

ЭГЕМБЕРДИЕВ Ж.

**СТАТИСТИКАЛЫК
ФИЗИКАГА
КИРИШҮҮ**

Ош - 2005

КЫРГЫЗ РЕСПУБЛИКАСЫНЫН БИЛИМ БЕРҮҮ, ИЛИМ
ЖАНА ЖАШТАР САЯСАТЫ МИНИСТРЛИГИ

Ош мамлекеттик университети

Эгембердиев Ж.

СТАТИСТИКАЛЫК ФИЗИКАГА КИРИШҮҮ

Окуу куралы

Ош - 2005

УДК 531
ББК 22.317
Э 17

Ош мамлекеттик университетинин Окумуштуулар Кеңешинин чечими менен
басмага сунушталган.

Р е ц е н з е н т – Ош мамлекеттик университетинин
эксперименталдык жана теориялык физика
кафедрасы (кафедра башчысы физика-математика
илимдеринин кандидаты, доцент Усаров А.С.)

Эгембердиев Ж.

Э 17 Статистикалык физикага киришүү: Окуу куралы. –
Ош: Ош МУ, «Билим», 2005. - 220 б.

ISBN 9967-03-291-X

Окуу куралында теориялык физика курсунун статистикалык физика жана термодинамика бөлүмүнүн тең салмактуу абалдарга жана процесстерге тиешелүү маселелерин окуп үйрөнүүнүн жолдору каралган. Термодинамиканын закондору жана теңдемелери статистикалык көз караштардын негизинде түшүндүрүлгөн.

Окуу куралы университеттердин «физика», «физика жана информатика», «электроника жана микроэлектроника» адистиктеринин жогорку курстарынын студенттерине, аспирант-изденүүчүлөргө жана окутуучуларга сунуш кылынат.

Э 1604010000-05
ISBN 9967-03-291-X

УДК 531
ББК 22.317
© Ош МУ, 2005
© Ж.Эгембердиев, 2005

МАЗМУНУ

| | |
|--|-----------|
| КИРИШҮҮ | 6 |
| I ГЛАВА. СТАТИСТИКАЛЫК ФИЗИКАНЫН НЕГИЗГИ ТҮШҮНҮКТӨРҮ ЖАНА ЖОБОЛОРУ | 11 |
| 1.1. Статистикалык физиканын предмети жана методу | 11 |
| 1.2. Макроскопиялык система, анын микро- жана макроабалдары | 15 |
| 1.3. Фазалык мейкиндик | 19 |
| 1.4. Кванттык системанын микроабалдарын сүрөттөө | 24 |
| 1.5. Системанын мүмкүн болгон абалдарынын санын эсептөө | 26 |
| 1.6. Абалдын ыктымалдыгы жана физикалык чоңдуктун маанилеринин ыктымалдыгы | 30 |
| 1.7. Макрочоңдуктардын орточо маанилерин эсептөө | 33 |
| 1.8. Лиувилдин теоремасы. Бөлүштүрүү функциясынын энергиядан көз карандылыгы | 35 |
| 1.9. Тең салмактуу жана тең салмактуу эмес макроабалдар | 40 |
| 1.10. Микроканоникалык бөлүштүрүү | 42 |
| 1.11. Энтропиянын статистикалык аныкталышы | 46 |
| 1.12. Туюк системадагы энтропиянын өсүү закону. Кайрылбастыктын статистикалык мүнөзү | 51 |
| 1.13. Гиббстин каноникалык бөлүштүрүүсү | 53 |
| II ГЛАВА. СТАТИСТИКАЛЫК ТЕРМОДИНАМИКА | 61 |
| 2.1. Абалдын термодинамикалык параметрлери | 61 |
| 2.2. Температура, анын энтропия аркылуу аныкталышы. Температуранын абсолюттук нөлү. Терс температуралар | 64 |
| 2.3. Ички энергия | 71 |
| 2.4. Басым | 72 |
| 2.5. Абалдын термикалык жана калорикалык теңдемелери | 74 |
| 2.6. Тең салмактуу процесстер. Кайрылма жана кайрылбас процесстер | 78 |
| 2.7. Жумуш жана жылуулук, алардын микрокопиялык мааниси | 81 |
| 2.8. Адиабаттык процессте энтропиянын өзгөрүшү | 84 |
| 2.9. Термодинамиканын биринчи закону | 87 |
| 2.10. Системанын энтропиясынын өзгөрүшүнүн жылуулук менен байланышы | 90 |
| 2.11. Термодинамиканын экинчи закону | 92 |
| 2.12. Негизги термодинамикалык теңдештик. Процесстердин максималдык жумушу | 96 |
| 2.13. Абалдын термикалык жана калорикалык теңдемелеринин байланышы | 96 |

| | |
|--|-----|
| 2.14. Термодинамиканын экинчи законунун статистикалык мүнөзү | 97 |
| 2.15. Термодинамиканын үчүнчү закону | 102 |
| 2.16. Температуранын абсолюттук нөлүнө жетүүгө болбостугу | 103 |
| 2.17. Заттардын абсолюттук нөлгө жакын температуралардагы касиеттери | 105 |
| 2.18. Термодинамикалык функциялар | 106 |
| 2.18.1. Эркин энергия | 108 |
| 2.18.2. Гиббстин термодинамикалык потенциалы жана башка термодинамикалык функциялар | 109 |
| 2.18.3. Термодинамикалык функциялардын өз ара байланышы жана функцияларды колдонуунун өзгөчөлүктөрү | 111 |
| 2.19. Бөлүкчөлөрдүн саны өзгөрүлмө системалардын термодинамикасы . . | 113 |

| | |
|--|-----|
| III ГЛАВА. СТАТИСТИКАЛЫК БӨЛҮШТҮРҮҮНҮН НЕГИЗГИ КОЛДОНУЛУШТАРЫ | 116 |
| 3.1. Термодинамикалык чоңдуктарды эсептөө | 116 |
| 3.2. Термодинамикалык чоңдуктардын статистикалык туюнтулушу . . . | 118 |
| 3.3. Энергиянын эркиндик даражасы боюнча бирдей бөлүштүрүлүшү жөнүндө теорема | 120 |
| 3.4. Жылуулук сыйымдуулуктардын классикалык теориясы | 123 |
| 3.5. Кристаллдык торчонун термелүү кыймылынын энергиясын эсептөө . | 124 |
| 3.6. Бөлүкчөлөрдүн саны өзгөрүлмө системалар үчүн Гиббстин каноникалык бөлүштүрүүсү | 127 |

| | |
|---|-----|
| IV ГЛАВА. ИДЕАЛДУУ ЖАНА РЕАЛДУУ ГАЗДАРДЫН КАСИЕТТЕРИ | 132 |
| 4.1. Классикалык идеалдуу газдын термодинамикалык функцияларын эсептөө | 132 |
| 4.2. Максвелл-Больцмандын бөлүштүрүүсү | 134 |
| 4.3. Эки атомдуу газдардын жылуулук сыйымдуулугунун кванттык теориясы | 140 |
| 4.4. Реалдуу газдар | 147 |
| 4.5. Бир атомдуу реалдуу газдын абалынын теңдемеси | 151 |

| | |
|--|-----|
| V ГЛАВА. ИДЕАЛДУУ ГАЗДАРДЫН КВАНТТЫК СТАТИСТИКАСЫ | |
| 5.1. Ферми-Дирактын жана Бозе-Эйнштейндин бөлүштүрүүлөрү | 155 |
| 5.2. Классикалык статистикага өтүүнүн шарты, газдын кубулуу критерийи | 159 |
| 5.3. Кванттык идеалдуу газдардын термодинамикалык функциялары жана абалынын теңдемеси | 161 |
| 5.4. Кубулган газдардын абсолюттук нөлгө жакын температуралардагы касиеттери | 163 |
| 5.5. Металлдагы электрондук газ | 168 |

| | |
|--|-----|
| 5.6. Тең салмактуу электромагниттик нурдануу | 171 |
|--|-----|

VI ГЛАВА. ФЛУКТУАЦИЯ ТЕОРИЯСЫНЫН ЭЛЕМЕНТТЕРИ

| | |
|---|-----|
| 6.1. Флуктуация жөнүндө түшүнүк | 177 |
| 6.2. Термостаттагы система үчүн флуктуациялардын ыктымалдыгы | 178 |
| 6.3. Флуктуациялардын ыктымалдыгы үчүн Эйнштейндин формуласы . . . | 180 |
| 6.4. Негизги термодинамикалык чоңдуктардын флуктуациялары | 182 |
| 6.4.1. Термостат менен тийишип турган кичине подсистемадагы флуктуациянын ыктымалдыгы | 182 |
| 6.4.2. Көлөмдүн жана тыгыздыктын флуктуациялары | 184 |
| 6.4.3. Температуранын, энтропиянын жана басымдын флуктуациялары | 185 |
| 6.4.4. Жарыктын молекулалык чачыроосу | 187 |
| 6.5. Броун кыймылы. Эйнштейн-Смолуховскийдин формуласы | 189 |

VII ГЛАВА. ФАЗАЛАРДЫН ТЕҢ САЛМАКТУУЛУГУ ЖАНА ФАЗАЛЫК ӨТҮҮЛӨР

| | |
|--|-----|
| | 194 |
| 7.1. Тең салмактуулуктун термодинамикалык шарты | 194 |
| 7.2. Эки подсистемадан турган системадагы тең салмактуулук | 198 |
| 7.3. Бир заттын эки фазасынан турган системадагы тең салмактуулук | 200 |
| 7.4. «Катуу зат–суюктук», «суюктук–газ», «катуу зат–газ» фазалык өтүүлөрүнүн өзгөчөлүктөрү | 203 |
| 7.5. Ван-дер-Ваальстын теңдемеси жана «суюктук – газ» системасы | 205 |
| 7.6. Заттын метастабилдүү абалдары. Жаңы фазанын пайда болушу | 207 |
| 7.7. Көп компоненттүү жана көп фазалуу системалардагы тең салмактуулук | 210 |
| 7.7.1. Реакцияларга карата тең салмактуулук шарты | 210 |
| 7.7.2. Компонент түшүнүгү | 211 |
| 7.7.3. Көп фазалуу жана көп компоненттүү система | 212 |
| 7.8. Экинчи тектеги фазалык өтүүлөр. Фазалык өтүүлөрдү классификациялоо | 215 |
| АДАБИЯТТАР | 220 |

КИРИШҮҮ

Педагог адистерди даярдаган университеттердеги теориялык физика курсунун негизги милдети - физикалык фактылардын кеңири чөйрөсүн жалпылоо жана болочок физика мугалимдеринде дүйнөнүн азыркы физикалык сүрөтү жөнүндө мүмкүн болушунча толук көз карашты түзүү. Ал үчүн биринчи кезекте фундаменталдык физикалык теорияларды окуп үйрөнүү зарыл. Мындай теориялардын катарына статистикалык физика да кирет. Бул илим макроскопиялык телолордун түрдүү касиеттери алардын ички түзүлүшү жана бул телолорду түзгөн бөлүкчөлөрдүн кыймылы жана аракеттенишүүлөрү менен кандайча байланышкандыгын, ошондой эле макротелолор катышкан жылуулук жана башка кубулуштардын закон ченемдүүлүктөрүн үйрөтөт.

Статистикалык физика суюктуктардын жана газдардын, катуу заттардын, металлдагы электрондордун жана тең салмактуу электромагниттик нурдануунун касиеттерин, жылдыздар системасын, химиялык реакциялардын жүрүшүн, фазалык айланууларды ж.б. изилдейт. Анын колдонулуштарынын диапозону өтө кеңири жана атом ядросунан тартып бүтүндөй ааламга созулат. Энергетикалык шкала боюнча алганда, суюк гелийдеги жана өтө муздак артыкча өткөргүчтөрдөгү кубулуштардан тартып өтө ыссык плазмалык процесстерди ($\Delta E > 10^{10}$) камтыйт.

Жыйынтыктап айтканда, *статистикалык физика - өтө көп сандагы бөлүкчөлөрдөн турган системалардын жалпы физикалык теориясы*. Ал өзүнүн алдына коюлган маселелерди чечүү үчүн ыктымалдыктар теориясынын (статистиканын) методдоруна таянат. Ошентип бул физикалык теориясыз дүйнөнү илимий таанууга болбойт.

Чындыгында эле дүйнөнүн азыркы сүрөттөлүшүнүн негизги белгилеринин бири болуп жаратылыштын көпчүлүк кубулуштарын түшүндүрүүдө ыктымалдуулук ыкмасынын ролунун жогорулашы эсептелет. Азыркы учурда физиканын дээрлик бардык, анын ичинде классикалык бөлүктөрүндө да статистикалык методдор кеңири колдонулат. Биология илиминин алдыңкы багыттарында (молекулалык биологияда, эволюциялык теорияда) да ыктымалдык көз караштарга негизги роль таандык. Экономиканы жана өндүрүштү башкарууну статистикалык моделдерсиз жана методдорсуз элестетүү кыйын. Ал гана турсун адамдын күндөлүк турмушунда да көнүмүш аң-сезимибиздин статистикалык ой- жүгүртүүгө карай ыктагандыгын чагылтып «ыктымалдык», «статистика», «чачылуу» сыяктуу сөздөр тез-тез учурай калып жүрөт. Физика илиминин классиктеринин бири

Дж.Максвеллдин «Биздин дүйнөнүн чыныгы логикасы - бул ыктымалдыктарды эсептөө» деген сөзү азыр да учурга аябай шай келип турат. Каралуучу проблемалардын (илимий, өндүрүштүк, уюштуруучулук ж.б.) татаалданышына байланыштуу статистикалык ыкманын илимдин бардык бөлүктөрүнө, материалдык өндүрүшкө жана коомдун күндөлүк турмушуна кеңири сүнгүп кириши табигый көрүнүш катары каралышы керек. Бул процесс андан ары уланары да анык.

Ага карабастан физика жана математика боюнча мектеп программаларында, окуу китептеринде окуучулардын статистикалык закон ченемдүүлүктөр жөнүндөгү көз караштарын өнүктүрүүгө жетишерлик көңүл бурулбай келе жатат. Мектепте табигый илимдерди окутуу менен азыркы турмуштун талабынын ортосундагы бул карама-каршылык эртедир-кечтир программа-ларга тигил же бул формада ыктымалдык теориясынын негиздерин жана статистикалык физиканын элементтерин киргизүү жолу менен чечилиши керек.

Мындай өзгөртүүлөр чоң даярдыкты талап кылат жана кыргыз тилинде жаңы окуу китептерин түзүүдө сөзсүз эске алынууга тийиш. Термодинамикалык системаларда аракеттенүүчү негизги статистикалык закондорду жакшы түшүнбөй туруп мугалим мектеп физикасынын айрым маселелерин окутууда кыйынчылыктарга дуушар болот.

Акыркы учурларда статистикалык физиканы жогорку окуу жайларында окутууда да маанилүү өзгөрүүлөр байкалууда. Алсак, мисалы, мурда феноменологиялык термодинамика өзүнчө окутулуп, анда макросистеманы мүнөздөөчү негизги физикалык чоңдуктардын бардыгы аныкталчу. Ал эми статистикалык механика курсунда мурда киргизилген термодинамикалык чоңдуктардын жана закондордун микроскопиялык мааниси такталчу. Акыркы кезде негизги термодинамикалык түшүнүктөрдү жана закондорду киргизүүдө да, андан кийинки бардык маселелерде да микроскопиялык жана феноменологиялык ыкмаларды органикалык түрдө бириктирүүнүн зарылдыгы жөнүндөгү пикир басымдуулук кылууда. Бул көз караш учурдагы окуу программаларында эске алынып эки өз алдынча курстардын ордуна бирдиктүү «Статистикалык физика» курсу сунуш кылынган.

Азыркы статистикалык физика өнүгүүнүн узак жолун басып өттү. Анын негизин бардык микроскопиялык системалар эбегейсиз көп майда бөлүкчөлөрдөн (атомдордон, молекулалардан, элементардык бөлүкчөлөрдөн) турат деген көз караш түзөт. Заттардын атомдук түзүлүшү жөнүндөгү алгачкы идеялар байыркы грек окумуштуулары Демокрит жана Эпикур (б. з. ч. IV к.) тарабынан айтылган. Бул гипотеза XVIII-XIX кылымдарда М.В.Ломоносов жана А.Лавуазьелердин эмгектеринен баштап илимий өнүгүүгө ээ болду. Ломоносов

алгачкылардан болуп жылуулук кубулуштарынын корпускулалык теориясын түзүүгө киришкен.

Жылуулуктун алгачкы теориясында «жылуутек» түшүнүгү колдонулган эле. Ал теория Ф.Вольф тарабынан системалуу түрдө 1721-жылы баяндалган. Жылуулуктун физикалык маңызын туура эмес түшүндүргөнүнө карабастан бул теориянын жардамында көптөгөн маанилүү натыйжалар алынды. Мисал катарында Пуассондун адиабаттык процесстин теңдемесин келтирип чыгарышын, Фурье тарабынан жылуулук өткөрүмдүүлүктүн аналитикалык теориясынын түзүлүшүн, Гесстин термохимиялык законду ачышын белгилөөгө болот. Бул теория ошол мезгилге чейинки көптөгөн чачкын фактыларды жана айрым эмпирикалык закондорду жалпы бир көз карашта түшүндүрүүгө мүмкүндүк берди, натыйжада температура, жылуулук саны, жылуулук сыйымдуулук ж.б. түшүнүктөргө так аныктоолор берилди. «Жылуутек» теориясы XIX кылымдын орто ченине чейин доор сүрдү. Анын эн жогорку ийгилиги болуп 1824-жылы С.Карно тарабынан жүргүзүлгөн жылуулук машиналарынын пайдалуу аракет коэффициентин изилдөөлөр эсептелет.

XIX кылымдын башталышында өндүрүштө буу машиналарынын кеңири колдонулушу жылуулук процесстерин андан ары изилдөөгө чоң түрткү болду.

Натыйжада жумуш менен жылуулуктун өз ара сандык эквиваленттүүлүгү аныкталды жана 1840-1850-жылдардын аралыгында Ю.Майердин, Дж.Джоулдун жана Г.Гельмгольцтун эмгектеринде термодинамиканын биринчи башталышы (закону) калыпталды. Андан ары бул закон табияттын жалпы жана универсалдуу закону-энергиянын сакталуу принциби катары жалпыланды.

Карнонун иштерин терең изилдеп үйрөнүүнүн натыйжасында 1855-жылы Р.Клаузиус термодинамиканын экинчи башталышын ачты. Анын эмгектеринде аталган эки башталышка негизделген термодинамика энергиянын кыймылынын жана бир түрдөн башка түрлөргө айланышынын закону жөнүндөгү, материянын жылуулук кыймылынын сапаттык өзгөчөлүктөрү жөнүндөгү илим катары калыпталды. Клаузиус тарабынан ички энергия, энтропия түшүнүктөрү киргизилди, энтропиянын өсүү закону аныкталды. Натыйжада термодинамиканын негизги жоболорун математикалык формада туюнтууга мүмкүнчүлүк түзүлдү.

Термодинамиканын кийинки өнүгүүсү анын методдорун өркүндөтүү жана аларды улам жаңы кубулуштарга колдонуу багытында жүрдү. 1848-жылы В.Кельвин температуранын абсолюттук шкаласы жөнүндө түшүнүк киргизди. Дж.Гиббстин 1875-1978-жылдардагы эмгектеринде термодинамикалык функциялар методу иштелип чыкты.

XX кылымдын башталышында В.Нернст тарабынан термодинамиканын үчүнчү башталышы ачылды, термодинамиканын негиздери, айрыкча экинчи башталышы терең талдоого алынды.

Термодинамика менен кошо эле заттардын молекулалык-кинетикалык теориясы өнүгүп келди. Дж.Максвелл микробөлүкчөлөрдүн кыймылын үйрөнүү үчүн биринчи болуп ыктымалдык-статистикалык методдорду колдонуп бул багытта чечкиндүү кадам жасады. Статистикалык физиканын негиздөөчүлөрүнүн бири болгон Л.Больцмандын эмгектери да өтө зор мааниге ээ. Л.Больцман 1872-жылы келтирип чыгарган газдардын кинетикалык теңдемеси энтропияга ыктымалдык маңыз берүүгө мүмкүнчүлүк түздү, анын натыйжасында термодинамиканын экинчи башталышынын статистикалык табияты аныкталды, жалпы эле термодинамиканы статистикалык негиздөөгө мүмкүнчүлүк ачылды.

Ар кандай тең салмактуу системаларды изилдөөгө жараган толук жана ырааттуу статистикалык метод 1901-жылы Гиббс тарабынан сунуш кылынды. Ушул мезгилден баштап статистикалык физика түрдүү макросистемаларды үйрөнүү үчүн кеңири колдонула баштады. XX кылымдын 20-30-жылдары кванттык статистикалык физика калыптангандан тартып газдардын, суюктуктардын жана катуу заттардын касиеттерин изилдөөлөрдө, башка тармактардагыдай эле, маанилүү ийгиликтерге жетишилди.

Тең салмактуу системалар менен кошо тең салмаксыз системаларды изилдөөгө да көңүл бурула баштады. XX кылымдын башталышында А.Эйнштейн жана М.Смолуховскийдин эмгектеринде броун кыймылынын жана флуктуация теориясынын негиздери түзүлгөн эле. Алар статистикалык физиканын фундаменталдык идеяларын негиздөөдө зор мааниге ээ болду, термодинамиканын колдонулуш чектерин аныктоого мүмкүндүк берди. Кийинчерээк ташуу кубулуштарынын кинетикалык теориясы ар тараптан өнүктү. 1931-жылы Л.Онсагер кайрылбас термодинамикалык процесстердеги чоңдуктардын өз ара катнаштары жөнүндөгү макаласын жарыялады. Андан ары Л.Онсагердин, И.Пригожиндин ж.б.дын эмгектеринде тең салмаксыз системалардын ырааттуу макроскопиялык теориясы түзүлдү.

XX кылымдын орто чендеринде кайрылбас кубулуштарды изилдөөнүн өтө күчтүү статистикалык методдору иштелип чыкты. Мында Н.Н.Боголюбовдун, И.Пригожиндин, Р.Кубонун ж.б. эмгектери өзгөчө мааниге ээ.

Статистикалык физика жана термодинамика азыркы учурда да интенсивдүү өнүгүүгө ээ болууда. Статистикалык физиканын өнүгүшүнө П.Л.Капица, Л.Д.Ландау, А.А.Власов ж.б.лар чоң салым

кошушту. Статистикалык физика жана термодинамиканын өнүгүү тарыхы Я.М.Гельфердин окуу куралында кеңири берилген (адабияттардын тизмесин караңыз).

Окурмандын эсине: Бул окуу куралы автордун ОшПИ–ОшМУнун физика адистигинин студенттерине окуган лекцияларынын негизинде даярдалды. Окуу материалдарын тандоодо жана иретин аныктоодо физика мугалимдерин даярдоочу жогорку окуу жайлары үчүн сунуш кылынган «теориялык физика» боюнча окуу программасы жана А.С.Васильевский, В.В.Мултановскийлердин «Статистическая физика и термодинамика» (-М., «Просвещение», 1985 г.) аттуу окуу китеби негиз катары пайдаланылды. Китепке тең салмактуу абалдардын гана статистикалык физикасына жана термодинамикасына тиешелүү базалык маалыматтар киргизилди. Окуу куралынын көлөмүн чектөө максатында маселелер, өзүн өзү текшерүү үчүн суроолор кошулган жок. Статистикалык жана термодинамикалык методдордун көптөгөн конкреттүү практикалык колдонулуштары, тең салмаксыз абалдардын статистикалык физикасы жана термодинамикасы, физикалык кинетиканын маселелери китептин аягында сунуш кылынган адабияттарда кеңири баяндалган. Китептин материалдарын басмага даярдоодо көрсөткөн жардамдары үчүн Ч.Эргешбаева, Б.Садиева жана Р.Айдаровго терең ыраазычылыгымды билдиремин.

Окуу куралы кыргыз тилинде алгачкы жолу даярдалып жаткандыктан, анын сапатын жогорулатуу боюнча окурмандардын сын-пикирлерин, сунуштарын күтөбүз.

I ГЛАВА

СТАТИСТИКАЛЫК ФИЗИКАНЫН НЕГИЗГИ ТҮШҮНҮКТӨРҮ ЖАНА ЖОБОЛОРУ

1.1. Статистикалык физиканын предмети жана методу

Статистикалык физика өтө көп сандагы микробөлүкчөлөрдөн турган нерселердин тартибин, касиеттерин жана алар баш ийген өзгөчө закон ченемдүүлүктөрдү окуп үйрөтөт. Мындай нерселерди **макронерселер** (же **макросистемалар**) деп аташат, алардын түрүнө жараша микробөлүкчөлөр болуп атомдор, молекулалар, иондор, электрондор, фотондор ж.б. эсептелиши мүмкүн. Бизди курчап турган чөйрөдөгү бардык нерселер макроскопиялык болушат, мисалы, нормалдуу шартта абанын 1 см^3 көлөмү болжол менен $3 \cdot 10^{19}$ даана молекуладан турат. Мындай көп бөлүкчөлүү системалар мүнөздүү өзгөчөлүктөргө ээ, аларды түшүндүрүү үчүн айрым бөлүкчөлөрдүн кыймыл закондорун жана өз ара аракеттенишүүлөрүн гана билүү жетишсиздик кылат.

Мисал катары макросистемалардын абалынын баштапкы шарттардан көз каранды эместигин белгилеп кетүүгө болот: идишке газды кандай гана жол менен толтурбайлы, молекулалардын жылуулук кыймылынын толук баш аламандуулугунун натыйжасында акырында газдын идиштин ар кандай чекитинде касиеттери бирдей болгон тең салмактуу абалы орнойт. Бул процесс убакыттын өтүшү менен кайрылбас (бир багыттуу) мүнөзгө ээ, ал эми механикада жалаң гана кайрылуучу кыймылдар каралары бизге белгилүү.

Макросистемалар баш ийген закон ченемдүүлүктөрдүн жалпы мүнөзү айрым бөлүкчөлөрдүн кыймылы кайсы механиканын (классикалык же кванттык) жардамында түшүндүрүлүшүнө белгилүү даражада көз каранды эмес. Бирок, аларды негиздөө бул эки учурда өз-өзүнчө талкууну талап кылат.

Макросистемалардын жалпы касиеттерин бизге белгилүү механикалык (динамикалык) ыкманын жардамында түшүндүрүүгө аракет кылып көрөлү. Системадагы микробөлүкчөлөр классикалык механиканын закондору боюнча кыймылдашса анда анын эркиндик даража санына барабар өз ара байланышкан кыймыл теңдемелеринин (Ньютондун теңдемелеринин) системасын жазып жана аларды интегралдап биз жалпы макросистеманын абалы жөнүндө толук маалымат алган болор элек. Бирок, мындай өтө чоң ($3 \cdot 10^{19}$) эркиндик даража санына ээ болгон макросистемаларды үйрөнүүдө ошончолук көп

сандагы дифференциалдык теңдемелерди түзүп, чечүү зарылчылыгы келип чыгат. Маселе өтө татаал жана аны иш жүзүндө аткаруу мүмкүн эмес. Мындай теңдемелерди жалпы түрдө интегралдаган күндө да алардын жалпы чечимдерине бардык бөлүкчөлөрдүн координаттарынын жана ылдамдык-тарынын баштапкы маанилерин кое албайбыз, себеби, биринчиден, алар бизге так белгисиз жана экинчиден, өз ара кагылышуулардын натыйжасында алар тынымсыз баш аламан мүнөздө өзгөрүп турушат. Формулалардын көптүгүнөн алардан эч кандай маалымат алууга да мүмкүн болбой калат.

Микробөлүкчөлөрдүн кыймыл абалын квант механикасынын закондорунун жардамында сүрөттөөгө аракет маселени мындан да татаалдаштырып жиберет.

Макросистемалардын тең салмактуу абалы, биз жогоруда белгилеп кеткендей, системанын баштапкы абалдарынан таптакыр көз каранды эмес. Башкача айтканда, тең салмактуу макросистема өзүнүн мурдагы абалдарын «унутат», ал эми механикалык сүрөттөөдө системанын келечеги анын мурдагы абалы менен бир маанилүү аныкталары бизге белгилүү. Ошондуктан көп сандагы бөлүкчөлөрдөн турган системалардын макрокасиеттерин түшүндүрүү үчүн механикалык (динамикалык) ыкманы колдонуу эбегейсиз кыйынчылыкты гана туудурбастан бул маселени чечүүгө жараксыз да болуп саналат.

