізінде

$$\delta Q = (\sum_i E_i \delta W_i)_{\alpha} = dU - \sum_i W_i \delta E_i = dU - \frac{\sum_i \ell^{-\frac{E_i}{\theta}} \delta E_i g_i}{Z}$$

(18)

мындай айқын тепе- теңдіктен:

$$\delta(\sum_i \ell^{-\frac{E_i}{\theta}} g_i) = -\sum_i \ell^{-\frac{E_i}{\theta}} g_i \delta E_i + \sum_i E_i \ell^{-\frac{E_i}{\theta}} g_i \frac{\delta \theta}{\theta^2}$$

(19)

будан

$$\sum_i \ell^{-\frac{E_i}{\theta}} g_i \delta E_i = -\theta \delta(\sum_i \ell^{-\frac{E_i}{\theta}} g_i) + \frac{\delta \theta}{\theta} \sum_i \ell^{-\frac{E_i}{\theta}} E_i g_i$$

(20)

содан

$$\frac{\sum_i \ell^{-\frac{E_i}{\theta}} g_i \delta E_i}{Z} = -\frac{\theta \delta Z}{Z} + \frac{\delta \theta}{\theta} \frac{U}{E} = -\theta \delta \ln Z + \frac{\delta \theta}{\theta} U$$

(21)

сонымен

$$\delta Q = dU + \theta \delta \ln Z - U \frac{\delta \theta}{\theta} = \theta \delta \left( \frac{U}{\theta} + \ln Z \right)$$

(22)

Демек, макросистемада термостатпен үнемі тепе-теңдікке болатындай кейбір процестер жүрсе, онда оның энергия өзгерісі

$$dU = \delta A + \delta Q = -\bar{R} d\alpha + \theta \delta \left( \frac{U}{\theta} + \ln Z \right)$$

(23)

Энергия өзгерісі екі бөлікке ажырайды -  $\delta A$  системаға жасалынған / немесе системаның өзінің / жұмысқа және системаның алатын / немесе беретін /  $\delta Q$  жылу мөлшеріне.

Жұмыс жасау сыртқы параметрлер өзгерісінен болатын энергияның мүмкін деңгейлерінің мәндерінің өзгерісімен байланысты. Егер сыртқы параметрлер өзгермесе, онда энергетикалық деңгейлер тұрақты болып қалады, ал жеткізілген энергия ықтималдықтар үлестірілуінің өзгерісіне кетеді. Энергиясы жоғарғы күйлердің ықтималдығы көбірек – система қызады және керісінше. Қай кезде процесс квазистатикалық болатындығын толығырақ талқылайық. Сыртқы жағдайлар өзгерісі өте баяу болсын деп ойлайық, сондықтан олар релаксация уақытымен салыстырғанда да өте үлкен уақыт аралығында өлеулі өзгереді. Сонда система әр –бір берілген уақыт моментінде сыртқы жағдай шамасына сәйкес келетін тепе- теңдік күйге өтуге үлгеріп отырады. / Поршень астындағы газ мысалы / . Сөйтіп, процестің квазистатикалық шарты боп оның баяулық шарты табылады. Әрбір релаксация уақытына процесс квазистатикалық боп есептелетін сыртқы жағдайлар өзгерісінің теңдігі сәйкес келеді. Әрбір квазистатикалық процес қайтымды процесс боп табылады. Бұл егер система процесс кезінде берілген тепе- тең күйлер тізбегін өтетін болса, / тура процесс / , онда оны

сол күйлердің тізбегінен өткізіп, бастапқы күйде / кері процесс / келтіруге болатындығын білдіреді. Ол үшін тек сыртқы жағдайлардың кері бағытта өзгерту керек. Бұны системадағы тепе – теңдік күйі бұзылған квазистатикалық емес процестер үшін жасауға болмайды. Тепе – тең емес система күйі температура мен сыртқы параметрдің берілуімен анықталмайды, көптеген басқа шамалар қатарын көрсетуді талап етеді, мысалы, система ішіндегі температура мен тығыздық үлестірілуін. Сыртқы жағдайларды кері бағытта – өзгерту системаның сол күйлерді кері бағытта өтетіндігін білдіре бермейді.

## 2.5 ЭНТРОПИЯ ЖӘНЕ НЕГІЗГІ ТЕРМОДИНАМИКАЛЫҚ ТЕНДІК

Квазистатикалық процесс кезінде жылу мөлшерін  $\delta Q = \theta d\sigma$  мұндағы  $d\sigma = \delta \left( \frac{U}{\theta} + \ln Z \right)$  (24) түрінде беруге болатындығын көрдік.  $d\sigma$  шамасы жақша ішіндегі өрнектің толық дифференциалын беретіні анық, яғни.

$$\sigma = \frac{U}{\theta} + \ln Z + \text{const} \quad (25)$$

функциясы системаның энтропиясы деп аталады. Квазистатикалық процесс кезінде оның көмегімен системаның энергия өзгерісін мына түрде жазуға болады:

$$dU = \theta d\sigma - \bar{R} da$$

немесе дербес жағдайда

$$(26)$$

$$dU = \theta d\sigma - PdV$$

Квазистатикалық процестің жалпы жағдайында ішкі энергия өзгерісін өрнектейтін бұл формулаларды негізгі термодинамикалық теңдік деп атайды. Оны біз статикалық жолмен алдық, бірақ бұл теңдік пен энтропия феноменологиялық термодинамикада бұрынырақ енгізілген болатын. Ол системаның энергиясының толық өзгерісі сыртқы параметр өзгерісі  $da$  және энтропия өзгерісі  $d\sigma$  арқылы анықталатындығын көрсетеді. Шынында,

$$\bar{R} = - \left( \frac{\partial U}{\partial a} \right)_\sigma; P = - \left( \frac{\partial U}{\partial v} \right)_\sigma, \quad \theta = \left( \frac{\partial U}{\partial \sigma} \right)_\sigma \quad (27)$$

сол себепті

$$dU = \theta d\sigma - \bar{R} da = \left( \frac{\partial U}{\partial \sigma} \right)_a d\sigma + \left( \frac{\partial U}{\partial a} \right)_\sigma da; \quad (28)$$

Сөйтіп, системаның термодинамикалық ішкі энергиясын  $\sigma$  және  $a$  тәуелсіз функциясы

ретінде қарастыруға болды. Бұл кезде  $\theta = \left( \frac{\partial U}{\partial \sigma} \right)_a$  және  $\theta > 0$  шартынан энергия

энтропияның монотонды функциясы болатынын көреміз. Энергия өзгерісінің формуласы құрылымы бойынша, механикадағы потенциалдық энергия өзгерісін жалпыланған координатамен байланыстыратын формулаға ұқсас. Осы себепті ішкі энергия жалпыланған координаталар  $\sigma$  және  $a$ -ға қатысты термодинамикалық потенциал деп аталады.  $\theta$  және  $\bar{R}$  шамалары жалпыланған күш рөлін атқарады.  $\delta Q = \theta d\sigma$  формуласын  $\delta Q / \theta$  шамасының толық дифференциал екендігін көреміз, себебі  $d\sigma$  толық дифференциал. Демек, математикалық көзқарас бойынша,  $1/\theta$  шамасын  $\delta Q$  өрнегінің интегралдаушы кебейткіші ретінде қарастыруға болады. Системаның энтропиясы күй функциясы боп табылады. Энтропия формуласында интегралдау тұрақтысы бар. Бұл тұрақтыны энтропия санағының басы ретінде тандап алуға болады және былай жазамыз:

$$\sigma = \frac{U}{\theta} + \ln Z \quad (29)$$

Бұл өрнекті система статистикалық тепе – теңдік күйінде көп уақыт бойы  $E$ -ға жақын  $E$ , энергияларға ие болатындығын қолданып, түрлендірсек, онда былай жазуға болады:

$$Z = \sum_i e^{-\frac{E_i}{\theta}} g(E_i) \approx e^{-\frac{E}{\theta}} g(\bar{E}) = e^{-\frac{E}{\theta}} g(\bar{E}); \quad (30)$$

Бұнда күй бойынша қосындыда ең үлкенінен басқа мүшелердің бәрін ескермедік.  $\sigma$  формуласына  $Z$ -қойып:

$$\sigma = \ln g(\bar{E}) \quad (31)$$

Табамыз. Квазитұйық макроскопиялық системаның энтропиясы статистикалық тепе – тең күйде болатын системаның орташа энергиясының күй санының логарифміне тең. Энтропияның ең маңызды қасиеті боп оның аддитивтілігі табылады.  $N$  система бөлігінен тұратын күрделі системаның энтропиясы мынаған тең:

$$\sigma = \ln g = \ln \prod_{i=1}^N g_i = \sum_i \ln g_i = \sum_i \sigma_i; \quad (32)$$

## 2.6 ЭНТРОПИЯНЫҢ ӨСУ ЗАҢЫ

Өзіміз енгізген энтропияның молекулярлық мағынасын түсіну үшін үлкен санды квазитұйық системалар бөлігінен тұратын қаралайым тұйық системаны қарастырамыз. Барлық система бөліктері статистикалық тепе – теңдікке келдік деп ұйғарайық. Сонда олардың әрқайсысы үшін

$$\sigma_k = \ln g_k \left( \bar{E}_k \right). \quad (33)$$

мұндағы  $k$ -бөлік /система бөлігі/ саны. Дегенмен, біз система бөліктерінің арасында системалық тепе – теңдік бар деп жорамалдаймыз. Әрбір бөліктің өзінің температурасы тұрақты болсада, түрлі бөліктер түрлі температураға ие болу мүмкін. Тұтас секілді барлық тұйық система тепе – тең емес күйде болады. Бұл ұғымның өзінің мағынасынан:

$$\sigma = \sum_k \sigma_k = \sum_k \ln g_k \left( \bar{E}_k \right) = \ln \prod_k g_k \left( \bar{E}_k \right) = \ln g; \quad (34)$$

мұндағы  $g = \prod_{k=1}^N g_k$  - $N$  – өзара тәуелсіз бөліктен тұратын система күйінің толық саны; Бірақ берілген энергиядағы күй ықтималдығы осындай күйлердің санына пропорционал. Осыған сәйкес:  $\sigma = \ln W + const.$  Бұл формула термодинамикаға статистикалық (35) түсініктің негізін береді және Больцман теңдеуі дпн аталады. Ол тұйық системаның энтропиясын оның күй ықтималдығымен байланыстырады. Система бір күйден басқаға өткенде энтропия өзгерісі

$$\sigma_2 - \sigma_1 = \Delta\sigma = \ln \frac{W_2}{W_1} \quad (36)$$

Егер  $W_1$  тепе – тең емес күй ықтималдығы, ал  $W_2$  - өз еркіне жіберілген система өздігінен өтіп ұзақ уақыт болатын тепе – теңдік ықтималдық болса, онда  $W_2 > W_1$ ; Сонда алынған формуладан тұйық система тепе – тең емес күйден тепе – теңдікке өткен кезде оның энтропиясы өседі және толық тепе – теңдік күйде энтропия максимал екендігі шығады. Жалпы жағдайда тұйық макросистемада процестердің ең ықтимал жолы оның энтропиясының өскен немесе тұрақты боп қалған жағдайда болады дей аламыз.

$\Delta\sigma \geq 0$

мұндағы теңсіздік таңбасы системаны статистикалық тепе – теңдікке жақындататын процестерге қатысты, ал (=) – таңбасы тепе – тең күйдегі системадағы процестерге қатысты. Сонда энтропия өзгеруін немесе тұрақтылығы тұйық системада болып жатқан қайтымды және қайтымсыз

процестердің критерий ретінде қарастырылуы мүмкін. Система тепе – тең күйге жақындататын қайтымсыз процестер кезінде энтропия өседі, қайтымды процестерде тұрақты боп қалады. Түрлі температураға ие болатын система бөліктері араласқанда тұйық системада болатын қайтымсыз процесс мысалын қарастырайық. Егер  $\theta_1$  және  $\theta_2$  ( $\theta_2 > \theta_1$ ) температуралары бар екі бөлік араласса, онда тұйық системаның  $\sigma$  өзгерісі

$$d\sigma = d\sigma_1 + d\sigma_2 = \frac{\partial\sigma_1}{\partial U_1} dU_1 + \frac{\partial\sigma_2}{\partial U_2} dU_2 = \frac{dU_1}{T_1} + \frac{dU_2}{T_2} \geq 0;$$

система тұйық болғанда  $dU = dU_1 + dU_2 = 0$

$$\text{демек} \quad d\sigma = dU_1 \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \geq 0$$

Бұдан  $dU_1 \geq 0$  екендігі шығады. Яғни температурасы төмен бірінші бөлік екіншіден энергия алады. Жылу әрқашанда көбірек қызған денеден азырақ қызған денеге өтеді.

## 2.7 НЕГІЗГІ ТЕРМОДИНАМИКАЛЫҚ ТЕҢСІЗДІК

Алынған энтропияның өсу заңын тұйық емес системаларға жинақтап қорытып көрейік. Бұны тұйық емес, бірақ жылулық изоляцияланған яғни, қоршаған денелермен барлық әрекеттесуі сыртқы өрістер системасына мүмкіндігінше әсер етуге, яғни сыртқы параметрлер өзгерісіне келтірілетін системалар үшін жасау ыңғайлы. Сыртқы өрістер өзгерісі системаның энергетикалық деңгейінің өзгеруіне келтірмейді. Сондықтан жылулық изоляцияланған системада ықтималдығы аз күйден ықтималдығы көбірек күйге өту тұйық системадағы секілді заңдылық пен жүреді. Сонда олар үшін  $d\sigma \geq 0$

Қоршаған денелермен қалауынша энергия алмасатын тұйық емес системалардың жалпы жағдайында.

$$d\sigma \geq \frac{\delta Q}{T} \quad (39)$$

жазуға болады. Квазистикалық процестер кезінде ол теңдікке ауысады, жылулық изоляцияланған система жағдайында теңсіздік болады. (39) теңсіздік физикалық тұрғыдан, қайтымсыз процестер кезінде системаның энтропиясы  $\delta Q/\theta$  мен салыстырғанда артық шамаға өседі, сонда жылу алу салдарынан энтропия көбейетінін білдіреді. Ол ықтималдығы көбірек күйге өтуімен, яғни – тепе – теңдікке жақындауымен байланысты. (39) – ды негізгі термодинамикалық теңдікпен қосып, тұйық системалардың кез келген процестерінің жалпы жағдайы үшін негізгі термодинамикалық теңсіздікті жазуға болады:

$$dU \leq \theta d\sigma + \delta A \quad (40)$$

мұндағы  $\theta$  (=) таңбасы қайтымды процестерге қатысты. Бұл термодинамиканың I және II бастамаларының біріккен формасы. Алынған қатыстар статистикалық және абсолюттік температура шкаласын анықтау әдісін көрсетуге мүмкіндік береді. Практикада температураны градуспен өлшесе статистикалық температура  $\theta$  энергетикалық бірліктермен өлшенеді. Өзінің мағынасы бойынша статистикалық температураға ұқсас және температура абсолюттік нольден бастап есептелетін температураның абсолюттік шкаласының зор маңызы бар. Статистикалық және абсолюттік температуралар арасындағы байланысты табу үшін энергетикалық бірліктердің сандық өрнегін градус арқылы табу керек. Атап айтқанда,  $\theta = kT$  деп жазуға болады, мұндағы  $k$  сандық мәнін тәжірибеден ғана алуға болатын Больцман тұрақтысы (мысалы, газдың жылу сыйымдылығын өлшеу).

$$k = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ Дж/К}$$

Температураның абсолюттік шкаласын қолданып және Дж/град арқылы өрнектелген  $S = k\sigma$  энтропиясын енгізіп формулаларды мына түрде жазамыз:

$$S = k \ln W + \text{const} = \frac{U}{T} + k \ln Z + \text{const} \quad (41)$$

$$dU = TdS - PdV \quad (42)$$

## 2.8 ПРОЦЕСТЕРДІҢ МАКСИМАЛ ЖҰМЫСЫ

### II ТЕКТІ МӘНГІ ДВИГАТЕЛЬДІ ҚҰРУДЫҢ МҮМКІН ЕМЕСТІГІ ЖӘНЕ ЭНТРОПИЯНЫҢ ФЕНОМЕНОЛОГИЯЛЫҚ АНЫҚТАМАСЫ.

Феноменологиялық термодинамиканы құруға келтірген тарихи мәселелерді қарастыруға кірісейік. Жылу машиналарының көмегімен (жұмысты алуға арналған құрылғы) системаның ішкі энергиясының өзгерісінен алынуы мүмкін пайдалы жұмысты сөз етелік. Барлық жылу машиналарын екі типке бөлуге болады. Бірінші типті машиналар пайдалы жұмысты тұйық (айналма) процестер тізбектілігінің нәтижесінде орындайды. (Компрессорлар, іштен жанатын двигательдер және т.б.) Әрбір циклден кейін машина бастапқы күйіне келеді. II типті машиналар айналма емес процестер кезінде жұмыс жасайды. Бұндай текті қондырғыларда бастапқыда тепе – тең емес күйде болған система тепе – тең күйге пайдалы жұмысты ала отырып (гальваникалық элементтер, ракеталар,...) келеді. Ең алдымен бірінші типті жылу машиналарын қарастырайық. Ішкі энергияны – дененің бөлшектерінің жылулық қозғалыс энергиясын тікелей пайдалы жұмысқа айналдыруға бола ма? Осы сұраққа толық. Кейбір жылулық изоляцияланған системаның

бастапқы ішкі энергиясы  $U_0$ , энтропиясы  $S_0$ , сыртқы параметрі  $a_0$  болсын және сыртқы параметрлерінің өзгерісі нәтижесінде квазистатикалық емес түрде жаңа күйге  $U^1, S^1, a^1$  көшеді. Бұдан кейін, система квазистатикалық түрде сыртқы параметрі  $a_0$  күйге қайтып келеді. Ол шекті күйді бастапқы мәндерінен өзгеше  $S^1$  энтропияға және  $U^1$  энергияға ие болады. Энтропияның өсу заңына байланысты  $S^1 \geq S_0$ , бірақ энергия монотондығын  $S$  функциясы ретінде өрнектейтін  $\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{a_0} = T > 0$  шартынан энтропияның өсуіне

дененің ішкі энергиясының өсуі сәйкес келеді, яғни  $U^1 \geq U_0$ . Қарастырылған процесс барысында жылулық изоляцияланған дененің энергиясы өсуі керек. Энергияның өсуі сыртқы күштердің системаға жасаған жұмысының нәтижесінде ғана болуы мүмкін. Сонымен, энтропияның өсу заңынан, қарастырылатын система пайдалы жұмыс көзі бола алмайтындығымен қатар, энергиясы жаңа күйге қайтымсыз өткенде системаға жұмыс жасауы керектігі шығады. Сондықтан біз энтропияның өсу заңы екінші текті мәңгі двигательді құру мүмкін еместігіне эквивалент дей аламыз. Феноменологиялық термодинамика кері бағытта дамыды. Демек, пайдалы жұмысты алу үшін  $T_1$  және  $T_2$  түрлі температуралары бар, яғни тепе – теңдікке болмайтын денелер системасы, кем дегенде екі дене болуы керек. Жұмысты есептемес бұрын, ең үлкен жұмыс қайтымды (квазистатикалық) процесс кезінде алынатындығын көрсетейік. Ж

Жалпы жағдайда энергия өзгерісі  $dU = \delta Q + \delta A$  болатын (43) делік.

Қайтымды процесс кезінде энергияның осы өзгерісін  $dU = TdS + \delta A^1$  (44)

бірінен бірін алып:

$$\delta A^1 - \delta A = TdS - \delta Q \quad (45)$$

бірақ  $TdS > \delta Q$  сондықтан  $\delta A^1 - \delta A > 0$

немесе  $\delta A^1 > \delta A$  (46)

Демек, максимал жұмыс қайтымды процесс кезінде алынуы мүмкін. Оны есептеу үшін температурасы түрлі денелер арасында жылулық контакт құру жылудың қайтымсыз ауысуына келтіретінін және пайдалы жұмыс алынбайтындығын ескерте кетейік. Сондықтан жұмысшы қондырғы үш элементтен тұруы керек: 1) Температурасы  $T_2$  система – қыздырғыш; 2) энергияны көбірек қызған денеден азырақ қызған денеге тікелей контактысыз-ақ тасымалдайтын көмекші система – жұмысшы дене; 3) температурасы  $T_1 < T_2$  система тоназытқыш. Энергия  $dU_2 = \delta Q_2$  қыздырғыштан жұмысшы денеге қайтымды түрде беріледі. Ол үшін барлық жылу беру процесінде қыздырғыш және жұмысшы дене температурасы бірдей болуы керек. (Изотермиялық процесс)  $\delta Q_2 = T_2 dS_2$  Қыздырғыштан алынған жылудың бөлігі  $\delta Q_2$  тоназытқышқа берілуі керек (олай болмағанда, біз екінші текті мәңгі двигательді алар едік) ал энергия бөлігі пайдалы жұмысқа айналуы керек.

Сонымен энергияның сақталу заңынан

$$\delta Q_2 + \delta Q_1 = \delta A$$

Қайтымсыз процестер болмас үшін  $\delta Q_1$  жылуы  $T_1$  температура кезінде тоңазытқышқа изотермиялық берілуі керек. Сондықтан жұмысшы дене жылулық изоляцияланған және  $T_2$  температурадан  $T_1$ -ге қайтымды өтуі керек, содан кейін тоңазытқышқа  $\delta Q_1$  жылу мөлшерін квазистикалық беруі керек. Процесс қайталанып отыру үшін жұмысшы дене  $T_2$  температураға жылулық изоляцияланған түрде (адиабаталық) қайтып келеді. Осы тұйық процесс Карно циклі деп деп аталады.

Системадағы барлық процестер / қыздырғыш жұмысшы дене тоңазытқыш қайтымды болғандықтан энтропияның толық өзгерісі

$$dS = dS_1 + dS_2 = 0 \quad (48)$$

жасалынған жұмыс үшін

$$\delta A = \delta Q_2 + \delta Q_1 = T_2 dS_2 + T_1 dS_1 = (T_2 - T_1) dS_2 = \frac{T_2 - T_1}{T_2} \delta Q_2; \quad (49)$$

жасалынған жұмыстың жұмсалынған энергия шамасына қатынасын – пайдалы әсер коэффициенті  $\eta$  (п.э.к) деп атайды. Біздің жағдайда

$$\eta = \eta_{\max} = \frac{\delta A}{\delta Q_2} = \frac{\delta Q_2 + \delta Q_1}{\delta Q_2} = \frac{T_2 - T_1}{T_2}; \quad (50)$$

Егер жылу машинасында қайтымсыз процестер болса, онда  $\eta < \eta_{\max}$  П.Э.К. мәні жұмысшы және дене табиғатына байланысты емес, және температуралар төмендеуінің  $T_2 - T_1$  қыздырғыш температурасына  $T_2$  қатынасымен анықталады. Феноменологиялық термодинамикада энтропияны енгізген пікірді қысқаша еске түсірейік.