Ошентип, чоң нерселердин касиеттерин аларды түзгөн микробөлүкчөлөрдүн кыймылдары аркылуу аныктоо үчүн динамикалык методдордон сапаттык түрдө айырмаланган жаңы методдор зарыл. Мындан ары макросистемадагы ар бир бөлүкчөнүн кыймылын толук көзөмөлдөө аракетинен баш тартып, алардын кыймылынын *иретсиздиги, толук баш аламандуулугу* жөнүндөгү көз карашты пайдаланышыбыз керек. Бул учурда бөлүкчөнүн тигил же бул кыймыл абалын кокустук окуя катары кароого мүмкүндүк түзүлөт. Натыйжада, макронерселердин касиеттерин изилдөөдө ыктымалдыктын методдорун колдонууга жол ачылат.

Демек, системадагы бөлүкчөлөрдүн санынын көбөйүшү менен ($N \gg 1$) анда жаңы, **статистикалык** деп аталган закон ченемдүүлүктөр аткарыла баштайт. Статистикалык закон ченемдүүлүктөрдү изилдөө акырында ар кандай макросистемалардын жалпы касиеттерин эсептөө мүмкүнчүлүгүнө алып келиши зарыл. Бул эсептөөлөр системаны түзгөн бөлүкчөлөрдүн касиеттерине, алардын кыймылдарынын, өз-ара жана айлана чөйрө менен аракеттенишүүлөрүнүн өзгөчөлүктөрүнө таянат. Мындай молекулалык-кинетикалык көз караштын негизинде макросистемалардын физика-химиялык касиеттерин жана аларда

жүрүүчү процесстерди ырааттуу жана терең түшүндүрүүгө мүмкүнчүлүк ачылат. Бул үчүн эң биринчи кезекте системанын түрдүү абалдарынын ыктымалдыктарынын бөлүштүрүлүү законун аныктоо зарыл, анын жардамында берилген сырткы шарттарда системанын мүнөздөмөлөрүнүн (басымынын, энергиясынын, энтропиясынын ж.б.) маанилерин эсептөөгө жана алардын ортосундагы байланышты аныктоого болот. Динамикалык методдорго караганда физикада статистикалык методдор кеңири колдонулат. Анткени динамикалык метод эркиндик даража саны аз болгон системаларга колдонулганда гана жакшы натыйжаларды берет. Ал эми көпчүлүк физикалык системалар өтө көп эркиндик даража санына ээ жана ошондуктан статистикалык методдордун жардамында гана изилденүүлөрү мүмкүн. Андан сырткары, кванттык-механикалык закон ченемдүүлүктөр табияты боюнча статистикалык болушат. Ошондуктан, эгерде кванттык эффектер басымдуулук кылышса, анда эркиндик даража саны аз болгон системаларды да статистикалык методдордун жардамында изилдөө зарыл.

Макросистемалардын кайсы касиеттери аларда өзгөчө статистикалык (ыктымалдык) закон ченемдүүлүктөрдүн пайда болушун аныктайт? Башкача сөз менен айтканда, макросистемалардагы баш аламандуулуктун табияты кандай? Бул суроолор бүгүнкү күндө да талаш-тартыш бойдон калып жаткандыгын, ага али толук жооп бериле электигин белгилеп кетүү зарыл. Бир көз караш боюнча мындай касиет катары макросистемалардын сырткы таасирлердин аракетине өзгөчө сезгичтиги эсептелет.

Жаратылышта абсолюттук туюк система жашабайт. Кутулууга мүмкүн болбогон сырткы, кокустук мүнөздө өзгөрүүчү таасирлердин аракети менен макросистема тынымсыз абалын өзгөртүп турат, ошондуктан байкоо убактында ал өзүнүн кайсы абалында болорун так көрсөтүүгө эч мүмкүн эмес. Статистикалык закон ченемдүүлүктөр системанын сырткы чөйрө менен аракеттенишүүлөрүнүн татаалдыгын чагылдырат. Бирок мындай көз караш көпчүлүк окумуштуулардын ою боюнча негизги мааниге ээ эмес. Алардын пикири боюнча статистикалык сүрөттөөнү негиздөө үчүн системанын сырткы дүйнө менен аракеттенүүсүнүн татаалдыгына таянуунун зарылчылыгы жок, себеби ансыз деле $N \sim 10^{23}$ бөлүкчөлүү система өзү жетишерлик татаал болот.

Термодинамикалык жана статистикалык методдорду өз ара салыштырып көрөлү. Макросистемалардын абалдарын изилдөөнүн **термодинамикалык методу** заттын атомдук-молекулалык структурасы жөнүндөгү моделдин көз караштарына таянбайт жана баяндоочу, сүрөттөөчү (феноменологиялык) мүнөздөгү метод болуп эсептелет. Бул

термодинамикалык методдун милдети-басым, көлөм, температура, эритменин концентрациясы, электр же магнит талааларынын чыңалышы, жарык агымы ж.б.у.с. түздөн-түз байкалуучу (тажрыйбаларда өлчөнүүчү) чоңдуктардын ортосундагы байланышты аныктоо дегенди билдирет. Тескерисинче, заттын атомдук-молекулалык структурасы менен байланышкан чоңдуктардын (атомдун же молекуланын өлчөмдөрү, ылдамдыгы, массасы, саны ж.б.) бири да маселени чечүүнүн термодинамикалык ыкмасында колдонулбайт.

Андан айрымаланып, макронерселердин касиеттерин изилдөөнүн **статистикалык методу** моделдик атомдук-молекулалык көз караштарга негизделген. Статистикалык физиканын негизги маселеси, биз жогоруда белгилегендей, системаны түзгөн бөлүкчөлөрдүн (молекулалар, атомдор, иондор, жарык кванты ж.б.) кыймыл-аракеттеринин закондорун билүү менен макросистеманын жалпы касиеттерин аныктоо болуп эсептелет.

Жогорудагы айтылгандардан кубулуштарды изилдөөнүн бул эки методунун бири-бирине салыштырмалуу артыкчылыктары жана кемчиликтери келип чыгат.

Термодинамикалык метод моделдик көз караштарга байланышпагандыктан өтө жалпы мүнөзгө ээ, ал эми статистикалык физиканын тыянактары системанын микробөлүкчөлөрүнүн кыймыл-аракети жөнүндөгү өзү таянган көз караштын тууралыгына жараша болот.

Термодинамикалык метод өтө жөнөкөйлүгү менен айрымаланат, микробөлүкчөлөрдүн касиеттерин билбей туруп эле бир топ жөнөкөй математикалык амалдардын жардамында ал көптөгөн маселелерди чече алат. Анын баа жеткис артыкчылыгы (айрыкча техникалык маселелерди чечүүдө) мына ушунда турат.

Термодинамиканын негизги кемчилиги катары каралып жаткан кубулуштардын ички механизм (себебин) ачып көрсөтө албагандыгын айтууга болот. Термодинамика «кантип» деген суроого гана жооп берет, «эмне үчүн, эмне себептен» деген суроолорго жооп бере албайт. Бул суроолорго жоопту статистикалык физика берет.

Кубулуштарды статистикалык методдун жардамында изилдөө термодинамикалык методдун чегинде чечилбеген бир топ маселелерди, мисалы, макросистемалардын абалынын теңдемелерин келтирип чыгаруу, жылуулук сыйымдуулуктун теориясы, нурдануу теориясынын айрым маселелерин чечүүгө мүмкүнчүлүк берет. Статистикалык метод термодинамиканын закондорун негиздеп, алардын колдонуу чектерин аныктайт, ошондой эле классикалык термодинамиканын закондорунун бузулушун (флуктуацияны) алдын-ала айтууга жана анын масштабын (өлчөмүн) баалоого мүмкүндүк берет. Демек, термодинамика да,

статистикалык физика да тең салмактуу абалдагы ар кандай макросистемаларды изилдөөнүн методдору болуп эсептелишет, ошондуктан көпчүлүк учурларда бирдиктүү жалпы **статистикалык термодинамиканын** методу жөнүндө сөз кылууга болот.

Статистикалык термодинамиканын методдорунун жардамында өтө көп сандаган бөлүкчөлөрдөн турган ар кандай системаларды үйрөнүүгө болот.

Тең салмаксыз абалдарды жана процесстерди изилдөөчү физиканын бөлүктөрү - тең салмаксыз (неравновесная) термодинамика жана физикалык кинетика-акыркы жылдары тез өнүгүүдө.

1.2. Макроскопиялык система, анын микро жана макроабалдары

Изилдөөнүн физикалык объектилери жайланышкан мейкиндиктин чектүү бөлүгүн **система** деп айтабыз. Системанын чеги материалдуу да (мисалы, идиштин капталдары), элестетилген да (мейкиндиктен ой жүзүндө бөлүнүп алынган) болушу мүмкүн; ал кыймылсыз же кыймылда боло алат. Системанын чеги аркылуу бөлүкчө же энергия ташылып өтүшү же өтпөшү мүмкүн.

Система өзүнүн чегинин өзгөчөлүгү менен кошо ал ээлеген мейкиндиктин бөлүгүндө жайланышкан заттын физикалык же химиялык касиеттери аркылуу да мүнөздөлөт. Эгерде системаны түзгөн бөлүкчөлөрдүн саны өтө чоң ($N \gg 1$) болсо, анда аларды **макросистемалар** деп аташат.

Демек, макросистемаларды окуп үйрөнүү үчүн анын белгилүү моделин түзүп алуу зарыл.

Адегенде системаны түзгөн элементардык структуралык бирдиктерди тактайбыз, андан ары алар өз ара кандайча аракеттенишерин жана бөлүкчөлөрдүн кыймылы кайсы механиканын (классикалык же кванттык) жардамында сүрөттөлө тургандыгын көрсөтүшүбүз керек.

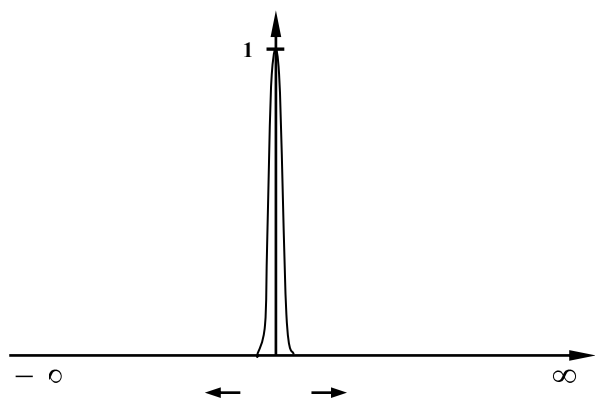
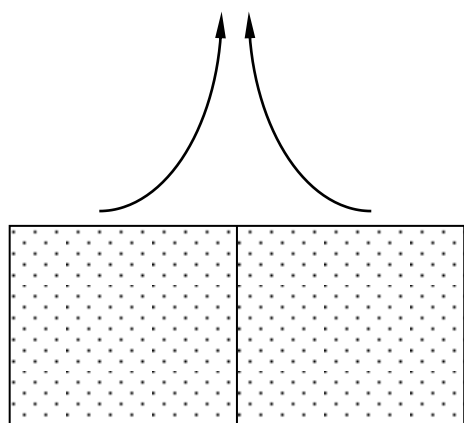
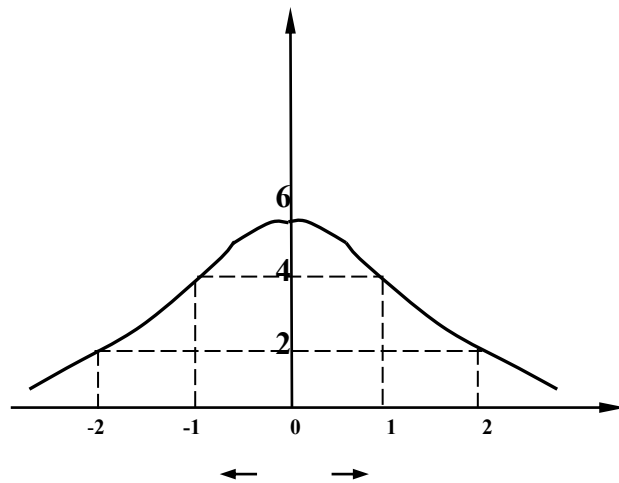
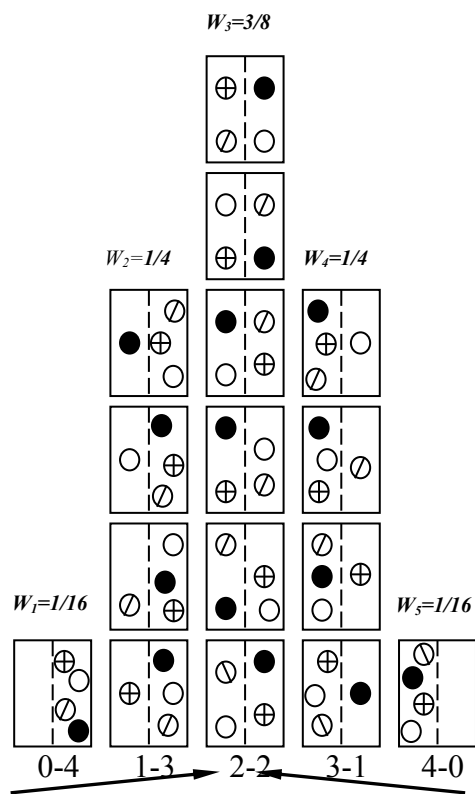
Статистикалык физика системаны түзгөн бөлүкчөлөрдүн иретсиз, баш аламан кыймылын, башкача айтканда, **жылуулук кыймылын** гана карайт. Кыймылдын, өз ара аракеттенишүүлөрдүн интенсивдүүлүгүнө жараша бул жылуулук кыймылына түрдүү структуралык дэңгээлдеги зат катышат. Мисалы, бөлмө температурасында-молекулалар, өтө жогорку температурада молекулалар атомдорго ажырашат. 10^4K ге жакын температурада атомдор иондошот, ал эми 10^6K де материянын ядролук айлануулары башталат. Эгерде заттын составы так эскертилбесе, мындан ары система молекулалардан түзүлгөн деп эсептейли.

Микробөлүкчөлөрдүн кыймылы кванттык механиканын жардамында сүрөттөлөт, бирок молекулалардын алга умтулуу кыймылын сүрөттөө үчүн классикалык механиканы да пайдаланса болот (себеби, молекулалардын эң жеңили болгон суутектин молекуласы үчүн да де-Бройлдун толкун узундугу 10^{-10} м ден кичине). Бөлүкчөлөрдү материалдык чекит катары карайлы. Убакыттын ар бир моментинде бөлүкчө мейкиндикте $\vec{r} = (x, y, z)$ жана $\vec{p} = (p_x, p_y, p_z)$ векторлору аркылуу аныкталган белгилүү орунга жана импульска ээ. Статистикалык физикада декарттык координаттардын жана импульс проекцияларынын ордуна 3 жалпыланган координаттарды (q_i) жана 3 жалпыланган импульстарды (p_i) колдонуу бир топ ыңгайлуу. Анда N бөлүкчөдөн турган системанын убакыттын ар бир моментиндеги механикалык абалы $6N$ өзгөрүлмөнүн жардамында сүрөттөлөт. Бөлүкчөлөрдүн $3N$ координаттарынын жана $3N$ импульстарынын бир убакыттагы көптүгү системанын ошол убакыттагы бир микроскопиялык абалын (**микроабалын**) аныктайт.

Ал эми системанын **макроабалы** деп, андагы бөлүкчөлөрдүн жекече өзгөчөлүктөрү менен эмес, алардын жалпы көптүгү аркылуу мүнөздөлгөн абалын түшүнөбүз. Тең салмактуу системанын макроскопиялык абалы чектүү сандагы термодинамикалык параметрлердин жардамында сүрөттөлөт.

Мисалы, газдын микроабалы аны түзгөн бардык бөлүкчөлөрдүн мейкиндиктеги орду жана импульстары (бардыгы $6N$ чоңдук) аркылуу аныкталса, анда анын макроабалы болгону үч чоңдуктун-басымдын, температуранын жана көлөмдүн жардамында гана мүнөздөлөт.

Стационардуу абалында газдын макропараметрлери (P , V , T) турактуу сакталганы менен бөлүкчөлөрдүн кыймылы токтобогондуктан анын микроабалдары тынымсыз өзгөрүп турат. Демек, *бир макроабалга эбегейсиз көп сандагы микроабал туура келет*. Башкача айтканда, *берилген макроабал эбегейсиз көп сандагы микроабалдар аркылуу ишке ашырылат*. Аны төмөнкү мисалдан байкоого болот.



Төрт бөлүкчөдөн турган жөнөкөй системаны карап көрөлү. Алар ой жүзүндө тең экиге (сол жана оң) бөлүнгөн идиште жайланышсын (1а-сүрөт). Ар бир молекула барабар ыктымалдыкта идиштин сол же оң жак жарымында боло алат. Мындай системанын беш макроабалы болушу мүмкүн: 1-сол жарымында бир да молекула жок (0-4), 2-сол жарымында бир молекула бар (1-3), 3-сол жарымында эки молекула (2-2), 4-сол жарымында үч молекула (3-1), 5-сол жарымында төрт молекула (4-0). Бул беш түрдүү макроабалдын ар бири түрдүү сандагы тең күчтүү жолдор аркылуу ишке ашырылышы мүмкүн, башкача айтканда, түрдүү макроабалдарга түрдүү сандагы микроабалдар туура келет. 1а-сүрөттөн 1 жана 5 макроабалдардын ар бири бир гана жол менен ишке ашырылышы көрүнүп турат. Алардын ар бирине бирден

микроабал туура келет, 2-жана 4-макроабалдарга төрттөн микроабал туура келет. 3-макроабалга алты микроабал туура келет, бул макроабал тең күчтүү алты жол менен ишке ашырылышы мүмкүн. Бардыгы болуп берилген учурда 16 микроабал бар, алардын бардыгы тең ыктымалдуу ($W_i = 1/16$). *Макроабалдын ыктымалдыгы ага тиешелеш микроабалдардын санына пропорциялаш болот.* Берилген макроабалга тиешелеш микроабалдардын санын ал макроабалдын **статистикалык салмагы** (же термодинамикалык ыктымалдыгы, 2.4. караңыз) деп аташат.

Тең экиге (шарттуу) бөлүнгөн идиште N молекула болсун дейли. Бул учурда бардыгы болуп $N+1$ макроабал жашайт. Аларды, айталы, идиштин сол жарымында жайланышкан молекулалардын саны боюнча $0,1,2,3,\dots, N$ деп белгилөөгө болот. Анда n -чи макроабалдын статистикалык салмагы N ден n боюнча топтоштуруулардын санына барабар:

$$C_N^n = \frac{N!}{(N-n)!n!} \quad 1.2.1.$$

Микроабалдардын жалпы саны $\sum_{n=0}^N C_N^n$ суммасы аркылуу аныкталат.

Демек, n -чи абалдын ыктымалдыгы

$$W_n = \frac{C_N^n}{\sum_{n=0}^N C_N^n} \quad 1.2.2.$$

Бул мисалдардан *идиштин эки бөлүгүндө тең барабар сандагы молекула жайланышкан макроабал эң чоң ыктымалдыкка ээ болорун көрүүгө болот.*

Системалардын микро- жана макроабалдарынын ортосундагы байланышты статистикалык физика окуп үйрөтөт. Жогоруда белгилегендей, убакыттын өтүшү менен бөлүкчөлөрдүн координаттары жана импульстары тынымсыз өзгөрөт, демек системанын микроабалы да кошо өзгөрүп турат. Классикалык статистикалык физикада системанын микроабалдарынын «кыймылын» Гамильтондун

$$\begin{cases} \dot{q}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i} \\ \dot{p}_i = - \frac{\partial H}{\partial q_i} \end{cases} \quad (i = 1, 2, \dots, 3N) \quad 1.2.3.$$

тендемелеринин жардамында сүрөттөө ыңгайлуу. Гамильтондун функциясы системанын энергиясына барабар:

$$H = E(q_i, p_i).$$

Декарттык координаталарда

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m_i} + J(\lambda, \vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N),$$

мында биринчи кошулуучу бөлүкчөлөрдүн кинетикалык энергиясы, экинчиси - алардын өз ара жана сырткы нерселер менен аракеттенишүүлөрүнүн потенциалдык энергиясы. λ системага аракет этүүчү сырткы таасирлерди (мисалы, күчтүк талаанын мүнөздөмөсү, көлөм ж.б.) туюнтат. Көпчүлүк учурларда потенциалдык энергияны биринчи мүчөсү ар бир бөлүкчөнүн сырткы талаа менен аракеттенишүүсүнүн, экинчиси - бөлүкчөлөрдүн өз ара жуп-жуптан аракеттенишүүсүнүн, кийинки мүчөлөрү өз ара аракеттенишүүлөрдүн татаал түрлөрүнүн энергиясын камтыган удаалаштыктардын суммасы катары туюнтуп жазууга болот:

$$U = \sum_{i=1}^N U_i(\lambda, \vec{r}_i) + \sum_{i=1}^N \sum_{k>i}^N U_{ik}(\vec{r}_i, \vec{r}_k) + \dots$$

Эгерде молекулалар өз ара аракеттенишпесе, же аракеттенишүү өтө начар болсо, анда:

$$U = \sum_{i=1}^N U_i(\lambda, \vec{r}_i). \quad 1.2.4.$$

Потенциалдык энергиясы (1.2.4.) формуласы аркылуу туюнтулган система статистикалык физикада **идеалдуу газ** деп аталат. Бул аныктоо мектеп физикасында жана жалпы физика курсунда берилген аныктоолорго тең күчтүү.

1.3. Фазалык мейкиндик

N бөлүкчөлүү системаны математикалык сүрөттөө үчүн декарттык координат окторуна системанын бардык бөлүкчөлөрүнүн жалпыланган координаттары жана импульстары жайгаштырылган $6N$ өлчөмдүү шарттуу (абстрактуу) мейкиндик киргизилет. Ал мейкиндик **фазалык мейкиндик** (б.а. абалдардын мейкиндиги) деп аталат. Андагы ар бир чекит **фазалык чекит** деп аталып, $6N$ сандагы (q_i, p_i) координаттарга ээ жана жалпы системанын белгилүү бир микроабалын чагылдырат. Убакыттын өтүшү менен фазалык чекит фазалык мейкиндиктеги абалын өзгөртөт. Анын кыймылы фазалык мейкиндикте фазалык «траекторияны» сызат. Фазалык ийринин теңдемесин Гамильтондун (1.2.3) теңдемелеринин чечимдери болгон $6N$ сандагы

$$q_i = l_i \overset{\curvearrowright}{\curvearrowleft}; \quad p_i = v_i \overset{\curvearrowright}{\curvearrowleft}; \quad i = 1, 2, \dots, 3N \quad 1.3.1.$$

функциялардын жардамында берүүгө болот. Фазалык траектория системанын микроабалдарынын убакыттын өтүшү менен ырааттуу алмашуусун сүрөттөйт. Аны кадимки үч өлчөмдүү физикалык мейкиндиктеги бөлүкчөлөрдүн кыймылы (траекториясы) менен чаташтырбоо керек.

Адатта макросистема мындай турсун бир нече эле бөлүкчөдөн турган (реалдуу) системанын фазалык траекториясынын көрүнүшүн жана анын өнүгүүсүн элестетүү кыйын. Ошондуктан эң жөнөкөй мисалды - классикалык гармоникалык осциллятордун фазалык траекториясын карап көрөлү.

Гармоникалык осциллятор деп кандайдыр бир сызыкты бойлото - kx дээрлик серпилгичтүү (квазисерпилгичтүү) күчтүн таасири астында кыймылдоочу материалдык чекитти айтабыз. Мындай чекит бир эркиндик даражасына ээ, ошондуктан жалпыланган координата q үчүн тең салмактуулук абалынан чекитке чейинки аралыкты алууга болот. Анын кинетикалык энергиясы жалпыланган импульс аркылуу төмөнкүдөй туюнтулат:

$$E = \frac{p^2}{2m},$$

ал эми потенциалдык энергиясы жалпыланган координата аркылуу

$$U = \frac{kq^2}{2}.$$

Демек, Гамильтондун функциясы

$$H(q, p) \equiv E + U = \frac{p^2}{2m} + \frac{kq^2}{2}.$$

Каралып жаткан учурда каноникалык теңдемелердин системасы төмөнкүдөй көрүнүшкө ээ:

$$\dot{p}_i = - \frac{\partial I}{\partial q_i} = -q,$$

$$\dot{q}_i = \frac{\partial I}{\partial p_i} = \frac{p}{m} \tag{1.3.2.}$$

Экинчи $\dot{q}_i = \frac{\partial I}{\partial p_i} = \frac{p}{m}$ теңдемеден p ны таап биринчисине коюп

$$\dot{q} = - \frac{k}{m} q \tag{1.3.2.}$$

теңдемесине ээ болобуз.

$\frac{k}{m} = \omega$ менен белгилеп, бул теңдеменин чечимин

$$q = q_0 \sin \omega t \tag{1.3.3.}$$

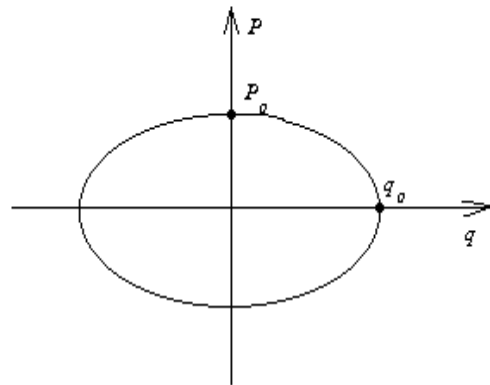
көрүнүшүндө табабыз. Аны (1.3.2.) формуладагы экинчи теңдемеге коюп

$$p = n\omega_0 \cos\omega = p_0 \cos\omega \quad 1.3.4.$$

эе болобуз. (1.3.3.) жана (1.3.4.) көрүнүшүндөгү $q(t)$ жана $p(t)$ теңдемелери гармоникалык осциллятордун фазалык траекториясынын параметрикалык теңдемелери болушат. Бул теңдемелерден убакытты чыгарып, фазалык траекториянын теңдемесин табабыз:

$$\frac{q^2}{q_0^2} + \frac{p^2}{p_0^2} = 1. \quad 1.3.5.$$

Ошентип, классикалык гармоникалык осциллятордун фазалык траекториясы жарым октору q_0 жана p_0 болгон туюк эллипс түрүндө болот.



2-сүрөт. Гармоникалык осциллятордун фазалык траекториясы.

Осциллятордун абалы убакыттын өтүшү менен эллипс боюнча жылып жүрүүчү чекит аркылуу сүрөттөлөт, же тескерисинче, эллипти түзгөн чекиттердин көптүгү сызыктуу гармоникалык осциллятордун мүмкүн болгон бардык микроабалдарынын көптүгүн толук чагылдырат.

Жогоруда белгилегендей, көп бөлүкчөлүү реалдуу системанын микроабалдарынын өзгөрүшүнүн өзгөчөлүктөрүн так элестетүү кыйын. Системанын абалдарын фазалык мейкиндикте көрсөтүү бул маселени чечүүгө жардам бербегени менен системаны изилдөөгө статистикалык методдорду колдонууга мүмкүнчүлүк түзөт.

Фазалык мейкиндиктин көлөмүнүн элементи:

$$d\Gamma = dq_1 dq_2 \dots dq_{3N} dp_1 dp_2 \dots dp_{3N} \quad 1.3.6.$$

же, кыскача,

$$d\Gamma = dq dp \quad 1.3.7.$$

Эгерде q_i - чекиттердин кадимки мейкиндиктеги декарттык координаттары болсо, анда

$$d\Gamma = \prod_{i=1}^N (dx_i dy_i dz_i dp_x dp_y dp_z)_i$$

же

$$d\Gamma = \Gamma dp. \quad 1.3.8.$$

Фазалык мейкиндикти өзүнчө эки мейкиндикке: **импульстар мейкиндигине** жана **конфигурациялар мейкиндигине** ажыратууга

болот. Биринчисинде $3N$ координата окторуна системаны түзгөн бөлүкчөлөрдүн жалпыланган импульстары, ал эми экинчисинде-жалпыланган координаттары жайгаштырылат. Айрым учурларда фазалык мейкиндикти ар бир бөлүкчөгө туура келген N кичине мейкиндиктерге ажыратышат. Бул б-өлчөмдүү мейкиндик μ - **мейкиндик** деп аталат. Көлөмдүн $d\Gamma$ элементи дайыма кичине мейкиндиктердин көлөмүнүн тиешелеш элементтеринин көбөйтүндүсүнө барабар болот.

Обочолонгон системанын бардык микроабалдары фазалык мейкиндиктин чектүү көлөмүн ээлейт, бул бөлүкчөлөрдүн координаттары менен импульстарынын чектүү өзгөрүшү менен байланыштуу. (Мисалы, сызыктуу гармоникалык осциллятордун фазалык траекториясын караңыз, 2-сүрөт).

Фазалык көлөмдү эсептейли. Физикалык мейкиндиктин V көлөмүндө 0 дон ε_0 чейинки интервалда ε энергиясына ээ болуп эркин кыймылдаган бир бөлүкчөнүн фазалык мейкиндигинин көлөмү

$$g = \int dg = \int dx dy dz dp_x dp_y dp_z .$$

x, y, z координаттарынын өзгөрүшү газ жайгашкан идиштин көлөмү V менен чектелген. Бөлүкчөнүн мейкиндиктеги ээлеген орду анын импульсунан көз каранды эмес, ошондуктан интегралдоону координаттар жана импульс проекциялары боюнча өз алдынча жүргүзүүгө болот:

$$g = \int_V dx dy dz \int dp_x dp_y dp_z = V \int dp_x dp_y dp_z .$$

Импульс проекцияларынын өзгөрүү пределдерин табуу үчүн энергия менен импульстун байланышын эске алабыз:

$$\varepsilon = \frac{p^2}{2m} .$$

Эгерде $0 \leq \varepsilon \leq \varepsilon_0$ болсо, анда $0 \leq v \leq v_0$. Мында $p_0 = \sqrt{2m\varepsilon_0}$. Бөлүкчөлөрдүн каалаган багытта кыймылга келе аларын эсепке алсак, анда:

$$-v_0 \leq v_x \leq v_0; \quad -v_0 \leq v_y \leq v_0; \quad -v_0 \leq v_z \leq v_0,$$

бирок дайыма

$$p_x^2 + p_y^2 + p_z^2 = p^2 .$$

Мындан бөлүкчөнүн мүмкүн болгон бардык микроабалдары импульстар мейкиндигинде радиусу p_0 болгон сфераны толтурарын көрүүгө болот.

Анын көлөмү: $\int dp_x dp_y dp_z = \frac{4\pi}{3} p_0^3 .$

Анда бөлүкчөнүн фазалык көлөмү үчүн:

$$g = \frac{4\pi}{3} V (2m\varepsilon)^{3/2} \quad 1.3.9.$$

туюнтмасына ээ болобуз.

Демек, энергиясы ε дон $\varepsilon + l\varepsilon$ ге чейинки маанилерди алган бөлүкчөнүн бардык микроабалдарына

$$dg = \frac{\partial}{\partial \varepsilon} d\varepsilon = 4\pi m V \sqrt{2m\varepsilon} d\varepsilon \quad 1.3.10.$$

элементардык фазалык көлөмү туура келет.

Эми жалпы учурга өтөлү - көлөмү V га барабар идиште идеалдуу газдын бирдей N бөлүкчөсү жайгашсын жана алардын толук энергиясы 0 дон E ге чейинки каалаган мааниге ээ боло алсын дейли. Жалпы системанын фазалык көлөмүн (Γ) табалы.

Ар бир бөлүкчө идиштин каалаган жеринде болуп, каалаган багытта кыймылдай алат. Молекулалардын өз ара аракеттенишүүлөрү алардын энергиясын өзгөртөт, бирок ар бир бөлүкчөнүн энергиясынын мүмкүн болгон маанилери 0 дон E ге чейинки чектен чыкпайт.

Фазалык мейкиндикти координаттардын жана импульстардын мейкиндиктерине ажыратып алалы:

$$\Gamma = \int d\Gamma = \int \prod_{i=1}^N (dx dy dz)_i \int \prod_{i=1}^N (dp_x dp_y dp_z)_i \quad 1.3.11.$$

Бардык бөлүкчөлөрдүн координаттары бири-биринен көз карандысыз газ ээлеген көлөмдүн чегинде өзгөрөт. Ошондуктан

$$\int \prod_{i=1}^N (dx dy dz)_i = \prod_{i=1}^N \int dx dy dz = V^N.$$

Системанын энергиясы бөлүкчөлөрдүн кинетикалык энергияларынын суммасына барабар. Бирок, маселенин шарты боюнча

$$0 \leq \frac{1}{2m} \sum_{i=1}^N (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)_i \leq E. \quad 1.3.12.$$

Бул барабарсыздык импульстардын проекциялары бири-биринен көз карандылыкта өзгөрөрүн көрсөтөт. Проекциялардын ар бири - $-\sqrt{2mE}$ ден $\sqrt{2mE}$ ге чейинки интервалдагы маанилердин баарына ээ болуп чыгат. Мындан (1.3.12.) барабарсыздыгы импульстар мейкиндигинен борбору эсептөө башталышында жана радиусу $R = \sqrt{2mE}$ болгон сфераны бөлөрүн көрүүгө болот. (1.3.11.) - формуладагы импульстар боюнча интеграл бул сферанын көлөмүнө барабар.

Импульстар мейкиндиги $3N$ -өлчөмдүү. Чен бирдигин эске алсак, анда $3N$ -өлчөмдүү сферанын көлөмү R^{3N} ге пропорциялаш болушу

керек. Пропорциялаштык коэффициентинин сандык чоңдугу бизди кызыктырбайт.

Мына ошентип, N бөлүкчөлүү идеалдуу системанын мүмкүн болгон абалдарынын ээлеген фазалык көлөмү

$$\Gamma = \mathcal{D}_N E^{\frac{3N}{2}} V^N, \quad 1.3.13.$$

мында D_N - системанын энергиясынан жана көлөмүнөн көз каранды болбогон турактуу көбөйтүүчү. Анда газдын энергиясынын кичине dE интервалына туура келген микроабалдарынын фазалык көлөмү

$$d\Gamma = \frac{\partial \Gamma}{\partial E} dE = \text{const} \cdot V^N \cdot E^{\frac{3N}{2}-1} dE. \quad 1.3.14.$$

Макросистемаларда $N \gg 1$, ошондуктан E нин даражасындагы бирди эсепке албай эле коюуга болот ($\frac{3N}{2} \gg 1$).

1.4. Кванттык системанын микроабалдарын сүрөттөө

Сырткы стационардуу шарттарда жайланышкан туюк система белгилүү энергияларга ээ болгон абалдарда гана боло алат. Бул абалдарды сүрөттөгөн Ψ_{α} толкундук функциялары менен энергиянын мүмкүн болгон маанилери E_{α} Шредингердин теңдемелеринен табылат:

$$\hat{H}\Psi_{\alpha} = E_{\alpha}\Psi_{\alpha}, \quad 1.4.1.$$

мында

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N \left(-\frac{\hbar^2}{2m_i} \Delta_i \right) + U(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N).$$

Статистикалык физикада толкундук функцияларды билүүнүн зарылчылыгы жок; энергиянын деңгээлдерин (E_{α}), алардын кубулуу даражасын жана системанын абалын толук аныктоочу α кванттык сандарынын көптүгүн билүү жетиштүү.

(1.4.1.)-теңдемени жакындаштырып гана чечүүгө болот.

Идеалдуу газ моделинде бөлүкчөлөрдүн өз ара аракеттенишүүлөрү эске алынбандыктан бул теңдемени чечүү бир топ жеңилдейт. Бул учурда жалпы системанын толкундук функциясын анын айрым бөлүкчөлөрүнүн толкундук функцияларынын көбөйтүндүсү катары жазууга болот:

$$\Psi_{\alpha}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \Psi_{\alpha}(\vec{r}_1) \Psi_{\alpha}(\vec{r}_2) \dots \Psi_{\alpha}(\vec{r}_N).$$

Ал эми $\Psi_\alpha(\vec{r}_i)$ лерди айрым бөлүкчөлөр үчүн Шредингердин теңдемесинен табабыз:

$$\begin{cases} \hat{H}_i \Psi_\alpha(\vec{r}_i) = \varepsilon_\alpha \Psi_\alpha(\vec{r}_i), \\ \hat{H}_i = -\frac{\hbar^2}{2m_i} \Delta_i + U(\vec{r}_i). \end{cases} \quad 1.4.2.$$

α индекстери айрым бөлүкчөлөр үчүн мүмкүн болгон кванттык абалдардын көптүгүн аныктайт. Жалпы газ үчүн $\alpha = \alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_N$ жана

$$E_\alpha = \sum_{i=1}^N \varepsilon_{\alpha_i}.$$

Газдын молекулалары кырынын узундугу a га барабар болгон куб формасындагы идиште эркин кыймылдашсын дейли. Бардык молекулалар окшош жана бирдей шартта турушат, ошондуктан бардык бөлүкчөлөр үчүн (1.4.2.) теңдемелердин көрүнүшү да, чечимдери да бирдей болот; алардын бирин чечүү менен каалаган молекула үчүн мүмкүн болгон бардык абалдарды аныктай алабыз. Каралып жаткан маселенин шартында молекуланын абалдары бири-биринен көз карандысыз натуралдык катардын сан маанилерин алуучу (n_1, n_2, n_3) үч кванттык сан аркылуу аныкталары бизге кванттык механика курсунан белгилүү. Бөлүкчөнүн энергиясы

$$\varepsilon = \frac{\pi \hbar^2}{2ma^2} n_0^2 = \frac{\pi \hbar^2}{2ma^2} (n_1^2 + n_2^2 + n_3^2). \quad 1.4.3.$$

Анда идеалдуу газдын толук энергиясынын квантталуу закону, $E_\alpha = \sum_{i=1}^N \varepsilon_{\alpha_i}$ формуласына ылайык, төмөндөгүдөй жазылат:

$$E = \frac{\pi \hbar^2}{2ma^2} (n_1^2 + n_2^2 + n_3^2 + \dots + n_{3N}^2), \quad 1.4.4.$$

мында n_1, n_2, \dots, n_{3N} - жалпы газдын кванттык абалдарын аныктоочу кванттык сандардын көптүгү. Демек, $\alpha = \{n_1, n_2, n_3\}$ деп алууга болот. (n_1, n_2, n_3) кванттык сандарынын N тобун билүү газдын абалын толук аныктайт. Ошентип, системанын микроабалын аныктоо үчүн ар бир бөлүкчөнүн кванттык абалдарын аныктап чыгуу керек болот.

Молекулалардын ортосундагы өз ара аракеттенишүүнү эске алганда айрым бөлүкчөлөр жана алардын абалдары жөнүндө сөз кылбастан бүтүндөй системаны чогуу кароо зарыл. Ошондой болсо да көптөгөн маселелерде бөлүктөрүнүн өз ара аракеттенишүүсү өтө начар болгон системаларды учуратууга болот. Мындай учурларда

жакындаштырып, бирок жетишерлик тактыкта айрым бөлүктөрдүн кванттык абалдары тууралуу сөз кыла берүүгө болот. Өз ара өтө начар аракеттенишкен бөлүктөрдү (молекулалар жана алардын топтору, чоң өлчөмдөгү блоктор ж.б.) **дээрлик көз каранды эмес подсистемалар** деп атап коебуз. Алардын ортосундагы аракеттенишүүлөрдүн бар экендиги подсистемаларды мүмкүн болгон кванттык абалдардын арасында өтүүлөрдү жасоого мажбурланышынан гана байкалат.

Жыйынтыктап айтканда, *кванттык тилде микроабалдар системаны түзгөн бардык дээрлик көз карандысыз подсистемалардын кванттык абалдарын эсептөө аркылуу сүрөттөлөт.*

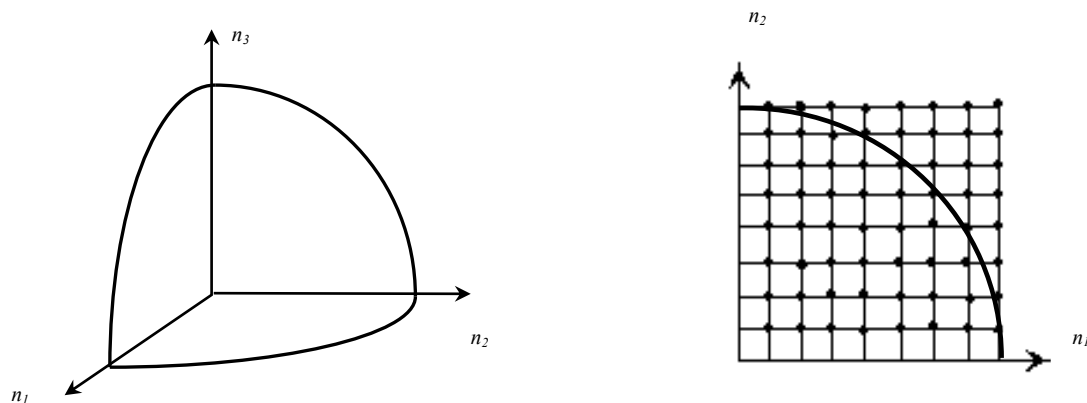
Аракеттенишүүлөрдүн натыйжасында система убакыттын өтүшү менен бир микроабалдан башкасына өтүп турат. Так эсептегенде мындай системанын абалы стационардуу болбойт, ошондуктан, кванттык механикага ылайык, анын энергиясы белгилүү бир анык мааниге ээ боло албайт. Бирок, макросистеманын энергиясынын аныксыздыгы өтө аз экендигин эске алып, энергияны белгилүү деп эсептей алабыз. Мындай системанын энергиясы жакындаштырылган түрдө

$$E = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i . \quad 1.4.5.$$

1.5. Системанын мүмкүн болгон абалдарынын санын эсептөө

Статистикалык физикада берилген шартта система үчүн мүмкүн болгон кванттык абалдардын жалпы саны өзгөчө мааниге ээ. Бул санды идеалдуу газ үчүн аныктап көрөлү. Бул учурда подсистемалар катары айрым молекулаларды кароого болот. Ар бир бөлүкчөнүн абалын сүрөттөө үчүн (1.4.3.)-формуладан пайдаланалы.

Адегенде энергиясы $0 < \varepsilon < \varepsilon_0$ болгон бир молекуланын мүмкүн болгон абалдарынын санын аныктап алалы. Ал үчүн декарттык координата окторуна n_1, n_2 жана n_3 сандары жайгаштырылган кванттык абалдардын шарттуу мейкиндигин киргизели (3-сүрөт).



3-сүрө

(1.4.3.)-формуладан $1 < n_i < n_0$, ($i=1, 2, 3$) жана $n_0 = \left(\frac{2ma^2\varepsilon}{\pi \hbar^2}\right)^{1/2}$.

n_1, n_2 жана n_3 түн бүтүн маанилери менен аныкталган ар бир чекитке бир абал туура келет. Молекуланын абалын мүнөздөгөн чекиттердин бардыгы радиусу n_0 болгон сферанын чегинде биринчи октантта жайланышат. Ар бир чекитке шарттуу мейкиндиктин бирдик көлөмү туура келерин эске алсак, анда n_0 дун жетишээрлик чоң маанисинде мындай чекиттердин саны шардын биринчи октантта камалган бөлүгүнүн көлөмүнө өтө жакын болот. Демек, кванттык абалдардын жалпы саны

$$\zeta \approx \frac{1}{8} \cdot \frac{4}{3} \pi n_0^3 = \frac{V \sqrt{2m\varepsilon}}{6\pi \hbar^3}; \quad V = r^3 \quad 1.5.1.$$

Нормалдуу шарттагы ($p=1 \text{ атм.}$, $T=273 \text{ К}$) суутек газы үчүн бул чоңдуктарды эсептеп көрөлү. Молекуланын орточо энергиясы $\varepsilon \sim kT \sim 0,02 \text{ эВ}$.

Эгерде газдын көлөмү 1 см^3 , бөлүкчөнүн массасы $m \sim 3 \cdot 10^{-24} \text{ г}$ болсо, анда $n_0 \sim 10^8$ жана $\zeta \sim 10^{24}$ болот.

Мындан көрүнүп тургандай газдын молекуласы үчүн мүмкүн болгон абалдардын жалпы саны өтө чоң. Ал мындай турсун, энергиянын өтө кичине интервалына туура келген абалдардын саны да аябай чоң болот. (1.5.1.)-формуладан

$$d\zeta = \frac{\partial}{\partial \varepsilon} d\varepsilon = \frac{mV}{2\pi^2 \hbar^2} \sqrt{2m\varepsilon} d\varepsilon. \quad 1.5.2.$$

Эгерде $\varepsilon \sim 0,02 \text{ эВ}$ жана $\Delta \sim 2 \cdot 10^{-6} \text{ эВ}$ тартибинде болсо, анда $\Delta \sim 10^{20}$ болот.

N молекуладан турган идеалдуу газдын кванттык абалдарынын саны $\Omega = \prod_{i=1}^N \zeta_i$.

Эгерде ар бир молекула ($0,02 \pm 2 \cdot 10^{-6}$) эВ интервалындагы энергияга ээ болсо анда $\Omega \sim 10^{20 \cdot N}$. Нормалдуу шартта $N \sim 10^{19}$, анда $\Omega \sim 10^{20 \cdot 10^{19}}$. Бул эсептөөлөр, чындыгында, $3N$ эркиндик даражасына ээ болгон ар кандай макросистема үчүн эбегейсиз чоң санды берет. Демек, мүмкүн болгон абалдардын саны ар кандай макросистема үчүн эбегейсиз чоң болот. Адатта макросистема өтө тез бир микроабалдан экинчисине өтүп турат. Мисалы, газдын молекуласы 1 секундада болжол менен 10^{12} жолу кагылышууга дуушар болот десек, анда бул убакыттын ичинде жалпы системанын микроабалдары $10^{19} \cdot 10^{12} = 10^{31}$ жолу өзгөрүүгө үлгүрөт.

Төмөнкүдөй, дээрлик классикалык деп аталган, жакындаштырылган методду колдонуп, кванттык абалдардын санын

эсептөөнү бир кыйла жеңилдетүүгө болот. (1.3.10.) жана (1.5.2.)-формуларды өз ара салыштырып энергиясы ε дон $\varepsilon+d\varepsilon$ го чейинки интервалда өзгөрүүчү бир классикалык бөлүкчөнүн бардык абалдарына туура келген фазалык мейкиндиктин көлөмү dg ошол эле бөлүкчөнүн кванттык абалдарынын саны $d\zeta$ га пропорциялаш экендигин көрөбүз:

$$d\zeta = \frac{dg}{(2\pi)^3}. \quad 1.5.3.$$

Алынган натыйжаны f эркиндик даражасына ээ болгон ар кандай система үчүн жалпылоого болот. Фазалык мейкиндиктин көлөмүнүн $d\Gamma$ элементине туура келген кванттык абалдардын саны $d\Omega$:

$$d\Omega = \frac{d\Gamma}{(2\pi)^f}, \quad 1.5.4.$$

мында $d\Gamma = dq_1 dq_2 dq_3 \dots dq_f dp_1 dp_2 \dots dp_f$.

(1.5.4.)-туюнтмасы кванттык механиканын жардамында төмөнкүдөй түшүндүрүлөт: микробөлүкчөлөрдүн q_i координаттарын жана ага түйүндөш p_i импульстарын бир мезгилде так аныктоого болбойт. Алардын маанилеринин аныксыздыктары Гейзенбергдин

$$\Delta q_i \Delta p_i \geq \hbar \quad 1.5.5.$$

барабарсыздыгы менен туюнтулат. Ошондуктан кванттык абалга фазалык чекитти тиешелештикке коюуга болбойт - ага аныксыздыктардын көбөйтүндүсүнө барабар болгон фазалык мейкиндиктин чектүү

$$\Delta \Gamma = \prod_{i=1}^f \Delta q_i \Delta p_i \geq \hbar^f$$

көлөмү туура келет.

(1.5.5.)-формуланын негизинде $\Delta \Gamma \geq \hbar^f$. Макросистемалар үчүн жогорку даражадагы тактыкта $\Delta \Gamma \approx (2\pi)^f$ жакындаштырылган барабардыгы аткарылат. Бөлүкчөнүн кыймылы классикалык учурга канчалык жакын болсо, бул формула ошончолук так аткарылат (мисалы, (1.5.3.)-теңдемени караңыз).

Идеалдуу газдын молекулаларынын алга умтулуу кыймылы дээрлик классикалык болот. Ошондуктан бир атомдуу идеалдуу газдар үчүн

$$d\Omega = \frac{d\Gamma}{(2\pi)^{3N}}, \quad 1.5.6.$$

жана

$$\Omega = \frac{\Gamma}{(2\pi)^{3N}}. \quad 1.5.7.$$

Мында Ω - кванттык абалдардын жалпы саны, ал эми Γ -системанын фазалык мейкиндигинин бардык чекиттерин камтыган фазалык көлөм. Бул учурда координаттардын жана импульстардын өзгөрүү интервалдары кадимки классикалык механиканын закондору боюнча эле эсептелет.

Дээрлик классикалык жакындаштыруунун (1.5.4.), (1.5.6.) жана (1.5.7.) туюнтмалары микробөлүкчөлөрдүн бардык кванттык өзгөчөлүктөрүн толук камтыбай тургандыгын белгилеп кетүү зарыл. Айталы (1.5.4.)-формуласы бөлүкчөлөрдүн мейкиндиктеги кыймылына тиешелүү гана эркиндик даражасын камтып, ички эркиндик даражаларын, мисалы, алардын спинге ээ экендигин эске албайт.

Эгерде бөлүкчө спин векторунун мейкиндиктеги түрдүү $\xi = 2s +$ (s - спиндик кванттык сан) ориентациясына ээ болсо, анда кванттык абалдардын жалпы саны (1.5.3.) кө караганда ξ эсе көп болот (фотондор үчүн $\xi = 2$). Анын акыркы көрүнүшү төмөнкүдөй жазылат:

$$d\xi^* = iV\sqrt{\varepsilon}d\varepsilon, \quad 1.5.8.$$

мында

$$a = \frac{\xi m^{3/2}}{\pi \hbar^3 \sqrt{2}}.$$

(1.5.4.)-формула жана андан алынган (1.5.6) жана (1.5.7)-туюнтмалар бөлүкчөлөрдүн теңдештигин (тождественность) эске албайт. Эгерде бөлүкчөлөр теңдеш болушса, анда системанын бири-биринен бөлүкчөлөрдү мүмкүн болгон кванттык абалдар боюнча орун алмаштыруулары аркылуу гана айырмаланган бардык абалдары бир микроабал катары эсептелиши керек. Экинчиден, абалдары бирдей фермиондордон түзүлгөн системаларда бөлүкчөлөр түрдүү кванттык абалдарда боло тургандай гана микроабалдар орун алат. Ошондуктан кванттык абалдардын санын эсептөө үчүн жалпы, каалаган система үчүн жарактуу болгон туюнтманы жазуу мүмкүн эмес.

Идеалдуу газдардын спинге ээ болбогон молекулаларынын окшоштугун эске алсак, микроабалдардын саны үчүн төмөнкүгө ээ болобуз:

$$\Omega = \frac{\Gamma}{N!(2\pi)^{3N}},$$

жана

$$d\Omega = \frac{d\Gamma}{N!(2\pi)^{3N}}. \quad 1.5.9.$$

Мында $N!$ - физикалык жаңы абалга алып келбеген орун алмаштыруулардын саны.

1.6. Абалдын ыктымалдыгы жана физикалык чоңдуктун маанилеринин ыктымалдыгы

Системанын микроабалы классикалык учурда фазалык чекиттин фазалык мейкиндиктеги орду менен, ал эми кванттык учурда - бардык микробөлүкчөлөрдүн кванттык сандарынын тобу менен аныкталары белгилүү. Эгерде убакыттын өтүшү менен система бир микроабалдан башкасына өтсө, анда фазалык чекиттин фазалык мейкиндиктеги орду (же кванттык сандардын тобу) өзгөрөт. Бул учурда жаңы микроабалдарга жараша системанын абалынын түрдүү параметрлери да өз маанилерин өзгөртүшөт.

Системадагы статистикалык закон ченемдүүлүктөр эң оболу түрдүү микроабалдар, аны менен кошо жалпы системаны мүнөздөгөн физикалык чоңдуктардын маанилери да түрдүүчө ыктымалдыктарга ээ болушунан көрүнөт.

Системанын тигил же бул макроабалынын ыктымалдыгы ал абалга тиешелеш микроабалдардын санына пропорциялаш. Бул санды ал макроабалдын **статистикалык салмагы** (Ω) же **термодинамикалык ыктымалдыгы** (W_T) деп атап коюшат (1.2 ни караңыз). $W_T = \Omega \gg 1$ жана математикалык маанидеги ыктымалдыкты ($0 \leq W \leq 1$) туюнтпайт. Эгерде система үчүн мүмкүн болгон микроабалдардын жалпы санын $\Omega_0(W_{T0})$ менен белгилесек, анда системанын каалаган макроабалынын ыктымалдыгы ((1.2.2)-формуласын караңыз):

$$W = \frac{\Omega}{\Omega_0} = \frac{W_T}{W_{T0}} \quad 1.6.1.$$

Системанын микроабалдарынын санын сейрек учурлар үчүн гана түздөн түз эсептөөгө болот. Ошондуктан, көпчүлүк учурларда физикалык теориянын алдына (1.6.1.) формуласына кирген абалдардын санын эсептебестен түз эле макроабалдардын ыктымалдыгын аныктоо милдети коюлат. Анын айрым жолдорун карап көрөлү.

Талкууну кванттык деңгээлде жүргүзөлү. Системанын абалдарынын дискреттүү катары берилсин дейли. Өтө узак T байкоо убактысы ичинде ар бирине белгилүү убакыт коротуу менен система бардык абалдарында көп жолудан болуп чыгат. Системанын i -чи абалда болуу убактысын t_i менен белгилейли. Анда бул абалдын ыктымалдыгы

$$W_i = \lim_{T \rightarrow} \frac{t_i}{T} \quad 1.6.2.$$

W_i сандарынын көптүгү системанын абалдары үчүн ыктымалдыктардын бөлүштүрүлүшүн түзөт.

Эгерде i -чи абалга L чоңдугунун L_i мааниси туура келсе, анда (1.6.2.) туюнтмасы L чоңдугунун маанилери үчүн да ыктымалдыктардын бөлүштүрүлүү законун аныктайт.

Системалардын статистикалык ансамбли деген түшүнүк киргизели. Бир системага узак убакыт бою (пределде - чексиз) байкоо жүргүзүүнүн ордуна убакыттын бир эле мезгилинде өтө көп сандагы (пределде - чексиз) бирдей системаларды карайлы. Ал системалардын ар бири бизди кызыктырган бир системанын мүмкүн болгон абалдарынын бирин чагылдырсын. Мындай бирдей статистикалык системалардын көптүгү **статистикалык ансамбль** деп аталат. Эми бизди ансамблдин мүчөлөрүнүн арасынан изилденүүчү системанын кандайдыр бир абалын чагылдырган системалар канчалык көп учурай тургандыгы кызыктырат. N менен ансамблдин мүчөлөрүнүн жалпы санын, ал эми n_i менен i -чи кванттык абалдагы системалардын санын белгилейли. Анда системанын бул i -чи абалда болушунун ыктымалдыгы:

$$W_i = \lim_{T \rightarrow} \frac{n_i}{N} \quad 1.6.3.$$

Статистикалык физикада *системалардын ансамбли үчүн ыктымалдыктардын (1.6.3.) бөлүштүрүлүү закону бир системанын убакыттын удаалаш моменттериндеги абалдары үчүн ыктымалдыктардын (1.6.2.) бөлүштүрүлүү закону менен бирдей болот* деп кабыл алынат. Бул жобо **эргодикалык гипотеза** деген ат менен белгилүү жана статистикалык методдун негизги принциптеринин бири болуп эсептелет. Системалардын ансамблин механиканын закондорунун негизинде изилдөө (1.6.3.) статистикалык бөлүштүрүүсүнүн айкын көрүнүшүн аныктоого жардам берет.