(50) – ден (51)

$$\frac{\delta Q_2}{T_2} + \frac{\delta Q_1}{T_1} = 0 \quad \text{екендігі шығады.}$$

$\frac{\delta Q}{T}$  қатынасын Клаузиус келтірілген жылу деп атады. Демек, Карно циклы

үшін келтірілген жылулардың алгебралық қосындысы нольге тең. Енді кез келген цикл

жасайтын жылу машиналарын қарастырайық. Оны шексіз аз Карно циклдерінің шексіз санына бөлейік. Барлық элементар циклдар бойынша қосындылап,

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = 0 \quad (52)$$

Бұдан  $\delta Q/T$  шамасы системаның күйінің кейбір функциясының толық дифференциалы екендігі шығады. Айналма процесте  $S$  – өзгерісі нольге тең. Оны энтропия деп атады. Тұйық системада қайтымды процесс кезінде энтропияның тұрақтылық заңы (жылу алмайтын және бермейтін) тікелей оның анықтамасынан шығады. Қайтымсыз процесс кезінде энтропия

өзгерісін табу үшін кейбір бастапқы күй  $a$  дан  $b$  күйге қайтымды және қайтымсыз екі жолмен өтуін қарастырамыз. Ішкі энергия өзгерісі

$$dU = U_b - U_a$$

өту жолынан тәуелсіз

$$\text{Қайтымды жолда} \quad dS = \frac{\delta Q}{T} \quad \text{Сондықтан}$$

$$dU = T dS + \delta A_{\text{қайтым}} = T dS - |\delta A_{\text{қайтым}}| \quad (53)$$

мұндағы  $(\delta A_{\text{қайтым}})$  – системаның сыртқы денелерге жасаған жұмысы.

Қайтымсыз жолмен өтуде жасалған жұмыс қайтымдыға қарағанда аз (әйтпесе қайтымсыз циклдің) п.э.к. Карно қайтымды циклінің п.э.к. – нен үлкен болар еді). Сондықтан

$$dU = \delta Q + \delta A_{\text{қайтым}} = \delta Q - |\delta A_{\text{қайтым}}| \quad (54)$$

алып, мынаны табамыз:

$$T dS = \delta Q + |\delta A_{\text{қайтым}}| \quad \text{немесе}$$

$$|\delta A_{\text{қайтым}}| > |\delta A_{\text{қайтым}}| \quad (55)$$

болғандықтан,  $T dS > \delta Q$

Бұдан  $a \rightarrow b$  ға қайтымсыз жолмен өткенде энтропия өзгерісі

$$dS > \frac{\delta Q}{T}$$

Тұйық системада қайтымсыз өту энтропияның өсуімен қатар жүреді  $dS > 0$  (56)

Сөйтіп, екінші текті мәңгі двигательді құру мүмкін еместігінен келтірілген жылулар қосындысының нольге теңдік шартына келуге болады: одан энтропияның өсу заңы тура салдар ретінде алынады.

## 2.9 АЙНАЛМА ЕМЕС ПРОЦЕСТЕРДІҢ МАКСИМАЛ ЖҰМЫСЫ ЖӘНЕ ТЕРМОДИНАМИКАЛЫҚ ПОТЕНЦИАЛДАР.

Айналма емес процесс кезінде максимал жұмысты (екінші текті жылу машиналары) қарастырайық. Кейбір негізгі система термостатта тұрақты температурасы  $T_0$  және қысымы  $P_0$  ортада болсын делік. Система мен ортада әрекеттесу жылу мен жұмыс алмасуы бар. Негізгі системамен ортадан басқа система жұмыс жасайтын жылулық изоляцияланған кейбір дене болсын делік. Оны жұмыс объектісі деп, ал оған жасалынған жұмысты пайдалы жұмыс деп атаймыз. Негізгі система бастапқы күйден пайдалы жұмыс –  $\delta A$  жасай отырып, кейбір шекті күйге өтеді. Процесс барысында система ортадан –  $\delta Q_0$  жылу мөлшерін алады. Оған қосымша, системамен әрекеттесу кезінде орта көлемі  $dV_0$  шамасына өзгеруі мүмкін, сондықтан орта системаға  $\delta A_0 = P_0 dV_0$  жұмыс жасады. Барлық тұйық система үшін (негізгі система орта жұмыс объектісі) энергияның сақталу заңы



$$dU = -\delta A + \delta A_0 - \delta Q_0 \quad (57)$$

Тұйық системаның көлемі тұрақты болғандықтан

$$dV_0 = -dV$$

$$\text{Сондықтан} \quad \delta A_0 = P_0 dV_0 = -P_0 dV$$

$$\text{сонда} \quad dU = -\delta A - P_0 dV - T_0 dS_0$$

Тұйық система үшін энтропияның өсу заңы:  $dS + dS_0 \geq 0$

Алдыңғы формуладағы  $dS_0$ -ді әкеліп қойып:

$$(-\delta A) \geq dU + P_0 dV - T_0 dS. \quad \text{Процесс барысында } T_0 \text{ және } P_0 \text{ тұрақты}$$

болғандықтан

$$(-\delta A) \geq d(U + P_0 V - T_0 S) = dR$$

(58)

мұндағы  $R = U + P_0 V - T_0 S$ . Ең үлкен пайдалы жұмыс қайтымды процесс кезінде жасалатындықтан:

$$(\delta A)_{\max} = -(dU + P_0 dV - T_0 dS) = -dR, \quad (59)$$

Сөйтіп, максимал пайдалы жұмыс абсолют шамасы бойынша  $R$  азаюына тең.  $R$ -ға системаға қатысты  $(U, V, S)$  шамаларымен қатар, ортаға қатысты  $(P_0, T_0)$  шамалары да енеді. Тек системаға тән параметрлері бар  $\delta A_{\max}$  үшін нақты өрнекті кейбір арнайы процестерде ғана алуға болады. Система изотермиялық процесс  $T = T_0 = \text{const}$  жасасын және система көлемі өзгермейді делік.

$$\text{Сонда} \quad (-\delta A) \geq d(U - TS) = dF, \quad (60)$$

мұндағы  $F = U - TS$  Жұмыс өлшемі болатын  $F$  әрекеттесетін системадағы изотерма – изохоралық процесс кезінде алынады, оны системаның еркін энергиясы деп атайды. Пайдалы жұмысты алу үшін системаның ішкі энергиясын тек бөлігі ғана жұмсалатын көрдік. Байланысқан энергия деп аталатын  $TS$  ке тең бөлігі системада қалады.

$$(-\delta A) \geq d(U + PV - TS) = d\Phi$$

$$\text{мұндағы} \quad \Phi = U + PV - TS \quad (61)$$

Гиббс термодинамикалық потенциалы деп аталады. Еркін энергия изотерма-изохоралық процесс кезінде жұмыс өлшемі, және ішкі энергия жылулық изоляцияланған системада жұмыс өлшемі болғаны секілді, ол изотермо-изобаралық процесс кезінде жұмыс өлшемі болады. Алынған өрнектер қысым және температура және көлем тұрақты болғанда ғана емес, сонымен қатар  $T = T_0$  және  $P = P_0$ , немесе  $T = T_0$  және  $\Delta V = 0$  теңдіктер системаның бастапқы және күйлерінде ғана болғанда да орынды. Расында, мысалы.

$$T_{\text{баст.}} = T_{\text{шеткі}} \quad T_0; \quad V_{\text{баст.}} = V_{\text{шеткі}}$$

болғанда

$$-\delta A = (U - T_0 S + P_0 V_{\text{шеткі}}) - (U - T_0 S + P_0 V_{\text{баст.}}) = \Delta F; \quad (62)$$

## 2.10 ТЕРМОДИНАМИКАЛЫҚ ПОТЕНЦИАЛДАР ҚАСИЕТІ.

Ортадағы системаның жұмысы / -  $\delta A$  / нольге тең болған жағдайын қарастырайық. Сонда

$$dR = d(U - T_0 S + P_0 V) \leq 0 \quad (63)$$

мұндағы / = / - қайтымды процестерге, ал / < / - қайтымсыз процестерге қатысты. Ортамен әрекеттесетін системада өтетін барлық процестерде  $R$  шамасы ұлғаймайды. Дербес жағдайлар үшін бұл өрнектің түрі қарапайым. Тұйық система жағдайында  $dU = 0$  және  $dV = 0$  ендеше бұрынғыдай,  $dS \geq 0$ . Температура-сы мен қысымы ортаның сәйкес шамаларына тең болғанда системада жүретін изотерма-изохоралық және изотермо-изобаралық процестер келесі маңызды жағдай болып табылады. Бірінші жағдайда  $T = T_0$  және  $dV = 0$

$$\text{ендеше} \quad d(U - TS) = dF \leq 0 \quad (64)$$

екіншісінде  $T = T_0$  және  $P = P_0$ , сонда

$$d(U - TS + PV) = d\Phi \leq 0 \quad (65)$$

сөйтіп, ортамен әрекеттесетін системадағы қайтымсыз изотерма-изохоралық процесс кезінде оның еркін энергиясы азаяды, қайтымдыда тұрақты боп қалады. Бұл энергия энтропия үйлестігі боп абылады және соған ұқсас қайтымды жәе қайтымсыз процестер критериясы болып табылады. Мысалы, кейбір зат едәуір көлемді еркін энергия иеленетін изотермиялық ериді. Пайда болған ерітіндінің еркін энергиясы процесс қайтымсыз болады. Изотермо-изобаралық процесс кезінде термодинамикалық потенциалда осындай қасиетке ие болады. Қайтымды процестің жалпы жағдайында

$$dU = TdS - PdV$$

Бұл формуладан  $d(TS) - T_0 dS - T_0 dV$  алып, еркін энергия анықтамасы-

$$\text{на сәйкес} \quad dF = -SdT - PdV \quad (66)$$

Сөйтіп, еркін энергия  $T$  және  $V$  айнымалыларының / немесе жалпы жағдайда  $a$  - ның / функциясы болады. Сонда

$$S = - \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_V \quad (67)$$

$$P = - \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_T \quad (68)$$

яғни, еркін энергия  $T$  және  $V$  айнымалыларының / немесе  $a$  / қатысыт потенциал болады.  $S$  және  $P$  шамалары жалпыланған күш ролін атқарады. / 66 / - ға толық дифференциалды  $d(PV)$  қосып, және термодинамикалық потенциал анықтамасын ескертіп,

$$d\Phi = d(U - TS + PV) = SdT + VdP \quad (69)$$

яғни  $\Phi$  –  $E$  және  $P$  айнымалыларына қатысты потенциал болды.

$$S = - \left( \frac{\partial \Phi}{\partial E} \right)_P \quad (70)$$

$$V = - \left( \frac{\partial \Phi}{\partial P} \right)_T \quad (71)$$

$P$  және  $S$  айнымалыларына қатысты потенциал болатын шаманы энтальпия деп атайды.

$$H = U + PV \quad (72)$$

$$\text{ол үшін} \quad dH = TdS + VdP \quad (73)$$

екендігін оңай көрсетуге болады. Бұдан

$$T = \left( \frac{\partial H}{\partial S} \right)_P \quad (74)$$

$$V = \left( \frac{\partial H}{\partial P} \right)_S \quad (75)$$

Егер система күйі көлемнен де басқа сыртқы параметрден тәуелді болса, онда, мысалы:

$$dF = SdT - PdV - R da \quad (76)$$

Бұдан сәйкес

$$R = \left( \frac{\partial F}{\partial a} \right)_{T, V} \quad (77)$$

Бұдан, термодинамикалық потенциалдар және олардың туындылары кез келген системаны толығымен термодинамикалық тұрғыдан анықтайтындығын көреміз.

## 2.11 КЕЙБІР ТЕРМОДИНАМИКАЛЫҚ ҚАТЫНАСТАР.

Термодинамикада  $C_v$  және  $C_p$  жылу сыйымдылықтарының мәні зор, олар мынадай қатынаспен анықталады:

$$C_v = \left( \frac{\partial Q}{\partial T} \right)_V = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \quad (78)$$

$$C_p = \left( \frac{\partial Q}{\partial T} \right)_P = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_P \quad (79)$$

Жылу сыйымдылықтардың анықтамасынан олардың аддитивті шамалар екендігі көрінеді. Өтетте заттың моліне қатысты молярлы жылу сыйымдылығы қолданған ыңғайлы. Жылу сыйымдылықтары тікелей өлшенетін шамалар боп табылады. / заттың характеристикалары /

$$P = - \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_T \quad (80)$$

қатынасы өте маңызды боп табылады. Еркін энергия  $F$  – температура мен көлем функциясы болғандықтан, бұл қатынас  $P$ -ның  $E$  және  $V$  дан тәуелділігін анықтайды.

Термодинамикалық қатынастарды қарастырған кезде мынадай формулаларды алатын болатынбыз.

$$P = - \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_S; T = \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_V$$

$$S = - \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_V; P = - \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_T$$

$$S = - \left( \frac{\partial \Phi}{\partial E} \right)_P; V = \left( \frac{\partial \Phi}{\partial P} \right)_T$$

$$T = \left( \frac{\partial H}{\partial S} \right)_P; \quad V = \left( \frac{\partial H}{\partial P} \right)_S$$

Тендіктердің бірінші парынан

$$\left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} = - \left( \frac{\partial T}{\partial P} \right)_S \quad (81)$$

тура осылайша

$$\left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \quad (82)$$

$$\left( \frac{\partial S}{\partial P} \right)_T = - \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad (83)$$

$$\left( \frac{\partial T}{\partial P} \right)_T = \left( \frac{\partial V}{\partial S} \right)_P \quad (84)$$

Алынған формулалар Максвеллдің айқасқан қатынастары деп аталады. Олардың ішінде екінші және үшінші маңызды, өйткені олар энтропия туындысы мен тікелей өлшенетін шамаларды байланыстырады.

$\left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V$  және  $\left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$ ; U, F, H,  $\Phi$  термодинамика-

лық потенциалдар бір-бірімен байланысқан.

Расында 
$$U = F + T S = F - T \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_V \quad (85)$$

$$H = \Phi - T \left( \frac{\partial \Phi}{\partial T} \right)_P \quad (86)$$

Бұл Гиббс-Гельмгольц теңдеуі боп табылады.

## 2.12 ТЕРМОДИНАМИКАЛЫҚ ШАМАЛАРДЫ ТҮРЛЕНДІРУ ӨДІСІ.

Термодинамикада термодинамикалық шамаларды жиі түрлендіруге тура келеді, мысалы, процесс тұрақты етіп ұқсатын кейбір шамаларды басқалармен алмастырады. Бұндай түрлендірулерді бірнеше айнымалылар бойынша дифференциалдау кезінде айнымалыларды

алмастырудың жалпы ережесіне сүйеніп, жүзеге асыру керек. Осындай әдістердің біреуін қарастырайық. Әрқайсысын басқа екеуінің бір мәнді функциясы ретінде есептеуге болады ( $x, y, z$ ) үштік шамалар берілсін делік, яғни  $x = x(y, z)$ ,  $y = y(x, z)$

$\left( \frac{\partial z}{\partial x} \right)_y$  және  $\left( \frac{\partial z}{\partial x} \right)_x$  туындыларының арасындағы байланысты табыайық.

$$dZ(x, y) = \left( \frac{\partial Z}{\partial X} \right)_y dx + \left( \frac{\partial Z}{\partial y} \right)_x dy$$

$$dx = \left( \frac{\partial x}{\partial y} \right)_z dy + \left( \frac{\partial x}{\partial z} \right)_y dz$$

Бұлардың екіншісін біріншісіне қойып, мынаны аламыз:

$$dZ = \left( \frac{\partial Z}{\partial X} \right)_y \left( \frac{\partial X}{\partial y} \right)_z dy + \left( \frac{\partial Z}{\partial X} \right)_y \left( \frac{\partial X}{\partial z} \right)_y dz + \left( \frac{\partial Z}{\partial y} \right)_x dy =$$

$$= \left[ \left( \frac{\partial Z}{\partial X} \right)_y \left( \frac{\partial X}{\partial y} \right)_z + \left( \frac{\partial Z}{\partial y} \right)_x \right] dy + dz$$

dy – кез келген шексіз аз шамма болғандықтан, бұдан

$$\left( \frac{\partial Z}{\partial X} \right)_y \left( \frac{\partial X}{\partial y} \right)_z = - \left( \frac{\partial Z}{\partial y} \right)_x = 0$$

ендеше

$$\left( \frac{\partial Z}{\partial x} \right)_y = - \left( \frac{\partial y}{\partial x} \right)_z \quad (87)$$

Осы қатынасты қолданып, мынаны жазуға болады:

$$\left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = - \left( \frac{\partial T}{\partial P} \right)_S; \quad \left( \frac{\partial S}{\partial P} \right)_T = - \left( \frac{\partial T}{\partial P} \right)_S$$

немесе 
$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = -\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \quad (88)$$

Қарапайым термодинамикалық системаның  $P, V, T$  параметрлерінің арасындағы байланысты беретін бұл формула дифференциал формадағы күй тендеуі деп аталады. Егер темиялық коэффициенттерді енгізсек:

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \quad \text{- көлемдік ұлғаю коэффициенті}$$

$$\beta = \frac{1}{P} \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \quad \text{- қысым термиялық коэффициенті}$$

$$\delta = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \quad \text{- изотермиялық сығылғыштық коэффициенті.}$$

онда күй тендеуінің көмегімен олардың арасындағы байланысты құруға болады:

$$\frac{\alpha}{\delta} = P \beta \quad (89)$$

### 2.13 ТЕРМОДИНАМИКАЛЫҚ ШАМАЛАРДЫ СТАТИСТИКАЛЫҚ ӘДІСПЕН АНЫҚТАУ.

$U = \theta \cdot \frac{\partial \ln Z}{\partial \theta}$  формуласынан көрінетіндей, егер  $Z$  күй функциясы белгілі болса, онда кез келген дененің ішкі энергиясын табуға болады.

$$= \frac{U}{\theta} + \ln Z$$

формуласына сүйеніп, энтропияны табу үшін де  $Z$  –ті есептеу керек. Еркін энергия өрнегін  $S$  мәнін қойып, мынаны аламыз.

$$F = U - TS = -\theta \ln Z = k T \ln Z \quad (90)$$

Сонымен қатар, бұдан  $\frac{1}{Z} = e^{-\frac{F}{\theta}}$  түрінде енгізілген каноникалық үлестірілу параметрі системаның еркін энергиясының мағынасына ие болатындығы шығады. Қысым үшін энергиясының мағынасына ие болатындығы шығады. Қысым үшін міндетті түрде орындалатын өрнекті жазайық.  $-PdV = \Sigma(W, d, E)_w$  (91)

$P$  ны  $Z$  арқылы өрнектеп көрейік. Ол үшін мынаны ескеру керек.

$$\left(\frac{\partial Z}{\partial V}\right) = \frac{\partial}{\partial V} \Sigma e^{\frac{E}{\theta}} g(E) = \frac{1}{\theta} \Sigma e^{\frac{E}{\theta}} \frac{\partial E}{\partial V} \cdot g(E_1)$$

демек 
$$\frac{\partial \ln Z}{\partial V} = \frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial V} = \frac{1}{\theta Z} \Sigma e^{\frac{E}{\theta}} \frac{\partial E}{\partial V} \cdot g(E_1); \quad (92)$$

екендігін табыңыз. Бұны еркін энергия өрнегімен салыстырып:

$$P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T \quad (93)$$

аламыз.

$\Phi$  Гиббс потенциаланың статистикалық өрнегін табайық.  $\Phi - T$  және  $P$  –ның функциясы болғандықтан, статистикалық қосындыны осы шамалардың функциясы ретінде табу керек, яғни  $Z = Z(T, P)$

жалпыланған күшті  $R$  айнымалы шарт деп, ал жалпыланған координатаны / сыртқы / а-  $\bar{R}$  -дің функциясы деп

есептейміз. Мысал ретінде жылдамдық қабырғасы бар идеал реал толтырылған сосудты қарастырайық. Егер сыртқы параметр сосуд көлемі тәуелсіз айнымалы болса, онда жылжымалы қабырғаны ситема құрамына енгізу керек. Сөйтіп, газдың  $N$  молекуласы және сосудтың жылжымалы қабырғасы система құрайды, ендеше барлығы  $3N+1$  еркіндік дәрежесі болады. Жылжымалы қабырғаға системаның көлемін өзгертетін  $P$  қысым әсер

өтеді, нәтижесінде системаның энергетикалық деңгейі өзгереді.

Системаның энергиясын мына түрде жазамыз:

$$E_j(P) = E_L + (E_{\text{сж}} E_{\text{пот}})$$

Мұндағы бірінші мүше газ энергиясы, екіншісі – қабырға энергиясы

боп табылады. Қабырғаның потенциал энергиясын  $E_{\text{п}}$

табу үшін сыртқы қысым  $dP$  өзгерісінде системаға жасалынған

жұмыс  $\delta A_{\text{п}}, h = VdP$  екендігін ескеру керек.

Сондықтан  $E_{\text{пот}}$  үшін  $E_{\text{пот}} = VP$  өрнегін жазуға болады.

Газдың кинетикалық энергиясымен салыстырғанда қабырғаның кинетикалық энергиясын ескеруге болады., Сонда

$$E_j(P) = E_j + PV$$

және

$$Z(P,T) = \int \Sigma \frac{E_j + PV}{RT} g(E_j) dV$$

мұнда қосындылу системаның барлық деңгейі бойынша жүргізіледі

( $E_j$  мәні  $V$  – дан тәуелді) ал интегралдау системаның

барлық көлемі бойынша жүреді. Сонда  $F$  секілді

$$\Phi = kT \text{Ln} Z(P,T) \quad (94)$$

Бұл формула күй функциясының логарафимі еркін энергияның кең, ма-

ғынасын, яғни  $V$  айнымалы болғанда  $F$ , және  $P$  айнымалы

болғанда  $\Phi$ -ді беретіндігін көрсетеді.  $P$  айнымалы

болғанда  $\Phi$ -ді беретіндігін көрсетеді. Системаның орташа көле-

$$V = \left( \frac{\partial \Phi}{\partial P} \right)_T = -kT \frac{\partial \text{Ln} Z(P,T)}{\partial P}; \quad (95)$$

Сөйтіп статистикалық физика егер системаның энергетикалық деңгей-

Лері және сәйкес күйлердің статистикалық салмақтары белгілі бол-

са, термодинамикалық шамалар пәнін есептеу жолымен табуға мүмкін-

дік береді. Соған қосымша, ол термодинамикалық шамаларға және

ұғымдарға тереңірек мағына береді және системаның термодинамикалық

сипатының негізіндегі физикалық заңдарды ашады. Термодинамикалық

энергия, жұмыс, энтропия және жұмыс мөлшері ұғымдары нақты физи-

калық түсінікке ие болғанын көреміз. Барлық бұл ұғымдар система-

да өтетін молекулалық процестерен байланысты. Статистикалық фи-

зикалық заңдардың жалпылығы тек жылулық процестерді қарастырумен

шектен қоймай, заттың түрліше қасиеттерін электрлік, магниттік,

химиялық және т.б. қарастыруға береді.