Классикалык физикада абалдардын үзгүлтүксүз удаалаштыгы жалпыланган координаттардын жана жалпыланган импульстардын маанилери аркылуу мүнөздөлөт. $dW(q, p)$ аркылуу аталган өзгөрүлмөлөрдүн тиешелеш q дан $q+dq$ га жана p дан $p+dp$ га чейинки маанилерге ээ болушунун ыктымалдыгын белгилейли. Ошол эле учурда $dW(q, p)$ - фазалык мейкиндикте фазалык чекиттин координаттары (q, p) болгон чекиттин жанындагы $d\Gamma = dqdp$ көлөмүндө болуп калышынын ыктымалдыгын берет. $dW(q, p)$ ыктымалдыгы $d\Gamma$ көлөмдүн элементинин

чондугуна түз пропорциялаш. Пропорциялаштык коэффициенти $\rho(q, p)$ ни киргизип

$$dW(q, p) = \rho(q, p) d\Gamma \quad 1.6.4.$$

деп жаза алабыз.

Ыктымалдыктын тыгыздыгын туюнткан $\rho(q, p)$ физикалык чондугу системаны статистикалык сүрөттөөдө фундаменталдык ролду ойнойт, анткени ал системанын абалын мүнөздөгөн q жана p өзгөрмөлөрүнүн маанилеринин ыктымалдыктарынын бөлүштүрүлүүсүн аныктайт. Ошондуктан бул чондукту **статистикалык бөлүштүрүү функциясы** (кыскача – **бөлүштүрүү функциясы**) деп аташат, бул функцияны табуу статистикалык физиканын негизги маселеси болуп эсептелет. Эгерде $\rho(q, p)$ белгилүү болсо, анда макросистеманын абалын жана касиеттерин толук аныктоого болот.

Классикалык статистикада (1.6.2.) жана (1.6.3.) формулаларынын ордуна төмөнкү туюнтмалар колдонулат:

$$dW(q, p) = \lim_{T \rightarrow} \frac{dt}{T},$$

мында dt - фазалык чекиттин элементардык $d\Gamma$ фазалык көлөмүндө болуу убактысы, жана

$$dW(q, p) = \lim_{N \rightarrow} \frac{dN}{N},$$

мында dN - фазалык координаттары q дан $q+dq$ га жана p дан $p+dp$ га чейинки интервалдарда жаткан статистикалык ансамблдин мүчөлөрүнүн саны.

Классикалык физикада ар кандай чондук жалпыланган координаттардын жана жалпыланган импульстардын кандайдыр бир $L=L(q, p)$ функциясы болгондуктан (1.6.4.) бөлүштүрүүсүнүн жардамында каалаган физикалык чондуктун маанилеринин ыктымалдыктарын табууга болот.

1.7. Макрочондуктардын орточо маанилерин эсептөө

Микроабалдардын ыктымалдыктарынын бөлүштүрүү функциясын билүү менен системанын макрокасиеттерин мүнөздөгөн физикалык чондуктардын орточо маанилерин да таба алабыз. Эгерде ар биринде L чондугу W_i ыктымалдыгы менен L_i маанилерин алган дискреттүү абалдардын катары берилсе, анда ал чондуктун орточо мааниси:

$$\bar{L} = \sum_i L_i W_i. \quad 1.7.1.$$

Суммалоо системанын бардык мүмкүн болгон кванттык абалдары боюнча жүргүзүлөт. Мындагы W_i ыктымалдыктардын бөлүштүрүлүшү

$$\sum_i W_i = 1 \quad 1.7.2.$$

нормалаштыруу шартын канааттандырышы зарыл.

Классикалык статистикалык физикада үзгүлтүксүз чоңдуктун орточо мааниси үчүн (1.6.4.) туюнтмасын пайдаланып төмөнкүгө ээ болобуз:

$$\bar{L} = \int L(q, p) dW(q, p) = \int L(q, p) \rho(q, p) d\Gamma. \quad 1.7.3.$$

Интеграл толук фазалык мейкиндик боюнча жүргүзүлөт. Статистикалык бөлүштүрүү функциясы $\rho(q, p)$ төмөнкү нормалаштыруу менен чектелген:

$$\int \rho(q, p) d\Gamma = 1. \quad 1.7.4.$$

Физикалык мааниси боюнча (1.7.2.) жана (1.7.4.) нормалаштыруу шарттары системанын мүмкүн болгон абалдарынын бири ишенимдүү ($W=1$) окуя катары ишке ашат дегенди билдирет. Бөлүштүрүү функциясынын жардамында орточону табуу (статистикалык орточолоштуруу) бизди \bar{L} ну табуу үчүн $L(q, p)$ физикалык чоңдуктун чыныгы маанисинин убакыттын өтүшү менен өзгөрүшүн аныктап баруу зарылчылыгынан куткарат. Анын үстүнө, эргодикалык гипотезага ылайык статистикалык орточолоштуруу убакыт боюнча орточолоштурууга толук эквиваленттүү, андай болбогондо баштап $L=L(t)$ функциясын тургузуп, андан кийин орточону төмөнкүдөй түрдө табар элек:

$$\bar{L} = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T L(t) dt.$$

Ошентип, системанын жалпы касиеттерин мүнөздөөчү термодинамикалык (макроскопиялык) чоңдуктарды ансамбль (же абалдар) боюнча орточо чоңдуктар катары кароого болот.

Жогоруда айтылгандардан макронерселердин касиеттери жөнүндөгү статистиканын маалыматтары жана тыянактары ыктымалдык мүнөзгө ээ экендиги келип чыгат. Бул жагынан статистиканын тыянактары так бир маанилүү мүнөзгө ээ болгон классикалык механикадан айрымаланып турат. Бирок, белгилеп кете турган нерсе, классикалык статистиканын ыктымалдык мүнөзү ал изилдеген объектилердин табиятында эмес, болгону бул тыянактар механикалык сүрөттөөдөгү караганда өтө аз сандагы маалыматтардын жардамында жасалгандыгында болуп эсептелет.

Статистиканы макронерселерге колдонгондо анын берген маалыматтарынын ыктымалдык мүнөзү таптакыр байкалбайт.

Микроабалдар убакыттын өтүшү менен тынымсыз өзгөрүп турушат, бул системанын физикалык мүнөздөмөлөрүнүн өзгөрүшүнө алып келет. Ошондуктан макрочондуктардын тиешелеш, б.а. орточо, маанилери алардын «кирпик какканчалык убакыттагы» маанилерине барабар болбойт.

Чондуктардын маанилеринин алардын орточо маанилеринен айрымаланышын (четтөөсүн) сандык түрдө мүнөздөө үчүн **квадраттык флуктуация (орточо квадраттык четтөө)** киргизилет:

$$\delta_{\bar{L}} = \sqrt{(L - \bar{L})^2} = \sqrt{L^2 - \bar{L}^2}. \quad 1.7.5.$$

Квадраттык флуктуация канчалык аз болсо, чондуктун орточо мааниси анын чыныгы маанисине ошончолук жакын болот. Бул - L дин \bar{L} дон алыс четтөөлөрү сейрек учурайт жана мындай четтөөлөр өтө аз ыктымалдыкка ээ дегенди түшүндүрөт. Орточодон четтөөлөрдүн мааниси **салыштырма флуктуация** аркылуу мүнөздөлөт:

$$\eta_L = \frac{\delta}{\bar{L}}. \quad 1.7.6.$$

N көз каранды эмес подсистемалардан турган система үчүн аддитивдүү чондуктун салыштырма флуктуациясы (далилдөөсүз келтиребиз)

$$\eta_L \sim \frac{1}{\sqrt{N}},$$

б.а. системаны түзгөн бөлүкчөлөр канчалык көп болсо, салыштырма флуктуация ошончолук аз болот. Бул тыянак - *статистикалык метод өтө көп сандагы бөлүкчөлөрдөн турган системалар үчүн гана колдонууга жарактуу* деген жалпы закон ченемдүүлүктүн жекече учуру. Мындай системаларда чондуктардын орточо маанилери системанын абалын туура мүнөздөшөт: *флуктуация өтө аз болгондуктан аларды чондуктардын чыныгы маанилери катары кабыл алууга болот.*

Бул эреже канчалык жогору даражадагы тактыкта аткарыларын көрсөтүүчү мисалды келтирели. Кандайдыр бир газдан, айталы, 1Y100 грамм молекуланы камтыган бөлүгүн карасак, анда мынчалык сандагы заттын энергиясынын өзүнүн орточо маанисинен орточо салыштырма флуктуациясы болгону $\sim 10^{-11}$ ди түзөт. Ал эми бир жолку байкоодо, айталы 10^{-6} тартибиндеги салыштырма флуктуациянын орун алышынын ыктымалдыгы эбегейсиз кичине сан менен ($\sim 10^{-10^{15}}$) туюнтулат. Ошентип, көп сандагы бөлүкчөлөрдөн турган системаларды мүнөздөөчү макрочондуктардын салыштырма флуктуациясы өтө кичине болгондуктан аларды азыркы өлчөөчү приборлор сезбейт. Муну эске

алуу менен биз мындан ары макрочондуктардын орточо маанилерин колдонгондо тамгалардын үстүнө сызыкча (орточо белгини) койбойбуз.

Аз сандагы бөлүкчөлөрдөн турган системалар үчүн чондуктардын орточо маанилери алардын чыныгы маанилеринен кыйла айрымаланышы мүмкүн экендигин эскерте кетүү зарыл.

1.8. Лиувилдин теоремасы. Бөлүштүрүү функциясынын энергиядан көз карандылыгы

Статистикалык физика жалпы учурда көп сандаган дээрлик көз карандысыз подсистемалардан түзүлгөн системаларды окуп үйрөтөт. Системаны өз ара начар аракеттенишүүчү майда бөлүктөргө бөлөлү. Белгилүү шарттарда мындай бөлүктөр болуп айрым атомдор же молекулалар, же көп микробөлүкчөнү камтыган подсистемалар эсептелиши мүмкүн. Негизгиси - бул бөлүнүп алынган подсистемалар дээрлик көз карандысыз болушсун, б.а. алардын өз ара аракеттенишүүлөрүнүн орточо энергиясы айрым подсистеманын энергиясына караганда аз болсун. Бул - статистикалык методду колдонуу үчүн $E = \sum_i \varepsilon$ шарты аткарылышы керек дегенди билдирет.

Аракеттенишүүлөрдүн начардыгы мындай подсистемаларды **дээрлик туюк** деп да эсептөөгө мүмкүндүк берет. Анда алардын ар биринин мүмкүн болгон абалдарынын көптүгүн ал подсистеманы системанын башка бөлүктөрүнөн ажыратылган, көз карандысыз деп эсептеп аныктоого болот.

Аракеттенишүү подсистемаларды мүмкүн болгон абалдарынын биринен башкаларына өтүүгө мажбурлайт. Бул аракеттенишүүлөрдүн өтө татаал жана чаташкан мүнөзү ар бир подсистеманын тигил же бул абалга өтүшүн кокустук окуя катары кароого мүмкүндүк берет. Кванттык подсистемаларда бир эле аракет этүү түз жана тескери кванттык өтүүлөрдү бирдей ыктымалдыкта ишке ашырат: $W_{ik}=W_{ki}$ (бул **микроскопиялык кайрылуучулуктун принциби** деп аталат). Аракеттенишүүлөрдүн начардыгынан ар бир подсистеманын убакыттын кыска аралыгындагы абалы башка подсистемалардын абалынан көз каранды болбойт, б.а. подсистемалардын микроабалдары бири-бирине карата статистикалык көз карандысыз болушат. Анда, жалпы системанын абалынын ыктымалдыгы айрым подсистемалардын микроабалдарынын ыктымалдыктарынын көбөйтүндүсүнө барабар:

$$W=W_1W_2, \quad 1.8.1.$$

же абалдардын үзгүлтүксүз катарынын ыктымалдыктарынын тыгыздыгын ρ аркылуу белгилесек, анда

$$\rho = \rho_1 \rho_2 \dots \quad 1.8.2.$$

Өз ара аракеттенишүү канчалык аз болсо да убакыттын өтүшү менен подсистемаларда абалдар боюнча белгилүү бөлүштүрүү орнойт. *Статистикалык физиканын биринчи кезектеги милдети болуп айрым подсистема же жалпы система үчүн ал бөлүштүрүү функциясынын айкын көрүнүшүн аныктоо эсептелет.* Бул функциянын жардамында, мурда көргөндөй:

1. кандайдыр бир абалдагы подсистемалардын орточо санын,
2. жалпы системанын же анын айрым бөлүгүнүн абалын мүнөздөгөн чоңдуктун орточо маанисин,
3. чоңдуктардын өздөрүнүн орточо маанилеринен четтөөлөрүн ж.б. табууга болот.

Ошентип, *статистикалык маселелерди чечүүдө бөлүштүрүү функциясы фундаменталдык ролду ойнойт.* Бөлүштүрүү функциясынын көрүнүшүн бир нече жалпы жоболор чектеп турат. Аларды карап көрөлү.

Туюк система берилсин. Анын кичинекей бөлүгү болгон системага узак убакыт бою байкоо жүргүзөлү. Бул мезгилди бирдей майда Δ убакыт интервалдарына бөлүп алалы. Системанын убакыттын бири-биринен Δ га айырмаланган моменттериндеги абалдарына туура келген фазалык чекиттерди фазалык мейкиндикте белгилейли. Алынган чекиттердин көптүгү фазалык мейкиндиктин ар бир чекитинде ρ жана ρ' бөлүштүрүү функциясынын тиешелеш маанисине пропорциялаш болгондой тыгыздыкта жайланышат.

Ошол эле учурда бул чекиттердин көптүгү статистикалык ансамблге кирген системалардын убакыттын кандайдыр бир моментиндеги абалын чагылдырат деп түшүнүүгө да болот.

Ансамблди түзгөн ар бир система, реалдуу системанын кандайдыр бир кыймылын чагылдырып, өз абалын убакыттын өтүшү менен өзгөртсүн дейли. Бул учурда фазалык чекиттер фазалык мейкиндикте которулушат. Ансамблдин бардык мүчөлөрү, чындыгында, бир эле системанын түрдүү абалдарынын көчүрмөсү. Ошондуктан алардын абалдарынын өзгөрүшү изилденүүчү, бирок түрдүү баштапкы шарттарда алынган бир эле «механикалык кыймылды» берет.

Тең салмактуу абалдагы системалар үчүн статистикалык бөлүштүрүү функциясы ρ жана ρ' убакыттан айкын көз каранды эмес. Бул фазалык мейкиндиктин каалаган жериндеги фазалык чекиттердин тыгыздыгы убакыттын өтүшү менен өзгөрбөйт дегенди түшүндүрөт.

Фазалык чекиттердин кыймылын формалдуу түрдө «газдын молекулаларынын» $2f$ - өлчөмдүү мейкиндиктеги кыймылы катары карап, ага бөлүкчөлөрдүн жалпы санынын (берилген учурда – фазалык

чекиттердин) турактуулугун туюнткан үзгүлтүксүздүктүн теңдемесин колдонууга болот.

Кадимки үзгүлтүксүздүктүн теңдемеси:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \operatorname{div}(\rho \vec{v}) = 0 \quad \text{көрүнүшүнө ээ,}$$

мында ρ - газдын тыгыздыгы, ал эми \vec{v} - ылдамдыгы. Стационардуу агым үчүн $\frac{\partial \rho}{\partial t} = 0$ жана $\operatorname{div}(\rho \vec{v}) = 0$ болот.

Акыркы туюнтманы $2f$ өлчөмдүү мейкиндик үчүн жалпыласак:

$$\sum_{i=1}^{2f} \frac{\partial}{\partial x_i} (\rho v_i) = 0.$$

Бул учурда x_i «координаталары» системанын жалпыланган координаталары q_i жана импульстары p_i менен, ал эми $v_i = \dot{q}_i$ «ылдамдыктары» алардан убакыт боюнча алынган туундулар \dot{q}_i жана \dot{p}_i менен дал келет. Ошентип, фазалык чекиттердин газы үчүн үзгүлтүксүздүктүн теңдемесин төмөнкүдөй көрүнүштө жаза алабыз:

$$\sum_{i=1}^f \left\{ \frac{\partial}{\partial q_i} (\rho \dot{q}_i) + \frac{\partial}{\partial p_i} (\rho \dot{p}_i) \right\} = 0.$$

Дифференциалдап, мүчөлөрүн топтоштурсак:

$$\sum_{i=1}^f \left(\dot{q}_i \frac{\partial \rho}{\partial q_i} + \dot{p}_i \frac{\partial \rho}{\partial p_i} \right) + \rho \sum_{i=1}^f \left(\frac{\partial \dot{q}_i}{\partial q_i} + \frac{\partial \dot{p}_i}{\partial p_i} \right) = 0. \quad 1.8.3.$$

Гамильтондун

$$\dot{q}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i}; \quad \dot{p}_i = - \frac{\partial H}{\partial q_i}$$

теңдемесинен:

$$\frac{\partial \dot{q}_i}{\partial q_i} = \frac{\partial^2 H}{\partial p_i \partial q_i} = - \frac{\partial \dot{p}_i}{\partial p_i}.$$

Ошондуктан (1.8.3.) теңдемесиндеги экинчи кошулуучу нөлгө айланат. Ал эми анын биринчи мүчөсү бөлүштүрүү функциясынан убакыт боюнча алынган толук дифференциалды берет:

$$\sum_{i=1}^f \left(\frac{\partial \rho}{\partial q_i} \dot{q}_i + \frac{\partial \rho}{\partial p_i} \dot{p}_i \right) = \frac{d\rho}{dt} = 0 \quad 1.8.4.$$

Мындан биз төмөнкүдөй маанилүү жыйынтыкка келебиз: *статистикалык бөлүштүрүү функциясы фазалык чекиттердин фазалык мейкиндиктеги траекторияларын бойлото турактуу сакталат (Лиувилдин теоремасы).*

Биз дээрлик туюк подсистемалар жөнүндө сөз кылып жаткандыктан жогоруда алынган жыйынтык подсистемаларды жетишерлик тактыкта туюк деп эсептөөгө мүмкүн болгондой анчалык узак болбогон убакыт интервалдары үчүн гана туура болорун эскерте кеткенибиз оң.

Луивилдин теоремасына кайрылалы. Фазалык чекиттердин газынын тыгыздыгынын убакыт боюнча толук туундусунун нөлгө барабар болушу эгерде кандайдыр бир фазалык чекит менен кошо фазалык траекторияны бойлото жылсак, анда $\rho(q, p)$ функциясынын мааниси «жолдун» башынан аягына чейин турактуу болот дегенди түшүндүрөт. Башка сөз менен айтканда: *фазалык чекиттердин агымы менен кошо кыймылдаганда анын тыгыздыгы өзгөрбөйт.*

Фазалык тыгыздыктын бул касиети теоремадан маанилүү натыйжаны алууга колдонулат. Убакыттын t_1 моментинде көлөмдүн $d\Gamma_1$ элементинде жайланышкан dn фазалык чекиттерди бөлүп карайлы. Убакыттын өтүшү менен бул чекиттердин бардыгы башка $d\Gamma_2$ көлөмүнө өтүшөт. Фазалык тыгыздыктын аныктоосуна ылайык $dn = \rho d\Gamma_1 = \rho d\Gamma_2$. Луивилдин теоремасынан $\rho_1 = \rho_2$, демек $d\Gamma_1 = d\Gamma_2$, б.а. белгилүү сандагы кыймылдагы фазалык чекиттерди камтыган фазалык көлөмдүн чоңдугу сакталса болду, ал эми формасы өзгөрүшү мүмкүн. Ошентип, фазалык чекиттердин «газын» кысылбас газ сыяктуу элестетүүгө болот.

Луивилдин (1.8.4) теоремасы системадагы микробөлүк-чөлөрдүн кыймылын башкарган классикалык механиканын закондорунун натыйжасы болуп эсептелет. Ал белгилүү даражада (1.6.4.) бөлүштүрүү функциясынын көрүнүшүн чектеп турат: $\rho(q, p)$ физикалык чоңдугу кыймылдын интегралы (кыймылдын теңдемесинин биринчи интегралы) болот, ошондуктан ал өздөрү системанын механикалык кыймылынын интегралы болуп эсептелген параметрлер менен туюнтулушу мүмкүн.

Төмөнкү шарт бөлүштүрүү функциясы көз каранды боло турган кыймылдын интегралдарынын санын чектөөгө жардам берет. Эки дээрлик көз карандысыз подсистемалар үчүн $\rho = \rho_1 \rho_2$, мындан

$$\ln \rho = n_1 \rho_1 + n_2 \rho_2,$$

б.а. статистикалык бөлүштүрүү функциясынын логарифми кыймылдын аддитивдүү интегралы болот. Мындай интегралдар болгону жетөө гана: E - энергия, \vec{P} - импульстун үч проекциясы, \vec{M} - импульс моменттеринин үч проекциясы. Ошентип, кыймылдын аддитивдүү интегралдары - энергиянын, импульстун жана импульс моменттеринин маанилери туюк системанын статистикалык касиеттерин, б.а. анын ар кандай подсистемаларынын статистикалык бөлүштүрүүсүн, аны менен

кошо, ар кандай физикалык чоңдуктун орточо маанилерин толук аныктайт. Кыймылдын бул жети интегралы механикалык сүрөттөөдө зарыл болгон чексиз көп маалыматтардын (баштапкы шарттардын) баарын алмаштырат. Эгерде импульс (\vec{P}) жана импульс моменти (\vec{M}) бүтүндөй системанын мейкиндиктеги кыймылына тиешелүү экендигин, ал эми статистикалык физикада системадагы ички кыймыл гана караларын эске алсак, анда статистикалык бөлүштүрүү функциясы жалгыз өзгөрүлмөдөн - системанын энергиясынан гана көз каранды болот:

$$\rho = \rho_{\vec{A}}(q, p) \quad 1.8.5.$$

Алынган жыйынтык кванттык учур үчүн да аткарыларын далилдөөгө болот: *системанын микроабалынын ыктымалдыгы анын энергиясынын гана мааниси менен аныкталат*, б.а.

$$W_i = W_i(E). \quad 1.8.6.$$

Бул акыркы эки туюнтмада механиканын закондорунан алууга мүмкүн болгон бардык маалымат топтолгон. Бөлүштүрүү функциясынын айкын көрүнүшүн аныктоо үчүн кошумча, механикалык эмес, ой-жүгүртүүлөр зарыл болот (1.10 ду караңыз).

1.9. Тең салмактуу жана тең салмактуу эмес макроабалдар

Эркин алынган газ системасын карайлы. Жалпы учурда системанын түрдүү чекиттеринде газдын тыгыздыгы түрдүүчө болсун, ал чекиттерде газдын бөлүкчөлөрүнүн ылдамдыктарынын модулдары жана багыттары боюнча бөлүштүрүлүү законунда да айырмачылык бар дейли. Бирок, тажрыйбалар, убакыттын өтүшү менен газдын тыгыздыгы теңдешип, системада бөлүкчөлөрдүн ылдамдыктары боюнча жалпы бөлүштүрүүсү орношун көрсөтөт. Анын натыйжасында системанын көлөмүнүн бардык чекиттеринде басым, температура ж.б.у.с. макрочоңдуктар бирдей мааниге ээ болушат.

Мындай кубулуштар бардык макросистемаларда жүрөт. Макросистеманын эркин алынган абалын сүрөттөө үчүн аны кичине өлчөмдөгү, бирок дагы эле көп сандагы бөлүкчөлөрдү камтыган бөлүктөргө бөлүп алалы. Микробөлүкчөлөрдүн арасындагы аракеттенишүү дээрлик ошол эле замат мындай бөлүктүн ар биринин чегинде координаттар жана импульстар боюнча белгилүү бир бөлүштүрүүнү орнотот. Бирок, жалпы алганда бул бөлүштүрүү функциялары система ээлеген мейкиндиктин түрдүү чекиттеринде түрдүүчө болот жана убакыттын өтүшү менен алар өзгөрүп да турушат.

Макроскопиялык түрдө бул заттын термодинамикалык мүнөздөмөлөрү анын бардык чекиттеринде бирдей эместигинен жана өзгөрүп турушунан байкалат. Чындыгында эле, орточолоштурууну түрдүү ыктымалдыктардын бөлүштүрүүсүнүн жардамында жүргүзсөк, анда бир эле чоңдуктун орточо маанилери бири- бирине дал келбейт, жана, бөлүштүрүү функциясы убакыттан көз каранды болсо, анда анын жардамында алынган чоңдуктардын орточо маанилери да убакыттын өтүшү менен өзгөрүп турушат.

Тажрыйбалар өлчөмдөрү чектелген жана туюк ар кандай макросистема эртедир-кечтир **тең салмактуу** деп аталган абалга өтөрүн көрсөтөт. Ал абалында системада эч кандай макроскопиялык кыймыл болбойт, анын бардык макро мүнөздөмөлөрү турактуу маанилерине ээ болушат. Ал эми обочолонгон системанын абалынын басым, температура сыяктуу айрым параметрлери анын бардык чекиттеринде бирдей мааниге ээ болушат. Тең салмактуулукка өтүү процесси **релаксация кубулушу**, ал эми ал процесстин узактыгы **релаксация убактысы** (τ) деп аталат. Көпчүлүк, айрыкча анчалык чоң эмес, системалар үчүн релаксация убактысы аз болот. Мисалы, нормалдуу шартта газдар үчүн ал секунданын миллиондук үлүшүн түзөт. Системанын өлчөмдөрүнүн өсүшү менен релаксация убактысы да өсөт.

Бул жерде бир нерсеге көңүл буруу зарыл. Эгерде түрдүү микроабалдардын арасындагы бирдик убакыт ичиндеги кванттык өтүүлөрдүн ыктымалдыгы болжолдуу бирдей ($W_{ij} \approx V_{ik} \approx V$) болсо, анда система жалпы бир релаксация убактысы менен мүнөздөлөт:

$$\tau \approx \frac{1}{W}.$$

Иш жүзүндө дайыма эле мындай боло бербейт. Системада, адатта, өз ара өтүүлөрдүн түрдүүчө ыктымалдыктары аркылуу мүнөздөлгөн микроабалдардын көптөгөн топтору жашайт. Ошондуктан тең салмактуулуктун орноо процесси да тиешелүү түрдө көптөгөн релаксация убактылары менен мүнөздөлөт. Мындай учурда системада көп релаксация процесстери жүрөт деп коюшат. Практикада кездешүүчү релаксация убактыларынын спектри $10^{-17}c$ дан чексизге чейин созулат. Бир эле макросистеманын өзүндө релаксация убактылары бир нече даражага айырмаланган түрдүү релаксациялык процесстер жүрүшү мүмкүн. Ошондуктан системага байкоо жүргүзгөн моментте айрым релаксациялык процесстер аяктап, башкалары дагы эле жүрүп жаткан учурлар көп кездешет. Мындай ситуация **толук эмес термодинамикалык тең салмактуулук** деп аталат. «Жай» релаксация процесстеринин уланышы менен системанын макро параметрлери да өзгөрүп барат. Бирок, эгерде бул процесстердин релаксация убактысы жетишерлик чоң болсо, анда байкоо убактысынын ичиндеги өзгөрүүлөрдү эске албай эле системанын абалын жакындаштырылган түрдө тең салмактуу деп кароого болот.

Туюк системаларда релаксация процесстери өз алдынча жүрөт жана тең салмактуулук орногондон кийин система өз алдынча ал абалдан чыкпайт. Ошентип, *тең салмактуулукка өтүү бир багытта жүрүүчү кайрылбас мүнөзгө ээ болот*. Бул айтылгандар бардык нерселер үчүн мүнөздүү. Бул фактылар статистикалык физиканын **термодинамиканын экинчи закону** деп аталган эң маанилүү жоболорунун биринин негизин түзөт. Аны менен кийинки главада толугураак таанышабыз.

Статистикалык физикада бардык макроскопиялык мүнөздөмөлөр системанын микроабалдары үчүн ыктымалдык-тардын бөлүштүрүлүшү боюнча алынган орточо чоңдуктар катары каралат (1.7.). Ошондуктан, тең салмактуулук учурунда термодинамикалык чоңдуктардын турактуу жана системанын бардык чекиттеринде бирдей маанилерге ээ болушу бардык подсистемалар үчүн жалпы жана стационардуу, б.а. убакыттан көз каранды болбогон статистикалык бөлүштүрүү функциясы бар экендигин билгизет. Демек, бардык системалар үчүн жарактуу болгон жөнөкөй жана универсалдуу тең салмактуу бөлүштүрүүлөр жашайт.

Алар тең салмактуу макросистемаларды терең изилдөөгө мүмкүндүк берет. Ошондуктан мындан ары биз көңүлүбүздү негизинен статистикалык тең салмактуулукта болгон системаларды изилдөөгө бурабыз.

Тең салмаксыз системаларды статистикалык физиканын методдорунун жардамында изилдөө өтө татаал. Аларды төмөнкүдөй жакындаштырып үйрөнүүгө болот.

Эгерде тең салмаксыз системаны көп майда бөлүктөргө бөлүп алсак, анда кыска убакыттын ичинде ар бир бөлүгүнүн чегинде өз алдынча тең салмактуулук орнойт (бул абал *толук эмес тең салмактуулукка* бир мисал боло алат). Натыйжада тең салмаксыз объектини тең салмактуу дээрлик туюк жана дээрлик көз каранды эмес подсистемалардын көптүгү катары карап, аны тең салмактуу системалар жөнүндө белгилүү болгон маалыматтардын негизинде изилдөөгө болот. Мындай жол менен тең салмаксыз системалардын абалынын өзгөрүү процессинин багытын аныктоого болот.

Бул метод системанын бир микроабалдардан башкасына өтүү процессин үйрөнүүгө мүмкүндүк берет. Тең салмаксыз системанын бул же тигил абалга өтүшү белгилүү ыктымалдыкка ээ болгон кокустук окуя катары каралат. Мында тең салмактуулук абалына эң чоң ыктымалдык ыйгарылат. Статистикалык физиканын көз карашы боюнча тең салмактуу абал башка бардык макроабалдарга караганда кыйла чоң ыктымалдыкта ишке ашкандыктан өз алдынча ишке ашырылуучу жана өзүн-өзү колдоп туруучу мүнөзгө ээ.

Тең салмактуулук абалында ар кандай туюк система бирдей ыктымалдыкта өзүнүн каалаган мүмкүн болгон микроабалында боло алат. Эгерде туюк системанын түрдүү микроабалдарында болуу ыктымалдыктары түрдүүчө болушса, анда система термодинамикалык тең салмактуу абалында болбойт. Демек, микроскопиялык көз караш боюнча, туюк системада термодинамикалык тең салмактуулуктун орношуу процессинде түрдүү микроабалдардын ыктымалдыктары өз ара теңелишет.

1.10. Микрочаноникалык бөлүштүрүү

Статистикалык бөлүштүрүү функциясынын ачык көрүнүшү белгилүү бир даражада системанын бөлүкчөлөрүнүн кабыл алынган (классикалык, кванттык) моделинен көз каранды болушу керек. *Классикалык механикага негизделген статистиканы классикалык статистика, ал эми кванттык механикага негизделген статистиканы*

кванттык статистика деп аташат. Атом - молекулалар дүйнөсү кванттык механиканын закондоруна баш ийгендиктен жогорудагы эки статистиканын так жана кыйла ырааттуусу болуп кванттык статистика эсептелет. Ал эми чектүү физикалык шарттарда гана туура болгон классикалык статистиканы кванттык статистиканын кандайдыр бир жакындаштырылган, пределдик учуру деп кароого болот.

Бөлүштүрүү функциясы системанын айлана чөйрө менен өз ара аракеттенишүүсүнүн өзгөчөлүктөрүнөн да көз каранды болушу керек. Системанын бул өзгөчөлүктөрүнө жараша анын түрдүү орточо физика-химиялык касиеттерин аныктоочу тигил же бул көрүнүштөгү бөлүштүрүү функциясы алынат. Алынган функциялардын тууралыгы, б.а. заттын кабыл алынган моделинин жана системанын айлана-чөйрө менен аракеттенишүүсүнүн мүнөзүнүн тууралыгы эсептөөлөрдү тажрыйбалар менен салыштыруу аркылуу такталат.

Системанын аны курчап турган чөйрө менен аракеттенишүүсүнүн үч өзгөчө учурун бөлүп карайбыз. Аракеттенишүү дээрлик жок болсун дейли. Бул учурда барабар энергияга ээ болгон бирдей системалардан турган ансамбль ($E=const, N=const$), б.а. тең салмактуу туюк системанын түрдүү абалдарынын ыктымалдыгы каралат. Мындай ансамблди **микрoканоникалык ансамбль**, ал эми бөлүштүрүүнү – **микрoканоникалык бөлүштүрүү** деп аташат. Экинчи учурда тең салмактуу абалдагы туюк системанын дээрлик көз карандысыз подсистемаларынан турган ансамбль каралат. Ансамблдин мүчөлөрү энергиялары боюнча айрымаланып турушат ($E \neq const, N=const$) б.а. энергиясы ар түрдүү болгон дээрлик көз карандысыз подсистемалардын микроабалдарынын ыктымалдыктары изилденет. Ансамблди бул учурда **каноникалык ансамбль**, ал эми бөлүштүрүүнү – **каноникалык бөлүштүрүү** деп аташат. Акырында эң жалпы учурду-аракеттенишүүнүн натыйжасында системанын энергиясы да, бөлүкчөлөрүнүн саны да өзгөрүп турган ($E \neq const, N \neq const$) учурду карайбыз. Мындай ансамблди **чоң каноникалык**, алынуучу бөлүштүрүүнү – **чоң каноникалык бөлүштүрүү** деп аташат. Ансамблдер методун статистикалык физикага 1901-жылы америкалык физик Дж.В.Гиббс киргизген.

Микрoканоникалык бөлүштүрүү жөнүндөгү постулат: *тең салмактуу туюк системанын бардык микроабалдары тең ыктымалдуу* деп айтылат. Микрoканоникалык бөлүштүрүүгө ылайык система узак убакыт ичинде өзүнүн мүмкүн болгон микроабалдарынын бардыгында болуп чыгат. *Орто эсеп менен системанын каалаган микроабалында болушунун убактысы бирдей* болот. Эргодикалык гипотезага ылайык

микрoкaнoникaлык бөлүштүрүүнүн бул жаңы аныктоосу анын жогоруда берилген аныкталышына эквиваленттүү.

Классикалык статистикада бөлүштүрүү функциясын математикалык формуланын жардамында туюнталы. Энергиясы турактуу болгон системанын бардык мүмкүн болгон абалдарына туура келген чекиттердин геометриялык орду $E_0 = E(q, p)$ теңдемеси менен аныкталат. Бул чекиттер фазалык мейкиндикте кандайдыр бир бетти түзүшөт. Ыктымалдыктардын тыгыздыгы ушул фазалык бетте гана нөлдөн айырмалуу, ал эми фазалык мейкиндиктин калган чекиттеринде нөлгө барабар болушу керек. Мындан сырткары, статистикалык бөлүштүрүү функциясы фазалык мейкиндиктин бирдик көлөмүнө туура келген ыктымалдык, б.а. ыктымалдыктын тыгыздыгы экендигин эске алабыз. Анда **микрoкaнoникaлык бөлүштүрүүнү** төмөнкүдөй жазууга болот:

$$\rho(q, p) = \text{const} \cdot \delta(E_0 - E(q, p)), \quad 1.10.1.$$

мында δ - символу Дирактын δ - функциясын туюнтат. (1.10.1.) функциясынын жардамында орточолорду эсептөөдө (1.7.3.) интегралына өз үлүшүн энергиясы $E(q, p) = E_0$ турактуу болгон беттеги чекиттер гана кошот.

Микрoкaнoникaлык бөлүштүрүүнүн “кванттык” көрүнүшүн жазуу үчүн төмөнкү ыкманы колдонобуз. Макроскопиялык нерселердин энергетикалык спектринин “дээрлик үзгүлтүксүздүгүн” эске алып, туюк системанын энергиясынын чексиз кичине интервалына “туура келген” кванттык абалдардын саны жөнүндөгү түшүнүктү киргизебиз (1.5.). Бул санды $d\Omega$ менен белгилейли; ал классикалык учурдагы фазалык көлөмдүн $dqdp$ элементи сыяктуу ролду ойнойт.

Эгерде туюк системаны дээрлик көз карандысыз подсистемалардын көптүгү катары карасак, анда жалпы системанын ар бир абалын бардык айрым подсистемалардын абалдарын билүү аркылуу аныктоого жана $d\Omega$ санын подсистемалардын $d\Omega_i$ кванттык абалдарынын сандарынын

$$d\Omega = \prod_i \Omega_i$$

көбөйтүндүсү түрүндө көрсөтүүгө болот.

Анда системанын $d\Omega$ абалдарынын биринде болушунун ыктымалдыгы үчүн

$$dW = \text{const} \cdot \delta(E_0 - E) \prod_i \Omega_i \quad 1.10.2.$$

туюнтмасын жазуу менен “кванттык микрoкaнoникaлык бөлүштүрүүнү” (1.10.1.) классикалык туюнтмасына окшош түрдө аныктай алабыз. Бул туюнтмадан системанын тигил же бул энергияга ээ

болгон абалынын ыктымалдыгы ал энергияга тиешелүү кванттык абалдардын санына пропорциялаш экендигин көрүүгө болот.

Жогоруда $\ln \rho$ туюк системанын бөлүгү болгон подсистема үчүн энергиянын аддитивдүү функциясы болорун көрсөткөнбүз (1.8). Бул байланышты бир гана жол менен, төмөнкүдөй комбинация түрүндө жазууга болот:

$$\ln \rho = \alpha + \beta \epsilon(q, p),$$

мында α жана β - турактуулар, ансамблдин бардык мүчөлөрү үчүн β бирдей мааниге ээ болот.

Потенцирлеп төмөнкүгө ээ болобуз:

$$\rho = \int \rho \alpha + \beta \epsilon(q, p) = e^{\alpha} e^{\beta \epsilon(q, p)},$$

же $e^{\alpha} = \frac{1}{I}$, $\beta = -\frac{1}{\theta}$ жаңы турактууларды киргизип, акырында төмөнкүнү алабыз:

$$\rho = \frac{1}{I} e^{-\frac{\epsilon(q, p)}{\theta}}; \quad dW(q, p) = \frac{1}{I} e^{-\frac{\epsilon(q, p)}{kT}} d\Gamma. \quad 1.10.3.$$

Бул формула **Гиббстин классикалык каноникалык бөлүштүрүүсүн** туюнтат.

(1.10.3) бөлүштүрүүсү микроканоникалык бөлүштүрүү сыяктуу эле төмөнкү аксиомалык жобого таянат: *бирдей энергияга ээ болгон бардык микроабалдар тең ыктымалдуу болгондо гана подсистеманын абалынын ыктымалдыгы ал абалдын энергиясы аркылуу аныкталат.*

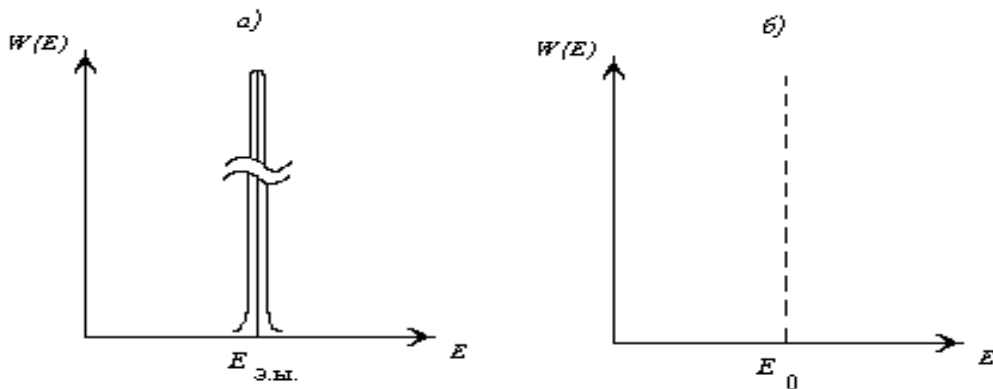
Статистикалык физиканы негиздөөдө бул эки бөлүштүрүүнү тең колдонууга болот. Теориялык ой-жүгүртүүлөрдү салыштырмалуу жөнөкөй объект катары туюк системалардын касиеттеринен баштаганыбыз оң. Ошондуктан мындан ары талкуулоолорду микроканоникалык бөлүштүрүүгө таянып жүргүзөбүз. Ал эми математикалык жактан колдонууга ыңгайлуу болгон каноникалык бөлүштүрүүнү кийин кайрадан микроканоникалык бөлүштүрүүдөн келтирип чыгарып, кеңири талкуулайбыз.

Бул эки бөлүштүрүүнүн сапаттык окшоштугуна көңүл буралы. 4-сүрөттө алардын шарттуу графиктери берилген.

Эгерде каноникалык бөлүштүрүү макроскопиялык системаны сүрөттөсө, анда ага өтө кууш (учтуу) тилке мүнөздүү (4а-сүрөт). Бул системанын өтө көп байкалуучу микроабалдары энергиянын кандайдыр бир эң ыктымалдуу $E_{эы}$ маанисинин чекебелинде топтолгон, же башкача айтканда, системанын мүмкүн болгон абалдарынын ичинен энергиясы $E_{эы}$ га өтө жакын болгон абалдары гана эң чоң ыктымалдыктарга ээ дегенди билдирет. Тилкенин кеңдиги анын бийиктигине

салыштырмалуу өтө аз, ошондуктан аны микроканоникалык бөлүштүрүүнүн δ - функциясына (4б-сүрөт) окшоштурууга болот.

Эки бөлүштүрүү тең иш жүзүндө бири-бирине дал келүүчү натыйжаларды берет. Алардын айырмачылыктары бир гана энергиянын флуктуациясы жөнүндөгү маселеде байкалат. Микроканоникалык бөлүштүрүү үчүн $\delta = \delta(E - E_{э.к.})$, ал эми каноникалык бөлүштүрүүдө $\delta = \delta(E - E_0)$ өтө аз, бирок чектүү чоңдук.



4-сүрөт . Каноникалык (а) жана микроканоникалык (б) бөлүштүрүүлөрдүн иш жүзүндө бири-бирине дал келүүчү натыйжаларды берет.

1.11. Энтропиянын статистикалык аныкталышы

Туюк система статистикалык тең салмактуу абалына аны түзгөн микробөлүкчөлөрдүн кыймылынын жана өз ара аракеттенишүүлөрүнүн натыйжасында өз алдынча өтөрү белгилүү. Системанын тең салмактуу абалга өтүү процессин бирдей энергияга, бирок түрдүү маанидеги башка параметрлерге, мисалы, көлөмү боюнча түрдүүчө тыгыздыкка, температурага ж.б. ээ болгон тең салмаксыз макроабалдардын катарынын ырааттуулугу түрүндө кароого болот.

Системанын абалынын тең салмактуулуктан четтөөсүн мүнөздөй ала турган жана туюк системада өз алдынча жүрүүчү процесстердин багытталышын сүрөттөй ала турган макроскопиялык чоңдук киргизели.

Алды менен системанын ар кандай макроабалына ага тиешелеш болгон гана микробөлүкчөлөрдүн көптүгү туура келерин эске түшүрөлү (1.2). Мисалы, эгерде газ идиштин бир жак жарымына топтолгон болсо, анда анын экинчи жарымында жок дегенде бир молекула жайгашкан микробөлүкчө болушу мүмкүн эмес.

Берилген макроабалга туура келген системанын (анын тең салмактуу болушу шарт эмес) микробөлүкчөлөрүнүн санына барабар болгон чоңдукту ал **макроабалдын термодинамикалык**

ыктымалдыгы деп атайлы ((1.2) ни караңыз). Термодинамикалык ыктымалдыкты W_T менен белгилегенбиз:

$$W_T = \Omega. \quad 1.11.1.$$

Мындагы микроабалдардын саны Ω **макроабалдын статистикалык салмагы** деп да аталат. Бул чоңдук өтө чоң маанилерге ээ болорун (1.2) деги мисалдардан көрүүгө болот. Ошондуктан термодинамикалык ыктымалдыкты бирге нормалаштырышпайт.

Эгерде эркин, обочолонгон системанын бардык микроабалдары тең ыктымалдыкта деп алсак, анда системанын макроабалынын ыктымалдыгы ага тиешелеш микроабалдардын санына пропорциялаш (1.10.2):

$$W \approx \frac{1}{\Omega}. \quad 1.11.2.$$

Мындан маанилүү натыйжага ээ болобуз. Микроабалдардын баш аламан өзгөрүүсүндө төмөнкүдөй закон ченемдүүлүк байкалат: көп сандагы микроабалдардын жардамында ишке ашырылган макроабалдарында система узак жашайт. Бардык мүмкүн болгон макроабалдарынын ичинен кээ бирлери тез-тез, башкалары сейрек учурайт. Макроабалдардын термодинамикалык ыктымалдыктары-нын (же статистикалык салмактарынын) катыштары алардын ишке ашуусунун ыктымалдыктары жөнүндө маалымат берет.

Жүргүзүлгөн талкуулоолор дискреттик абалдарга, энергиянын дискреттүү деңгээлдерине тиешелүү. Бирок аларды абалдардын үзгүлтүксүз катарына да жалпылоого болот. (1.5.4)-формуласынын жардамында үзгүлтүксүз классикалык параметрлердин өзгөрүшүнүн кандайдыр бир интервалына туура келген кванттык абалдардын санын табалы:

$$\Delta \Gamma_T = \Delta \Omega \cdot \frac{\Delta}{(2\pi)^f}.$$

Мындан классикалык учурда термодинамикалык ыктымалдыктын чени болуп классикалык системанын берилген макроабалына тиешелеш микроабалдарынын үзгүлтүксүз көптүгүнө туура келген Δ фазалык көлөмү эсептелерин көрүүгө болот.

Макроабалдын ыктымалдыгынын жогоруда айтылган аныктоолору энергиялары өтө аз өзгөрүп (E ден $E + \Delta$ ге чейин), иш жүзүндө так белгилүү деп эсептелген дээрлик туюк системалар үчүн да жарактуу болот.

Термодинамикалык ыктымалдык түшүнүгүн идеалдуу газдын мисалында түшүндүрөлү. Бардык башка шарттар өзгөрбөсө, анда (1.3.14.) формуласына ылайык $\Delta \Gamma \sim V^N$. Эгерде газдын идиштин көлөмүн толук ээлеген абалынын ыктымалдыгын 1ге барабар деп алсак,

анда газ идиштин көлөмүнүн жарымын ээлеген абалдын ыктымалдыгын $1/2^N$ ге барабар болот. Эгерде $N=4$ болсо, анда $W_{\left(\frac{1}{2}\right)} = \frac{1}{16}$ (1.2.деги мисалды караңыз, 1-сүрөт). Демек, аз бөлүкчөлүү системаларда газдын идиштин бир жак жарымына топтолгон абалы тез-тез байкалып турат. Бирок, $N \sim 10^{19}$ болгондо $W_{\left(\frac{1}{2}\right)} = \frac{1}{2^{10^{19}}}$, а бул иш жүзүндө нөл дегенди билдирет, б.а. мынча көп бөлүкчө идиштин бир жак жарымына өз алдынча топтолбойт деп ишенимдүү айтууга болот.

Ал мындай турсун газ идиштин көлөмүн толук ээлеген абалдан эң кичине четтөөлөр да өтө аз ыктымалдыкка ээ, ошондуктан чындыгында мындай абалдар табиятта кездешпейт. Мисалы, газ идиштин көлөмүнүн 0,999999 бөлүгүн ээлесин дейли. Мындай абалдын ыктымалдыгы $W = (1 - 10^{-6})^N$.

$$\ln(1 - 10^{-6})^N = N \ln(1 - 10^{-6}) \approx -10^{-6} N$$

деп жазууга болорун эске алып, биздин мисалдагы четтөөнүн орун алышынын ыктымалдыгы үчүн төмөнкүнү алабыз:

$$W \approx e^{-10^{-6} N} = e^{-0.13}.$$

Ошентип, көп сандагы бөлүкчөлөрдөн турган системалар үчүн ишенимдүү түрдө ишке ашуучу макроабал жашайт деп айта алабыз. Ал эми анын калган бардык абалдарынын ыктымалдыгын ошол эле даражадагы тактыкта нөлгө барабар деп эсептөөгө болот. Ошондуктан каалаган туюк системанын өз алдынча ал макроабалга өтүшү жана андан эч качан өзүнчө чыгып кетпеши табигый көрүнүш. *Тең салмактуулук абалында термодинамикалык ыктымалдык максималдык мааниге ээ болот.* Эң чоң ыктымалдык системанын ар тараптан толук бир тектүүлүк орногон макроабалына туура келерин белгилеп кетүү керек.

Тең салмактуулук учурунда ички кыймыл токтобойт. Бирок бул учурда микроабалдар берилген макроскопиялык абалды өзгөртпөгөндөй болуп алмашып турушат. Эгерде көз карандысыз системалардын бири өзүнүн Ω микроабалдарынын биринде, ал эми экинчиси - Ω микроабалдарынын биринде боло алышса, анда бул экөөнү камтыган жалпы системанын микроабалдарынын саны $\Omega \cdot \Omega = \Omega^2$ (1.10. караңыз). Демек, мындай система үчүн $W_T = W_T^{(1)} \cdot W_T^{(2)}$, б.а. көз карандысыз системалар үчүн термодинамикалык ыктымалдык мультипликативдүүлүк касиетине ээ болот.

Эсептөөлөр үчүн аддитивдүү чоңдукту колдонуу ыңгайлуу. Аддитивдүүлүк касиетине W_T нын логарифми ээ болот. Ага пропорциялаш болгон

$$S = k \ln W_T = k \ln \Omega \quad 1.11.3.$$

чоңдугу **системанын энтропиясы** деп аталат.

Мында k - Больцман турактуусу: $k=1,380622 \cdot 10^{-23}$ Дж/К. Статистикадагы эң маанилүү чоңдуктардын бири болгон *энтропия системанын абалынын бир маанилүү функциясы болот, анын сандык мааниси берилген макроабалга тиешелеш микроабалдардын санынын логарифми аркылуу аныкталат.*

Чоңдуктардын үзгүлтүксүз спектрине өткөндө системанын абалдарынын интервалы жөнүндө сөз кылуу зарыл болот. Алсак, кеңдиги Δ болгон энергиялардын тилкеси үчүн энтропия

$$S_{\Delta} = k \ln \Delta \quad \gamma_T = k \ln \frac{d\Omega}{dE} \Delta$$

формуласы менен аныкталат. Мында Ω γ - 0 дон E ге чейинки энергиялардын баарына туура келген абалдардын жалпы саны. Бир кванттык абалга туура келген фазалык мейкиндиктин (бөлүгүнүн) көлөмүн эске алып төмөнкүгө ээ болобуз:

$$\Omega(\gamma) = \frac{\Gamma(E)}{(2\pi)^f}$$

жана

$$S_{\Delta} = k \ln \frac{d\Gamma}{dE} \cdot \frac{\Delta}{(2\pi)^f}.$$

Классикалык статистикада системанын энергиясынын берилген мааниси үчүн

$$S_{кл} = k \ln \frac{d\Gamma}{dE} + const. \quad 1.11.4.$$

Ошондуктан *классикалык статистикада энтропия ар дайым аддитивдүү турактууга чейинки тактыкта гана аныкталат* (буга кийинки главада дагы кайрылабыз).

Жогорудагы мисалды жалпылайлы. Эгерде туюк система айрым көз каранды эмес подсистемалардын көптүгүнөн турса, анда туюк системанын мүмкүн болгон абалдарынын жалпы саны $\Omega = \prod_i \Omega_i$ болот. Муну (1.11.3.) формуласын коюп, төмөнкүгө ээ болобуз:

$$S = \sum_i S_i, \quad 1.11.5.$$

б.а. мындай жол менен аныкталган **энтропия аддитивдүү чоңдук: татаал системанын энтропиясы анын бөлүктөрүнүн энтропияларынын суммасына барабар.**

Энтропияны аныктоодо убакытка өзгөчө көңүл бөлүү зарыл. Энтропия нерсенин кандайдыр бир нөлдөн айырмалуу Δ убакыт аралыгындагы орточо касиеттерин мүнөздөөчү чоңдук. Δ нын берилиши менен энтропияны аныктоо үчүн биз нерсени ар биринин өздүк релаксация убакыттары Δ га караганда кичине боло тургандай майда бөлүктөргө бөлүп алышыбыз керек. Ошол эле учурда бул бөлүктөрдүн өздөрү да макроскопиялык болуш керек экендигин эске алсак, анда убакыттын өтө кичине Δ интервалдары үчүн энтропия түшүнүгү өз маанисин жоготот; мисалы, анын кирпик какканчалык убакыттагы мааниси жөнүндө сөз кылууга болбойт. Термодинамикалык тең салмактуулук абалында энтропия (1.11.3.) формуласына ылайык системанын мүмкүн болгон микроабалдарынын санынын логарифмине барабар. Ал эми тиешелеш микроабалдардын саны системанын энергиясынан жана сырткы параметрлерден (мисалы, көлөмдөн) көз каранды болорун идеалдуу газдын мисалында көргөнбүз (1.5-ти караңыз). (1.11.3.) туюнтмасы тең салмактуу абалдын энтропиясынын системанын башка макропараметрлери менен байланышын аныктайт:

$$S = \bar{S}(E, \lambda, \dots)$$

мында λ - системанын сырткы параметрлери.

Жекече учурда, тең салмактуу туюк системанын энтропиясы анын толук энергиясынан гана функция: $S = \bar{S}(E)$. Бул функциянын дагы бир кызыктуу чечмеленишин белгилеп кетели. Аныктоо боюнча

статистикалык салмак $\Omega \approx \frac{S(E)}{k}$ энергиясы боюнча ыктымалдыктардын бөлүштүрүлүшүнүн кеңдигин белгилүү түрдө мүнөздөөчү ΔE интервалына туура келген энергиянын деңгээлдеринин саны болот. ΔE ни Ω га бөлүп изилденүүчү системанын энергетикалык спектринин E нин маанисине жакын бөлүгүндөгү коңшулаш деңгээлдердин ортосундагы орточо аралыкты алабыз. Бул аралыкты $D(E)$ менен белгилеп, төмөнкүгө ээ болобуз:

$$D(E) = \Delta \cdot e^{-\frac{S(E)}{k}} \quad 1.11.6.$$

Мына ошентип, $S(E)$ функциясы макросистеманын энергетикалык спектринин деңгээлдеринин жыштыгын аныктайт. Энтропиянын адитивдүүлүк касиетин эске алып макросистемалардын коңшулаш деңгээлдеринин арасындагы орточо аралык алардын өлчөмүнүн чоңоюшу менен экспоненциалдык түрдө азаят деп айтууга болот. Алсак, эсептөөлөр $D(E) \approx 10^{-1}$ ге пропорциялаш экендигин көрсөтөт. $N \approx 10^{23}$ деп алсак анда $D(E) \approx 10^{-0.23}$, б.а. макросистемалардын энергетикалык деңгээлдеринин дискреттүүлүгү дээрлик байкалбайт, демек ушундай

эле тактыкта *макросистемалардын энергиясы үзгүлтүксүз өзгөрөт* деп эсептөөгө болот.

(1.11.3) формуласы энтропияны көрсөтмөлүү түшүндүрүүгө жардам берет. Система канчалык күчтүү иреттештирилген болсо, анда анын мындай макроабалы ошончолук аз сандагы микроабалдардын жардамында ишке ашырылат. Мисалы, бардык атомдор белгилүү орундарга бекитилген болсун дейли. Анда мындай система үчүн болгону бир микроабал жашайт, демек ал абалдын энтропиясы нөлгө барабар. Тескерисинче, микроабалдардын саны канчалык көп болсо, система ошончолук иретсиздештирилген болот. Ошондуктан, *энтропияны системанын иреттүүлүгүнүн (же тескерисинче, баш аламандыгынын) чени* деп айтсак болот.