#### 14 ДЖОУЛЬ-ТОМСОН ЭФФЕКТИСІ.

азіргі заман техникасында  $P_1$  тұрақты қысым кезінде бастап-

қы көлемі  $V_1$  газ сосудтан шығып қайтадан  $P_2$  тұрақты

қысым кезінде көлемі  $V_2$  сосудка өтетін процес маңызды роль ат-

қарады. Ол дроссельдену немесе Джоуль-Томсон процесі деп аталады

және төменгі температураларды алудың негізгі бір әдісі боп табы-

лады. Шын мәнісінде дроссельдену газдың ағуына үлкен гидродинами-

калық кедергі жасайтын жұқа капиллярлар системасы арқылы бір со-

судтан екіншіге газды баяу сығу жолымен асырылады. Ол адиа-

баталық жағдайда өткізіледі, ол үшін аппаратты жылулық изоляция-

лайтын материалмен қаптайды. Адиабаталық процесс кезінде ішкі энер-

гияның өзгерісі  $\Delta U$  газға жасалынған механикалық жұмысқа

тең

$$U_2 - U_1 = \Delta U = A$$

мұндағы  $U_1$  және  $U_2$  - бастапқы және соңғы күйдегі газ

энергиясы.  $A$  толық жұмыс  $P_1$  қысым кезінде газды  $V_1$

бастапқы көлемнен 0-ге дейін сығу жұмысы мен  $P_2$  кезінде

0-ден  $V_2$  ге дейін газға жасалынған ұлғайту жұмысы қосындысынан

тұрады, яғни

$$A = - \left( \int_{V_1}^{V_2} P_1 dV + \int_{V_2}^{V_1} P_2 dV \right) = -(P_2 V_2 - P_1 V_1)$$

сондықтан  $U_1 + P_1 V_1 = U_2 + P_2 V_2$  немесе

$$H_1 = H_2 \quad (96)$$

Сонымен дроссельдену изотальпиялық процесс боп табылады:

$P_1$  ғана  $P_2$  -ні жақын деп есептеп, әрі  $P_2 \angle P_1$

$\Delta P \angle 0$  газдың температурасының өзгерісін табайық. Ол Джоуль

-томсон дифференциалды эффектiсiнiң коэффициентi деп аталатын

$$X = \left( \frac{\partial T}{\partial H} \right)_H \quad \text{туындысымен сипатталады.}$$

Үш байланысқан шамалардың туындылары үшін бұрын алынғын қатынас-

ты қолданып, мынаны аламыз.

$$X = \left( \frac{\partial T}{\partial P} \right)_M = - \frac{\left( \frac{\partial H}{\partial P} \right)_T}{\left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_P} = - \frac{\left[ \frac{\partial(\Phi + TS)}{\partial P} \right]}{C_p} = \frac{V + T \left( \frac{\partial S}{\partial P} \right)_T}{C_p} = \frac{1}{C_p} \left[ T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P - V \right]; \quad (97)$$

Бұл формуланы идеал газға қолданаық. Ол үшін  $X = 0$

$$[PV = RT ; V = \frac{RT}{P} ; \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{R}{P}]$$

екендігі анық. Бұл нәтиженің мағынасы мынада: идеал газдың ішкі энергиясы көлемнен тәуелді емес, және оны ұлғайтқан кезде де өзгермейді. Молекулалар арасындағы әрекеттесу энергиясы көлемнен тәуелді болатын реал газдарды жағдай өзгеше. Ол Ван-дер-Вальс теңдеуімен сипатталады:

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - \sigma) = RT \quad (98)$$

$P = \text{const}$  кезінде  $T$  бойынша дифференциалдап

$$-2 \frac{a}{V^2} (V - \sigma) \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P + \left(P + \frac{a}{V^2}\right) \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_T = R$$

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P = \frac{R}{\left[\left(P + \frac{a}{v^2}\right) - 2 \frac{a}{v^3} (v - \sigma)\right]} = \frac{R(v - \sigma)}{\left[RT - 2 \frac{a}{v^3} (v - \sigma)^2\right]}$$

$$= \frac{1}{T} \frac{(v - \sigma)}{\left[1 - \frac{2a}{v^3 RT} (v - \sigma)^2\right]}$$

$a$  және  $v$  түзулерінің бірінші дәрежесімен шектеліп

$$\approx \frac{1}{T} \frac{(v - \sigma)}{\left[1 - \frac{2a}{RTV}\right]} = \frac{1}{T} (v - \sigma) \left(1 + \frac{2a}{RTV}\right) = \frac{1}{T} \left(v - \sigma + \frac{2a}{RTV}\right) = \frac{v}{T} \left(1 - \frac{\sigma}{v} + \frac{2a}{RTV}\right)$$

Сонда  $\Delta E$

$$X = \frac{1}{C_p} \left[ v - \sigma + \frac{2a}{RT} - v \right] = \frac{2a}{C_p}$$

және  $v$  шамалары тұрақты болғандықтан, кейбір температура  $T_u = \frac{2a}{R\sigma}$  кезінде температуралық эффект таңбасы өзгеруі керек. Ол инверсия температурасы деп аталады.  $T > T_u$  кезінде  $X < 0$  – газ қызады.  $T > T_u$  кезінде  $X < 0$  – газ қызады.  $T > T_u$  кезінде  $X < 0$  – газ қызады.  $T > T_u$  кезінде  $X < 0$  – газ қызады. Көптеген реал газдардың инверсия температурасы бөлме температурасынан үлкен. Сондықтан Джоуль – Томсон эффектісі төменгі температураларды алу және газдарды сұйылту үшін қолданылады.

## 2.15 ТЕРМОДИНАМИКАНЫҢ ҮШІНШІ БАСТАМАСЫ

Өте төменгі температураларда кейбір микросистеманы қарастырайық. Система энергиясы  $E$  болатын статистикалық тепе-теңдік күйде болсын деік, ендеше оның энтропиясы Больцмен формуласымен анықталады. Системаның энергиясының мүмкін мәндері  $\epsilon$  оның энергетикалық деңгейлері  $\epsilon_0, \epsilon_1, \epsilon_2, \dots$  болсын, мұндағы  $\epsilon_0$  – ең аз энергия  $\epsilon$  қалыпты деңгей  $\epsilon$  ал  $\epsilon_1, \epsilon_2, \dots$  – қоздырылған энергетикалық деңгейлер. Энергия өскенде деңгейлер тез жақындайды, дегенмен энергетикалық арақашықтық  $\Delta E = \epsilon_1 - \epsilon_0$  аз шама тей  $\Delta E$  – ден кіші болғандықтан  $kT \ll \Delta E$  система температурасы соншалықты төмен болса, онда системаның жылулық қозуы  $\epsilon_1$  күйде болуға жеткіліксіз. Сондықтан система энергиясы аз  $\epsilon_0$  күйде болуы керек. Сонда системаның термодинамикалық энергиясы.

$I_0 = \epsilon_0$  және  $T \ll \frac{\Delta E}{k}$  кезінде температурадан тәуелді емес. Бұдан

$$C_v = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_v = \left(\frac{\partial \epsilon_0}{\partial T}\right)_v = 0 \quad (100)$$

екендігі шығады. Енді системаның энтропиясын табамыз.

$$S = k \ln g \quad (101)$$

мұндағы  $g$  –  $\epsilon_0$  энергиялы күй саны. Бірақ бұндай күйлердің саны бірге тең.  $T \rightarrow 0$

кезде  $S = 0$  екендігін аламыз. (102) Бұл шартты алғаш Нерсист құрды және термодинамикалық үшінші бастамасы деп аталады. Ол статистикалық емес, тәжірбие мәндерін талқылау негізінде қорытылады. Термодинамиканың үшінші бастамасы системаның квантты сипатымен өте тығыз байланысты екендігіне көңіл аударған жөн. Шыңдғында оны  $S \rightarrow \text{const}$  егер  $T \rightarrow 0$ ; (103)

түрінде жазу керектігін айта кетейік. Бұл константа анықталған болу мүмкін емес, себебі ол интегралдау тұрақтысы болады. Дегенмен ол системаның  $T \rightarrow 0$  және басқа параметрлерінен тәуелсіз. Сондықтан  $S_2 - S_1 \rightarrow 0$  егер  $T \rightarrow 0$ . Егер осы тұрақты ны энтропия санақ системасының басы ретінде алсақ,

алдыңғы тұжырым дұрыс болады. Көбінесе, термодинамиканың үшінші бастамасы абсолюттік нольге жете алмау принципі ретінде тұжырымдайды. Расында егер Карно циклында тоңазытқышты  $T = 0$  десек, онда циклде энтропияның толық өзгерісі нольге тең болуы керек, бірақ

$$\Delta S = \frac{a_1}{T_1} \neq 0$$

ал адиабатада энтропия өзгермейді, қарама – қайшылыққа келеміз. Ол  $T = 0$  изотермасына жете алмауды дәлелдейді. Дегенмен, бұл абсолюттік нольге керегімізше жақындауға кедергі жасамайды. Үшінші бастаманың дұрыстығын тәжірибеде түрлі әдістермен тексерілді. Мысалы,  $T \rightarrow 0$  кезде  $S \rightarrow \text{const.}$  ендеше

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T \quad \text{егер} \quad T \rightarrow 0$$

Бірақ

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\frac{\partial^2 \Phi}{\partial P \partial T} = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \quad (104)$$

Яғни денелердің жылулық ұлғаю коэффициенті  $T \rightarrow 0$  кезде нольге айналады. Кристалдар қатарын алмас, HCl, Si және т.б. үшін оны өлшеу осы қорытындыны толық дәлелдеді.

### III – ТАРАУ. ИДЕАЛ ГАЗ.

#### 3.1 ҮЛЕСТІРІЛУ ФУНКЦИЯСЫ, ТЕРМОДИНАМИКАЛЫҚ ФУНКЦИЯЛАР ЖӘНЕ ИДЕАЛ ГАЗ КҮЙІНІҢ ТЕНДЕУІ.

Гиббс статистикасын идеал газға қолданайық. Идеал газдың біратомды күй функциясын:

$$Z = \sum e^{-\frac{E}{\theta}} g(E_i) \quad (1)$$

мұндағы  $E_i$  - газдың бүтін секілді  $i$ -ші деңгейінің энергиясы. Газдың бүтін секілді энергия деңгейлерінің арақашықтығы  $\theta$ -мен салыстырғанда аз болғандықтан, энергия деңгейлері бойынша қосындылауды интегралдаумен алмастыруға болады, сондықтан

$$Z = \int e^{-\frac{E}{\theta}} d\Gamma \quad (2)$$

мұндағы  $d\Gamma$  - берілген энергия бойынша күй саны, яғни элементар фазалық көлем:

$$d\Gamma = \prod_{n=1}^N d\Omega_n = \prod_n \frac{dP_{1n} dP_{2n} dP_{3n} dg_{1n} dg_{2n} dg_{3n}}{h^{3n}} \quad (3)$$

сонда

$$Z = \frac{1}{h^{3N}} \int e^{-\frac{E}{\theta}} \prod_n dg_{nd} P_n$$

Газдың барлық молекулалары бірдей болғандықтан, бір молекуланың координата мен импульстармен мәндері екіншісінің координата мен импульстарымен ғана ажыратылатын газ күйі теңбе-тең болады.  $N$  бөлшектерден тұратын системада бұндай алмастырудың толық  $N!$  болады.  $Z$  -ті есептегенде осындай күйлердің әрқайсысын бір рет ескеру, сонда дәл мәні

$$Z = \frac{1}{h^{3N}} \int e^{-\frac{E}{\theta}} \prod_n \frac{dp_n dg_n}{N!} \quad (5)$$

осыған сәйкес, идеал газ үшін Гиббс үлестірілуі

$$dW = \frac{1}{Z} e^{-\frac{E}{kT}} \frac{dP_{1n} \dots dP_{3n} dg_{1n} dg_{3n}}{h^{3N} N!} \quad (6)$$

Идеал газ бөлшектерінің арасында әрекеттесу болмағандықтан толық энергия.

$$E = \sum E_n$$

және

$$Z = \frac{1}{N!} \frac{1}{h^{3N}} \prod \int - \frac{E_n}{\theta} dP_x dP_y dP_z dV = \frac{Z_n^{N_s}}{N!} \quad (7)$$

мұндағы  $Z_n$  - бір молекуланың күй интегралы. Ол былай есептеледі:

$$Z = \left( \frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} \cdot V \quad (8)$$

Сонда

$$Z = \frac{1}{N!} \left( \frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3N} \cdot V^N \quad (9)$$

Енді біз идеал газдың термодинамикалық функциясын есептей аламыз:

$$И = \theta^2 \frac{\partial \ln Z}{\partial \theta} \quad И = kT^2 \frac{\partial \ln Z}{\partial T} \quad (10)$$

немесе

$$\ln Z = -\ln N! + \frac{3N}{2} \ln \left( \frac{2\pi mk}{h^2} \right) + \frac{3N}{2} \ln T + N \ln V$$

сонда

$$И = \frac{3}{2} NkT \quad (11)$$

Энергия температураға пропорционал және V-дан тәуелді емес. Жылу сиымдылық

$$C_v = \left( \frac{\partial И}{\partial T} \right)_v = \frac{3}{2} Nk = \frac{3}{2} R \quad (12)$$

Бір атомды газдар болатын инертті газдар, металдар жұптары үшін тәжірибемен салыстыру жақсы сапалық және сандық сәйкестіктің бар екендігін көрсетеді. Еркін энергия

$$F = -\theta \ln z = -kT \ln z = -kT \ln V + \ln \left[ \frac{1}{N!} \left( \frac{2\pi m \theta}{h^2} \right)^{3N} \right] \quad (13)$$

Еркін энергиядан күй тендеуін табуға болады.

$$P = - \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_T = \frac{NkT}{V} = \frac{RT}{V} \quad (14)$$

Біз белгілі идеал газ күйінің тендеуіне келеміз. Оған біз таза теоретикалық жолмен келгенімізді ескере кеткен жөн. Тәжірибеден тек k тұрақтысының сандық мәні анықталады. Осылайша идеал газ үшін басқа да термодинамикалық функцияларды табуға болады.

### 3.2 МАКСВЕЛ – БОЛЬЦМАН ҮЛЕСТІРІЛУІ.

Күштік өріске енгізілген идеал қарастырайық. Біз молекуласының энергиясы

$$E = E_{*} + И(X, Y, Z)$$

мұндағы  $E_{*}$  - оның үдемелі қозғалысының кинетикалық энергиясы. И - бөлшектер

орнынан тәуелді сыртқы өрістегі потенциалдық энергия. Бір молекула үшін Гиббс үлестірілуі

$$dW = \frac{1}{Zh^3} \left[ \ell - \frac{E_* + И}{kT} \right] dP_x dP_y dP_z dV \quad (15)$$

мұндағы

$$Z = \int \ell - \frac{E_* + И}{kT} \frac{dP_x dP_y dP_z dV}{h^3} \quad (16)$$

күй интегралын мына т

үрде беруге болатындығын ескеріп:

$$Z = \int \ell - \frac{E_*}{kT} \frac{dP_x dP_y dP_z}{h^3} \quad (17)$$

мынаны табыңыз:

$$dW = \left[ \frac{1}{(2\pi mkT)^{3/2}} \ell - \frac{P^2}{2mkT} dP_x dP_y dP_z \right] \left[ \frac{\ell - \frac{И}{kT} dV}{\int \ell - \frac{И}{kT} dV} \right] \quad (18)$$

молекуланың берілген импульске ие болу және берілген көлем элементінде болу ықтималдығын сипаттайтын алынған ықтималдық үлестірілуі Максвелл-Больцман үлестірілуі деп аталады. Бірінші көбейткіш импульс бойынша Максвелл үлестірілуі. Екіншісі берілген dV көлемде молекуланың табылу ықтималдығын білдіреді. Сыртқыөріс жоқ болған дербес жағдайда барлық көлем бойынша V молекулалар үлестірілуі тең ықтималды болады, екінші көбейткіш  $\frac{dV}{V}$  -ге келтіріледі. Ықтималдықтарды көбейту

теоремасының негізінде  $\sqrt{18}$  -ді екі тәуелсіз оқиғалар ықтималдықтарының көбейтіндісі ретінде қарастыруға болады. Яғни молекуланың әйтеуір бір импульсының болу оның координатасының шамасына әсерін тигізбейді. Сонымен



$$dW(P) = \frac{1}{(2\pi mkT)^{3/2}} e^{-\frac{P^2}{2mkT}} dP_x dP_y dP_z \quad (19)$$

$$dW(X, Y, Z) = \frac{e^{-\frac{u(x, y, z)}{kT}} d[dx dy dz]}{\int e^{-\frac{u(x, y, z)}{kT}} d[dx dy dz]} \quad (20)$$

Максвелл үлестірілуіне толығырақ тоқталалық. Ең алдымен ол идеал газдың атомдары үшін ғана емес, сұйық және қатты денелер атомдары үшін де дұрыс келгенін ескерген жөн. Расында, сұйық және қатты дененің атомдарының кинетикалық энергиясының түрі идеал газдікідей. Ықтималдық тығыздығы

$$f(P) = \frac{dW(P)}{dP_x dP_y dP_z} = \frac{1}{(2\pi mkT)^{3/2}} e^{-\frac{(P_x^2 + P_y^2 + P_z^2)}{2mkT}} \quad (21)$$

импульстар кеңістігінде сфералық симметрияға ие болды, яғни  $\vec{P}$  векторының абсолют шамасына ғана тәуелді. Сондықтан P-дан P+dP интервалында бағытынан тәуелсіз, атомның импульсқа ие болу ықтималдығы P маңайындағы қалыңдығы dP шарлық қабат көлемінің  $f(P)$ -ге көбейтіндісіне тең, яғни

$$dW_p = F_p dP = 4\pi P^2 dP f(P) = \frac{4\pi}{(2\pi mkT)^{3/2}} e^{-\frac{P^2}{2mkT}} \cdot P^2 dP; \quad (22)$$

Графикте  $f(P)$  және  $F_p$  қисықтарының P дан тәуелділігі кескінделген. F (P) қисығы максимумға ие болады, сол себептікі көбейткіштердің көбейтіндісімен анықталады:

есетін -  $P^2$  және экспоненциалды азаятын. Қисық

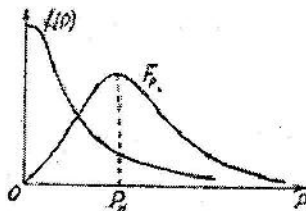
максимумына сәйкес келетін  $P_n$  импульстың ең

ықтимал мәні  $\frac{dF_p}{dP} = 0$  теңдігінен алынады және

$P_n = \sqrt{2mkT}$ ; (23) тең болады. Бұл импульсқа ең ықтимал жылдамдық сәйкес келеді.

$$\sigma_n \frac{P_n}{m} = \sqrt{\frac{2kT}{m}} \quad (24)$$

атомдардың орташа импульсы ең ықтималды.



$$\bar{P} = \int_0^{\infty} P F_p dP = \sqrt{\frac{8mkT}{\pi}} = \sqrt{2.55mkT} \quad (25)$$

мәннен сәл жоғары, бұл қисықтың асимметриялығына байланысты. Орташа жылдамдық

$$\sigma = \frac{\bar{P}}{m} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} = \sqrt{\frac{2.55kT}{m}} \quad (26)$$

$P_n$  құраушысының оң шамасының орташа мәнін де анықтауға болады:

$$\bar{P}_x (>0) = \int_0^{\infty} dP_x \int_{-\infty}^{\infty} dP_y dP_z \{P_x f(P)\} = \sqrt{\frac{mkT}{2\pi}} = \frac{1}{4} \bar{P}; \quad (27)$$

Энергияның орташа мәні

$$\bar{E} = \int_0^{\infty} \frac{P^2}{2m} F_p dP = \frac{3}{2} kT \quad (28)$$

Орташа квадратты жылдамдық:

$$\sqrt{\sigma^2} = \sqrt{\frac{3kT \cdot 2}{2m}} = \sqrt{\frac{3kT}{m}} \quad (29)$$

### 3.3 БОЛЬЦМАН ҮЛЕСТІРІЛУІН ҚОЛДАНУ МЫСАЛДАРЫ.

1 Атомдарының массасы m идеал газ ауырлық күшінің біртекті өрісінде тепе-теңдікте болсын делік. Бұл шартты әзірше қарастырылып отырған биіктіктері жер радиусымен салыстырғанда  $\backslash$  біртекті өріс  $\backslash$  аз және изотермиялық шарт орындалатын жер атмосферасы жуықтап қанағаттандырады. Егер Z осы вертикаль жоғары бағытталған болса, онда потенциалдық энергия

$$И(X, Y, Z) = mgZ \quad (30)$$

Больцман үлестірілуін мына түрде жазуға болады:

$$n(Z) = C e^{-\frac{mgz}{kT}} \quad (31)$$

мұндағы n (Z) - Z биіктіктегі ауаның бірлік көлеміндегі атомдар саны. C - нормалаушы тұрақты. Оны мынадай түсініктерден табуға болады. Егер Z = 0

жер деңгейінде  $n(Z) = n_0$ ,  $C = n_0$ ;  $n(Z) = n_0 e^{-\frac{mgz}{kT}}$  (32) Бұл

формуланы барометриялық деп атайды. Одан  $\frac{kT}{mg}$  биіктігінде газ концентрациясы е-2,71 рет азаятындығы шығады. Біз есептеу кезінде

ауырлық күшінің өрісін біртекті деп есептедік, шындығында бұл өріс центрлі-симметриялы жуық. Арақашықтық квадратына кері пропорционал азаятын тартылыс күштерінің центрлі-симметриялы өрісінде газ тепе-теңдікте бола алмайтындығын көрсетуге болады. Шындығында, бұл жағдайда массасы  $m$  атомның потенциалдық энергиясы мынаған тең:

$$U(r) = j \frac{mM}{r} \quad (R \leq r < \infty) \quad (33)$$

Больцман үлестірілуі мына түрде болуы керек еді:

$$n(r) = C e^{-\frac{mM}{rkT}} \quad (34)$$

мұндағы  $C$  - нормалаушы тұрақты, ол мына шарттан табылады:

$$\int_R^{\infty} n(r) 4\pi r^2 dr = 4\pi C \int_R^{\infty} e^{-\frac{mM}{rkT}} r^2 dr = N_0 \quad (35)$$

$$d = \frac{mM}{kT}$$

болғандықтан, интеграл жоғары шекте тарайды. Бұл бұндай өрісте газдың статистикалық тепе-теңдігі болуы мүмкін еместігін білдіреді. Планеталардың үнемі атмосферасын жоғалтып отыруы осы жағдаймен бойланысты.

## 2. Потенциалдық энергиялары

$$U(q) = \frac{1}{2} \frac{z}{z} q^2 \quad (36)$$

Сызықты гармониялық осцилляторлардың статистикалық жиынын қарастырайық. Мұндағы  $\frac{z}{z}$  - квазисерпінді күш коэффициенті,  $g$  тепе-теңдіктен ауытқу. Больцман үлестірілуі

$$dWq \quad (37)$$

$$C \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{z}{2kT} q^2} dq = 1 = C \sqrt{\frac{2\pi kT}{z}}, \quad C = \sqrt{\frac{z}{2\pi kT}}$$

Статистикалық тепе-теңдік жағдайында осциллятордың орташа потенциалдық энергиясы

$$E_{пот} = \int_{-\infty}^{\infty} U(q) dW(q) = \frac{1}{2} kT \quad (38)$$

Кинетикалық энергия Максвелл үлестірілуі бойынша есептелгендіктен

$$E_{кин} = \frac{1}{2} kT \quad (39)$$

Ендеше орташа толық энергия

$$E = E_{кин} + E_{пот} = kT \quad (40)$$

## 3.4 ИДЕАЛ ГАЗДАРДЫҢ ЖЫЛУ СЫЙЫМДЫЛЫҚТАРЫНЫҢ КЛАССИКАЛЫҚ ТЕОРИЯСЫ.

Көп атомды идеал газдардың жылу сыйымдылықтарының классикалық теориясы қарапайымдылығымен көзге түседі және еркіндік дәреже бойынша энергияның бірқалыпты үлестірілуі туралы теоремаға негізделген. Бұл теоремаға сәйкес, тепе-теңдіктегі системаның бір еркіндік дәрежесіне келетін орташа кинетикалық энергия  $\frac{kT}{2}$  -ге тең. Дербес жағдайда, бір атомды идеал газдың ілгерілемелі еркіндік дәрежесі үшін біз бұл нәтижені алғанбыз. Молекуланың орташа энергиясы  $\frac{3}{2}kT$ . Енді біз дұны жалпы жағдайда қорытайық. Механикаға сәйкес, Гамильтон функциясы

$$H = E_*(P) + U(q) = \sum_i P_i q_i - L = \sum_i P_i \frac{\partial H}{\partial P_i} - L; \quad (41)$$

Мұндағы Лагранж функциясы  $L = E_* - U$

$$H = E_* + U = \sum_i P_i \frac{\partial H}{\partial P_i} - E_* + U$$

Бұдан

$$E_* = \frac{1}{2} \sum_i P_i \frac{\partial H}{\partial P_i} \quad (42)$$

$\frac{1}{2} P_i \frac{\partial E}{\partial P_i}$  шамасын системаның  $i$ -ші еркіндік дәрежесіне келетін кинетикалық энергия секілді анықтаймыз және оның орташа мәтінін табамыз.

$$\frac{1}{2} P_i \frac{\partial E}{\partial P_i} = \frac{1}{2Z} \int P_i \frac{\partial E}{\partial P_i} e^{-\frac{E}{kT}} (dq) (dP) \quad (43)$$

$P_i$  бойынша интегралды түрлендіреміз:

$$\int_{-\infty}^{\infty} P_i \frac{\partial E}{\partial P_i} e^{-\frac{E}{kT}} dP_i - kT \int_{-\infty}^{\infty} P_i \frac{\partial}{\partial P_i} \left( e^{-\frac{E}{kT}} \right) dP_i = -kT P_i e^{-\frac{E}{kT}} \Big|_{-\infty}^{\infty} +$$

$$+ kT \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{E}{kT}} dP_i = kT \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{E}{kT}} dP_i \quad (44)$$

\бөліктеп интегралдап  $P, = H$  қалғандарын  $dV$  бойынша \ мұнда интегралдан тыс нольге тең, себебі  $E$  шамасы  $P_i^2$  -тан тәуелді. \ 44 \ti \ 43 \ ке қойып, ижәне кононкалық үлестірілудің нормалану шартыну шартын пайдаланып, мынаны аламыз:

$$\frac{1}{2} P_i \frac{\partial E}{\partial P_i} = \frac{1}{2} kT \frac{1}{z} \int e^{-\frac{E}{kT}} (dq)(dP) = \frac{1}{2} kT \quad (45)$$

дәлелдеу керекті дәлелдедік . Осылайша

$$\frac{1}{2} q_i \frac{\partial E}{\partial q_i} = \frac{1}{2} kT \quad (46)$$

екендігін дәлелдеуге болады. Бұл теңдік вириал туралы теорема деп аталады, себебі бұл шаманы Клаузиус вириал деп аталады. Демек, бір еркіндік дәреженің орташа вириалы  $\frac{kT}{2}$  -тең . Тербелмелі қозғалыс жағдайында орташа кинетикалық энергия орташа потенциалдық энергияға тең болғандықтан, бір тербелмелі еркіндік дәрежеге екі есе артық энергия келеді. Алынған нәтижелерді қолданып, көпәтомды идеал газдың жылу сыйымдылығын анықтауға болады. Бірақ атом-ды газдың молинің орташа энергиясы

$$U = \frac{3}{2} NkT = \frac{3}{2} RT \quad (47)$$

сонда

$$C_v = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p = \frac{3}{2} R \quad (48)$$

$$C_p = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \text{ болғандықтан және идеал газ үшін } H = I + PV = I + RT \text{ онда}$$

$$C_p = C_v + R \text{ немесе } C_p = C_v + R \quad (49)$$

\ бұл Майер заңы \ сонда

$$C_p = \frac{3}{2} R + R = \frac{5}{2} R \quad (50)$$

Екі атомды молекула ілгерілмелі үш еркіндік дәрежесінен басқа екі айнымалы және бір тербелмелі еркіндік дәрежесіне ие болады . Ендеше екі атомды газдың молинің орташа энергиясы

$$U = N \left[ \frac{3}{2} kT + 2 \cdot \frac{1}{2} kT + kT \right] = \frac{7}{2} NkT = \frac{7}{2} RT \quad (51)$$

сонда

$$C_v = \frac{7}{2} R ; \quad C_p = \frac{9}{2} R \quad (52)$$

Молекулалары  $n \geq 3$  атомдарға ие болатын көпәтомды газдың жалпы жағдайында молекула... тұтасымен үш ілгерілмелі және үш айнымалы дәрежелерге ие болады. Қалған 3 n-6 еркіндік дәрежесі тербелмелі

$$U = N \left[ 6 \cdot \frac{1}{2} kT + (3n - 6) kT \right] = 3(n - 1) RT$$

$$C_v = 3(n - 1) R \quad (53)$$

Тек бір атомды газдарың тәжірибеден бақыланған жылу сыйымдылықтары теориялық мәндермен сәйкес келеді. Көп атомды газдар жағдайында жылу сыйымдылықтарының эксперименттік мәндері әрқашанда төмен, оны мәліметтері  $18^\circ C$  кезінде алынған таблицадан көруге болады.

Бір атомды газ	$\frac{C_v}{R}$	екі атомды	$\frac{C_v}{R}$	көп атомды газ	$\frac{C_v}{R}$
He	1,51	№ 2	2,51	$C O_2$	3,44
Ac	1,54	№ 0	2,64	$C_2 H_4$	4,41

Осыған қосымша, барлық көпәтомды газдарың жылу сыйымдылықтары температура азайғанда бір атомды газдың жылу сыйымдылығының шектік мәніне ұмтыла орырып, азаяды. Осыған байланысты кванттық теория пайда болғанға дейін төменгі температураларда айналмалы және тербелмелі еркіндік дәрежелерін «қатыру» туралы айтылды. Системаның еркіндік дәрежелеріне айырмашылық жасамайтын жылу сыйымдылықтар классикалық теориясының жалпы тәсілі де қанағаттанарлықсыз. Сондай-ақ, молекуланы құрайтын атомдардың айналмалы электронды және ядролық еркіндік дәрежелерінің неліктен ескерілмейтіндігі түсініксіз. Барлық температуралық интервалда көп – атомды газдардың жылу сыйымдылықтарына толық сандық және салалық түсінік кванттық теорияны және кванттық статистиканы қолдану барысында алынады .

### 3.5 ИДЕАЛ ГАЗДАР ЖЫЛУ СЫЙЫМДЫЛЫҚТАРЫНЫҢ КВАНТТЫҚ ТЕОРИЯСЫ.

Газдағы атомдар мен молекулалардың ілгерілмелі қозғалысын әрқашанда классикалық тұрғыдан қарастыруға болады. Бұнымен жылу сыйымдылықтың классикалық теориясының нәтижелері бір атомды газдар үшін тәжірибемен сәйкестігі түсіндіріледі. Ішкі еркіндік дәрежесімен байланысқан жылу сыйымдылықтарын қарастырайық..

Орташа энергия

$$U = kT^2 \frac{\partial \ln Z}{\partial T} = RT^2 \frac{\partial \ln Z}{\partial T} \quad (54)$$

Мұндағы  $Z+Z_1^N$  газ молинің статистикалық қосындысы ал  $Z_1$  молекуланың ішкі еркіндік дәрежесінің статистикалық қосындысы.  $T$  температура орнына  $X = \frac{T_c}{T}$  айнымалысын енгіземіз. Мұндағы  $T_c$  кейбір характеристикалық температура \(\backslash\) айналмалы, тербелмелі, электронды \(\backslash\) Сонда

$$\frac{\partial}{\partial T} = \frac{\partial}{\partial X} \frac{\partial X}{\partial T} = -\frac{1}{T_c} X^2 \frac{\partial}{\partial X}$$

болғандықтан

$$U = -RT_c \frac{\partial \ln Z_1}{\partial X} \quad (55)$$

$$C_v \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_v = R X^2 \frac{\partial^2 \ln Z_1}{\partial X^2} \quad (56)$$

Қарапайымдылық үшін атомдарының массалары  $m_1$  және  $m_2$  екі атомды молекуланы қарастырайық. Бір-біріне қатысты тербелістерінің жиіліктері

$$W \sqrt{\frac{z}{m_0}}$$

болады, мұндағы  $z/2$  - квазисерпимді күш коэффициенті ал

$$m_c = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2}$$

келтірілген масса. Осциллятордың энергияларының меншікті мәндері кванттық механикадан белгілі, ол

$$E_n = \hbar \omega \left( n + \frac{1}{2} \right) \quad (n = 0, 1, 2, \dots) \quad (57)$$

Сондықтан статистикалық қосынды

$$Z = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\frac{E_n}{\theta}} = e^{-\frac{\hbar \omega}{2\theta}} \cdot \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\frac{n\hbar \omega}{\theta}}$$

Мұндағы қосындыға бөлімі  $e^{-\frac{\hbar \omega}{\theta}}$  болатын шексіз азаятын геометриялық прогрессия формуласын қолданып,

$$Z_1^{терб} = \frac{e^{-\frac{\hbar \omega}{2\theta}}}{1 - e^{-\frac{\hbar \omega}{\theta}}} = \frac{e^{-\frac{x}{2}}}{1 - e^{-x}} \quad (58)$$

мұндағы,

$$X = \frac{T_{терб}}{T} = \frac{\hbar \omega}{kT}; \quad T_{терб} = \frac{\hbar \omega}{k}$$

тербелмелі характеристикалық температура. Сонда

$$C_v^{терб} = R X^2 \frac{\partial^2}{\partial X^2} \left[ -\frac{x}{2} - \ln(1 - e^{-x}) \right] = R X^2 \frac{\partial}{\partial X} \left[ -\frac{1}{2} - \frac{e^{-x}}{1 - e^{-x}} \right] = R X^2 \frac{\partial}{\partial X} \left[ -\frac{1}{2} - \frac{1}{e^x - 1} \right] = R \frac{x^2 e^x}{(e^x - 1)^2} \quad (59)$$

$X \ll 1$  кезде  $T_{терб} \ll T$   $e^{-x}$ -ты қатарға жіктеуге болады

Сонда

$$C_v^{терб} = R \frac{x^2(1+x+\dots)}{(1+x+\dots-1)^2} \quad (60)$$

классикалық мәнмен сәйкес келеді. Керісінше,  $X \gg 1$  кезде  $T \ll T_{терб}$  /59/-дың бөліміндегі бірді тастап кетуге болады, сонда

$$C_v^{терб} = R X^2 e^{-x} = R \left( \frac{T_{терб}}{T} \right)^2 e^{-\frac{T_{терб}}{T}} \quad (61)$$

Температура төмендегенде жылу сыйымдылық экспоненциалды заң бойынша азаяды. Егер жылу сыйымдылығын  $R$ , ал температураны  $T_{терб}$  бірлігімен өлшесек, онда  $C_v^{терб}$

температурадан  $\frac{T}{T_{терб}} = \frac{1}{x}$  тәуелділігі барлық

газдар үшін универсал сипатта болады.

Эксперименттік нүктелер қисықта жақсы орналасады. Енді квантты ретатор болып есептелетін екі атомды молекуланың айналмалы жылу сыйымдылығын қарастырайық. Кванттық теория ретатор үшін энергияның мынадай меншікті мәндерін береді:

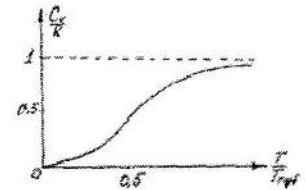
$$E_l = \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2J} \quad (62)$$

мұндағы  $l$ - азимуталды квантты сан /  $l=0,1,2,\dots$  / ,  $J$ - инерция моменті. Бұл кезде  $E_l$  әрбір мәні  $|2l+1|$  есе азғындалған. Сонда айналмалы статистикалық қосынды:

$$Z_1^{айн} = \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) e^{-\frac{M(l+1)}{2JKT}} = \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) e^{-X(l+1)} \quad (63)$$

мұндағы

$$X = \frac{T_{айн}}{T} = \frac{\hbar^2}{2JKT}$$



$T_{\text{обн}} = \frac{\hbar^2}{2JK}$  - айнымалы характеристикалық температура.

$X \ll 1$  /  $T_{\text{обн}} \ll T$  / 63/-тегі қосынды интегралмен алмастыруға болады.

$$Z_1^{\text{обн}} = \int_0^{\infty} (2l+1)e^{-x(2l+1)} dl$$

$$l(2l+1) = y \quad \text{деп есептеп,} \quad dy = (2l+1)dl$$

сонда

$$Z_1^{\text{обн}} = \int_0^{\infty} e^{-xy} dy = -\frac{1}{x} e^{-xy} \Big|_0^{\infty} = \frac{1}{x} = \frac{T}{T_{\text{обн}}} \quad (64)$$

Сондықтан

$$C_V^{\text{обн}} = R\chi^2 \frac{\partial^2 \ln Z_1^{\text{обн}}}{\partial \chi^2} = R\chi^2 \frac{\partial}{\partial \chi} \frac{\partial}{\partial \chi} (-\ln X) = R; \quad (65)$$

яғни классикалық мәнмен сәйкес келеді.  $X \gg 1$  кезде  $T \ll T_{\text{обн}}$  \ 63 \ -тегі экспонента өте аз. Сондықтан қосындыда алғашқыда екі мүшемен шектелуге болады.

$$Z_1^{\text{обн}} = 1 + 3e^{-2x}; \quad \ln Z_1^{\text{обн}} = 3e^{-2x} \quad (66)$$

Егер

логарифмді қатарға жіктеп, аз бірінші реттік мүшелерін ғана ескерсек . Сондықтан төменгі температураларда

$$C_V^{\text{обн}} = 1 + 3e^{-2x} = R \cdot 12\chi^2 e^{-2x} = 12R \left( \frac{T_{\text{обн}}}{T} \right)^2 e^{-\frac{2T_{\text{обн}}}{T}}; \quad (67)$$

Вндеше , төменгі температураларда айналмалы жылу сыйымдылық экспоненциал заң бойынша азаяды. Егер молекулалар басқа қоздырылған деңгейлерден жеткілікті оңашаланған және  $E_0$  деңгейіне жақын орналасқан  $E_1$  электронды қоздырылған деңгейге ие болса, онда  $kT = \Delta E = E_1 - E_0$  температураларында негізгі электронды қозу газ жылу сыйымдылығына елеулі үлес қоса алады. Электронды қозудың статистикалық қосындысы

$$Z_1^{\text{э}} = g_0 e^{\frac{E_0}{kT}} + g_1 e^{\frac{E_1}{kT}} = g_0 e^{\frac{E_0}{kT}} \left[ 1 + \frac{g_1}{g_0} e^{\frac{\Delta E}{kT}} \right]; \quad (68)$$

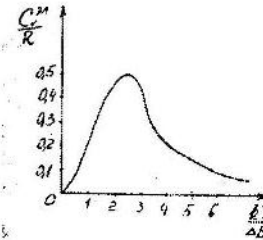
Бұдан

$$\ln Z_1^{\text{э}} = \ln g_0 - \frac{E_0}{kT} + \ln \left[ 1 + \frac{g_1}{g_0} e^{\frac{\Delta E}{kT}} \right] =$$

$$= \ln g_0 - \frac{E_0}{kT} + \ln \left[ 1 + \frac{g_1}{g_0} e^{-x} \right] \quad (69)$$

Егер  $X = \frac{\Delta E}{kT}$  онда

$$C_V^{\text{э}} = R X^2 \frac{g_1 e^{-x}}{\left( 1 + \frac{g_1}{g_0} e^{-x} \right)^2} = R \left( \frac{\Delta E}{kT} \right)^2 \frac{1}{\left( 1 + \frac{g_1}{g_0} e^{-\frac{\Delta E}{kT}} \right) \left( 1 + \frac{g_0}{g_1} e^{\frac{\Delta E}{kT}} \right)} \quad (70)$$



$T \rightarrow \infty$  және  $T \rightarrow 0$  кезде

$C_V^{\text{э}} \rightarrow 0$  ол максимумға  $X=1$ , кезде жетеді, яғни  $kT = \Delta E$

$T_{\text{мерб}}$  - мыңдаған К градусы:

$T_{\text{обн}}$  - градусы:  $T_{\text{э}}$  - жүздеген

және мыңдаған К градустары.

$$C_V = C_V^{\text{те}} + C_V^{\text{мерб}} + C_V^{\text{э}} + C_V^{\text{обн}};$$

#### IV- ТАРАУ. РЕАЛ ГАЗДАР

##### 4.1 СИСТЕМАДАҒЫ МАЛЕКУЛАЛАРДЫҒЫ ӨРЕКЕТТЕСУІ

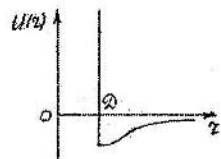
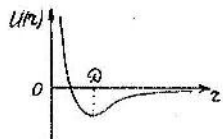
Молекулаларының арасындағы әрекеттесуді ескермеуге болмайтын системаларды қарастырайық.  $i$ -ші және  $k$ -ші молекулалардың әрекеттесуі  $r_{ik} = r$  олардың арақашықтығынан тәуелді болсын делік. Бұндай жорамал әрине жуықтап орындалады.

Өлшемдерімен салыстырғанда үлкен қашықтықтағы нейтрал атомдар бір-біріне таратылытындығы кванттық механикадан белгілі, әрі олардың әрекеттесу потенциалдық энергиясы  $\frac{1}{r^6}$  пропорционал. Бұл күштерді Ван-

дер-Ваальс күштері деп атады. Егер молекулалар дипольдің электр моментіне ие болса, онда әрекеттесу энергиясы олардың өзара бағдарлануынан тәуелді болады. Егер әрекеттесу энергиясын түрлі бағдарлану бойынша орташаласак, онда үлкен қашықтықтарда тартылыс күші  $\frac{1}{r^6}$  шамасына

пропорционалдығын аламыз. Молекулалар бір-біріне тығыз жақындағанда олар тебілетіндіктен, әрекеттесу потенциалдық энергиясының түрі мынадай болуы керек: яғни кейбір  $r=D$  болғанда потенциалдық энергия минимумға ие болады. Егер бір атомның ядросы координата басына орналастырылған болса, онда келесіге әрекет ететін күш:

$$F = \frac{dU(r)}{dr}$$



$r > D$  кезде күш  $F < 0$ ,

$r < D$  кезде  $F < 0$  бұл атомдардың тартылысына сәйкес келеді. Ақырында  $r=D$  кезде атомдар арасындағы әрекеттесу күші нольге тең. Атомдар бір-біріне электрондық

қабықшаларды өзара тесіп өтуі басталатын қашықтыққа жақындағанда тебіліс күштері пайда болады және арақашықтық азайған сайын тез өседі. Осының нәтижесінде атомдардың бір-біріне елерліктей өтуі болмайды. Сонымен тебіліс күштерін жуықтап сипаттау үшін атом «диаметріне» тең, радиусы

$D$  «қатты» сфера моделін олардың центрлерінің минималь арақашықтығы шарик диаметріне тең. Потенциалдық энергияның  $U(r)$  бұндай түрі суретте кескінделген, мұнда  $r < D$  үшін  $U(r) = \infty$ . Қарстырылған тартылыс және тебіліс күштерімен қоса, бір атомдардың арасында молекула пайда болуына

жауапты химиялық ұқсастық күші немесе валентті күштер болады. Біз химиялық реакцияларды қарастырмағандықтан, ондай күштерді қарастырмаймыз.