1.12. Туюк системадагы энтропиянын өсүү закону. Кайрылбастыктын статистикалык мүнөзү

Тең салмактуулук берилген турактуу шарттардагы эң ыктымалдуу абал, б.а. максималдык сандагы микроабалдардын жардамында жүзөгө ашырылган макроабал болгондуктан тең салмактуулук абалында энтропия максималдык маанисине ээ. Анда каалаган тең салмаксыз абалдын энтропиясы ага салыштырмалуу кичине болот (ал тең салмаксыз абал тең салмактуулуктан канчалык алыс болсо, тиешелүү энтропия да S_{\max} караганда ошончолук кичине болот). Демек, *өз эркинче коюлган туюк система эң ыктымалдуу, тең салмактуу абалга жетпейинче ыктымалдыгы аз абалдардан ыктымалдыгы чоң абалдарды көздөй өтө берет, б.а. тең салмактуу эмес туюк системада өз алдынча жүрүүчү процесстер системанын энтропиясынын өсүү багытында жүрөт.* Бул **энтропиянын өсүү закону**(же **термодинамиканын экинчи закону**) Клаузиус тарабынан 1865-жылы ачылып, 1870-жылдары Больцман тарабынан статистикалык жактан негизделген.

Ошентип (1.11.)де киргизилген *энтропия - туюк системанын абалынын тең салмактуулуктан четтөө даражасын жана системада өз алдынча жүрүүчү процесстердин багытын көрсөтүүчү макроскопиялык чоңдук.*

Процесстердин "эң ыктымалдуу" багыты жөнүндө сөз кылганда биз чындыгында, системанын энтропиясы чоң болгон абалына өтүшүнүн ыктымалдыгы анын азайышынын ыктымалдыгына караганда эбегейсиз чоң экендигин, ошондуктан жаратылышта энтропиясы азаюучу процесстер эч качан байкалбай тургандыгын эске алдык.

Системадагы болор-болбос флуктуациялар менен байланышкан энтропиянын азаюусун эске албасак, анда энтропиянын өсүү законун төмөндөгүдөй айтууга болот: *Эгерде убакыттын кандайдыр бир моментинде туюк системанын энтропиясы өзүнүн максималдык маанисинен айырмалуу болсо, анда убакыттын өтүшү менен энтропия азайбайт-же жок дегенде, турактуу калат:*

$$dS \geq 0. \quad 1.12.1.$$

Бул эки мүмкүнчүлүккө жараша маросистемаларда жүрүүчү ар кандай процесстерди **кайрылбас** жана **кайрылма процесстерге** бөлүшөт. *Кайрылбас процесстер деп жалпы туюк системанын энтропиясынын өсүшү менен коштолгон процесстерди түшүнөбүз.* Ага тескери болгон процесстер энтропиянын азайышына алып келгендиктен туюк системаларда жүрбөйт. Ал эми *кайрылма процесстер деп туюк системада энтропия турактуу сактала тургандай болуп, демек, тескери багытта да жүрө алуучу процесстерди айтышат.* Бул учурда системанын айрым бөлүктөрүнүн энтропиясы турактуу сакталышы шарт эмес, жалпы системанын энтропиясы өзгөрбөсө болгону. Так кайрылма процесс, чындыгында, идеалдуу пределдик учур; жаратылышта жүрүүчү реалдуу процесстерди белгилүү бир даражадагы тактыкта гана кайрылма деп кароого болот.

Мисалы, эгерде сүрүлүүнү, илешимдүү чөйрөлөрдүн каршылыгын, серпилгичтүү эмес деформация учурунда энергиянын коромжуга учурашын, өткөргүчтөр аркылуу ток өткөндө жылуулуктун бөлүнүшүн, заттарды магниттегенде же поляризациялаганда ысып же муздап кетишин ж.б. эсепке албасак, анда механикалык жана электромагниттик кубулуштар белгилүү бир моделдик жакындаштырууда тең салмактуу кайрылма процесстер деп эсептелет, себеби алар туюк системанын энтропиясын өзгөртпөйт ($dS=0$).

Туюк системаларда жүрүүчү макропроцесстердин кайрылбастыгы жөнүндөгү тыянак ыктымалдык (статистикалык) мүнөзгө ээ, б.а. макросистемадагы бөлүкчөлөрдүн саны канчалык көп болсо, бул тыянак ошончолук так аткарылат. Аларга кийинки главада кененирээк токтолобуз (2.6; 2.11 жана 2.14 тү караңыз).

1.13. Гиббстин каноникалык бөлүштүрүүсү

Каноникалык бөлүштүрүүнү микроканоникалык бөлүштүрүүдөн келтирип чыгарууга болот.

Каноникалык бөлүштүрүү кандайдыр бир туюк системанын бөлүктөрү болушкан дээрлик көз карандысыз подсистемалардын абалдарынын ыктымалдыктарын аныктагандыктан маселе төмөндөгүдөй түрдө коюлат:

- Туюк система берилген. Ал статистикалык тең салмактуу абалында турат.

- Берилген системанын сырткы параметрлери жана бөлүкчөлөрүнүн саны турактуу болгон каалаган дээрлик көз карандысыз бөлүгү изилденүүчү система болушу мүмкүн. Ал термостатта жайланышкан деп айтышат. Термостаттын ролун башка подсистемалардын көптүгү аткарат. *Термостаттагы система үчүн статистикалык бөлүштүрүү функциясын, б.а. каноникалык бөлүштүрүүнү* табуу талап кылынат.

Изилденүүчү системаны тандоо белгилүү даражада эркин жүргүзүлөт. Ал макроскопикалык нерсе да, бөлүкчөлөрдүн кичинекей тобу да болушу мүмкүн. Ага караганда термостат салыштырмалуу чоң өлчөмгө ээ болгон объект болот.

Изилденүүчү система ε , ал эми термостат $(E-\varepsilon)$ энергиясына ээ болгон абалдардын катарын карайлы. Эгерде $\Omega(\varepsilon)$ - системанын, $\Omega(E-\varepsilon)$ – термостаттын абалдарынын саны болсо, анда энергиясы жогорудагыдай бөлүнгөн жалпы татаал системанын абалдарынын саны $\Omega_c(\varepsilon, E-\varepsilon) = \Omega(\varepsilon) \cdot \Omega_T(E-\varepsilon)$.

Микроканоникалык бөлүштүрүү боюнча системанын энергиясы ε , ал эми термостаттын энергиясы $(E-\varepsilon)$ болгон абалдардын орун алышынын ыктымалдыгы $\Omega_c(\varepsilon, E-\varepsilon)$ го пропорциялаш. Демек изилденүүчү системанын энергиясы ε болгон абалында болушунун ыктымалдыгы, (1.11.12) формуласына ылайык

$$W(\varepsilon = const) = \frac{\Omega(\varepsilon) \cdot \Omega_T(E-\varepsilon)}{\sum_{\varepsilon} \Omega_c(\varepsilon, E-\varepsilon)} \quad 1.13.1.$$

Алынган бөлүштүрүүнү нормалаштыралы. ε дун бардык мүмкүн болгон маанилери боюнча

$$\sum_{\varepsilon} \Omega_c(\varepsilon, E-\varepsilon)$$

суммасы системанын жана термостаттын бардык абалдарынын санын берет. Ошондуктан бирге нормалаштырылган (1.13.1) ыктымалдыктардын бөлүштүрүүсү төмөнкүдөй көрүнүшкө ээ болот:

$$W(\varepsilon) = \frac{\Omega(\varepsilon)\Omega_T E^{-\varepsilon}}{\sum_{\varepsilon} \Omega(\varepsilon)\Omega_T E^{-\varepsilon}} \quad 1.13.2.$$

Бирок бул алынган туюнтма изилденүүчү система менен кошо термостаттын да абалдарынын санын эсептөөнү талап кылат, а анын бизге кызыкчылыгы жок. Эсептөөлөргө термостатты кошпоо үчүн Ω_T нын туюнтмасын экспонента аркылуу жазып алалы:

$$\Omega_T E^{-\varepsilon} = e^{\sigma E - \theta \varepsilon}$$

($\Omega_T \gg 1$ болгондуктан, дайыма ушинтип жазууга болот).

$\varepsilon \ll \varepsilon_T = E/\theta$ болсун дейли. Бул шарт $\sigma E \ll \theta \varepsilon_T$ жардамчы функциясын Тейлордун катарына ажыратууга мүмкүндүк берет. Татаал системанын бардык абалдарында $\varepsilon \ll \varepsilon_T$. Катардын сызыктуу мүчөсү менен чектелип

$$\Omega_T E^{-\varepsilon} = e^{\sigma E - \theta \varepsilon} \quad 1.13.3.$$

мында

$$\frac{1}{\theta} = \frac{\partial \sigma}{\partial \varepsilon} \quad 1.13.4.$$

(1.13.3.) тү (1.13.2.) ге коюп кыйла ыңгайлуу жана иш жүзүндө ошондой эле так формулага ээ болобуз:

$$W(\varepsilon) = \frac{\Omega(\varepsilon) e^{-\theta \varepsilon}}{\sum_{\varepsilon} \Omega(\varepsilon) e^{-\theta \varepsilon}} = \frac{1}{Z} e^{-\theta \varepsilon} \cdot \Omega(\varepsilon) \quad 1.13.5.$$

Ошентип, кванттык система үчүн **каноникалык бөлүштүрүүнү** алдык. Эми ыктымалдыктарды эсептөө үчүн бир гана изилденүүчү системанын мүмкүн болгон кванттык абалдарын жана энергиясынын деңгээлдерин билүү зарыл болот. Термостат менен аракеттенишүү *статистикалык температура* деп аталган турактуу θ параметринин формулада болушунан гана байкалат.

Каноникалык бөлүштүрүү бирге нормалаштырылган:

$$\sum_{\varepsilon} W(\varepsilon) = 1,$$

нормалаштыруучу көбөйтүүчүнүн ролун бөлүштүрүү формуласындагы бөлчөктүн бөлүмүндөгү

$$Z = \sum_{\varepsilon} \Omega(\varepsilon) e^{-\frac{\varepsilon}{\theta}} \quad 1.13.6.$$

суммасы аткарат. Ал **статистикалык сумма** деп аталат жана системанын термодинамикалык мүнөздөмөлөрүн эсептеп чыгарууда керек болот (3.2 ни караңыз). Суммалоо подсистема үчүн мүмкүн болгон энергиянын бардык маанилери боюнча жүргүзүлөт.

Каноникалык бөлүштүрүүнүн графигин (4-сүрөт) карап көрөлү. Башта системанын энергиясын $\varepsilon \Rightarrow$ менен белгилеп алалы. Ийринин формасы эки функция - $\Omega(\varepsilon)$ жана $e^{-\frac{\varepsilon}{\theta}}$ көбөйтүүчүлөрү аркылуу аныкталат. Алардын биринчиси өтө чоң эркиндик даража санына ээ болгон ар кандай макросистемалар үчүн энергиянын көбөйүшү менен өтө тез өсөт. Тескерисинче, экинчи экспоненциалдык көбөйтүүчү - энергиянын көбөйүшү менен өтө тез азаят. Мындай эки карама-каршы мүнөздө өзгөрүүчү көбөйтүүчүлөрдүн болушунун натыйжасында бөлүштүрүү ийриси максимуму $E = E_{\text{э.бл.}}$ чекитинде жаткан коңгуроо сымал формага ээ болот ($E_{\text{э.бл.}}$ - энергиянын эң ыктымалдуу мааниси). $\Omega(E)$ жана $e^{-\frac{E}{\theta}}$ функциялары энергия кичине эле өзгөргөндө кескин өсүп же азайып кетишет. Ошондуктан каноникалык бөлүштүрүүнүн максимуму өтө учтуу болот. $W(E)$ ийрисинин толук көрүнүшүн чиймеде эч кандай масштабда көрсөтүүгө дээрлик мүмкүн эмес. Микрочаноникалык жана каноникалык бөлүштүрүүлөрдү салыштыруу учурунда белгилегендей (1.10.ду караңыз) $W(E)$ энергиядан дээрлик δ -функция болот.

Энергиясы $E = E_{\text{э.бл.}}$ абалдын ыктымалдыгы иш жүзүндө 1 ге барабар, ал эми бардык башка абалдарынын ыктымалдыгы - 0. Мындан төмөнкүдөй жакындаштырылган барабардыктар келип чыгат:

$$\overline{E} \approx E_{\text{э.бл.}},$$

1.13.7.

$$\overline{L} \approx L(E_{\text{э.бл.}}) \approx L(\overline{E}). \quad 1.13.8.$$

Бул туюнтмалар формалдуу түрдө төмөнкүдөй жол менен алынышы мүмкүн. Орточо маанилерди (1.13.5.) бөлүштүрүүсүн пайдаланып (1.7.1.) формуласы боюнча эсептөөдө суммаларда жалгыз, $E_{\text{э.бл.}}$ га туура келген эң чоң кошулуучуну алсак болот:

$$\sum_E \Omega(E) e^{-\frac{E}{\theta}} \approx \Omega(E_{\text{э.бл.}}) e^{-\frac{E_{\text{э.бл.}}}{\theta}}. \quad 1.13.9.$$

$$\sum_E E \Omega(E) e^{-\frac{E}{\theta}} \approx L(E_{\text{э.бл.}}) \Omega(E_{\text{э.бл.}}) e^{-\frac{E_{\text{э.бл.}}}{\theta}}. \quad 1.13.10.$$

(1.13.7.) жана (1.13.8.) туюнтмалары (1.10.3.) классикалык бөлүштүрүүнү пайдаланган учурларда да туура болот (III главаны караңыз).

Аныктоо боюнча статистикалык температура θ -макроскопиялык чоңдук, ал тең салмактуу макросистеманын-термостаттын мүнөздөмөсү. Ар дайым $\theta > 0$, болбосо энергиянын өсүшү менен абалдын ыктымалдыгы да чексиз өсүп кетет, а мындай болушу эч мүмкүн эмес. Бул параметр эки макросистеманын ортосунда тең салмактуулук бар же жок экендигин да көрсөтө алат. Мисалы, эгерде $\theta_1 = \theta_2$ болгон эки тең салмактуу системаны бириктирсек дагы бир тең салмактуу системаны алабыз. Эгерде $\theta_1 \neq \theta_2$ болсо, анда бириккен система тең салмаксыз абалда болот. Мындан тең салмактуу системалардын физикалык мүнөздөмөсү θ термодинамикалык температуранын бардык касиеттерине ээ, ошондуктан аны менен бир маанилүү байланышы керек экенин көрүүгө болот. Ал байланышты аныктайлы. Термостатты туюк система катары карасак $E \equiv J$, жана (1.13.4.) туюнтмасын төмөнкүдөй жазууга болот:

$$\frac{1}{\theta} = \left(\frac{\partial \cdot}{\partial U} \right),$$

мында туунду системанын сырткы параметрлери турактуу кезде алынат. Больцмандын (1.11.3.) формуласы боюнча

$$\Omega = \frac{1}{k^S},$$

демек,

$$\sigma = \frac{1}{k} S; \quad \frac{1}{\theta} = \frac{1}{k} \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right).$$

Термодинамикадагы

$$\left(\frac{\partial}{\partial I} \right)_\lambda = \frac{1}{T}$$

формуласынан (2.2.ни караңыз) пайдаланабыз. Ошентип, θ чоңдугу термостаттын температурасына пропорциялаш

$$\theta = \zeta T. \quad 1.13.11.$$

(1.13.11.) формуласын каноникалык бөлүштүрүүнүн (1.13.5.) формуласына коелу. Анда

$$W(\varepsilon) = \frac{\Omega(\varepsilon) e^{-\frac{\varepsilon}{kT}}}{\sum_{\varepsilon} \Omega(\varepsilon) e^{-\frac{\varepsilon}{kT}}}. \quad 1.13.12.$$

Каноникалык бөлүштүрүүгө температура эми айкын түрдө кирет. Анын негизинде бир эле объекттин статистикалык жана термодинамикалык сүрөттөлүштөрүнүн арасындагы байланышты оңой эле тургузууга

болот. Ошондуктан температура статистикалык физиканын маселелеринде кеңири колдонулат.

Каноникалык бөлүштүрүү классикалык физиканын чегинде 1901-жылы Гиббс тарабынан алынган.

(1.13.12.) жана (1.10.3.) каноникалык бөлүштүрүүлөрүнүн байланышын аныктайлы. Ал үчүн кванттык бөлүштүрүүдөн классикалык бөлүштүрүүгө өтөлү.

Кванттык системанын энергиясынын деңгээлдери дискреттүү, ал эми классикалык физикада энергия үзгүлтүксүз чоңдук болот. Энергиянын E ден $E+\Delta E$ ге чейинки кууш интервалын карайлы. Системанын ушул интервалдын ичиндеги абалдардын биринде болуп калышынын ыктымалдыгы (1.13.12.) боюнча

$$\Delta \rho(E) = \frac{e^{-\frac{E}{kT}} \Delta \Omega(E)}{\sum_E e^{-\frac{E}{kT}} \Delta \Omega(E)}$$

Мында E менен $E+\Delta E$ нин аралыгындагы бардык чекиттерде $e^{-\frac{E}{kT}}$ экспонентасы болжол менен бир эле мааниге ээ деп алынат. Макросистемалардын энергиясынын деңгээлдери иш жүзүндө дайыма бири-бирине өтө жакын жайланышкандыктан энергияны үзгүлтүксүз өзгөрүүчү чоңдук деп эсептөөгө болот. Бул энергиянын чексиз кичине интервалдарына өтүп, суммалоону интегралдоо менен алмаштырууга мүмкүндүк берет. Анда $\Omega(E)$ аркылуу 0 дон E ге чейинки бардык энергиялардагы абалдардын санын белгилеп, төмөнкүнү алабыз:

$$dW(E) = \frac{e^{-\frac{E}{kT}} d\Omega(E)}{\int e^{-\frac{E}{kT}} d\Omega(E)}$$

Андан ары (1.5.4.) туюнтмасынын жардамында $d\Omega(E)$ ни табабыз:

$$d\Omega(E) = \frac{d\Gamma(E)}{(2\pi)^f} = \frac{d\Gamma}{dE} \cdot \frac{dE}{(2\pi)^f},$$

анда

$$dW(E) = \frac{e^{-\frac{E}{kT}} \frac{d\Gamma}{dE} dE}{\int e^{-\frac{E}{kT}} \frac{d\Gamma}{dE} dE} \quad 1.13.13.$$

Ошентип, **классикалык каноникалык бөлүштүрүүнү** алдык. Бул жерде ал системанын энергиясы үчүн ыктымалдыктардын бөлүштүрүлүшү катары жазылган. Ыктымалдыктын тыгыздыгы:

$$\rho(E) = \frac{e^{-\frac{E}{kT}} \frac{d\Gamma}{dE}}{\int e^{-\frac{E}{kT}} \frac{d\Gamma}{dE} dE}$$

формуласы аркылуу туюнтулат. Бөлчөктүн бөлүмүндөгү интеграл системанын энергиясынын маанилери үчүн ыктымалдыктын тыгыздыгынын бирге нормаланышын камсыз кылат. Энтропиянын классикалык (1.11.4.) аныктоосуна ылайык (1.13.13.) бөлүштүрүү формуласына $\Omega(E)$ абалдардын санынын ордуна $d\Gamma/dE$ чоңдугу киришин да белгилеп кетели.

(1.13.13.) туюнтмасын

$$dW(E) = \frac{e^{-\frac{E}{kT}} d\Gamma}{\int e^{-\frac{E}{kT}} d\Gamma} \quad 1.13.14.$$

көрүнүшүндө жазалы. Мындай көрүнүштө алынган классикалык каноникалык бөлүштүрүү системанын абалын мүнөздөөчү фазалык чекит фазалык мейкиндиктин көлөмүнүн $d\Gamma$ элементиинде болуп калышынын ыктымалдыгын аныктайт. Бул системанын жалпыланган координаттары жана жалпыланган импульстары бир убакта тиешелеш $(q, q+dq)$ жана $(p, p+dp)$ интервалдарында жаткан маанилерин алат, ал эми энергия $E(q, p)$ га барабар болот дегенге тең күчтүү. Ошондуктан (1.13.14.) туюнтмасы мурда алынган (1.10.3.) формуласына дал келет.

Бардык чоңдуктардын q жана p дан көз карандылыгын көргөзүп (1.13.14.) бөлүштүрүүсүн төмөнкүдөй көрүнүштө жазалы:

$$dW(q, p) = \frac{1}{I} e^{-\frac{E(q,p)}{kT}} dqdp, \quad 1.13.15.$$

мында
$$I = \int e^{-\frac{E(q,p)}{kT}} dqdp. \quad 1.13.16.$$

Классикалык статистикадагы I статистикалык интегралы кванттык статистикадагы Z статистикалык суммасынын кызматын аткарат.

(1.13.13.), (1.13.14.) жана (1.13.15.) классикалык бөлүштүрүүлөрү чектүү колдонулушка ээ (классикалык статистикалык физиканы кайсы чектерде колдонууга болорун аныктаган критерий V главада берилет). Бул жагынан алар так кванттык туюнтмаларга уттурушат. Бирок кванттык формулалар боюнча эсептөөлөр көпчүлүк учурларда өтө татаалдашып кетет. Ошондуктан конкреттүү эсептөөлөрдө көбүнчө жакындаштырылган **дээрлик классикалык** туюнтмалар колдонулат. Мисалы, статистикалык сумманын (1.13.6.) формуласында

$$Z = \sum_E \Omega(E) e^{-E/kT}$$

суммалоо төмөнкү интегралдоого алмаштырылат:

$$Z = \int e^{-E/kT} d\Omega(E)$$

$d\Omega(E)$ (1.5.4.), (1.5.6.) жана (1.5.8.) формулаларынын биринин жардамында аныкталат, атап айтканда:

$$Z = \frac{1}{N!(2\pi)^{3N}} \int e^{-E/kT} dq dp \quad 1.13.17.$$

дээрлик классикалык туюнтмасы газдардын касиеттерин үйрөнүүдө колдонулат (III главаны караңыз).

(1.13.17.) статистикалык суммасы (1.13.16.) статистикалык интегралынан $\frac{1}{N!(2\pi)^{3N}}$ турактуу көбөйтүүчүсү менен гана айрымаланат. Бирок, ансыз системанын термодинамикалык мүнөздөмөлөрү үчүн ар тараптан туура туюнтмаларды алуу мүмкүн эмес.

Статистикалык физиканын негизги түшүнүктөрүнүн жана принциптеринин жыйындысы

Статистикалык система өтө көп сандагы өз ара начар аракеттенишүүчү дээрлик көз карандысыз подсистемалардан турат. Система туюк, ал эми подсистемалар дээрлик туюк деп каралат.

Системанын микроабалы анын бардык микробөлүкчөлөрүнүн механикалык абалы катары, б.а. q_i координаттарынын жана p_i импульстарынын $3N$ түгөй маанилеринин көптүгү катары берилет. Кванттык системалар үчүн бардык подсистемалардын кванттык абалдары көрсөтүлөт.

Статистикалык бөлүштүрүү системанын түрдүү макроабалдарда болушунун ыктымалдыгын

$$W_i = V(\varepsilon_i); \quad dW = \rho(q, p) d\Gamma,$$

жана аны менен кошо макроабалдын параметрлери болгон чоңдуктардын орточо маанилерин аныктайт:

$$\bar{L} = \sum_i L_i W_i; \quad \bar{L} = \int L \rho d\Gamma.$$

Статистикалык тең салмактуулук системада өз алдынча орношот. Ал абал статистикалык бөлүштүрүү функциясынын убакыт боюнча турактуулугу менен айрымаланат. Ага максималдык термодинамикалык ыктымалдык туура келет.

Статистикалык физиканын негизги жобосу болуп микроканоникалык бөлүштүрүү постулаты эсептелет. Андан теориялык жана практикалык изилдөөлөрдө кеңири колдонулуучу каноникалык бөлүштүрүү алынат.

Системаны статистикалык жана термодинамикалык сүрөттөөлөрдүн байланышы Больцмандын $S = k \ln W_T$ формуласына негизделет.

Тең салмаксыз системалардын тартиби Больцмандын формуласынын жардамында окуп үйрөнүлөт. Мында тең салмаксыз система дээрлик көз карандысыз тең салмактуу подсистемалардын көптүгү катары каралат.

II ГЛАВА СТАТИСТИКАЛЫК ТЕРМОДИНАМИКА

2.1. Абалдын термодинамикалык параметрлери

Термодинамика илим катары жылуулук кыймылынын табияты аныкталганга чейин калыптанган, ошондуктан термодинамиканын изилдөө методу ички кыймыл жөнүндөгү көз караштарга таянбайт жана **феноменологиялык** деп аталат.

Ар кандай макроскопиялык объект **термодинамикалык система** катары каралышы мүмкүн. Азыркы термодинамика тең салмактуу жана, ошондой эле, тең салмаксыз абалдагы системаларды да изилдеп үйрөтөт. Биз бул курста негизинен "тең салмактуу" термодинамикага токтолобуз. Физикалык нерселердин ичиндеги микроскопиялык кыймылды термодинамика изилдебегени менен мындай кыймыл реалдуу жашайт. Ошондуктан термодинамика ички кыймыл жөнүндө эч нерсе "билбей" туруп аны кабыл алууга, ага белгилүү энергия ыйгарууга, анын касиеттери жана макроскопиялык мүнөздөмөлөрү жөнүндө кандайдыр-бир тыянактарды жасоого мажбур болот. Бул илимде киргизилген жоболордун бардыгы эксперименталдык маалыматтарды үйрөнүүгө жана жалпылоого негизделген. Термодинамиканын негизги маселелери жана тыянактары жалпы физика курсунда кеңири каралган. Биз термодинамиканы жылуулук кыймылынын, жылуулук кубулуштарынын жана касиеттеринин табияты жөнүндөгү статистикалык көз караштарга таянып үйрөнөбүз. Мындай жол менен термодинамикалык түшүнүктөрдү, чоңдуктарды жана закондорду статистикалык талкуулоого мүмкүнчүлүк ачылат. Ошондуктан термодинамикалык түшүнүктөр жана жоболор менен бирге мындан ары алардын статистикалык негизделишин да кошо келтиребиз.

Термодинамикалык системалар бири-биринен заттын саны, көлөмү, химиялык составы жана ички түзүлүшү, басымы, температурасы, магниттелүүсү, электрдик абалы, беттик тартылуусу ж.б., боюнча айырмаланышат. Заттардын жана кубулуштардын түрдүү касиеттери **системанын параметрлери** деп аталышкан физикалык чоңдуктардын жардамында сүрөттөлөт. *Көз карандысыз параметрлердин маанилеринин көптүгү системанын абалын аныктайт.* Берилген объектти же жүрүп жаткан процессти кайсы параметрлердин жардамында жетишерлик толук сүрөттөөгө болорун тажрыйба көрсөтөт. Системанын мурдагы абалдарынан көз каранды болбостон анын убакыттын берилген моментиндеги

абалы (б.а., көз карандысыз параметрлердин көптүгү) аркылуу толук аныкталган чоңдуктар **абалдын функциялары** деп аталышат.

Параметрлер **сырткы** жана **ички** деп бөлүнүшөт. *Ички параметрлер системанын өзүнүн касиеттеринен көз каранды, ал эми сырткы параметрлер системага кирбеген нерселердин таасири аркылуу аныкталат.* Мисалы, эгерде идиште газ камалган болсо, анда анын көлөмү сырткы, ал эми басымы ички параметр болот. Бирок мындай ажыратуу конкреттүү учурга көз каранды. Мисалы, эгерде газ цилиндрде кыймылдуу поршендин жардамында кысылган болсо, анда анын көлөмү ички, басымы сырткы параметр болуп эсептелет.

Параметрлерди **интенсивдүү** жана **экстенсивдүү** деп да бөлүшөт. *Системадагы заттын санынан же массасынан түздөн-түз көз каранды болбогон чоңдуктар интенсивдүү параметрлердин тобун түзүшөт.* Алар, мисалы, басым, температура. *Массага же бөлүкчөлөрдүн санына пропорциялаш болгон параметрлер экстенсивдүү чоңдуктарга кирет.* Экстенсивдүү чоңдуктарга мисал катары системанын көлөмүн жана энергиясын келтирүүгө болот. Эгерде бирдей шартта жайланышкан эки бирдей системаны бириктирсек, анда интенсивдүү факторлордун маанилери өзгөрбөйт, ал эми жалпы системанын энергиясы жана көлөмү айрым подсистемалардыкына караганда эки эсе чоңоет. Экстенсивдүү параметрлер системанын жалпы касиеттерин мүнөздөшөт жана аддитивдүүлүк касиетине ээ болушат. Ал эми интенсивдүү параметрлер системанын ар бир чекитинде белгилүү маанилерге ээ болушат.