##### 4.2 ӘЛСІЗ ИДЕАЛ ЕМЕС ГАЗ ТЕНДЕУІ

Егер системаның потенциалдық энергиясы бөлшектердің өзара қашықтығынан ғана тәуелді парлас әрекеттесуге келтірілсе, бірдей бөлшектерден системаның толық энергиясы

$$E = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2m} (P_{ix}^2 + P_{iz}^2 + P_{iy}^2) + \sum_{\substack{i,k=1 \\ i < k}} U_{ik} \quad (2)$$

мұндағы  $U_{ik} = U(r_{ik})$  -  $i$ -ші және  $k$ -ші молекулалардың әрекеттесу потенциалдық энергиясы. Системаның статистикалық интегралы

$$Z = \frac{1}{N! h^{3N}} \int e^{-\frac{E}{kT}} d\Gamma = \frac{1}{N! h^{3N}} \int e^{-\frac{\sum_i \frac{1}{2m} (P_{ix}^2 + P_{iy}^2 + P_{iz}^2)}{kT}} \left( dP \right) e^{-\frac{\sum_{i,k} U_{ik}}{kT}} (dg). \quad (3)$$

Егер импульс бойынша бірінші интегралды  $V^N$  көбейткіші-Мен толықтырсак, мұндағы  $V$  - системаның алып тұрған көлемі, онда ол идеал газ үшін статистикалық интегралмен сәкес келеді:

$$Z_{иг} = \frac{1}{N! h^3} (2\pi m kT)^{\frac{3N}{2}} V^N \quad (4)$$

сөйтіп,

$$Z = Z_{иг} \cdot Z_N \quad (5)$$

мұндағы  $Z_N$  - конфигурациалық интеграл.

$$Z_N = \frac{1}{V^N} \int e^{-\frac{\sum_{i,k} U_{ik}}{kT}} (dg) \quad (6)$$

оны мына түрде жазамыз.

$$Z_N = \frac{1}{V^N} \int d\vec{\tau}_2 e^{-\frac{U_{12}}{kT}} \int d\vec{\tau}_3 e^{-\frac{U_{13}+U_{22}}{kT}} \dots \int d\vec{\tau}_N e^{-\frac{U_{1N}+\dots+U_{N-1,N}}{kT}} \quad (7)$$

мұндағы  $d\vec{\tau}_k = dx_k dy_k dz_k$  -  $k$ -ші бөлшектің координаталарының дифференциалдарының көбейтіндісі.

$$\lambda_k = e^{-\frac{U_k}{kT}} - 1 \quad (8)$$

шамасын енгіземіз. Сонда

$$Z \int d\vec{\tau}_k e^{-\frac{U_k+U_{2k}+\dots+U_{k-1,k}}{kT}} = \int d\vec{\tau}_k (1+\lambda_k) \dots (1+\lambda_{k-1,k}) = \int \left\{ 1 + \sum_{m=1}^{k-1} \lambda_m + \sum_{\tau}^{k-1} ? ex + \dots \right\} d\vec{\tau}_k \quad (9)$$

/8/ теңдеуден шығатын  $n(r)$  тәуелділігін және  $U(r)$  түрін графикте кескіндейік. Бізге керекті дәлдікпен  $\tau < r$ .

облысында ғана  $U(r), \eta(r)$  нольден өзгеше деп есептей аламыз, мұндағы  $\tau$  молекулалардың күштердің кейбір әрекет радиусы. Егер үш және одан да көп молекулалардың молекулалық күштердің әрекет сферасының шекарасында бір мезгілде жақындауы аз ықтималды болғандықтан, газ концентрациясы соншалықта аз болса, онда /9/ - дағы  $\eta$  шамасының көбейтіндісі бар барлық қо-

сындыны ескермеуге болады. Әрине бұл газ конденсациясы жоқ және ол біртекті болатын жеткілікті жоғары температуралар үшін дұрыс /  $\eta$   $\eta$   $\eta$  шамасы аз/. Сонда /9/ мына түрде жазылады:

$$\int \left\{ 1 + \sum_{m=1}^{k-1} \eta_m \right\} d\vec{\tau}_k = V(k-1)\omega \quad (10)$$

$$\text{мұндағы } \omega = - \int \eta(r) 4\pi r^2 dr = \pi \int \left( 1 - e^{-\frac{u(r)}{kT}} \right) r^2 dr \quad (11)$$

температурадан тәуелді, көлем бірлігіне не болатын және бөлшектердің әрекеттесуін сипаттайтын кейбір шама. Енді

$$Z_N = \frac{1}{V^N} \prod_{k=1}^N [V - (k-1)\omega] = \prod_{k=1}^N \left[ 1 - (k-1) \frac{\omega}{V} \right] \quad (12)$$

Егер  $\frac{N\omega}{V} \ll 1$ , онда

$$\begin{aligned} \ln Z_N &= \sum_{k=1}^N \ln \left[ 1 - (k-1) \frac{\omega}{V} \right] = \\ &= - \sum_{k=1}^N (k-1) \frac{\omega}{V} = - \frac{N^2 \omega}{2V}; \end{aligned}$$

Бұл жерде логарифмы бірінші мүшені ескере отырып, қатарға жіктелген, және арифметикалық прогрессияның  $N$  мүшелерінің қосындысының формуласы

$$S_N = \frac{(a_1 + a_2)N}{2}; \quad (N-1)gi$$

$N$ -ге алмастырып қолданған, Системаның еркін Энергиясы

$$F = -kT \ln Z = -kT \ln Z_{\text{иг}} - kT \ln Z_N = F_{\text{иг}} + \frac{N^2 kT \omega}{2V}; \quad (14)$$

мұндағы  $F_{\text{иг}}$  - идеал газ жуықтауында системаның еркін энергиясы

$$\text{Қысым } P = - \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_T = - \left( \frac{\partial F_{\text{иг}}}{\partial V} \right)_T + \frac{N^2 kT \omega}{2V^2} =$$

$$= \frac{NkT}{V} + \frac{N^2 kT \omega}{2V^2} = \frac{NkT}{V} \left( 1 + \frac{N\omega}{2V} \right); \quad (15)$$

мұнда жақша ішінде идеал газ қысымына түзету тұр.

$$U = kT^2 \left( \frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_V$$

формуласын қолданып, әлсіз идеал емес газдың энергиясын және жылу сыйымдылығын анықтауға болады. Қатты шарлар жуықтауында

$$\omega = 4\pi \int_0^R r^2 dr - 4\pi \int_0^{\infty} \left( 1 - e^{-\frac{u(r)}{kT}} \right) r^2 dr =$$

$$= \frac{4\pi}{3} R^3 - \frac{4\pi}{kT} \int_0^{\infty} U(r) r^2 dr$$

(16)

мұнда  $\tau > D$  үшін экспонентаны жіктедік:

$$e^{-\frac{a}{\kappa\tau} - \frac{U(\tau)}{\kappa T}}$$

$\omega$  -ның бұл мәнін  $P$  үшін өрнекке қойып, мынаны аламыз:

$$P = \frac{NkT}{V} + \frac{N^2 kT}{2V^2} \left( \frac{4\pi}{3} D^3 - \frac{4\pi}{\kappa T} \int_D^{\infty} u(\tau) \tau^2 d\tau \right); \quad (17)$$

Бұны Ван-дер-Вальстық газдың  $P$  үшін өрнегімен салыстырайық

$$P = \frac{NkT}{V - \sigma} - \frac{a}{V^2} \quad (18)$$

бірінші мүшені  $\frac{\sigma}{v}$  дәрежесіне жіктейік:

$$\begin{aligned} f\left(\frac{\sigma}{v}\right) &= \frac{NkT}{V - \sigma} = \frac{1}{1 - \frac{\sigma}{v}} = f(0) + \frac{f'(0)}{1!} \cdot \frac{\sigma}{v} + \frac{f''(0)}{2!} \left(\frac{\sigma}{v}\right)^2 + \dots = \\ &= \frac{NkT}{V} + \frac{NkT}{V} \cdot \frac{\sigma}{V^2} + \dots \end{aligned}$$

яғни

$$P = \frac{NkT}{V} + \frac{NkT\sigma}{V^2} - \frac{a}{V^2} \quad (19)$$

/ 17 / мен / 19 / ды салыстырып, Ван-дер-Вальс тұрақтылары былай өрнектілетіндігін көреміз:

$$\sigma = N \cdot 4 \cdot \frac{\pi}{6} D^3 \quad (20)$$

$$\frac{a}{V} = \frac{2\pi N^2}{V} \int_D^{\infty} u(\tau) \tau^2 d\tau = \frac{N(N-1)}{2} \cdot \frac{4\pi}{V} \int_D^{\infty} u(\tau) \tau^2 d\tau; \quad (21)$$

Сонымен, в барлық молекулардың 4 еселенген «көлеміне» тең, ал  $\frac{a}{v}$  көлем бойынша орташаланған молекулалардың тартылыс күштерінің парлас әрекеттесу энергиясы. Реал газда парлас әрекеттесуді / соқтығылсуды/ ескеру  $\frac{\sigma^2}{v^2}$  шамасындағы мүшелерге дейін Ван-дер-Вальс теңдеуінен шығатын қысым мүшелерге дейін Ван-дер-Вальс теңдеуінен шығатын қысым үшін өрнекті жіктеуге эквивалент екендігін көреміз.



## V-ТАРАУ. ФАЗАЛАР ТЕПЕ-ТЕНДІГІ ЖӘНЕ ФАЗА-ЛЫҚ АУЫСУ

### 5.1 ҮЛКЕН КАНОНИКАЛЫҚ ҮЛЕТІРІЛУ. ХИМИЯЛЫҚ ПОТЕНЦИАЛ.

Фазалар тепе-теңдігін, химиялық реакцияларды, ерітінділерді және т.б. зерттеу үшін бөлшектер саны белгіленбеген системаларды ішкі энергия әрбір сортты бөлшектер санының өзгерісі салдарынан өзгереді, яғни энергия аддитативтілігіне байланысты оның өзгерісін мына түрде жазуға болады:

$$dU = TdS - \sum_k \bar{R}_k da_k + \sum_j \mu_j dN_j ; \quad (1)$$

мұндағы  $\mu_j$  - химиялық потенциал, ал  $N_j$  - түрлі сортты бөлшектер саны. Осыған сәйкес, еркін энергия үшін:

$$dF = -SdT - \sum_k \bar{R}_k da_k + \sum_k \mu_k dN_k \quad (2)$$

Бір сыртқа параметрі V бар бір компоненталы система үшін /яғни бір сортты ғана бөлшектер бар / бұл теңдеу:

$$dF = -SdT - PdV + \mu dN \quad (3)$$

Бұндай системаның Гиббс термодинамикалық потенциалының дифференциалы

$$d\Phi = -SdT + VdP + \mu dN \quad (4)$$

$T = \text{const}$ , және  $P = \text{const}$  кезінде  $\Phi = \mu N = F + PV$ , (5)

яғни  $\mu = \frac{\Phi}{N} = \dots$  - үлесті термодинамикалық потенциал.

Бұдан кейінгі зерттеуге тағы бір термодинамикалық функцияны енгізген ыңғайлы:

$$\Omega(T, V, \mu) = -SdT - PdV - Nd\mu ; \quad (7)$$

/ 5 / -тен

$$d\Omega = d(F - \mu N) = -SdT - PdV - Nd\mu$$

Бұдан

$$\left(\frac{\partial \Omega}{\partial T}\right)_{V, \mu} = -S, \quad \left(\frac{\partial \Omega}{\partial V}\right)_{T, \mu} = -P, \quad \left(\frac{\partial \Omega}{\partial \mu}\right)_{T, V} = -N; \quad (8)$$

Енді Гиббс үлкен каноникалық үлестірілуі деп аталатын бос системаның статистикалық үлестірілуін қарастыруға кірісейік. Егер термостатқа қосымша резервуардан бөлшектер ала алатын система енгізілген болса, онда әрбір белгіленген N бөлшектер саны үшін каноникалық үлестірілу дұрыс:

$$dW_N = \frac{1}{N!} \frac{1}{h^{3N}} e^{\frac{\Psi - E_T}{kT}} \quad (9)$$

Еркін энергия орнына  $\Psi = F$  өрнегін енгізген:

$$\Psi = F = \mu N + \Omega \quad (10)$$

$$dW_N = \frac{1}{N!} \frac{1}{h^{3N}} e^{\frac{\Omega + \mu N - E_N}{kT}} d\Gamma_N \quad (11)$$

бұл бөлшектер саны айнымалы система үшін үлестіру немесе үлкен каноникалық үлестірілу болып табылады. Оны нормалану шартынан  $\Omega$  - ны табуға болады.

$$\sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{N!} \frac{1}{h^{3N}} \int e^{\frac{\Omega + \mu N - E_N}{kT}} d\Gamma_N = 1 \quad (12)$$

$\Omega$  - каноникалық айнымалылардан да, N нен де тәуелді болмағандықтан

$$e^{\frac{\Omega}{kT}} \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} \frac{1}{h^{3N}} e^{\frac{\mu N}{kT}} \int e^{\frac{E_N}{kT}} d\Gamma_N = 1$$

бұдан

$$\Omega = -kT \ln Z = -kT \ln \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} \frac{1}{h^{3N}} e^{\frac{MN}{kT}} \int e^{\frac{E_N}{kT}} d\Gamma_N = 1 \quad (13)$$

мұндағы

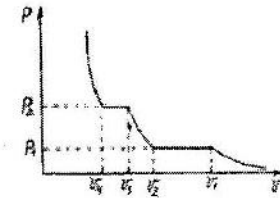
$$Z = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} \frac{1}{h^{3N}} e^{\frac{MN}{kT}} \int e^{\frac{E_N}{kT}} d\Gamma_N \quad (14)$$

үлкен статистикалық қосынды деп аталады. Барлық алынған нәтижелер  $n$  сортты бөлшектері бар көп компоненталы системалар жағдайында оңай қорытылады.

## 5.2 ФАЗАЛЫҚ ТЕПЕ-ТЕНДІКТЕР

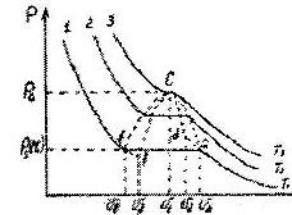
Сыртқы өрістер жоқ кезде біртекті дененің тепе-теңдік күйі / газдың, сұйықтың, қатты дененің / қайсібір термодинамикалық параметрлерінің, мысалы,  $V$  және  $T$  берілуден анықталады. Үшінші параметр  $P$  қысым  $P = P(V, T)$  күй теңдеуінен анықталады. Бірақ, тәжірибеден кейбір жағдайларда,  $V$  және  $T$  берілгенде термодинамикалық тепе-теңдікке системаның біртекті емес күйі сәйкес келеді, бұл кезде ол физикалық біртекті бірнеше бөлікке бөлінеді: газ, сұйық, және түрлі кристалды модификациялы қатты дене. Дененің бұндай физикалық біртекті бөлігін фаза деп, ал олардың тепе-теңдікте болуын фазалаық тепе-теңдіктер деп атайды. Фазалық тепе-теңдік тің қарапайым мысалын қарастырайық. Егер газ температурасы өте үлкен болмаса / критикалық температурадан аспаса / онда оның үлесті көлемінің изотериялық азаюында мынадай құбылыстар байқалады. Кейбір  $\sigma_1$  кезде газды конден-

сация басталады, яғни сұйық пайда болады. -ның одан әрі азаюында қысым  $P_1$  тұрақты боп қалады, бірақ сұйық мөлшері көлемде барлық газ сұйыққа айналып болғанша көбейе береді.  $\sigma$  -ны азайтуға жалғастыра берсек, сұйық сығылады және қысым  $P_2$  -ге ұлғаяды, бұл кезде  $\sigma_4$  -те аяқталатын сұйықтың қатты күйге өтуі басталады. Бұл суретте газ бен сұйық арасындағы фазалық ауысуды сипаттайтын.



1,2,3 изотералары келтірілген. 1 изотермадағы  $aa$  горизонтал кесіндіге температурадан ғана тәуелді  $P_s(T_1)$  қысымы кезіндегі

газ бен сұйық арасындағы фазалық тепе-теңдік күйі сәйкес келеді.  $T_2 > T_1$  кезінде фазалық тепе-теңдікке сәйкес келетін қысым үлкен, ал изотерманың горизонтал бөлігі қысқа болады. Ақырында кейбір критикалық температурада горизонтал бөлік нольге



тең болады және газ бен сұйық арасындағы айырмашылық жоғалады.  $ac$  пунктир қысығызотермалардың горизонтал бөліктерінің ұштары арқылы жүргізілген. 3 изотермадағы  $C$  күйі критикалық нүкте деп аталады. Оған критикалық температура  $T_c$ , қысым  $P_c$  және көлем  $\sigma_c$  сәйкес келеді.

$T < T_c$  кезінде сұйық пен газ арасында айырмашылық болмайды. Белгілі бір сақтақтарды бұзбағанда / конденсация центрлерін алыстатқанда / көлемнің азаюында ад изотермасының бөлігі бойымен жылжуға болады, бұған пардың салқындаған / өте қаныққан / күйі деп аталатын метастабильді күйі сәйкес келеді.  $af$  бөлікке сәйкес келетін метастабильді күйді аса қызған сұйық күйі деп атайды. Изотерманың тепе-тең бөліктері үшін орныдалғандай, метастабильді үшін де орнықтылық шарты орындалады.  $\left(\frac{\partial P}{\partial \sigma}\right)_T < 0$

Пунктир кысық  $fc$  изотермалардың максимум және минимумдары арқылы өтеді, яғни

$$\left(\frac{\partial P}{\partial \sigma}\right)_T = 0$$

болатын нүктелер. Изотермада майыстыру нүктесіне шекті ауысу ретінде қарстыруға болатын  $C$  критикалық нүктеде.

$$\left(\frac{\partial P}{\partial \sigma}\right)_T = 0, \quad \text{сонымен қатар} \quad \left(\frac{\partial^2 P}{\partial \sigma^2}\right)_T = 0$$

Сұйық қатты дене ауысуы үшін критикалық нүкте болмайды.

### 5.3 ТЕМПЕРАТУРА, ҚЫСЫМ ЖӘНЕ ХИМИЯЛЫҚ ПОТЕНЦИАЛДАР ТЕНДІГІ.

Түрлі фазалардың болуынан физикалық біртекті емес болатын және термодинамикалық тепе-тең күйдегі бір компонентті системаны / бір сортты бөлшектері бар/ қарастырайық. Системаның көлемі мен температурасы берілгенде тепе-тең күйде оның термодинамикалық потенциалы  $\Phi$  минимумға ие болады. Системаның Гиббс термодинамикалық потенциалы

$$\Phi = \sum_j \Phi(T, P_j, N_j) \quad (15)$$

мұнда қосындылау барлық фаза бойынша жүріп тұр. Бөлшектер бір фазадан келесіге өте алатындықтан,

$$N_j \neq \text{const}, \quad \sum_j N_j = N = \text{const} \quad (16)$$

мұндағы  $N$  - системадағы бөлшектердің толық саны. Бірақ онда

$$\sum_j dN_j = 0 \quad (17)$$

$N_j$  бөлшектер санының виртуалды өзгерісіне қатысты  $\Phi$  термодинамикалық потенциал минимумын анықтайық. / 15 / -тен:

$$\sum_j \left(\frac{\partial \Phi_j}{\partial N_j}\right)_{T,P} + dN_j = 0 \quad (18)$$

/ 17 / шартты Лагранж анықталмаған көбейткіштері әдісімен ескеерміз. / 17 / -ні анықталмаған тұрақты көбейткішке көбейтіп сосын / 18 / -ге қосып,

$$\sum_j \left[ \left(\frac{\partial \Phi_j}{\partial N_j}\right)_{T,P} + \lambda \right] dN_j = 0 \quad (19)$$

$$dN_j \neq 0 \quad \text{болғандықтан,} \quad \left(\frac{\partial \Phi_j}{\partial N_j}\right)_{T,P} = \mu_j = -\lambda = \text{const} \quad (20)$$

Бұл жерде / 4 / формула  $\mu = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial N}\right)_{T,P}$  қолданды.

Бұл термодинамикалық тепе-теңдік жағдайында біртекті емес система үшін системаның барлық нүктелерінде температура тұрақтылық шартымен қосса, барлық фазаларда химиялық потенциалдың тұрақты болуы керектігі көрнеді. Фазалық барлық нүктелерде қысымда бірдей болатындығын оңай көрсетуге болады. / механикалық тепе-теңдік / Расында  $T = \text{const} = \mu = \text{const}$  және кезінде, егер екі фазалардың еркін энергиясы өзгерсе, онда

$$dF = dF_1 + dF_2 = -P_1 dV_1 - P_2 dV_2 = 0 \quad (21)$$

Системаның көлемі өзгермегендіктен,  $dV_1 = dV_2$  және  $P_1 = P_2$  (22)

### 5.4 ФИЗИКАЛЫҚ ТЕПЕ –ТЕН ҚЫСЫҒЫНЫҢ ТЕНДЕУІ.

Екі фазалық тепе-теңдігін қарастырайық. Бұл жағдайда

$$\mu_1(T, P) = \mu_2(T, P)$$

мұнда 1 индекс бірінші фазаға, 2- екінші фазаға қатысты. Химиялық потенциалдар бөлшекке мес, заттың моліне қатысты деп есеп

тейміз, яғни  $N$   $j$ -ші фазадағы молдер саны. /23/ ті дифференциалдап, мынаны табамыз:

$$\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial P}\right)_T dP + \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial T}\right)_P dT = \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial T}\right)_P dT \quad (24)$$

бұдан

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\left(\frac{\partial \mu_2}{\partial T}\right)_P - \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial T}\right)_P}{\left(\frac{\partial \mu_2}{\partial P}\right)_T - \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial P}\right)_T} \quad (25)$$

Химиялық потенциалдың бірінші туындылары /P, V бойынша / секірмелі болатын түрленуді 1 текті фазалық ауысу деп атайды. Жоғарыда қарастырылған бір агрегат күйден келесіге ету мысалдары осындай текті ауысуларға жатады.

$$\left(\frac{\partial M}{\partial V}\right)_P = \left(\frac{\partial \left(\frac{\Phi}{N}\right)}{\partial T}\right)_P = \frac{1}{N} \left(\frac{\partial \Phi}{\partial T}\right)_P = -\frac{S}{N} = -s \quad \left(\frac{\partial \mu}{\partial P}\right)_N = \frac{V}{N} = v; \quad (26)$$

мұндағы  $s$  және  $v$  - бір мольге келетін энтропиямен көлем /26/ және /25/ тең

$$\frac{dP}{dT} = \frac{S_2 - S_1}{v_2 - v_1} \quad (27)$$

Екендігі шығады. Қайтымды фазалық түрленуде  $dS = \frac{\delta Q}{T}$

Сондықтан

$$S_2 - S_1 = \int_1^2 dS = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} = \frac{1}{T} \int_1^2 \delta Q = \frac{\lambda}{T} \quad (28)$$

Себебі фазалық ауысу тұрақты температурада жүреді. Температуранан тәуелді  $\lambda$  шамасы ауысудың жасырын жылу деп аталады, яғни заттың мөлшiне бір фазадан келесіге ауысуы үшін керекті жылуды білдіреді. Сонда /28/ және /27/ ден

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\lambda}{T(v_2 - v_1)} \quad (29)$$

Біз тепе – тең температураның  $T$  шексіз аз өзгерісі кезінде тепе – тең қысым  $P$  өзгерісін тікелей өлшенетін шамалармен байланыстыратын Клапейрон – Клаузиус теңдеуін алдық. Егер  $1 \rightarrow 2$  фазалық ауысу жылу жұтумен /булану, көптеген балку / байланысты болса, онда  $\lambda > 0$ . Булану, көптеген

жағдайларда, балку кезінде де  $v_2 > v_1$ , сондықтан /29/ дың оң жақ бөлігі оң. Мұз, шойын, висмут және т.б. қоспалар ерігенде керісінше және бұл жағдайда /29/ оң жақ бөлігі теріс болады. Клапейрон – Клаузиус теңдеуін пайдаланып, көптеген құбылыстарды түсіндіре аламыз. Қанығатын парлар серпінділігі атмосфералық қысымға тең болатын температура, сұйық қайнауы басталатыны белгілі. Булану үшін  $\left(\frac{dP}{dT}\right) > 0$  сондықтан, мысалы, тауға

көтергенде су төменгі температурада қайнайды. / қанығатын парлар серпінділігі температура төмендегенде монотонды азаяды / Мұз еруі процесі үшін  $\left(\frac{dP}{dT}\right) < 0$ , сондықтан қысым артқан кезде мұз төменгі температурада ериді, ал төмендегенде керісінше.  $P=P(T)$  тәуелділігін анықтау үшін Клапейрон – Клаузиус теңдеуін интегралдау керек. Ол үшін  $\lambda, v_1, v_2$  шамалардың температура мен қысымға тәуелділігін білу керек.

## 5.5 ҚАНЫҚҚАН ПАР ҚЫСЫМЫНЫҢ ТЕМПЕРА – ТУРАЛЫҚ ТӘУЕЛДІЛІГІ.

Газ / 2-фаза / және конденсат / сұйық, қатты дене / / I-фаза тепе – теңдік жағдайы үшін Клапейрон – Клаузиус теңдеуін интегралдаймыз. Газды идеал деп есептеп, мынаны жазамыз:

$$Pv_2 = RT \quad (30)$$

мұндағы  $v_2$ - ні Клапейрон – Клаузиус теңдеуіне қойып,  $v_1$  конденсат көлемін ескермей,

$$\frac{dP}{P} = \frac{\lambda(T)}{RT^2} dT \quad (31)$$

аламыз. Бұл теңдеуді  $T_0$  ден  $T_1$ -ге дейін температура бойынша интегралдап,

$$\ln P(T) = \ln P(T_0) + \int_{T_0}^T \frac{\lambda(T')}{R(T')^2} dT' \quad (32)$$

Буланудың жасырын жылуы  $\lambda(T)$  белгілі тәуелділігі /32/ бізге егер  $T_0$  температура кезінде олардың қысымы белгілі болса, кеңістікті қанықтыратын булардың  $P$  қысымының  $T$  дан тәуелділігін береді. Онда үлкен емес температуралар интервалында  $\lambda$ -ны  $T$  дан тәуелді емес деп есептеуге болады. Сонда /32/ онай интегралданады.

$$P(T) = A e^{-\frac{\lambda}{RT}} \quad (33)$$

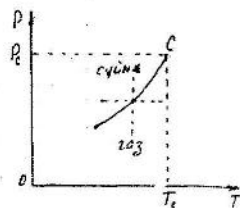
мұндағы  $A$ -тұрақты. /30/ және /33/ тең үлесті көлем

$$v_2 = \frac{R}{A} T e^{\frac{\lambda}{RT}}$$

яғни қысым секілді температурадан тәуелді /33/ формула графикте қанықтыратын булардың қысымының температурадан тәуелділігіне

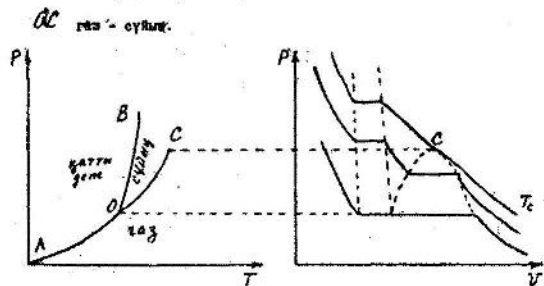
келтіріледі. Қысымның изотермиялық ұлғаюында, яғни вертикаль түзу бойымен орын ауыстырғанда, бір фазалы газ күйі екі фазалы қисыққа, содан кейін бір күйдегі сұйық фазаға ауысады. Горизонтал изобара бойымен орын ауыстырғанда да осылайша болады. Сұйық газ және қатты дене – үш фазалар тепе – теңдігін қарастырайық.

Бұл кезде  $M_1(T_1P) = M_2(T_1P) = M_3(T_1P)$  Бұл қатынас  $P$



және  $T$  - ны бір мәнді анықтайтын екі тәуелсіз теңдеулерді береді.  $P_1$  және  $T_1$  мәндері бір мезгілде барлық үш фаза болатын үштік нүктеге сәйкес келеді. Бұлар үшін  $P_1 = 0,006$  атм.  $T_1 = 273,15$  К. Үштік нүктедегі температураны өте жоғары дәлдікпен анықтауға болады, сондықтан халықаралық келісім бойынша бұл мән Кельвин шкаласын калибрленуге қолданылады. Оң жақтағы суретте фазалық ауысулар изотермасы, сол жақта фазалық тепе – теңдік қисығы шығатын 0 үштік нүкте кескінделген.  $OA$  – газ – қатты дене тепе – теңдігінің қисығы,  $OB$  – сұйық – қатты дене.

$OC$  газ – сұйық.



## 5.6 ГИББС ФАЗАЛАР ЕРЕЖЕСІ.

Таза химиялық заттың үш фазасы қысым мен температураның тек анықталған мәнінде бір мезгілде тепе – теңдікте болатындығын, осы заттың төрт фазасы бір мезгілде тепе – теңдікте бола алмайтындығы шығады. Расында, бұл жағдайда  $P$  және  $T$  - ны байланыстыратын үш тәуелсіз теңдеулер болуы керек, бұл мүмкін емес.  $S$  компонентінен, яғни сандарды тәуелсіз өзгере алатын  $S$  химиялық заттан тұратын системаның бір мезгілде  $r$  фазалық тепе – теңдікте болатын саны қандай шартты қанағаттандыратынын қарастырайық, Мысалы,  $NaCl$  ертіндісі суда төрт

элементке ие болады: сутегі, оттегі  $Na$  және  $Cl$ . Бірақ система екі компонентті болады себебі  $H_2O$  және  $NaCl$  мөлшері ғана тәуелсіз өзгере алады.  $N_i^k$  - / мұндағы  $i=1,2,\dots,s, k=1,2,\dots,r$ ,

$K$ -ші фазаға  $i$  –ші компонентаның бөлшектер саны болсын делік. Анықтамасы бойынша

$$M_i^k = \left( \frac{\partial \Phi^k}{\partial N_i^k} \right)_{T,P} \quad (39)$$

мұндағы,  $\Phi^k$  -  $k$ -кіші фазаның термодинамикалық потенциалы,  $k$ -ші фазадағы  $i$  – ші компонентаның химиялық потенциалы деп аталады. Бірақ системаның термодинамикалық потенциалы

$$\Phi = \sum_{k=1}^r \Phi^k(T, P, N_1^k, N_2^k, \dots, N_s^k) \quad (40)$$

Термодинамикалық тепе – теңдіктегі барлық системаның  $\Phi$ -минимумы шартынан:

$$d\Phi = \sum_{k=1}^r \sum_{i=1}^s \left( \frac{\partial \Phi^k}{\partial N_i^k} \right)_{T,P} dN_i^k = \sum_{k=1}^r \sum_{i=1}^s \mu_i^k dN_i^k = 0; \quad (41)$$

Бар системада әрбір компонентаның зат мөлшері тұрақты болғандықтан,

$$\sum_{k=1}^r dN_i^k = dN_i = const \quad \text{немесе} \quad \sum_{k=1}^r dN_i^k = 0 \quad (42)$$

Сонымен, / 41 / дегі  $dN_i^k$  шамалары тәуелсіз емес, олар / 42 / S сызықты қатынастармен байланысқан. Оларды квазитәуелсіз ету үшін Лагранж анықталмаған көбейткіштер әдісін қолданамыз: / 42 / ні  $\lambda_i$  көбейткішіне көбейтіп, / 41 / ге қосамыз:

$$C \quad \text{сонда} \quad \sum_{i=1}^s \left\{ \sum_{k=1}^r (\mu_i^k + \lambda_i) dN_i^k \right\} = 0 \quad (43)$$

мұндағы барлық  $dN_i^k$ -ны тәуелсіз деп қарастыруға болады. Бұл мынадай теңдеулерге келтіріледі:

$$\mu_i^1 = \mu_i^2 = \dots = \mu_i^r = -\lambda \quad (i=1,2,\dots,s) \quad (44)$$

яғни барлық фазада әрбір компонентаның химиялық потенциалы тең болады. / 44 / тегі әрбір бекітілген  $i$  үшін  $(r-1)$  теңдеу болады, ендеше бұндай теңдеулердің толық саны  $(r-1)S$ . Енді системаның күйін анықтайтын тәуелсіз параметрлер санын анықтайық. Әрбір фаза құрамы  $(S-1)$  компоненталардың салыстырмалы концентрациясымен анықталады. Сонымен, барлық системаның құрамы  $(S-1)r$  салыстырмалы концентрациямен анықталады. Сонымен қатар,  $P$  және  $T$ -ны ескертіп  $(S-1)r+2$ -ге тең тәуелсіз параметрлердің толық санын табамыз. Теңдеулер саны

$$(r-1)S \leq (S-1)r + 2 \quad r \leq S+2 \quad (45)$$

Бұл Гиббс фазалар ережесі боп табылады: тепе – теңдіктегі фазалар саны екі қосқаннан артауы керек.

$f = S+2-r$  шамасы термодинамикалық еркіндік дәрежесі деп аталады. Ол системаның тепе – теңдік кезінде тәуелсіз бола алатын параметрлер санын анықтайды. Бүмен тепе – теңдікте болатын бір компонентті ( $S=1$ ) сұйық жағдайда ( $r=2$ ),  $f=1+2-2=1$ . Ясында, бұл жағдайда температура  $T$  немесе  $P$  қысымды беруге болады. Тепе – теңдіктегі фазалардың максимал саны

$$r_{\max} = S+2=1+2=3$$

/ үштік нүкте /

## 5.7 ЕКІНШІ ТЕКТІ ФАЗАЛЫҚ АУЫСУ ТЕОРИЯСЫ.

Қарастырылған газ – сұйық, сұйық – қатты дене түрленуіне, яғни бұндай фазалық ауысуға жасырын жылуының  $\lambda = q_{12} = T(S_2 - S_1)$  жұтылуы / немесе бөлінуі / және үлесті көлемнің /  $v_1 \neq v_2$  / секірмелі түрде өзгеруі тән. Бұндай фазалық теңдеулер қатты денелердің бір кристалды модификациядан келесіге өткен кезінде жиі байқалады, мысалы күкірттің

ромбылы модификациядан моноклиндіге ауысуында. Бұндай фазалық түрленумен қатар, ауысудың жасырын жылуы  $q_{12} = 0$ ; ( $S_1 = S_2$ ) және үлесті көлем секірмелі өзгермейтін түрлері де бар. Бірақ жылу сыйымдылығы, жылулық ұлғаю коэффициенті, сығылғыштық секірмелі өзгереді. Оларға магнетиктердің парамагнит күйден ферромагнит күйге ауысуы / темір, никель.../, гелийдің асқын аққыштық күйге өтуі, бинарлы қопалардың реттілікпен ретсіздікке ауысуы жатады. Үлесті термодинамикалық потенциалдың  $\phi = \mu$

энтропиямен, үлесті көлеммен, жылу сыйымдылықпен, жылулық ұлғаю коэффициентімен, сығылғыштықпен байланысын ескеріп, бірінші типті ауысуларда  $\phi$ -бірінші туындылары секірмелі, келесі жағдайда олар үздіксіз, бірақ  $\phi$ -екінші туындылары секірмелі болатындығын алуға болады. Бірінші типті түрленулер бірінші текті фазалық ауысулар, екінші типтіні – екінші текті фазалық ауысулар деп атайды. Екінші текті фазалық ауысу кезінде  $q_{12} = \lambda = 0$  және  $v_1 = v_2$  болғандықтан, Клапейрон – Клаузиус теңдеуі қолданымсыз. Сондықтан, 1933 жылы Эренфест дамытқан екінші текті фазалық ауысулардың термодинамикалық теориясын қарастырайық. Бірінші туындылар

$$\left(\frac{\partial \phi}{\partial T}\right)_P = -S \quad \text{және} \quad \left(\frac{\partial \phi}{\partial P}\right)_T = v$$

бұл жерде үздіксіз, бірақ екінші туындылар секірмелі

$$\left(\frac{\partial^2 \phi}{\partial T^2}\right)_P = \frac{C_P}{T}; \quad \left(\frac{\partial^2 \phi}{\partial P^2}\right)_T = \left(\frac{\partial v}{\partial P}\right)_T; \quad \left(\frac{\partial^2 \phi}{\partial P \partial T}\right)_T = \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P; \quad (46)$$

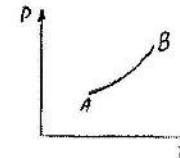
мұндағы,  $C_P$ - $P$  тұрақты болған кездегі үлесті жылу сыйымдылық,  $\left(\frac{\partial v}{\partial P}\right)_T$  туындысы изотермиялық сызылғыштықпен тікелей байланысқан, ал  $\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P$  -

жылу ұлғаю коэффициентімен байланысты. Фазалық ауысудағы өзгерісті  $\Delta$  таңбасымен белгілеп, мынаны аламыз:

$$\Delta v = \Delta \left(\frac{\partial \phi}{\partial P}\right)_T = 0; \quad -\Delta S = \Delta \left(\frac{\partial \phi}{\partial T}\right)_P = 0 \quad (47)$$

Кез келген фазалық түрленулер үшін ауысу температурасықысым функциясы болады, сондықтан  $P$ - $T$  жазықтығында  $AB$  фазалық түрлену қисығы болу керек. Дегенмен, бірінші текті фазалық ауысулар үшін  $P = P_S(T)$  қисығынан бұның айырмашылығы: бұл қисық екі фаза тепе – теңдігінің / қатар болуы / қисығы емес. Бұл ферромагнетизм, қоспадағы реттілік, асқын өткізгіштік және т.б. локальденіп бөлінген күйлер емес,  $AB$  қисығындағы нүктелерге жеткенде бірден барлық системада пайда болатындығымен

/ жоғалатындығын / байланысты. Дегенмен,  $AB$  түрлену қисығында кез келген фазалық ауысу үшін екі фазаның химиялық потенциалдары бірдей деп есептеу керек, яғни  $\mu_1(T, P) = \mu_2(T, P)$ . Шын мәнінде, егер былай болмаса, +26 / сәйкес энтропиямен көлем шексіздікке айнарлар еді. / 47 / -ні  $AB$  түрлену қисығы бойымен дифференциалдаймыз.



$$\Delta \left(\frac{\partial v}{\partial R}\right)_T dS_S + \Delta \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P dT = 0$$

(48)

$$\Delta \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P dP_S - \frac{\Delta C_P}{T} dT = 0$$

Бұл жерде

$$-\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = \frac{\partial^2 \phi}{\partial T \partial P} = \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P; \quad T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = C_P$$

екендігі ескерілген. Ауысу қисығы бойымен  $dP_S$  және  $dT$  8ізу / 48 / біртекті теңдеулер системасы Клапейрон – Клаузиус теңдеуін алмастырады. Бұл система нольден өзгеше ( $dP_S \neq 0, dT \neq 0$ ) шешімге ие болуы үшін оның анықтаушының нольге тең болуы қажет және жеткілікті, яғни

$$\left[ \Delta \left( \frac{\partial v}{\partial P} \right)_T \Delta \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_P \right] = 0 \quad \text{немесе} \quad \Delta C_p \cdot \Delta \left( \frac{\partial v}{\partial P} \right)_T + T \left[ \Delta \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_P \right]^2 = 0, \quad (49)$$

Сөйтіп, термодинамикалық теория жылу сыйымдылығының, жылулық ұлғаюы коэффициентінің және сығылғыштығының секірмеліліктерінің арасындағы байланысқа келтіреді. / 48 / және / 49 / бірінші теңдеулерден

$$\frac{\partial P_s}{\partial T} = \frac{-\Delta \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_P}{\Delta \left( \frac{\partial v}{\partial P} \right)_T} = -\frac{\Delta \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_P}{T} = \frac{\Delta C_p}{T \Delta \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_P}, \quad (50)$$

/ 50 / қатынасы екінші тектіфазалық ауысу жағдайында Клапейрон – Клаузиус теңдеуін алмастырады.

Теориялық және тәжірибелік зерттеулер екінші текті фазалық ауысу теориясының қолданылу облысының қолданылу облысының шектілігін көрсетті. Ол

асқын өткізгіштік күйге ауысуы кезінде даусыз қолданылады.

## VI – ТАРАУ. БІРДЕЙ МИКРОБӨЛШЕКТЕРДЕН ТҰРАТЫН СИСТЕМАЛАРДЫҢ КВАНТТЫ СТАТИСТИКАСЫ.

### 6.1 ЭЛЕМЕНТАР БӨЛШЕКТЕРДІҢ ТЕПЕ – ТЕҢДІГІН ТІЗБЕКТІ ЕСЕБІ.

Квантты системаларға статистикалық физиканы қолдану квантты механиканың негізгі жағдайларын негізгі жағдайларын есепке алуды қажет ететіндігін атап көрсеткен болатынбыз. Статистикалық физика үшін кватты механиканың негізгі үш жағдайның мағынасы зор:

1 / системаның дискретті күйінің болуы.

2 / Элементар бөлшектердің тепе – теңдік принципі

3 / Жарты спинді бөлшектер үшін Паули тиым салынған принципі.

Квазиклассикалық тұрғыдан қарап, біз кванттық күйлердің дискреттілігін ескерген болатынбыз. Дегенмен, бөлшектер тепе – теңдігінің тізбектілік есебін біз осы уақытқа дейін жасаған жоқпыз. Расында, бір – бірінен бөлшектердің орын ауыстыруымен ғана ажыратылатын күйлерді біз бір күй деп есептедік. Ол үшін біз фазалық кеңістік көлемін бөлшектердің мүмкін орын ауыстыруына /  $N!$  / бөлгенбіз. Дегенмен, бұл операцияның тиянақсыздығы айқын. Шынында, бастапқыда біз бөлшектерді түрлі деп есептеп, нөмірледік те, бірінші, екінші және т.б. бөлшектердің координаталары және импульстары бойынша интегралдап, мүмкін күй санын есептедік. Сонан соң, бөлшектерді нөмірлеу мүмкіндігі туралы айтылған алғы шартқа қайшылықта болғандығына қарамастан, бөлшектердің орын ауыстыруымен ажыратылатын күйлердің бөлігін тепе – тең деп жариялап, олардың әрқайсысының тек бір рет ескерілуін талап еттік. Тепе – теңдіктің тізбектілік есебі жекеленген атом бөлшектерін ажырату әрекетінен бас тартуға мәжбүр етеді. Түрлі энергетикалық күйлерде болатын бөлшектерді нөмірлеп, бас системаның күйін көрсету орнына осы күйлердегі бөлшектер санын көрсету керек. Сонымен, класикалық жағдаймен салыстырғанда, системаның күйін сипаттау толық емес. Әрбір күй ішіндегі бөлшектердің орын ауыстыруын айту мүмкін еместігін  $N!$  бөлу мағынасын жояды. Бөлшектер санына қарамастан әрбір күй бірге тең бірдей статистикалық салмаққа ие болады. Бөлшектер тепе – теңдігінің тізбектілік есебі Бозе – Эйнштейн үлестірілу деп аталатын жаңа статистикалық үлестірілуге келтіріледі. Жарты спинді бөлшектер үшін Паули принципін ескеру керек, бұл Ферми – Дирак үлестірілуіне келтіреді. Бұл үлестірілулер түрлі әдістермен алынуы мүмкін: комбинаторлық әдіспен, каноникалық үлестірілуден. Біз ең қарапайым соңғы әдісті қолданамыз.

### 6.2 БОЗЕ ЖӘНЕ ФЕРМИҮЛЕСТІРІЛУІ.

Бозе және Ферми үлестірілуін идеал газ үшін қорығайық.