Параметрлердин бир тобу (мисалы, масса, көлөм, басым) системанын механикалык мүнөздөмөлөрү болушат. Аларга бөлүкчөлөрүнүн механикалык энергияларынын жыйындысы катары аныкталуучу системанын энергиясын да кошууга болот. Башка параметрлер системанын электрдик же, айталы, оптикалык касиеттерин сүрөттөшөт. Дагы бир тобу заттардын жылуулук касиеттери жөнүндөгү илим катары термодинамикага гана мүнөздүү; алар, мисалы, температура, энтропия ж.б. Системанын басымы, энергиясы ж.б. мүнөздөмөлөрү температурадан көз каранды болушары белгилүү. Мындан бул термодинамикалык чоңдуктар өздөрүнүн механикалык аналогдоруна (уйкаштарына) толук теңдеш эместигин көрүүгө болот.

*Эгерде убакыттын өтүшү менен системанын параметрлери өзгөрүшпөсө, анда анын абалы **стационардуу** деп аталат.* Системанын мүнөздөмөлөрүнүн жок дегенде биринин өзгөрүшү абалдын өзгөрүшү, башкача айтканда системада кандайдыр бир физикалык процесстин жүрүп жаткандыгы жөнүндө кабар берет.

Системанын ар кандай ички агымдар токтоп, ар тараптан толук бир тектүүлүк орногон стационардуу абалы **тең салмактуу абал** деп аталат.

Сырткы телолор менен энергия да, бөлүкчө да алмашпаган система **туюк система** деп аталат. Тажрыйбалар түрдүү чекиттеринде температура, басым, кайсы бир заттын концентрациясы ж.б., чоңдуктар түрдүүчө маанилерге ээ болушкан бардык туюк системаларда ал бир тектүү болмоюнча созулуучу теңелүү процесси жүрө тургандыгын көрсөтөт. Туюк система убакыттын өтүшү менен тең салмактуу абалына келет жана өз алдынча андан чыкпайт.

Бул жобонун статистикалык негизделиши экинчи главада берилген болчу. Бул көз караш боюнча тең салмактуу абал - эң ыктымалдуу абал. Тең салмактуу абалдагы системалар статистикалык теорияда жөнөкөй жана универсалдуу бөлүштүрүү функцияларынын (микрoканоникалык же каноникалык) жардамында сүрөттөлүшөт.

Тең салмактуу макроабалды сүрөттөгөн физикалык чоңдуктарды **термодинамикалык чоңдуктар** деп аташат.

Статистикалык термодинамикада бардык ички термодинамикалык параметрлер бөлүштүрүү функциясынын жардамында эсептелген орточо чоңдуктар катары аныкталышат. Термодинамика физикалык чоңдуктардын флуктуациясын эсепке албайт, аларды статистикалык теорияда атайлап үйрөнүшөт (VI главаны караңыз).

Сырткы термодинамикалык параметрлер да так берилген (белгилүү) деп эсептелишет.

Системанын тең салмактуу абалы чектүү сандагы параметрлердин жардамында сүрөттөлөт. Ал параметрлердин ортосунда системанын касиеттеринин өз ара байланышын жана системада жүрүүчү процесстерди чагылдыруучу белгилүү бир көз карандылыктар жашайт. Ал көз карандылыктарды үйрөнүү термодинамиканын негизги маселелеринин бири болот. Мындай көз карандылыктардын мисалы катарында жалпы физика курсунан белгилүү болгон идеалдуу газдын абалынын теңдемесин

$$PV = \frac{n}{\mu} RT,$$

анын ички энергиясынын туюнтмасын

$$U = \frac{n}{\mu} C_V T$$

ж.б. келтирүүгө болот. Эгерде мындай көз карандылыктар термодинамикада тажрыйбаларды жалпылоодон алынса, статистикалык

термодинамика аларды өзүнүн баштапкы жоболорунан теориялык жол менен келтирип чыгарат.

Бардык ички параметрлер сырткы параметрлердин жана температуранын функциясы болушат. Бул сүйлөм, мисалы, көлөмдүн, температуранын жана бөлүкчөлөрдүн санынын берилиши газдын абалын бир маанилүү аныктайт, себеби энергия, басым, энтропия ж.б. чоңдуктар V , T жана N аркылуу табылат дегенди билдирет.

2.2. Температура, анын энтропия аркылуу аныкталышы. Температуранын абсолюттук нөлү. Терс температуралар

Жылуулук кубулуштарынын теориясында температура түшүнүгү фундаменталдык мааниге ээ. Биз (1.13.) тө статистикалык температура ($\theta = kT$) менен таанышкан элек. Ал ички кыймылдын интенсивдүүлүгүнүн чени катары жалпы системанын тең салмактуу абалын мүнөздөйт. Бөлүкчөлөрдүн энергиялары боюнча бөлүштүрүлүшү θ дан көз каранды: θ канчалык жогору болсо, чоң энергиялуу бөлүкчөлөрдүн саны ошончолук көп жана тескерисинче. Андан сырткары, θ параметри бул параметрдин бирдей же түрдүү маанилерине ээ болгон эки системанын ортосунда тең салмактуулук болорун же болбошун айтууга мүмкүндүк берет. Термодинамикада да температуранын аныкталышы, θ га окшоп, эки системанын ортосундагы жылуулук алмашуу менен байланышкан.

Жылуулук алмашуу түшүнүгүн талкулоону кийинкиге (2.7.) калтырып, төмөнкү мисалга кайрылалы.

Сырткы параметрлери турактуу сакталган эки системаны алалы. Алардын ар бири тең салмактуу абалында болсун. Эгерде аларды өз ара аракеттенише жана энергия алмаша ала тургандай кылып бириктирсек, анда же эки система тең салмактуулукта калат, демек, жалпы система да тең салмактуулукта болот, же системалардын тең салмактуулугу бузулат, алардын абалдары өзгөрөт. Ошентип, бардык макросистемалар берилген шарттарда бири-бири менен тең салмактуулукта болуу же болбоо касиетине ээ болушат. Демек, термодинамикалык системалардын абалын өзгөчө чоңдук менен мүнөздөө зарылчылыгы келип чыгат. Ал чоңдукту **термодинамикалык температура** деп аташты.

Термодинамикалык тең салмактуулуктун транзитивдүүлүгү температураны обьективдүү өлчөөгө мүмкүндүк берет. А, В жана С

тең салмактуу үч система берилсин дейли. Эгерде А жана В системаларына айрым-айрым тийиштиргенде С системасы алардын ар бири менен тең салмактуулукта болсо, анда А жана В системаларын тийиштиргенде алар да өз-ара тең салмактуулукта болушат. Башкача айтканда, эгерде А жана С системаларынын температуралары барабар, ошондой эле В жана С системаларынын температуралары да барабар болсо, анда А жана В системаларынын температуралары да барабар болушат. Ошондуктан нерселердин температурасын аларды бири-бири менен түздөн-түз тийиштирбей туруп эле салыштырууга болот. Температураны өлчөө үчүн белгилүү абалдардагы нерселердин системасын алып, аларга температуранын кандайдыр бир сандык маанилерин ыйгарып чыгуу зарыл. Температуранын шкаласы мына ушундай жол менен түзүлөт.

Температуранын өзгөрүшү системанын башка ички параметрлерин өзгөртөт. Сырткы параметрлер турактуу сакталган учурда бул байланыш бир маанилүү болот, натыйжада тиешелеш физикалык чоңдуктун мааниси боюнча температура жөнүндө сөз кылууга мүмкүндүк түзүлөт. Бардык термометрлердин түзүлүшү мына ушуга негизделген. Термометрдин конструкциясына жараша температура сымап мамычасынын узундугу, газдын көлөмү, электрдик каршылык, ж.б. аркылуу аныкталышы мүмкүн.

Конкреттүү термометрдин көрсөтүүсү боюнча аныкталган температураны **эмпирикалык температура** деп аташат. Термометрдин шкалаларын бирдей кылып тандап алган учурда да, эгерде алар ар түрдүү түзүлүшкө ээ болушса, таяныч чекиттеринде гана бирдей маанилерди көрсөтүштөрүн белгилеп кетүү зарыл. Ошондуктан термодинамикада тигил же бул термометрди тандап алуудан көз каранды болбогондой түрдө температураны өлчөө өзгөчө мааниге ээ.

Физикада Кельвиндин шкаласы (**температуранын абсолюттук шкаласы**) кеңири колдонулат:

$$T = t + 273,15 \text{ K},$$

мында t - Цельсийдин шкаласы боюнча аныкталган температура (Цельсий шкаласы - 0°C мааниси нормалдык атмосфералык басым астында эрип жаткан музга, ал эми 100°C - ушул эле шартта кайнап жаткан сууга ыйгарылган бир калыптагы шкала).

Кельвиндин шкаласын колдонгондо газ термометринин жардамында өлчөнүүчү T температураны $\theta = iT$ формуласынын жардамында аныкталган статистикалык температурага (θ) салыштырууга болот. Температураны Кельвин ($^{\circ}\text{K}$) менен жана энергетикалык бирдиктерде (Дж , эВ) өлчөшөт:

$$1\text{K} \approx 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ Дж}, \quad \text{же} \quad 1\text{K} \approx 8,6 \cdot 10^{-5} \text{ эВ}.$$

Температуранын жалпы физика курсунда каралган айрым аныктоолоруна (мисалы, температура-нерсенин ысыктыгынын чени; Карнонун теоремасы боюнча абсолюттук (Т) температураны аныктоо; температуранын молекулалык-кинетикалык аныкталышы) токтолбостон анын толук термодинамикалык аныкталышын карайлы.

Энергиялары E_1 жана E_2 болгон эки туюк макросистемалардын ортосунда энергия алмашууга шарт түзүлсүн дейли. Макросистемалардын өз ара аракеттенишүү энергиясы аз болорун эске алып жалпы системанын энергиясын

$$E = E_1 + E_2 \quad 2.2.1.$$

түрүндө жаза алабыз. Ал эми анын толук эмес термодинамикалык тең салмактуулугу учурундагы, б.а. алгачкы тең салмактуу эмес абалындагы энтропиясы

$$S = S_1(E_1) + S_2(E_2). \quad 2.2.2.$$

Жалпы система да туюк болгондуктан жылуулук алмашуу процессинде анын энтропиясы өсүп, термодинамикалык тең салмактуу абалында максималдык маанисине жетет:

$$dS \geq 0, \quad 2.2.3.$$

мында барабардык белгиси системанын термодинамикалык тең салмактуу абалына тиешелүү. (2.2.1.) жана (2.2.2.) формулаларынан жалпы системанын энтропиясын подсистемалардын биринин энергиясынан, мисалы, E_1 ден функция катары кароого болорун көрүүгө болот. Муну эске алып, (2.2.3.) тү өзгөртүп жазалы:

$$dS = \left(\frac{\partial S_1}{\partial E_1} + \frac{\partial S_2}{\partial E_2} \frac{dE_2}{dE_1} \right) dE_1 \geq 0$$

же, (2.2.1.) барабардыгынан $dE_2 = -dE_1$,

$$\text{анда} \quad dS = \left(\frac{\partial S_1}{\partial E_1} - \frac{\partial S_2}{\partial E_2} \right) dE_1 \geq 0. \quad 2.2.4.$$

Мында энтропия бир гана системанын толук энергиясынан эмес, сырткы шарттарды мүнөздөгөн башка параметрлерден да функция экендигин эске алып энтропиядан энергия боюнча туундуну белгилөө үчүн жекече туундунун белгисин колдондук.

Термодинамикалык тең салмактуулук учурунда жалпы системанын энтропиясы максимумга жетип, анын дифференциалы нөлгө барабар, демек, мындай шартта

$$\frac{\partial S_1}{\partial E_1} = \frac{\partial S_2}{\partial E_2}. \quad 2.2.5.$$

Жылуулук алмашууга катышкан системалардын энтропиясынын алардын энергиясынан анык көз карандылыгын билүү менен (2.2.5.)

формуласынан ал системалардын энергияларынын тең салмактуу маанилерин (\overline{E}_1 жана $\overline{E}_2 = E - \overline{E}_1$) аныктоого болот. Жылуулук алмашуу кезиндеги термодинамикалык тең салмактуулуктун келтирилген шартын көп сандагы подсистемалардын өз ара энергия алмашуу учуруна жалпылап төмөнкүдөй жаза алабыз:

$$\frac{\partial}{\partial \Gamma_1} = \frac{\partial}{\partial \Gamma_2} = \dots = \frac{\partial}{\partial \Gamma_n}. \quad 2.2.5a.$$

Ошентип, *термодинамикалык тең салмактуулук учурунда подсистеманын энтропиясынан анын энергиясы боюнча алынган туунду бардык тийишип турган подсистемалар үчүн бирдей турактуу чоңдук болот.*

Жогоруда температурага коюлган талапты эске алып, аны $\frac{\partial}{\partial \Gamma}$ чоңдугу менен байланыштырууга болорун көрүүгө болот. Биз аныктай турган чоңдуктун-температуранын касиеттери ал жөнүдө калыптанган тарыхый көз караштарга дал келсин үчүн биз бул байланышты төмөнкүдөй

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial}{\partial \Gamma}, \quad 2.2.6.$$

көрүнүштө жазып аны абсолюттук температуранын аныктоосу катары кабыл алабыз: *системанын энтропиясынан энергиясы боюнча алынган туундуга тескери чоңдук системанын абсолюттук температурасы деп аталат.*

Демек, (2.2.5a) формуласы боюнча, өз ара тең салмактуулукта турушкан нерселердин температуралары бирдей $T_1 = T_2 = \dots = T_n$. Энтропия сыяктуу эле температура да макроскопиялык нерселер үчүн гана мааниге ээ болгон статистикалык мүнөздөгү чоңдук болуп эсептелет.

(2.2.6.) туюнтмасы менен аныкталуучу температуранын айрым касиеттерин карап көрөлү:

1. Температураны нерселердин ысыктыгынын чени катары караган көз карашка ылайык жылуулук алмашуу учурунда энергия температурасы жогору (ысык) болгон нерседен температурасы төмөн (муздак) болгон нерсеге өтүшү керек. (2.2.6.) аныктоосу бул талапты канааттандыраарын текшерүү кыйын эмес. Чындыгында, туюк системада термодинамикалык тең салмактуулук абалы орной элек учурда (2.2.4.) формуласынан (2.2.6.) аныктоосун пайдаланып төмөнкүгө ээ болобуз:

$$dS = \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) dE_1 > 0 \quad 2.2.7.$$

Эгерде энергия биринчи подсистемадан экинчисине берилсе, анда $dE_1 < 0$ жана (2.2.7.) барабарсыздыгы орун алсын үчүн $T_1 > T_2$ болушу керек. Демек, (2.2.6.) формуласы боюнча аныкталуучу температура жогоруда коюлган талапты канааттандырат дейбиз.

2. Температураны термодинамикалык тең салмактуулук абалында бардык өз ара тийишип турган подсистемалар үчүн бирдей болгон чоңдук катары аныктаганда жалпы системанын энтропиясынын дифференциалы $dS=0$ болорун пайдаландык. Бул барабардык энтропиянын экстремумунун зарыл гана шарты. Термодинамикалык тең салмактуулук абалындагы системанын энтропиясынын максимум принцибинен төмөнкүнү да алууга болот:

$$\frac{\partial S}{\partial E_1} < 0. \quad 2.2.8.$$

Бул шартты пайдаланалы. (2.2.4.) жана (2.2.6.) нын негизинде

$$\frac{\partial S}{\partial E_1} = -\frac{1}{T_1} \cdot \frac{\partial T_1}{\partial E_1} + \frac{1}{T_2} \cdot \frac{\partial T_2}{\partial E_1} \cdot \frac{dE_2}{dE_1}.$$

$dE_2 = -dE_1$, ошондой эле термодинамикалык тең салмактуулук учурунда $T_1 = T_2 = T$ болорун эске алып жана (2.2.8.) максимум шартын пайдаланып

$$\frac{\partial S}{\partial E_1} = -\frac{1}{T} \left(\frac{\partial T_1}{\partial E_1} + \frac{\partial T_2}{\partial E_2} \right) < 0. \quad 2.2.9.$$

Өз ара аракеттенишүүчү системалар бирдей болсун дейли. Анда

$$\frac{\partial T_1}{\partial E_1} = \frac{\partial T_2}{\partial E_2} = \frac{\partial T}{\partial E},$$

жана (2.2.9.) дан $\frac{\partial T}{\partial E} > 0. \quad 2.2.10.$

Ошентип, температура системанын энергиясынын өсүүчү функциясы б.а. $dE > 0$ болсо, $dT > 0$ деген жыйынтыкка келебиз. Бул мааниде *температура системанын жылуулуктан дүүлүгүүсүнүн чени*, же башка сөз менен айтканда-*жылуулук кыймылынын интенсивдүүлүгүнүн чени* деп айтууга болот. Системанын жылуулуктан дүүлүгүү энергиясын негизги кванттык абалдын энергиясынан (E_0 -системанын мүмкүн болгон эң кичине энергиясынан) баштап эсептөө керек. Жылуулуктан дүүлүгүү энергиясы нөлгө умтулганда (системанын энергиясы негизги абалдын энергиясына умтулат) (2.2.10.) формуласына ылайык

системанын температурасы өзүнүн мүмкүн болгон эң кичине маанисине умтулат. Температуранын бул эң кичине (минималдык) мааниси анын **абсолюттук нөлү** үчүн кабыл алынган: $T=0$. (2.2.10.) формуласы боюнча *абсолюттук нөлдөн төмөн температуранын болушу мүмкүн эмес, анткени жылуулуктан дүүлүгүү энергиясы терс боло албайт.*

3. Эгерде энтропиянын системанын энергиясынан жана термодинамикалык координаттардан көз карандылыгынын айкын көрүнүшү белгилүү болсо, анда температуранын (2.2.6.) аныктоосу ошол эле учурда системанын абалынын калорикалык теңдемеси (E , λ жана T ны байланыштырган) болот. Бизге идеалдуу газ үчүн Ω , V көз карандылыгы ((1.3.13.) жана (1.5.7.)) белгилүү. Аны пайдаланып идеалдуу газдын энтропиясын аныктайбыз:

$$S = \text{const} + \frac{3Nk}{2} \ln E + Nk \ln V, \quad 2.2.11.$$

жана температуранын (2.2.6.) аныктоосунан

$$\frac{1}{T} = \frac{3Nk}{2E},$$

же
$$E = \frac{3}{2} NkT. \quad 2.2.12.$$

Бир атомдуу идеалдуу газдын энергиясы анын молекулаларынын кинетикалык энергияларынын суммасына, б.а. $E = N \frac{m\overline{v^2}}{2}$ болорун пайдаланып, төмөнкүнү алабыз:

$$\frac{m\overline{v^2}}{2} = \frac{3}{2} kT. \quad 2.2.13.$$

Абсолюттук температура менен идеалдуу газдын молекулаларынын орточо кинетикалык энергиясынын алынган байланышы биз киргизген температуралык шкала жумушчу зат катары идеалдуу газ колдонулган термометрдин эмпирикалык шкаласы менен дал келерин көрсөтөт. Демек, (2.2.6.) туюнтмасы менен аныкталган температураны кадимки газ термометри менен өлчөөгө болот. Чындыгында, T температурасы менен ∂/∂ туундусунун байланышы ушул максатта (2.2.6.) көрүнүшүндө кабыл алынган эле.

Энергиянын температурадан (2.2.12.) көрүнүшүндөгү көз карандылыгы идеалдуу газ үчүн гана туура болорун белгилеп кетүү зарыл. Абалдын калорикалык теңдемесинин так көрүнүшү толугу менен Ω көз карандылыгынан аныкталат жана башка системалар (суюктуктар, катуу нерселер, магнетиктер ж.б.) үчүн (2.2.12.) ден бир кыйла айрымаланышы мүмкүн. Ошондуктан (2.2.13.) тү

температуранын жалпы аныктоосу деп эсептөөгө эч кандай негиз жок.

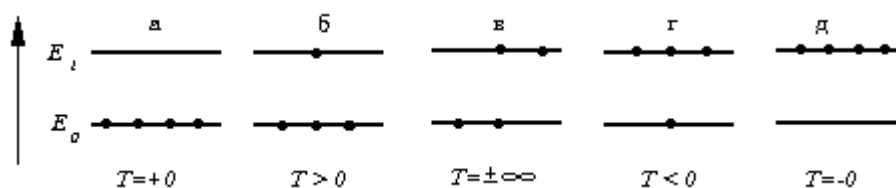
Энтропия системанын иретсиздигинин чени деген көз карашты пайдаланып температуранын жалпы термодинамикалык (2.2.6.) аныктоосуна көрсөтмөлүүлүктү берүү пайдалуу. Чындыгында, энтропия системанын термодинамикалык тең салмактуулук абалындагы тең ыктымалдуу бардык микроабалдарынын санынын логарифми ($\ln \Omega$) аркылуу аныкталат. Ал эми системанын бул микроабалдардын каалаган биринде болушунун ыктымалдыгы нормалаштыруу шартынан

$$W_i = \frac{1}{\Omega}.$$

Демек, системанын энтропиясы канчалык чоң болсо, анын берилген микроабалда болушунун ыктымалдыгы ошончолук аз, система жөнүндөгү биздин билгенибиздин аныксыздыгы ошончолук көп, б.а. иретсиздик ошончолук күчөгөн болот. Бул ой жүгүртүүлөрдү эске алып, *температура системага кичине энергия берилген кезде андагы иреттүүлүк кандай өзгөрө тургандыгын көрсөтөт* деп айтууга болот. Эгерде системага кичине Δ энергиясын бергенде андагы иретсиздик аябай күчөсө ($\Delta > 0$ жана өтө чоң), анда (2.2.6.)га ылайык, системанын баштапкы температурасы төмөн болгон болот. Эгерде иретсиздик анча күчөбөсө ($\Delta > 0$, бирок аз), анда баштапкы температура жогору болгон болот. Эң акырында, эгерде системага берилген энергия ($\Delta > 0$) андагы иретсиздикти азайтса, б.а. иреттелүүгө алып келсе ($\Delta < 0$), анда ал-система **абсолюттук температурасы терс** болгон абалда турат дегенди түшүндүрөт. Мындай абалдар энергиясынын мүмкүн болгон маанилеринин спектри жогору жагынан чектелген системаларда гана жашашы мүмкүн. Кадимки атом-молекулалык системаларда бул абал байкалбайт, себеби бөлүкчөлөрдүн кинетикалык энергиясы каалашынча чоң боло алышы мүмкүн. Мындай системалардын температурасы ар дайым оң ($T > 0$) болот. Кинетикалык энергия түшүнүгү мааниге ээ болбогон **спиндик системалар** гана бүгүнкү күндө терс температуралуу абалы узакка жашаган жалгыз термодинамикалык объект болуп эсептелет. Азырынча терс температуралуу системалар табигый шарттарда байкала элек, алар атайын лабораториялык эксперименттерде гана алынышы мүмкүн. Алсак, LiF кристаллындагы литийдин ядролук спиндеринин подсистемасын терс температуралуу абалда биринчи болуп америкалык физиктер Парселл жана Паунд 1951-жылы алышкан.

Спиндик системалардын мүнөздүү өзгөчөлүктөрүн кыскача санап өтөлү. Спиндик системанын температурасы анын энергетикалык деңгээлдеринин ээлишинин (толтурулушунун) катышын аныктайт (5-

сүрөттү караңыз). Терс температуралар деңгээлдердин "инверсиялык" ээлиши (энергиянын жогорку деңгээлиндеги спиндердин саны төмөнкүгө караганда көп, c, d) менен мүнөздөлөт жана оң температураларга салыштырганда бир кыйла жогору болушат. Спиндик системанын эң төмөнкү температурасы болуп $T=+0$ (спиндердин бардыгы энергиянын төмөнкү деңгээлинде, a), ал эми максималдык температурасы $T=-0$ (спиндердин бардыгы энергиянын жогорку деңгээлинде, d) болот. $T = \pm\infty$ температуралары бири-биринен айрымаланышпайт, анткени алар системанын бир эле абалына (эки деңгээл барабар ээленген, b) туура келет.



5- үрө

Терс температуралуу системалар бир кызык өзгөчөлүккө ээ болушат. Эгерде мындай система аркылуу жыштыгы $\nu = \frac{E_1 - E_0}{h}$ болгон нурданууну өткөрсөк, анда бул нурдануу бөлүкчөлөрдү ошондой эле жыштыктагы кошумча нур чыгаруу менен төмөнкү энергетикалык деңгээлдерге өтүүгө мажбурлайт. Бул эффект кванттык генераторлор менен кванттык күчөткүчтөрдүн (мазерлер менен лазерлердин) иштешинде пайдаланылат.

Терс абсолюттук температуранын физикалык мааниси статистикалык бөлүштүрүүнүн терс модулу ($\theta < 0$) жөнүндөгү көз караштарга келтирилет. Системанын абалы терс модулдуу статистикалык бөлүштүрүүлөрдүн жардамында сүрөттөлгөн ар кандай учурларда терс температура түшүнүгүн киргизүүгө болот.

2.3. Ички энергия

Биринчи главада микробөлүкчөлөрдүн системасынын статистикалык закон ченемдүүлүктөрүн сүрөттөөдө энергия өзгөчө мааниге ээ болорун белгилегенбиз. Энергиянын фундаменталдык мааниси термодинамикада да сакталат. Бул учурда да бүтүндөй системанын толук энергиясы анын ички энергиясына $E \equiv J$ барабар деп алынат. *Ички энергия системанын абалынын температура жана*

сырткы параметрлер аркылуу аныкталуучу бир маанилүү функциясы болот:

$$U = J(\beta, \lambda).$$

Энергияга болгон мындай көз карашты статистикалык физика бекемдейт. Анын закондоруна ылайык ички энергияны системанын энергиясынын Гиббстин каноникалык бөлүштүрүүсү боюнча аныкталган орточо мааниси катары аныктоого болот:

$$U = \bar{E} = \frac{\sum_E E \Omega(E) \cdot e^{-\frac{E}{kT}}}{\sum_E \Omega(E) \cdot e^{-\frac{E}{kT}}}. \quad 2.3.1.$$

Термодинамика, статистика сыяктуу эле, энергиясы аддитивдүү чоңдук болгон системаларды гана окуп үйрөтөт. Чындыгында бул реалдуу объекттерди кандайдыр бир даражада идеалдаштырууну билгизет. Алсак, эки подсистемадан турган системанын энергиясы, жалпы учурда, айрым подсистемалардын энергияларынын жана алардын өз ара аракеттенишүү энергиясынын суммасына барабар. Макроскопиялык нерселер үчүн акыркы кошулуучуну иш жүзүндө ар дайым эске албай коюуга болот.

Ички энергиянын термодинамикадагы өзгөчө мааниси энергиянын сакталуу закону менен байланышкан. Ички энергиянын энергиянын башка түрлөрүнө айланышынын же анын башка нерселерге берилишинин өзгөчөлүктөрүн аныктоо термодинамиканын башкы маселесин түзөт.

2.4. Басым

Системанын энергиясынын жана энтропиясынын аддитивдүүлүгүнөн пайдаланып, эгерде нерсе жылуулук тең салмактуулугунда болсо, анда энергиянын берилген маанисинде анын энтропиясы (же берилген энтропиядагы энергиясы) нерсенин формасынан эмес, көлөмүнөн (жалпы учурда сырткы параметрден) гана көз каранды деп айтууга болот. Чындыгында эле нерсенин формасынын өзгөрүшүн анын айрым бөлүктөрүнүн орун алмашуусу катары карасак, анда аддитивдүү чоңдук болушкан энергиянын жана энтропиянын маанилери өзгөрбөйт.

Ошентип, тең салмактуу абалдагы кыймылсыз нерсенин макроскопиялык абалын болгону эки чоңдуктун, мисалы, көлөмдүн жана энергиянын жардамында толук аныктоого болот.

Ал эми калган термодинамикалык чоңдуктардын бардыгы бул эки чоңдуктун функциясы катары туюнтулушу мүмкүн. Түрдүү

термодинамикалык чоңдуктардын мындай өз ара байланыштарынын негизинде көз карандысыз өзгөрүлмөлөр катары алардын каалаган башка түгөйүн пайдалана берүүгө болот.

Тең салмактуу макросистемалардын касиеттерин изилдөөнүн мындай мүмкүнчүлүгү белгилүү **термодинамикалык функциялар** методунун негизин түзөт. Ага 2.18де кеңири токтолобуз. Азыр бул методдун жардамында абалдын негизги параметрлеринин бири болгон басымды аныктайлы.