Кванттық жағдайдағы түрі

$$W_{N_i} = e^{\frac{\Omega + N_i \mu - E_{N_i}}{kT}} \quad (1)$$

Болатын үлкен каноникалық үлестірілуге сүйенеміз. Мұндағы  $W_{N_i}$  системаның  $N$  бөлшегінің болу және энергиясы  $E_{N_i}$  болатын  $i$ -ші квантты күйде болу ықтималдығы. Тепе – тең микробөлшектер идеал газын / электрондардың, фотондардың, ядролардың / қарастырайық.  $E_k$  энергиясы сәйкес келетін бірбөлшекті  $k$ -ші квантты күйде  $n_k$  бөлшектер болсын делік. Сонда

$$N = \sum_k n_k; \quad (2) \quad \text{және} \quad E_{N_i} = \sum_k \varepsilon_k n_k; \quad (3)$$

мұнда қосындылау барлық квантты күй бойынша жүреді. Сөйтіп, идеал газ жағдайда  $N$  және  $E_{N_i}$  шамалары  $n_k$  сандар жиынымен анықталады. / 2 / және / 3 / ті / 1 / қойып, мынаны аламыз:

$$W_{N_i} = e^{\frac{\Omega}{\theta}} e^{\sum_k \frac{(\mu - \varepsilon_k) n_k}{\theta}} = e^{\frac{\Omega}{\theta}} \prod_k e^{\frac{(\mu - \varepsilon_k) n_k}{\theta}} \quad (4)$$

Бұдан ықтималдықтарды көбейту теориясына сәйкес,  $k$ -ші күйде  $n_k$  бөлшектердің болу ықтималдығы

$$W(n_k) = C e^{\frac{(\mu - \varepsilon_k) n_k}{\theta}} \quad (5)$$

мұндағы  $C$  нормалану тұрақтысы мына шарттан табылады:

$$\sum_{n_k} W(n_k) = C \sum_{n_k} e^{\frac{(\mu - \varepsilon_k) n_k}{\theta}} = 1 \quad (6)$$

Бұнда қосындылау берілген  $k$  квантты күйде  $n_k$  бөлшектерінің мүмкін саны бойынша жүреді. Ондағы бөлшектердің орташа саны

$$\bar{n}_k = \sum_{n_k} n_k W(n_k) = C \sum_{n_k} n_k e^{\frac{(\mu - \varepsilon_k) n_k}{\theta}} = \frac{\sum_{n_k} n_k e^{\frac{(\mu - \varepsilon_k) n_k}{\theta}}}{\sum_{n_k} e^{\frac{(\mu - \varepsilon_k) n_k}{\theta}}} = \theta \frac{\partial}{\partial \mu} \left( \sum_{n_k} e^{\frac{(\mu - \varepsilon_k) n_k}{\theta}} \right), \quad (7)$$

Бүтін спинді бөлшектер / бозондар / үшін берілген квантты күйдегі бөлшектер саны кез келген мәнді қабылдай алады, яғни  $n_k = 0, 2, 3, \dots$ . Жарты-спинді бөлшектер / фермиондар / жағдайында  $n_k$  тек 0 және 1 екі мәнін қабылдай алады. Сөйтіп, бозондар үшін

$$\sum_{n_k} e^{\frac{(\mu - \varepsilon_k) n_k}{\theta}} = 1 + e^{\frac{\mu - \varepsilon_k}{\theta}} + e^{\frac{2(\mu - \varepsilon_k)}{\theta}} + \dots \quad (8)$$

Бөлімі  $\exp\left(\frac{\mu - \varepsilon_k}{\theta}\right)$  болатын бұл геометриялық прогрессия  $\mu = 0$  ( $\varepsilon_k > 0$ )

кезінде жинақты және оның қосындысы

$$\left[ 1 - \exp\left(\frac{\mu - \varepsilon_k}{\theta}\right) \right]^{-1}$$

Бұны / 7 / ге қойып, Бозе – Эйнштейн үлестірілуін аламыз

$$\bar{n}_k = f(\varepsilon_k) = \theta \frac{\partial}{\partial \mu} \left[ \ln \left( 1 - e^{\frac{\mu - \varepsilon_k}{\theta}} \right) \right] = -\theta \frac{-e^{\frac{\mu - \varepsilon_k}{\theta}} \frac{1}{\theta}}{1 - e^{\frac{\mu - \varepsilon_k}{\theta}}} = \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon_k - \mu}{\theta}} - 1}; \quad (9)$$

фермиондар үшін

$$\sum_{n_k=0,1} e^{\frac{(\mu - \varepsilon_k) n_k}{\theta}} = 1 + e^{\frac{\mu - \varepsilon_k}{\theta}} \quad (10)$$

Бұны / 7 / ге қойып, Фермин үлестірілуін табамыз:

$$\bar{n}_k = f(\varepsilon_k) = -\theta \frac{\partial}{\partial \mu} \left[ \ln \left( 1 + e^{\frac{\mu - \varepsilon_k}{\theta}} \right) \right] = \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon_k - \mu}{\theta}} + 1} \quad (11)$$

Бозе және фермин үлестірілулері бөліміндегі бір алдындағы таңбасымен ғана ажыратылатындығын көреміз.

### 6.3 АҒЫНДАУ КРИТЕРИИ

Екі кванттық статистиканы бір формуламен жазуға болады:

$$\bar{n}_k = \ell^{\frac{\mu - \varepsilon_k}{\theta}} \pm 1 \quad (12)$$

мұндағы / + / - Фермитн үлестірілуіне қатысты, ал / - / - Бозе үлестірілуіне қатысты. Толтыру саны үшін нормалану шарты:

$$N = \sum_k \frac{1}{\ell^{\frac{\varepsilon_k - \mu}{\theta}} \pm 1} \quad (13)$$

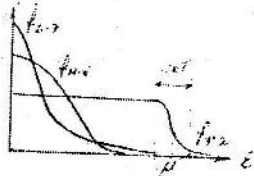
$$\ell^{\frac{\varepsilon_k - \mu}{\theta}} e \gg 1 \quad (14)$$

деп жорамалдаймыз. Сонда / 12 / бөліміндегі бірді ескермеуге болады және екі үлестірілуі мынадай түрге келеді:



$$\bar{n}_x = \ell^{\frac{\mu - \epsilon_x}{kT}} = A \ell^{-\frac{\epsilon_x}{kT}} \quad (15)$$

/ 15 / формуламен өрнектелген үлестірілуі Максвелл-Больцман үлестірілуі деп аталады. Егер система бөлігі ретінде газдың бір молекуласын алса, онда оны Гиббс үлестірілуінен тікелей алуға болады. Сөйтіп белгілі бір жағдайларда Ферми- Дирак, Бозе – Эйнштейн, Максвелл- Больцман үлестірілуі сәйкес келеді, яғни кванттық статистикалар классикалыққа ауысады. Классикалық статистикаға бағынатын газды азғындалмаған деп атайды. Бозе және Ферми газдардың классикалық Максвелл – Больцман газынан ауытқуын азғындау деп атайды. Азғындау критерийі боп / 14 / формула табылады. Барлық үш статистика графикте былай кескінделеді. Бозе- Эйнштейн үлестірілуі энергия азаюына өте сезімтал. Ол үшін бұл кезде бөлшектер саны күрт өседі. Ферми- Дирак үлестірілуіне энергия кезінде энергия шамасынан әлсіз тәуелді болады. Бөлшектер санының энергиядан әлерліктей тәуелділігі  $\epsilon - \mu$  кезінде болады және екі  $2kT$  энергиталық интервалда байқалады. Іс жүзінде кездесетін жағдайларда ілгерілемелі қозғалыстың деңгейлерінің арақашықтығы  $kT$  жылулық энергиямен салыстырғанда соншалықты аз болғандықтан, энергетикалық спектрді үздіксіз деп санауға болады. Сонда энергияның  $\kappa$ -ші деңгейіндегі бөлшектердің орташа санының орнына  $\epsilon$  және  $\epsilon + d\epsilon$  энергия аралығындағы бөлшектердің орташа санын  $dn$  енгізу керек.



$$dn = -\frac{d\Gamma}{h^3} \quad \text{мұндағы} \quad \frac{d\Gamma}{h^3} = \epsilon, \epsilon + d\epsilon$$

энергия интервалына сәйкес келетін күй саны.

Сонда

$$dn = \frac{1}{\ell^{\frac{\epsilon - \mu}{kT}} \pm 1} \quad (16)$$

Азғындау болуы үшін / 14 / шарт орындалуы қажет, немесе  $\epsilon \geq 0$  болғандықтан және

$\epsilon \approx kT$  жағдайы қарастырылғандықтан мына шарт орындалуы керек.

$$\ell^{\frac{\mu}{kT}} \gg 1$$

Бұл кезде

$$(17) \quad \left( \ell^{\frac{\epsilon - \mu}{kT}} \pm 1 \right)^{-1} \approx \ell^{\frac{\mu - \epsilon}{kT}}$$

Нормалану шартынан 
$$N = \int \ell^{\frac{\mu - \epsilon}{kT}} \frac{dPx dPy dPe}{h^3} = \ell^{\frac{\mu}{kT}} \frac{V}{h^3} \int \ell^{\frac{-Px^2}{2m\theta}} dPx \int \ell^{\frac{-Py^2}{2m\theta}} dPy \int \ell^{\frac{-Pe^2}{2m\theta}} dPe = V \left( \frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} \ell^{\frac{\mu}{kT}}; \quad (18)$$

бұдан

$$(19)$$

$$\ell^{\frac{\mu}{kT}} = \frac{V}{N} \left( \frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2}$$

Сөйтіп, классикалық статистиканың қолдану заңдылығының критерийі болып

$$\ell^{\frac{\mu}{kT}} = \frac{V}{N} \left( \frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} \gg 1 \quad (20)$$

теңсіздігінің орындалуы табылады. Кері жағдайда

$$\frac{V}{N} \left( \frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} \ll 1 \quad (21)$$

болғанда азғындау басталады. Ол мынадай себептерге байланысты болуы мүмкін:

1/ бөлшектердің массасының аздығы

2/ газдың үлкен тығыздығы

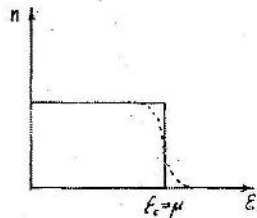
3/ төменгі температура

#### 6.4 МЕТАЛДАҒЫ ЭЛЕКТРОНДЫ ГАЗҒА ФЕРМИ-ДИРАК СТАТИСТИКАСЫН ҚОЛДАНУ.

Металдағы электрондар арасындағы кулонша табу күші кристалды решеткадағы иондарға тартылыс күшімен компенсацияланады. Бұл метал электрондарының бұрынғыдай  $\frac{p^2}{2m}$  түрінде беруге болатын ілгерілемелі

қозғалыстың кинетикалық энергиясына ие болатындығын білдіреді. Яғни металдың электронды газын идеал деп қарастыруға болады. Ең алдымен бұндай идеал газдың температурасы Кельвин шкаласының ноль градусына тең деп жорамалдайық. / 21 / сәйкес газ азғындалған болады. Электрондар толық энергиясы ең аз мәнге ие боларлықтай түрлі энергетикалық күйлерде таралады. Паули принципіне сәйкес әрбір квантты күйде бір ғана электрон / спиндері қарама- қарсы бағытталған екі электрон / болатындықтан,

электрондар энергиясы ең азынан қайсібір ең көбіне дейін барлық күйлерді толтырады. Электрондар алып тұрған ең жоғарғы бұл энергетикалық деңгей деп аталады. Егер азғындау температурасын сандық бағаласак, онда көптеген металдар үшін ол бірнеше ондықтан жүз мың градусқа дейінгі аралықта жатады. Демек, қалыпты температурада да газ азғындалған болады және электрондардың деңгейлерде таралуы суреттелген абсолют нольге жуық. Абсолют нольде энергиясы  $\epsilon \leq \mu$  барлық күйлер толық толтытылған /  $n=1$  / ал энергиясы  $\epsilon \geq \mu$  күйлер бос /  $n=0$  / . Бұдан  $\epsilon_0 = \mu$  екендігі көрінеді. Ферми деңгейінің энергиясы  $\epsilon > \mu$  күйлер толық толтытылған /  $n=0$  / . Бұдан  $\epsilon_0 = \mu$  екендігі көрінеді.



Ферми деңгейінің энергиясын анықтайық. Ол үшін импульстары 0-ден  $P_0 = \sqrt{2m\epsilon_0}$  дейінгі күйлердегі электрондар санын табамыз ОК кезінде ол күй санымен сәйкес келетіні айқын. Импульстары  $P, P+dP$  интервалындағы ілгерілемелі қозғалыстың квантты күйлер саны  $\frac{4\pi P^2 dP \cdot V}{h^3}$

Оны спиннің екі мүмкін бағдарлануына сәйкес 2-ге көбейтіп:

$$\frac{8\pi P^2 dP V}{h^3}$$

аламыз. Сонда электрондар саны

$$N = \frac{8\pi V}{h^3} \int_0^{\epsilon_0} P^3 dP = \frac{8\pi V P_0^3}{3h^3} \quad (22)$$

Бұдан шекаралық импульс

$$P_0 = \left( \frac{3h^3 N}{8\pi V} \right)^{1/3} = \frac{h}{2} \left( \frac{3N}{\pi V} \right)^{1/3} \quad (23)$$

және Ферми шекаралық энергиясы

$$\epsilon_3 = \mu = \frac{h^2}{8m} \left( \frac{3N}{\pi V} \right)^{2/3} \quad (24)$$

Металды электрондардың классикалық идеал газ түріндегі көрінісі оның едәуір байқаларлықтай жылу сыйымдылығының жоқтығын түсіндіре алмады. Классикалық теорияға сәйкес электрондар металл жылу сыйымдылығына  $\frac{3kN}{2}$  - тен үлес қосу керек. Шындығында, бұл үлес осы шаманың 1% - дей болды және абсолют температураға тура пропорционал өзгереді. Бұны азғындалған Ферми - газ қасиеттері негізінде түсіндіруге тырысайық. Металдағы электрондардың Ферми үлестірілуі Ферми энергиясының маңындағы  $\sim kT$  облысында ғана жайылған деп есептеп, газды нольден  $T$  температураға дейін қыздырғанда энергиясын өзгертетін электрондар бөлігін

бағалайық. Шекаралық энергия маңындағы  $\Delta\epsilon$  энергия интервалына келетін электрондар саны

$$\Delta N(\epsilon) = \frac{8\pi P^0(\epsilon)\Delta P(\epsilon)V}{h^3} \cdot f(\epsilon) = \frac{V 8\pi \sqrt{2m^{3/2}} \epsilon_0^{1/2} \Delta\epsilon}{h^3} \cdot \frac{1}{e^{\frac{\epsilon-\mu}{kT}} + 1};$$

(25)

$\epsilon_0 dkT_0$  арқылы және  $\Delta\epsilon = \Delta(kT)$  арқылы алмастырып, және шекаралық энергия маңында  $\epsilon = \epsilon_0$ ,  $f(\epsilon) = \frac{1}{2}$  деп есептеп, энергетикалық ауысуға, демек, жылу сыйымдылыққа да қатысатын электрондардың салыстрмалы санын табамыз:

$$\frac{\Delta N}{N} = \frac{V 4 \sqrt{2m^{3/2}} \epsilon \Delta\epsilon}{h^3} \cdot \frac{3h^3}{8\pi V 2 \sqrt{2m^{3/2}} \epsilon_0^{3/2}} = \frac{3 \Delta\epsilon}{4 \epsilon_0} = \frac{3 \Delta T}{4 T}$$

(26)

Сондықтан абсолют нольден  $T$  температураға дейін қыздыру салдарынан электронды газдың ішкі энергиясының өсуі

$$\Delta E = \Delta N k T \approx \frac{3 N k T^2}{4 T_0} \quad (27)$$

Бұл жағдайда электронды газдың жылу сыйымдылығы

$$C_v = \frac{dE}{dT} = \frac{3 N k T}{2 T_0}$$

(28)

яғни температурадан сызықты тәуелді. Мұның үстіне, ол өт еаз болады. Расында азғындау температурасы  $T_0 \sim 10^3 k$ , ал  $T = 300 K$  болғандықтан

$$C_v \approx 10^{-2} N k T = 10^{-2} R$$

(29)

Сөйтіп, металдағы электрондардың ішкі энергиясын сапалы түрде қарастыру азғындалған электронды газ көрінісіне сүйеніп, жылу сыйымдылығының дұрыс температуралық тәуелділігін және шаманың реттілігін алуға мүмкіндік береді.

## 6.5 ФОТОНДЫ ГАЗ СИЯҚТЫ ТЕПЕ- ТЕНДІК СӘУЛЕЛЕНУ.

Тепе-тендік сәуленену және оның заңдары Бозе- Энштейн статистикасының көмегімен сипатталуы мүмкін:

$$\bar{P}(\epsilon) = f(\epsilon) = \frac{1}{e^{\frac{\epsilon-\mu}{kT}} - 1} \quad (30)$$

Тепе- теңдіктегі система үшін химиялық потенциал

$$\bar{\Pi}(\varepsilon) = \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon}{kT}} + 1}$$

(31)

өйткені фотон үшін  $\varepsilon = h\nu$ , ал тепе – теңдік сәуленену фотонды газ болып саналады. Алынған формула кванттар үшін Планк үлестірілуі боп табылады. Импульстары  $P$  дан  $P+dP$  интервалында жататын бөлшектер күйіне сәйкес келетін фазалық кеңістіктің көлемі  $4\pi P^2 dP V$  болады. Бір күйге  $h^3$  фазалық көлем сәйкес келетіндіктен импульстары  $P$  дан  $P+dP$  дейінгі күйлер саны

$$dn(P) = \frac{4\pi P^2 dP \cdot V}{h^3} \quad (32)$$

Фотон үшін  $P = \frac{h\nu}{C}$  және  $V - V$  дан  $V - dV$  дейінгі күйлер саны

$$dn(V) = \frac{4\pi V^2 dV \cdot V}{C^3} \quad (32')$$

Бір жиілікке түрлі поляризациялы фотонның екі күйі сәйкес келетіндігін ескеріп,

$$dn(V) = \frac{8\pi V^2 dV \cdot V}{C^3} \quad (33)$$

Жазамыз. Бір күйде орта есеппен  $\bar{n}(V)$  фотондар болатындықтан жиіліктері  $V$  дан  $V+dV$

дейінгі аралықтағы түрлі поляризациялы фотондар саны мынаған тең:

$$dN(v) = dn(v) \cdot \bar{n}(v) = \frac{V \cdot 8\pi v^2 dv}{C^3 \left( e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1 \right)} \quad (34)$$

Бұл жиілік интервалындағы тепе- теңдік сәуленену энергиясы

$$dE(V) = hV dN(V) = \frac{V 8\pi h V^3 dV}{C^3 \left( e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1 \right)} \quad (35)$$

Жиілік бойыншы үлестірілуді үздіксіз деп есептеп, фотонды газдың толық энергиясын табамыз:

$$U = \int_0^{\infty} dE(V) \quad (36)$$

$\sigma$  – Стефан – Больцман тұрақтысы, ал

$$\sigma = \frac{8\pi^5 k^4}{15 C^3 \left( e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1 \right)} \quad (37)$$

тең сәуленену энергиясының тығыздығы

$$\varepsilon(V, T) = \frac{dE(V)}{V dV} = \frac{8\pi h V^3}{C^3 \left( e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1 \right)} \quad (38)$$

Сонымен біз Планк формуласын алдық, ал одан Вин ығысу заңын және  $\varepsilon(v, T)$  үшін Рэлей – Джинс классикалық формуласын аламыз. Бозе – Энштейн кванттық статистикасын қолдану тепе- теңдік сәулененудің белгілі заңдарын аулаға мүмкіндік беретіндігін көреміз.

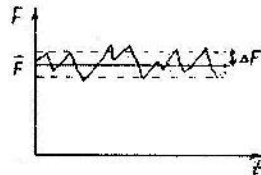
## VII – ТАРАУ. ФЛУКТУАЦИЯ ТЕОРИЯСЫНЫҢ ЭЛЕМЕНТТЕРІ.

### 7.1 ФЛУКТУАЦИЯ АНЫҚТАМАСЫ.

Егер система тепе- теңдік күйде болса, онда оны сипаттайтын кез келген физикалық шамалар  $F(x)$  шын мәнінде тұрақты емес, өзінің орташа мәнінің маңында  $\overline{F(x)}$  үздіксіз өзгереді. Аз бөліктерде немесе кез келген нақты системада аз уақыт аралығында микрокозғалыс себебінің макрокопиялық параметрлердің өздігінен өзгеруі болады. Системада үздіксіз болып жатады, физикалық шамалардың орташа мәндерінен кездейсоқ ауытқуы флукутация деп аталады. Онымен көптеген физикалық құбылыстар түсіндіріледі, мысалы, сәуле шашырауы, э.к.ж. жоқ тізбекте тұрақты емес тоқтардың болуы және т. б. Флукутация түрлі өлшеуіш приборларының сезімталдығына шек қояды. Флукутацияның әйтеуір бір абсолюттық шамасының пайда болуы ықтималдығын табу флукутация теориясының негізгі бір есебі боп табылады. Флукутация математикалық түрде мына формула бойынша есептеледі:

$$\Delta = \pm \sqrt{(F - \overline{F})^2} \quad (1)$$

Кейде салыстырмалы флукутациян енгізеді:



$$\delta = \frac{\Delta}{F} \quad (2)$$

### 7.2 ЖАРЫҚТЫҢ ТЫҒЫЗДЫҚ ФЛУКТУАЦИЯСЫНДА ШАШЫРАУЫ.

Жарықтың зат қалыңдығынан өткен кездегі шашырауы құбылысы флукутацияға байланысты. Молекулалардың жытулық қозғалысы кезінде тығыздық флукутациялары болады. Түскен жарық толқынының ұзындығынан аз, өте кіші көлемдегі зат тығыздығы аз уақытқа біресе көп, біресе аз болады. Осындай бір текті емес жерлер жарық шашырауы болады. Тығыздық флукутациясы кейбір  $\Delta V$  кіші көлемде болсын деп жорамалдайық. Бұл көлемде  $\varepsilon$  диэлектрик өтеділік өзгеріске ұшырайды.:

$$\Delta \varepsilon = \frac{\partial \varepsilon}{\partial \rho} \Delta \rho \quad (3)$$

$\varepsilon$  өзгерісі жарық сәулелерінің бастапқы бағытынан ауытқуын, яғни  $\Delta V$  көлемінен жарықтың шашырауын тудырады.  $\Delta V$  көлемнен  $r$  қашықтыққа шашыраған сәулелену амплитудасы түскен жарық толқынының

амплитудасына  $A_0$ , шашыратқыш көлем шамасына және  $\Delta \varepsilon$  пропорционал және  $r$  – ге кері пропорционал:

$$A \sim A_0 \Delta \varepsilon \frac{\Delta V}{r} \quad (4)$$

Пропорционалдық коэффициенті шашыраған толқын сипатынан, яғни толқын сипатынан, яғни толқын ұзындығынан  $\lambda$  тәуелді. Өлшемділік ұғымынан  $\lambda$ -ның  $A$ -ға

$$A = \text{const} \cdot \frac{A_0 \Delta \varepsilon}{\lambda^2} \cdot \frac{\Delta V}{r} \quad (5)$$

түрінде енуі керектігін анық. Шашыраған жарықтар орташа интенсивтілігі амплитуданың орташа квадратына пропорционал

$$\bar{i} = \text{const} J_0 \frac{(\Delta V)^2}{\lambda^4 r^2} \left( \frac{\partial \varepsilon}{\partial \rho} \right)^2 \Delta \rho^2 \quad (6)$$

мұндағы  $J_0$  - түскен жарық интенсивтілігі.  $V$  көлемнен шашыраған жарықтың толық интенсивтілігі  $\frac{V}{\Delta V}$  болатын көлемнің барлық элементтері бойынша қосындыға тең:

$$\bar{J} = \Sigma \bar{i} = \text{const} \frac{J_0}{\lambda^4 r^2} \left( \frac{\partial \varepsilon}{\partial \rho} \right)^2 \Delta \rho^2 \Sigma (\Delta V_i)^2 = \text{const} \frac{J_0}{\pi^4 r^2} \left( \frac{\partial \varepsilon}{\partial \rho} \right)^2 \Delta \rho^2 \Delta V \cdot V, \quad (7)$$

$\bar{J} \sim \frac{1}{\lambda^4}$  - нан тәуелділігі Рэлей шашырау заңын береді. Аспанның көгілдір түсі атмосферада жарықтың тығыздық флукутацияларында шашыраумен түсіндіріледі. Рэлей заңынан, заттың заттың тығыздығының максимал флукутациясы болатын кризистік облыста жарық шашырауы өте үлкен екендігі шығады. Бұндай құбылыс шындығында бапйкалады және кризистік опалесценция деп аталады. Бұл кезде жарық жан – жаққа шашырай отырып, , заттан нашар өтеді, сол себепті зат кризистік нүктеде минерал опалға ұқсас көмескі – ақ түске ие болады.

### 7.3 БРОУНДЫҚ ҚОЗҒАЛЫС

Броундық қозғалыс деп сұйықта немесе газда өлшенген микрокопиялық бөлшектердің ретсіз қозғалысын айтады. Оны 1827 жылы Броун ашқан болатын, ал XX ғасырда сұйықтың немесе газдың молекулалары таралынан бөлшектердің алатын соқтығу күші мен санының флукутациясының салдары ретінде Эйнштейн мен Смолуховский түсіндірген болатын Соқтығысу санындағы бұл флукутациялар статистикалық заң бойынша  $\frac{1}{\sqrt{n}}$

пропорционал. / n - соқтығысу саны / Сондықтан, егер бөлшек үлкен болса, онда онымен бір мезгілде көп молекулалар саны соқтығысады, және флукутациялар аз болады. Егер бөлшек кішкене болса, онда флукутациялар үлкен, және бөлшек қозғалысқа келеді. Тұтқыр ортадағы бөлшектің қозғалыс заңын табайық. Броундық бөлшектің қозғалыс теңдеуі

$$M\ddot{r} = \ddot{R}(t) - 6\pi\alpha a \dot{r} \quad (8)$$

мұндағы  $M$  – бөлшек массасы.  $\vec{r}$  – оның радиус – векторы,  $6\pi\alpha a \dot{r}$  – тұтқырлы күш,  $\ddot{R}(t)$  – бөлшекке соқтығатын молекулалардың барлық соқтығу тең әсерлісі, күштерінің лездік тең әсерлісі,  $a$  – бөлшек радиусы. /8/ ді  $\dot{z}$  скалярлы көбейтіп:

$$M(\ddot{z}, \dot{z}) = \dot{z}\ddot{R}(t) - 6\pi\alpha\eta(\dot{z}, \dot{z}) \quad (9)$$

$$(\ddot{z}, \dot{z}) = \frac{1}{2} \frac{d}{dt}(\dot{z}^2), \quad (\dot{z}, \dot{z}) = \frac{1}{2} \frac{d^2}{dt^2}(\dot{z}^2) - \dot{z}^2, \quad \text{екендігін ескеріп, мынаны аламыз:}$$

$$M \frac{d^2}{dt^2}(\frac{\dot{z}^2}{2}) + 6\pi\alpha\eta \frac{d}{dt}(\frac{\dot{z}^2}{2}) = M \dot{z}^2 + \dot{z}\ddot{R}(t)$$

бұны  $t$  бойынша интегралдап,  $t$ -ға бөліп:

$$\frac{M}{t} \frac{d}{dt}(\frac{\dot{z}^2}{2}) + \frac{6\pi\alpha\eta}{t} \frac{d}{dt}(\frac{\dot{z}^2}{2}) = \frac{1}{t} \int_0^t M \dot{z}^2 dt + \frac{1}{t} \int_0^t \dot{z}\ddot{R}(t) dt, \quad (10)$$

$$\frac{1}{t} \int_0^t M \dot{z}^2 dt = 2kT$$

$dt$  уақыт аралығындағы екі еселенген орташа кинетикалық энергия екендігі айқын /бөлшек 2 еркіндік дәрежеге ие болады/.

Бөлшекке әсер ететін күштер ретсіз болғандықтан екінші интеграл нольге тең. Сондықтан

$$\frac{M}{t} \frac{d}{dt}(\frac{\dot{z}^2}{2}) + \frac{6\pi\alpha\eta}{t} \frac{d}{dt}(\frac{\dot{z}^2}{2}) = 2kT \quad (11)$$

$Z = \dot{z}^2$  айнымалысын енгізіп, сызықты біртекті емес теңдеу аламыз:

$$M \dot{z} + 6\pi\alpha\eta Z = 4kTt \quad (12)$$

Біртекті теңдеудің жалпы шешімі және біртекті емес теңдеудің дербес шешімінің қосындысы /12/- нің шешімі болады. Біртекті шешімі:

$$Z_{\text{бирт}} = C e^{-\frac{6\pi\alpha\eta}{M} t} \quad (13)$$

және үлкен  $t$  үшін нольге тең. Біртекті емес теңдеудің дербес шешімі  $Z_{\text{бирт. емес}} = At$ . Оны /12/ - ге қойып, мынаны аламыз:

$$A = \frac{4kTt}{6\pi\alpha\eta t + M} \quad (14)$$

$t$  – ның үлкен мәні үшін бөлігіндегі  $M$  массаны ескермей

$$Z_{\text{бирт. емес}} = \frac{2kTt}{3\pi\alpha\eta} \quad (15)$$

$\dot{z}^2$  – жазықтықтағы бөлшектің орташа квадрат ауысуы деп есептелгенде үлкен уақыт аралығындағы броундық бөлшектің қозғалыс теңдеуінің шешімі боп мына өрнек табылады:

$$r^2 = \dot{z}^2 = 2 \frac{kT}{3\pi\alpha\eta} t \quad (16)$$

Бұл Эйнштейн – Смолуховский формуласы болады. Ол орташа квадраттық ауысу  $\sqrt{r^2}$  орта температурасы мен орта, тұтқырлығынан, бөлшектер өлшемінен тәуелді және  $\sqrt{t}$  - ға пропорционал. Бұл нәтижелер тәжірибемен жақсы сәйкес келеді.

## VIII – ТАРАУ. ТЕПЕ-ТЕҢ ЕМЕС ПРОЦЕСТЕР ТЕОРИЯСЫНЫҢ НЕГІЗІ.

### 8.1 ЛОКАЛЬДІ ТЕПЕ-ТЕҢДІК ПРИНЦИПІ.

Система термодинамикалық тепе-теңдік күйде болмасын делік. Бұл кезде онда тепе-тең емес процестер диффузия, жылу берілісі, химиялық реакциялар және т.б. жүреді. Тепе-тең емес процестерді молекулалық көрініс негізінде зерттеу тепе-тең емес статистиканың немесе физикалық және химиялық кинетиканың мазмұнын құрайды. Статистикалық физиканың бұл тарауы физика мен химияның көптеген қазіргі есептерін шешуде маңызы зор. Бұған көзімізді жеткізу үшін екіге бөлінген газдары бар сосудтар системасын қарастырайық. Егер газдарды бөліп тұрған бөгетті алып тастап, системаны изоляцияласақ, онда ол кезі жеткенде тепе-тең күйге / релаксация / келеді. Бұндай ауысу нәтижесінде бар сосуд бойынша характеристикалардың түзетуі болатын бірнеше процестерді / диффузия, жылу берілісі / қамтиды. Мұның үстіне, изоляцияланбаған система көптеген тепе-тең емес процестердің өтуі сыртқы әсерлерге байланысты екенін ескеру керек. Осындай сыртқы әсерлердің және сәйкес тепе-тең процестердің әр-түрлілігі бірыңғай позициядан анализ жасауды қиындатады. Тепе-тең емес микросистемаларды сипаттауда локальды немесе детальді тепе-теңдік принципі үлкен маңызға ие болады. Ол, шын мәнінде, тепе-тең статистикалық физика мен термодинамика көріністерін тепе-тең емес макросистеманың анализіне өткізетін дәнекер болып табылады. T уақыт бойы макросистема байқалсын деп жорамалдайық, әрі

$$\tau_1, \tau_2 \leq T \quad (1)$$

мұндағы  $\tau_1$  және  $\tau_2$  - концентрациялық және температуралық релаксациялардың сәйкес уақыты, ал  $\tau_3$  - химиялық релаксация уақыты. Бұл жағдайда T моментінде системада жылдам процестерге қатысы тепе-теңдік болатын, баяу процестерге қатысты ол болмайтын толық емес немесе локальді тепе-теңдік орнайды. Локальді тепе-теңдіктің келесі жағдайын системаны бөлшектерінің саны көп болатын, жеке кішкене система бөліктеріне бөліп тастап алуға болады. Релаксация уақыты система өлшемі азайған сайын тез азаятындығын ескереміз. Сондықтан, система тұтасымен тепе-тең емес болса да, жекеленген кішкене бөліктер T моментінде термодинамикалық тепе-теңдік күйде бола алады. Бұл кезде оның макроскопиялық көрініс негізінде сипаттауға болады, дегенмен, термодинамикалық шамалар нүктеден нүктеге дейін және де уақыт бойынша өзгере алады. Тепе-тең емес процестердің өту түрлілігіне байланысты олар үшін, тепе-тең жағдайындағы, универсал үлестіру функциясын құру мүмкін емес. Тіпті үлестіру функциясының кеңістік және уақыт бойынша өзгерісін сипаттайтын кинетикалық теңдеуді қорыту кейбір қарапайым жағдайларда ғана мүмкін. Бұндай кинетикалық теңдеулер боп тығыз газдардағы

процестерді қарастыру кезінде Смохуловский және Фоккер-Планк теңдеулері, ал сиретілген газдарда – Больцман теңдеуі табылады.

### 8.2 БОЛЬЦМАН ТЕҢДЕУІ.

Сиретілген идеал газды қарастырайық. Молекулалар арасында әрскеттестік болмағандықтан, бүкіл системаның макроқасиеттерін сипаттау үшін қажетті үлестірілу функциясын жеке бөлшектердің үлестірілу функцияларының көбейтіндісі түрінде беруге болады. Тепе-тең емес классикалық идеал газдың жеке бөлшегі үшін үлестірілу функциясын  $f(\vec{r}, \vec{p}, t)$ . t уақыт моментінде  $f(\vec{r}, \vec{p}, t) d\vec{r} d\vec{p}$  көбейтіндісінің координатасы  $\vec{r}$  дан  $\vec{r} + d\vec{r}$  дейінгі және импульстары  $\vec{P}$  дан  $\vec{P} + d\vec{P}$  дейінгі аралықтағы бөлшектер санын dn анықтайтындығын білдіреді.

$$dn = f(\vec{r}, \vec{P}, t) d\vec{r} d\vec{P} \quad (2)$$

$$\text{Бұдан нормалану шарты } \int f d\vec{r} d\vec{P} = n \quad (3)$$

мұндағы n – бөлшектердің толық саны.  $\frac{d}{dt} dn$  - бөлшектер арасындағы соқтығудан болатын уақыт өзгерісіндегі бөлшектер санының өзгерісі екені анық. Соқтығуға дейін екі бөлшектер  $P_1$  және  $P_2$  импульстарға ие болсын делік, ал соқтығу нәтижесінде олардың біреуі P импульске ие болсын. Сонда осы бөлшектің сипаттауыш нүктесі  $dV = d\vec{r} d\vec{P}$  фазалық көлем элементінде болады. Фазалық нүктелердің dV фазалық көлемді тастап, шығып кететін кері процестері де болады. Сипаттауыш нүктелері dV көлемнен шығатын және оған кіретін молекулалар саны көлемге пропорционал. adV – фазалық нүктелері бірлік уақытта dV көлемнен шығатын молекулалар саны болсын, ал bdV- dV –ге кіретін. Сонда

$$\frac{d}{dt} dn = (b - a) dV$$

немесе

$$\frac{d}{dt} \int f(\vec{r}, \vec{p}, t) dV = (b - a) dV$$

және

$$\frac{df}{dt} = b - a \quad (4)$$

Толық туынды

$$\frac{d}{dt} f(\vec{r}, \vec{p}, t) = \frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\partial f}{\partial \vec{r}} \frac{d\vec{r}}{dt} + \frac{\partial f}{\partial \vec{P}} \frac{d\vec{P}}{dt}, \quad (5)$$

$\frac{d\vec{r}}{dt} = \vec{v} = \frac{\vec{P}}{m}$  - молекула жылдамдығы және  $\frac{d\vec{P}}{dt} = \vec{F}$  - сипаттауыш нүктесі t уақыт моментінде dV көлемде болатын молекулаға әсер ететін күш. Сонда

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\partial f}{\partial r} \bar{P} + \frac{\partial f}{\partial P} \bar{F} = J \quad (6)$$

Мұндағы  $J=b-a$  - соқтығу интегралы.  $f$  тің функциясы ретінде  $J$ -ді табу үшін серпімді шарлар заңы бойынша қарастырылатын тек парлас соқтығуды ескереміз. Егер массасы бірдей болса, импульс және энергия сақталу заңдары

$$\bar{P}_1 + \bar{P} = \bar{P}_2 + \bar{P}_3 \quad (8)$$

$$P_1^2 + P^2 = P_2^2 + P_3^2 \quad (9)$$

$a$ -ны есептейік.  $dn$  -дегі импульсы  $\bar{P}$  болатын қайсібір бөлшекті қарастырайық. Әрбір осындай бөлшек бірлік уақытта биіктігі  $v_{\text{cos}} = |v_1 - v_2|$  болатын және аудан жасаушысы  $d\sigma$  цилиндрдегі импульсы  $\bar{P}_1$  барлық бөлшектермен соқтығысады. Олардың саны цилиндр көлемнің  $v_{\text{cos}} d\sigma$  бірлік көлемдегі  $f(\bar{P}_1, \bar{r}, t) d\bar{P}_1$  импульсы  $\bar{P}_1$  бөлшектер санына көбейтіндісіне тең болатын, цилиндрдегі бөлшектер санына сәйкес келеді. Бұл шаманы  $dn$  -ге көбейтіп, осы бөлшектер мен импульсы  $P_1$  бөлшектер арасындағы екі реттік соқтығысудың бірлік уақыттағы толық санын табамыз:

$$dn v_{\text{cos}} d\sigma f(\bar{P}_1, \bar{r}, t) d\bar{P}_1 \quad (10)$$

$d\sigma = \sigma(\alpha, v_{\text{cos}}) d\Omega$  шамасы шашыраудың дифференциалдық эффективті қимасы деп аталады және  $d\Omega$  денелік бұрышта шашырау болатын соқтығу ықтималдығын білдіреді. Мұндағы  $\alpha$  - шашырау бұрышы. Осыны ескеріп, /10/ орнына

$$v_{\text{cos}} \sigma(\alpha, v_{\text{cos}}) f(\bar{P}, \bar{r}, t) f(\bar{P}_1, \bar{r}, t) d\bar{P}_1 d\Omega d\bar{P} d\bar{r}$$

аламыз.  $adV$  шамасын табу үшін, импульсы  $\bar{P}$  бөлшектің кез келген соқтығуы  $\bar{P}$  өзгерісіне келтіреді және сәйкес сипаттауыш нүкте  $dV$  фазалық көлемнен шығып кетеді деп ойлаймыз. Кез келген соқтығу туралы айтылғандықтан /11/ ді барлық  $\bar{P}_1$  және  $\Omega$  бойынша интегралдаймыз.

$$adV = d\bar{P} d\bar{r} \int v_{\text{cos}} \sigma(v_{\text{cos}}, \alpha) f(\bar{P}, \bar{r}, t) f(\bar{P}_1, \bar{r}, t) d\bar{P}_1 d\Omega \quad (12)$$

$$a = \int v_{\text{cos}} \sigma(v_{\text{cos}}, \alpha) f(\bar{P}, \bar{r}, t) f(\bar{P}_1, \bar{r}, t) d\bar{P}_1 d\Omega \quad (13)$$

/8/ және /9/ ды ескеріп:

$$b dV = d\bar{r} d\bar{P} \int v_{\text{cos}} \sigma(v_{\text{cos}}, \alpha) f(\bar{P}_2, \bar{r}, t) f(\bar{P}_3, \bar{r}, t) d\bar{P}_1 d\Omega \quad (14)$$

$$b = \int v_{\text{cos}} \sigma(v_{\text{cos}}, \alpha) f(\bar{P}_2, \bar{r}, t) f(\bar{P}_3, \bar{r}, t) d\bar{P}_1 d\Omega \quad (15)$$

Сонда соқтығу интегралы

$$J = (b - a) = \int v_{\text{cos}} \sigma(\alpha, v_{\text{cos}}) \left[ f(\bar{P}_2, \bar{r}, t) f(\bar{P}_3, \bar{r}, t) - f(\bar{P}, \bar{r}, t) f(\bar{P}_1, \bar{r}, t) \right] d\bar{P}_1 d\Omega \quad (16)$$

Егер

$$f(\bar{P}, \bar{r}, t), f(\bar{P}_1, \bar{r}, t), f(\bar{P}_2, \bar{r}, t), f(\bar{P}_3, \bar{r}, t)$$

$f_1, f_2, f_3$  арқылы өрнектесек, онда /6/ теңдеу мына түрде жазылады:

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\bar{P}}{m} \frac{\partial f}{\partial r} + \bar{F} \frac{\partial f}{\partial P} = \int v_{\text{cos}} \sigma (f_2 f_3 - f_1 f) d\bar{P}_1 d\Omega \quad (17)$$

Үлестірілу функциясына қатысты бұл интеграл-дифференциалды теңдеу Больцман кинетикалық теңдеуі деп аталады.

## ЭДЕБИЕТТЕР:

1. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Статистическая физика. ч.1. – М.: Наука, 1976. – 584 с
2. Кубо Р. Статистическая механика. – М.: Мир, 1967. – 452 с.  
Леонтович М.А. Введение в термодинамику. Статистическая физика. – М.: Наука, 1983. – 416 с.
3. Румер Ю.Б., Рывкин М.Ш. Термодинамика, статистическая физика и кинетика. – М.: Наука, 1977. – 552 с.
4. Hecht Ch.E. Statistical Thermodynamics and Kinetic Theory, Dover publ., N.Y. 1998, 484 p.
5. Hill T.L. An Introduction to Statistical Thermodynamics, Dover Publ., N.Y. 1986, 523 p.
6. Абрагам А. Ядерный магнетизм. – М.: ИЛ, 1963. – 552 с.
7. Абрагам А., Блини Б. Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов. Т. 1. – М.: Мир, 1972. – 652 с.
8. Арнольд В.И. Математические методы классической механики. – М.: Наука, 1974. – 432 с.
9. Ахиезер А.И., Пелетминский С.В. Методы статистической физики. – М.: Наука, 1977. – 368 с.
10. Балеску Р. Равновесная и неравновесная статистическая механика. – М.: Мир. Т.1, 1978. – 406 с. – Т.2, 1978. – 400 с.
11. Блум К. Теория матрицы плотности и ее приложения. – М.: Мир, 1983. – 248 с.
12. Боголюбов Н.Н. Проблемы динамической теории в статистической физике. – М.-Л.: Гостехиздат, 1946.
13. Бонч-Бруевич В.Л., Тябликов С.В. Метод функций Грина в статистической механике. – М.: Физматгиз, 1961. – 312 с.
14. Волькенштейн М.В. Энтропия и информация. – М.: Наука, 1986. – 192 с.
15. Гиббс Дж.В. Термодинамика. Статистическая механика. – М.: Наука, 1982. – 584 с.
16. Гречко Л.Г. и др. Сборник задач по теоретической физике. – М.: Высшая школа, 1984. – 320 с.
17. Грот С, Мазур П. Неравновесная термодинамика. – М.: Мир, 1964. – 456 с.
18. Давыдов А.С. Теория твердого тела. – М.: Наука, 1976. – 640 с.
19. Заславский Г.М. Стохастичность динамических систем. – М.: Наука, 1984. – 272 с.
20. Заславский Г.М., Сагдеев Р.З. Введение в нелинейную физику. – М.: Наука, 1988. – 368 с.
21. Изюмов Ю.А., Сыромятников В.Н. Фазовые переходы и симметрия кристаллов. – М.: Наука, 1984. – 248 с.
22. Кадомцев Б.Б. Динамика и информация. – М.: Ред. УФН, 1997. – 400 с.
23. Кайзер Дж. Статистическая термодинамика неравновесных процессов. – М.: Мир, 1990. – 608 с.
24. Квасников И.А. Термодинамика и статистическая физика. Неравновесные процессы. – М.: Изд. МГУ, 1987. – 560 с.
25. Киттель Ч. Статистическая термодинамика. – М.: Наука, 1977. – 336 с.
26. Киттель Ч. Элементарная статистическая физика. – М.: ИЛ, 1960. – 278 с.
27. Киттель Ч. Введение в физику твердого тела. – М.: Физматгиз, 1963. – 696 с.
28. Киттель Ч. Квантовая теория твердых тел. – М.: Наука, 1967. – 492 с.
29. Климонтович Ю.Л. Статистическая физика. – М.: Наука, 1982. – 608 с.
30. Кондратьев А.С., Романов В.П. Задачи по статистической физике. – М.: Наука, 1992. – 152 с.
31. Кубо Р. Термодинамика. – М.: Мир, 1970. – 304 с.
32. Куни Ф.М. Статистическая физика и термодинамика. – М.: Наука, 1981. – 352 с.
33. Задачи по термодинамике и статистической физике / Под ред.
34. П. Ландсберга – М.: Мир, 1974. – 640 с. 164
35. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Механика. – М.: Физматгиз, 1958. – 208 с.
36. Лифшиц Е.М., Питаевский Л.П. Физическая кинетика. – М.: Наука, 1979. – 528 с.
37. Майер Дж., Гепперт-Майер М. Статистическая механика. – М.: Мир, 1980. – 544 с.
38. Мартин Н., Инглэнд Дж. Математическая теория энтропии. – М.: Мир, 1988. – 350 с.
39. Паташинский А.З., Покровский В.Л. Флуктуационная теория фазовых переходов. – М.: Наука, 1982. – 382 с.
40. Пригожин И. От существующего к возникающему. – М.: Наука, 1985. – 328 с.
41. Сивухин Д.В. Общий курс физики. Т.2. Термодинамика и молекулярная физика. – М.: Наука, Физматлит, 1990. – 592 с.
42. Фейнман Р. Статистическая механика. – М.: Мир, 1978. – 408 с.
43. Феллер В. Введение в теорию вероятностей и ее приложения. Т.1. – М.: Мир, 1984. – 528 с.
44. Хилл Т. Статистическая механика. – М.: ИЛ, 1960. – 486 с.
45. Хуанг Керзон. Статистическая механика. – М.: Мир, 1966. – 520 с.
46. Эткинс П. Физическая химия. Т.Т. 1 и 2. – М.: Мир, 1980. – 580 с. и 584 с.