Нерсе өзүнүн көлөмүнүн чегине аракет эткен күчтү табалы. Механиканын белгилүү формулаларына ылайык беттин кандайдыр бир $d\vec{\Pi}$ элементине аракет эткен күч $\vec{F} = - \frac{\partial E(p, q; \vec{r})}{\partial \vec{r}}$, мында $E(p, q; \vec{r})$ - бөлүкчөлөрүнүн координаттарынын жана импульстарынын, ошондой эле беттин берилген элементинин радиус-векторунун (каралып жаткан учурда сырткы параметрдин ролун ойноочу) функциясы катары каралган нерсенин энергиясы.

Орточолоштуруунун термодинамикалык ыкмасын пайдаланып, бул күчтүн орточо мааниси үчүн төмөнкүнү алабыз:

$$\vec{F} = - \frac{\partial E(p, q; \vec{r})}{\partial \vec{r}} = - \left(\frac{\partial E}{\partial \vec{r}} \right) = - \left(\frac{\partial E}{\partial \vec{r}} \right) \frac{\partial \vec{r}}{\partial V},$$

мында V -көлөм. Көлөмдүн өзгөрүшү $dV = d\Pi dr$, анда $\frac{\partial \vec{r}}{\partial V} = d\vec{\Pi}$,

ошондуктан
$$\vec{F} = - \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_S d\vec{\Pi}.$$

Бул формуладан *беттин элементине аракет эткен орточо күч, бул элементке нормаль боюнча багытталган жана анын аянтына пропорциялаш* экенин көрүүгө болот (**Паскальдын закону**). Беттин бирдик аянтына аракет эткен күчтүн абсолюттук чоңдугу

$$P = - \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_S. \quad 2.4.1.$$

басым деп аталат.

Өз ара тең салмактуулукта турушкан нерселердин басымдары да бири-бирине барабар: $P_1 = P_2 = \dots = P_n$. Бул тыянак жылуулук тең салмактуулугундагы системада механикалык тең салмактуулук да орногон деп эсептелишинен эле келип чыгат, б.а., өз ара тең салмактуулуктагы каалаган эки нерсенин бири-бирине аракет этишкен күчтөрү абсолюттук чоңдуктары боюнча барабар, багыттары боюнча карама-каршы болуштары зарыл.

Тең салмактуулук учурунда басымдардын өз ара барабардыгын, температуралардын барабардыгы сыяктуу эле, энтропиянын максимум

шартынан да келтирип чыгарууга болот. Ал үчүн тең салмактуу туюк системанын эки өз ара тийишип турган бөлүгүн карап көрөлү. Энтропиянын максималдуулугунун зарыл шарттарынын бири болуп башка бөлүктөрүнүн абалы турактуу сакталган учурда анын бул эки бөлүктүн көлөмдөрүнүн (V_1 , V_2) өзгөрүшүнө карата максималдуулук шарты эсептелет.

Демек, эгерде $V_1 + V_2 = \text{const}$, ал эми S_1 , S_2 - бөлүктөрдүн энтропиясы жана E_1 , E_2 - энергиялары болсо, анда

$$\frac{\partial S}{\partial V} = \frac{\partial S_1}{\partial V_1} + \frac{\partial S_2}{\partial V_2} \frac{\partial V_2}{\partial V_1} = \frac{\partial S_1}{\partial V_1} - \frac{\partial S_2}{\partial V_2} = \frac{\partial S_1}{\partial V_1} \frac{\partial V_1}{\partial V_1} - \frac{\partial S_2}{\partial V_2} \frac{\partial V_2}{\partial V_2} = 0.$$

$$\frac{\partial S_1}{\partial V_1} = \frac{1}{T_1}, \quad \frac{\partial S_2}{\partial V_2} = \frac{1}{T_2},$$

жана тең салмактуулук учурунда $T_1 = T_2$ экенин эске алсак, анда $P_1 = P_2$ келип чыгат.

Жылуулук тең салмактуулугу орноп жаткан кезде температуралардын теңелишине караганда басымдардын теңелиши (б.а. механикалык тең салмактуулук) кыйла тез жүрөрүн эске алуу зарыл.

Ар кандай тең салмактуу абалдагы нерсенин басымы $P > 0$. Метастабилдүү абалдарда $P < 0$ болушу мүмкүн.

Жалпы физика курсунда газдын жалпы касиетин мүнөздөгөн макроскопиялык (тажрыйбада тикеден-тике өлчөнүүчү) чоңдук - басым менен анын айрым молекулаларына тиешелүү болгон микрочоңдуктардын ортосундагы байланыш келтирилип чыгарылат. Идеалдуу газдардын кинетикалык теориясынын негизги теңдемеси

$$P = \frac{2}{3} n \overline{m \mathcal{E}}$$

боюнча газдын басымы анын молекулаларынын орточо кинетикалык энергиясы аркылуу аныкталат. Басымдын (2.4.1.) аныктоосун келтирип чыгарууда да орточо күч жөнүндө сөз кылганбыз. Демек, басым механикалык гана эмес, статистикалык да мүнөзгө ээ болгон чоңдук. Бир же бир нече молекуланын басымы жөнүндө сөз кылууга болбойт.

2.5. Абалдын термикалык жана калорикалык теңдемелери

Системанын тең салмактуу абалын мүнөздөгөн термодинамикалык параметрлердин ортосунда белгилүү бир көз карандылык жашарын, тактап айтканда, бардык ички параметрлер сырткы параметрлердин жана температуранын функциясы болушарын белгилеп өткөн элек (2.1.). Термодинамиканын бул (экинчи) жобосу

системанын абалынын **термикалык** жана **калорикалык** теңдемелеринин, б.а. температураны (T), сырткы параметрлерди (λ) жана кандайдыр бир тең салмактуу ички параметрди (v_k) байланыштыруучу теңдемелердин жашоосуна алып келет:

$$v_k = f(\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_n; T). \quad 2.5.1.$$

Эгерде ички параметр катары ички энергия эсептелсе ($v_k = U$), анда

$$U = J(\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_n; T) \quad 2.5.2.$$

теңдемеси **энергиянын теңдемеси** же **абалдын калорикалык теңдемеси** деп аталат. (2.5.2.) теңдемесинин жардамында термодинамикада калория менен өлчөнгөн (жылууулук, жылууулук сыйымдуулук, ж.б.) чоңдуктарды аныктоого мүмкүн болгондуктан ал теңдеме ушундайча аталып калган.

Эгерде ички параметр болуп сырткы λ_i параметрине түйүндөш Λ_i жалпыланган күч эсептелсе ($v_k = \Lambda_i$), анда

$$\Lambda_i = \Lambda_i(\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_n; T), \quad i=1, 2, \dots, n, \quad 2.5.3.$$

теңдемелери **абалдын термикалык теңдемелери** деп аталышат. Мындай аталыш бул теңдемелердин жардамында температуранын аныкталышы менен байланышкан.

Системанын абалынын калорикалык жана термикалык теңдемелеринин жалпы саны анын эркиндик даража санына, б.а. системанын абалын мүнөздөөчү көз карандысыз параметрлердин санына барабар. Термодинамиканын экинчи закону абалдын калорикалык жана ар бир термикалык теңдемелери бири-бири менен дифференциалдык теңдемелердин жардамында байланышарын көрсөтөт (2.13.тү караңыз).

Эгерде абалдын бардык теңдемелери белгилүү болсо, анда термодинамиканын закондорунун жардамында системанын термодинамикалык касиеттерин толук аныктоого болот. Бирок, абалдын теңдемелерин термодинамиканын закондорунан келтирип чыгара албайбыз. Алар же тажрыйбадан алынат, же статистикалык физиканын методдорунун жардамында табылат (III-V главаларды караңыз).

Тең салмактуу системалардын касиеттерин үйрөнүүдө термодинамика эң биринчи кезекте **жөнөкөй системаларды** карайт. *Жөнөкөй система деп бөлүкчөлөрүнүн саны турактуу, абалы бир гана сырткы параметр (λ) жана температура (T) аркылуу аныкталган системаны айтабыз.* Башкача айтканда, жөнөкөй системалар - эки эркиндик даражасына ээ болгон бир фазалуу системалар болушат.

Жөнөкөй системанын абалынын термикалык теңдемеси

$$\Lambda = \Lambda(T, \lambda),$$

жана калорикалык теңдемеси

$$U = U(T, \lambda).$$

Эгерде $\lambda \Rightarrow P$ - системанын басымы, ал эми $\lambda \Rightarrow V$ - болсо, анда мындай системанын абалынын термикалык жана калорикалык теңдемелерин төмөнкүдөй жазууга болот:

$$f(P, V, T) = \text{const}, \quad U = U(V, T). \quad 2.5.4.$$

Идеалдуу газдын абалынын термикалык теңдемеси болуп **Клапейрон-Менделеевдин теңдемеси** эсептелет:

$$PV = \frac{n}{\mu} RT. \quad 2.5.5.$$

Турактуу температура кезинде идеалдуу газдын ички энергиясынын анын көлөмүнөн көз карандысыздыгы жөнүндөгү

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = 0$$

Джоулдун законунан идеалдуу газдын абалынын калорикалык теңдемесин алабыз ((2.2.12.) формуланы да караңыз):

$$U = \int C_V dT.$$

Тажрыйбалар бир атомдуу идеалдуу газдын турактуу көлөм кезиндеги жылуулук сыйымдуулугу C_V температурадан көз каранды эместигин көрсөтөт, ошондуктан

$$U = C_V T + U_0. \quad 2.5.6.$$

Реалдуу газдар үчүн эмпирикалык жол менен 150дөн ашык абалдын термикалык теңдемелери аныкталган. Алардын ичинен эң жөнөкөйү жана реалдуу газдардын касиетин алар суюктукка айланганда да сапаттык түрдө туура түшүндүрүүчү теңдеме – **Ван-дер-Ваальстын теңдемеси**

$$\left(P + \frac{a}{V^2} \right) (V - b) = RT. \quad 2.5.7.$$

Ал эми сандык жагынан бул теңдеме - өтө жакындаштырылган теңдеме.

Реалдуу газдын абалынын бир топ так теңдемелери болуп **Дитеричинин биринчи теңдемеси**

$$P(V - b) = RT e^{-\frac{a}{RTV}},$$

Дитеричинин экинчи теңдемеси

$$\left(P + \frac{a}{V^{5/3}} \right) (V - b) = RT,$$

Бертлонун теңдемеси

$$\left(P + \frac{a}{V^2 T} \right) (V - b) = RT$$

ж.б. теңдемелер эсептелишет.

Абалдын термикалык теңдемесин PV көбөйтүндүсү үчүн заттын N/V тыгыздыгынын даражасы боюнча катар түрүндө жазууга болот (абалдын теңдемесинин **вириалдык** формасы):

$$PV = RT \left(1 + \frac{B}{V} + \frac{C}{V^2} + \frac{D}{V^3} + \dots \right), \quad 2.5.8.$$

мында B, C, D, \dots чоңдуктары температуранын функциясы болушат жана **вириалдык коэффициенттер** деп аталышат. Вириалдык катардын биринчи мүчөсү идеалдуу газга туура келет, экинчиси молекулалардын ортосунда эки-экиден, үчүнчүсү үч-үчтөн ж.б.у.с. аракеттенишүүлөрдү эсепке алат.

Реалдуу газдын молекулаларынын ортосундагы өз ара аракеттенишүү күчүнүн кыска аралыкка аракет этүүчү мүнөзүн эске алып Майер жана Боголюбов түрдүү методдордун жардамында төмөнкү теңдемени сунуш кылышты:

$$PV = RT \left(1 + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{B_n}{V^n} \right),$$

мында B_n вириалдык коэффициенттери газдын бөлүкчөлөрүнүн ортосундагы өз ара аракеттенишүүнүн потенциалы жана температура аркылуу туюнтулат (мисалы, IV главаны караңыз).

Абалдын термикалык теңдемесинин жашашынын өзүнөн эле маанилүү натыйжаларды келтирип чыгарууга болот. Чындыгында, өзгөрүлмөлөрдүн бири турактуу сакталган шартта жөнөкөй системанын абалынын өзгөрүшүн изилдеп биз үч термикалык коэффициентке ээ болобуз:

а) кеңейүүнүн термикалык коэффициенти: $\alpha = \frac{1}{V_0} \left(\frac{\partial \tau}{\partial \tau} \right)_{\tau, P_0},$

б) кысылуунун изотермикалык коэффициенти:

$$\beta = - \frac{1}{V_0} \left(\frac{\partial \tau}{\partial \tau} \right)_{\tau, P_0},$$

в) басымдын (серпилгичтүүлүктүн) термикалык коэффициенти:

$$\gamma = \frac{1}{P_0} \left(\frac{\partial \tau}{\partial \tau} \right)_{\tau, P_0}.$$

Системанын абалынын теңдемесинен бул коэффициенттер өз ара

$$\alpha = P_0 \beta \gamma$$

туюнтмасы аркылуу байланышкандыктарын келтирип чыгарууга болот.

Системанын абалынын термикалык жана калорикалык теңдемелеринин ортосундагы байланышты 2.13.тө карайбыз.

2.6. Тең салмактуу процесстер. Кайрылма жана кайрылбас процесстер

Термодинамика тең салмактуу процесстерди үйрөтөт. Эгерде система тиешелеш тең салмактуу абалдардын үзгүлтүксүз катары аркылуу өткөндөй өзгөрүүгө дуушар болсо, анда **процесс тең салмактуу** деп аталат. Тең салмактуу процесс учурунда системанын баштапкы да, акыркы да жана арадагы бардык абалдары да тең салмактуу болушу зарыл.

Теориялык ой жүгүртүүлөрдө тең салмактуу процесстер көбүнчө чексиз жай, дээрлик статикалык мүнөздө жүрүүчү процесстер деп эсептелет. *Дээрлик статикалык (дээрлик тең салмактуу) процесс деп тең салмактуу абалынан өтө аз четтөө менен жүргөн процессти түшүнөбүз.* Ал да дээрлик тең салмактуу абалдардын удаалаш катарынан турган чексиз жай процесс. Тең салмактуу процесстер реалдуу физикалык кубулуштардын идеалдаштырылышы болот жана, чындыгында, жаратылышта кездешпейт. Ал эми дээрлик статикалык процесстер көп жана алар чоң практикалык мааниге ээ. Тең салмактуу процесстер дээрлик статикалык процесстердин пределдик учуру болот.

Процесстерди тең салмактуу (же дээрлик статикалык) деп эсептеген учурларда колдонулган жакындаштыруунун же идеалдаштыруунун маңызын (даражасын) аныктоо үчүн поршендин аракетин астында цилиндрдеги газдын кысылышын карап көрөлү. Поршень кыймылдаганда адегенде анын бетине жакын жердеги газдын тыгыздыгы жогорулайт. Ошондуктан, чындыгында, кысуу учурунда газдын абалы тең салмактуу болбойт. Бирок, эгерде тыгыздалуу заттын аз бөлүгүн камтып, анчалык көп болбосо жана поршень газдын тыгызыраак бөлүгүнүн калыңдыгына барабар аралыкты басып өткүчө ал өтө тез таралууга үлгүрсө, анда тең салмактуулуктан четтөөнү эсепке албай коюуга болот. Башка мисал: эгерде системага анын кайсы-бир чеги аркылуу ошол эле замат бүт көлөмү боюнча тез таралып кете тургандай кылып жылуулук берсек, анда анын бардык чекитинде температура бирдей болуп, тең салмактуулук сакталат.

Жалпы учурда, эгерде процесстин жүрүшүндө кандайдыр-бир эркин параметрдин өзгөрүшүнүн тездиги $\frac{da}{dt}$ ошол эле чоңдуктун релаксация учурундагы өзгөрүшүнүн орточо тездигинен өтө аз болсо

$$\left| \frac{da}{dt} \right| \ll \frac{\Delta}{\tau}, \quad 2.6.1.$$

анда мындай процессти тең салмактуу деп эсептөөгө болот. Мындан ар кандай жетишерлик жай процесс дайыма тең салмактуу процеске жакын болорун көрөбүз. Мисалы, нормалдуу шарттарда газдардын релаксация убактысы $\tau \leq 10^{-8}$ с, ошондуктан алардагы көнүмүш көз караш боюнча тез деп эсептелген абалдын өзгөрүүлөрү да (2.6.1) барабарсыздыгын канааттандыра алышат.

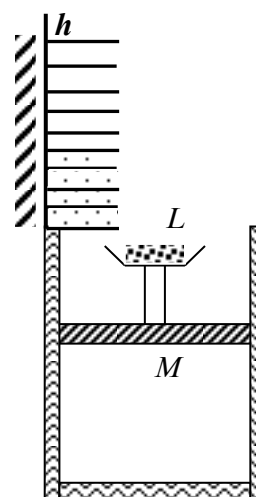
Тең салмактуу процесстердин маанилүү эки касиетин белгилеп кетели.

Биринчиден, тең салмактуу процесстерди график аркылуу көрсөтүүгө болот, себеби тең салмактуу процесстер гана абалдын теңдемесинин жардамында сүрөттөлөт.

Экинчиден, тең салмактуу процесстер кайрылуучулук касиетине ээ болушат. *Кайрылма процесстер деп түз жана тескери багыттарда жүрө ала турган, тескери процесстерде система түз процесстеги абалдарын тескери удаалаштыкта басып өткөн жана курчап турган чөйрөдө байкаларлык (калдыктуу) өзгөрүү жасабай жүргөн процесстерди айтабыз.*

Мындай процессти тагыраак элестетүү үчүн профессор А. Б. Млодзеевский тажрыйбанын бир кызык схемасын сунуш кылган.

М поршенине кум салынган L тактайчасы бекитилген. Эгерде тактайчадан кумдун бир нече бөлүкчөсүн алып тиешелүү h текчесине койсок, анда поршень жеңилдеп газдын басымынын таасиринде башка текченин деңгээлине көтөрүлөт. Бул текчеге дагы бир нече бөлүкчөнү алып койсок поршень дагы көтөрүлөт. Тажрыйбаны ушундай жол менен уланта берели. Эгерде бөлүкчөлөр чексиз кичине жана текчелер чексиз тыгыз жайланышкан болушса, анда поршендин көтөрүүлүсүн чексиз жай



б-сүрө

жана изотермикалык, ал эми басымды газ бирдей жана поршенге аракет эткен сыяктуу эсептөөгө болот. Эгерде эми процессти тескери багытта жүргүзсөк, б. а. ар бир текчеден L тактайчасына чексиз аз бөлүкчөдөн коюп отурсак, анда система түз багытта басып өткөн абалдарын тескери удаалаштыкта

Г з д р д г ы ң с л м к
р ц с с көрсө үүчү а
жрыйб нын с м сы п

өтөт жана бул учурда системанын өзүндө да, аны курчап турган чөйрөдө да эч кандай өзгөрүү пайда болбойт деп айтууга болот.

Кайрылуучулуктун шарттарын канааттандырбаган процесстер кайрылбас процесстер деп аталышат. Жогоруда каралган мисалда, эгерде поршенден бир убакытта көп жүктү алып таштасак, анда ошол замат сырткы басым поршендин астындагы газдын басымынан кичине боло түшөт да, натыйжада газ тез кеңейип, муздайт. Андан тышкары поршень тез кыймылдаган кезде сүрүлүүнүн эсебинен механикалык энергиянын бир бөлүгү айлана-чөйрөнү ысытууга сарпталат. Энергиянын бир бөлүгүнүн коромжуга учураганына байланыштуу, газды ошондой эле тездикте мурдагы көлөмүнө чейин кысуу менен, аны баштапкы абалына кайтара албайбыз. Бул учурда да поршендин астындагы басым газдын башка бөлүгүндөгү басымга караганда чоң болуп, системанын тең салмактуулугу бузулат. Демек, *ар кандай тең салмактуу процесс кайрылма, ал эми ар кандай тең салмаксыз процесс сөзсүз кайрылбас болот* деп айта алабыз.

Табигый процесстердин көпчүлүгү чектүү ылдамдык менен жүрөт жана, ошондуктан, статикалык эмес, тең салмаксыз же кайрылбас болушат (мисалы, жылуулуктун берилиши, газдын боштукка кеңейүүсү, диффузия ж.б.). Ошондой болсо да кайрылма процесстерди үйрөнүү термодинамикада чоң ролду ойнойт, анткени, биринчиден, табияттагы жана механикадагы көптөгөн процесстерди иш жүзүндө дээрлик кайрылма деп кароого болот. Экинчиден, кайрылма процесстер эн үнөмдүү болушат жана жылуулук машиналарынын пайдалуу аракет коэффициентинин максималдык маанисине алып келишет. Мындай процесстерди изилдөө менен реалдуу жылуулук машиналарынын пайдалуу аракет коэффициентин жогорулатуунун жолдорун көрсөтүүгө болот. Үчүнчүдөн, тең салмактуу процесстерди изилдөө тең салмаксыз, эркин процесстерди үйрөнүү үчүн зарыл болгон айрым фундаменталдык туюнтмаларды аныктоого мүмкүндүк берет.

Процесстердин кайрылуучулук шартына термодинамиканын экинчи законун талкуулаганда кайрадан кайрылабыз (2.11; 2.14).

Тең салмактуу процесс кезинде ички энергия убакыттын ар бир моментинде абалдын бир маанилүү функциясы б.а. абалдын айрым сырткы жана ички параметрлеринин функциясы болот. Демек, энергиянын өзгөрүшү бул параметрлердин өзгөрүшү менен аныкталат.

2.7. Жумуш жана жылуулук, алардын микроскопиялык мааниси

Системанын сырткы параметрлеринин өзгөрүшү менен байланышкан энергия берүүнүн ар кандай жолу **жумуш** деп аталат. Мисалы, көлөм өзгөргөн учурда газ кеңейет. Бул учурда системанын энергиясынын бир бөлүгү сырткы нерселердин каршылыгын жеңүүгө сарпталат. Каралган мисалдагы жумуш механикадагы жумуш түшүнүгү менен дал келет. Башка мисал - электр талаасынын чыңалышы өзгөргөн учурда заттын поляризациясы өзгөрөт. Мында энергиянын берилишин диэлектриктин муздашынан же ысышынан билүүгө болот. *Жумуш аткаруу кезинде берилген энергиянын саны да жумуш деп аталат:*

$$\Delta = A.$$

Тең салмактуу процесстер үчүн λ сырткы параметри чексиз кичине өзгөргөн учурдагы аткарылган элементардык жумуш:

$$\delta A = \Lambda \lambda, \quad 2.7.1.$$

мында Λ - λ параметрине түйүндөш жалпыланган күч.

Чындыгында эле система λ абалынан $\lambda + d\lambda$ абалына тең салмактуу адиабаттык түрдө өткөндө анын энергиясы

$$dU = \frac{\partial U}{\partial \lambda} d\lambda$$

чоңдугуна өзгөрөт. Энергиянын азайышы сан жагынан аткарылган жумушка барабар: $-dU = \delta$. Мындан

$$\Lambda = - \left(\frac{\partial U}{\partial \lambda} \right)_\sigma.$$

Λ чоңдугу системанын ички параметри, ошондуктан ал системанын температурасынан жана сырткы параметрлеринен көз каранды болот.

Түрдүү процесстерде аткарылган элементардык жумуштардын мисалдарын келтирели.

Газдын кеңейүүсүнүн элементардык жумушу:

$$\delta = P dV,$$

беттик тартылуу күчтөрүнүн жумушу:

$$\delta = -\sigma \Sigma,$$

мында Σ -суюктуктун бетинин аянты, ал эми σ -беттик тартылуу коэффициенти, жана бирдик көлөмгө эсептелген диэлектрикти поляризациялоо жумушу:

$$\delta = - \vec{i} d\vec{D}.$$

Акыркы формулада \vec{E} - электр талаасынын чыңалышы, \vec{D} - электрдик индукция, " \sim " - тильда белгиси чоңдуктардын салыштырмалуу мүнөзүн көрсөтөт.

Бир нече сырткы параметр бир убакта өзгөргөн учурда аткарылган жумуш

$$\delta = \sum_i \Lambda_i d\lambda_i .$$

Тажрыйбалар сырткы параметрлер өзгөрбөй, турактуу сакталган учурларда да система энергияны алып же бере ала тургандыгын көрсөтөт. Системадан системага энергия берүүнүн мындай жолу **жылуулук берүү** же **жылуулук алмашуу** деп аталат. *Жылуулук алмашуунун натыйжасында берилген энергиянын саны жылуулук* деп аталат жана Q тамгасы менен белгиленет. Процессин элементардык жылуулугу көпчүлүк учурда (2.7.1)ге окшогон формула аркылуу туюнтулат:

$$\delta Q = C dT , \quad 2.7.2.$$

мында C -системанын жылуулук сыйымдуулугу. Бирок бул формуланы дайым эле колдонууга болбойт, себеби система жылуулукту температурасын өзгөртпөстөн туруп эле, изотермикалык түрдө бере да, ала да алат (δQ үчүн жалпы туюнтманы кийин 2.10до келтиребиз).

"Жумуш" жана "жылуулук" терминдери энергиянын өзүнчө түрлөрүн (формаларын) эмес, анын бир нерседен башкаларына берилишинин жолун көрсөтүү үчүн гана кызмат кылышат. Демек, тиешелеш A жана Q чоңдуктары системанын абалынын эмес, аткарылуучу процессин мүнөздөмөлөрү болушат.

Ички энергияны өзгөртүүнүн бул эки жолун макроскопиялык байкоочу оңой эле ажырата алат. Чындыгында эле, жумуш аткаруу процессинде системанын сырткы параметрлери сөзсүз өзгөрүшөт. Аны жогоруда келтирилген мисалдардан байкоого болот. Ал эми жылуулук алмашуу кезинде системанын сырткы параметрлери өзгөрбөйт. Бул учурда энергиянын берилиши системаны температурасы анын температурасынан айырмалуу болгон кандайдыр бир башка макронерсе менен тийиштирүүнүн натыйжасында ишке ашырылат. Өткөн главада сөз кылгандай, бул учурда алгач термодинамикалык тең салмактуулукта болбогон бириккен система түзүлөт. Жылуулук алмашуу процессинде ал бириккен системанын энтропиясы өсөт, анын бөлүктөрүнүн температуралары теңелишет. Ошентип, жылуулук алмашуу кезинде энергиянын берилиши энтропиялык негизге ээ, б.а. бириккен туюк системадагы энтропиянын өсүү законунун натыйжасы болот.

Бир караганда, молекулалык-кинетикалык теориянын көз карашы боюнча туюк системанын энергиясын өзгөртүүнүн бул эки жолунун ортосунда айырма жоктой сезилет. Мисалы, жылуулук алмашуу

учурунда иретсиз кыймылдаган газдын молекулалары газга караганда температурасы жогору болгон идиштин капталдарына урунушуп, энергияларын көбөйтүп турушат. Мунун натыйжасында газ ысыйт, ал эми идиштин капталдары муздайт. Ушуга эле окшоп, сырткы күч кыймылдуу поршенге аракет этип газды кысса, анда поршень менен серпилгичтүү кагылышкан молекуланын энергиясы сөзсүз көбөйөт. Эгерде бул кагылышуулар серпилгичтүү эмес болушса (поршендин молекулалык түзүлүшүн эсепке алсак, мындай болушу сөзсүз мүмкүн), анда кагылышуудан кийин газдын молекуласынын энергиясы азайышы да мүмкүн, бирок кантсе да энергиясын көбөйтүүчү кагылышуулар үстөмдүк кылат. Мунун натыйжасында газ (курчап турган чөйрө менен жылууулук алмашпаган учурда) ысыйт.

Бирок тереңирээк талдоо жүргүзсөк, жумуш менен жылууулук алмашуунун ортосундагы айырмачылык микродеңгээлде да жашарын көрөбүз. Ал макросистемалардын энергетикалык спектри анын сырткы параметрлери аркылуу аныкталышы менен байланышкан. Мисалы, өткөн главада моделдик системанын - идеалдуу газдын энергетикалык спектри

$$E(n_i) = \frac{\pi \hbar^2}{2ma^2} \sum_{i=1}^N n_i^2, \quad n_i = 1, 2, \dots$$

системанын көлөмүнөн ($a^2 = V^{2/3}$) көз каранды болорун көргөнбүз. Башка мисал - идеалдуу парамагнетиктердин энергиясы

$$E_n = (2n - 1) \mu \hbar \gamma, \quad n = 1, 2, \dots, N$$

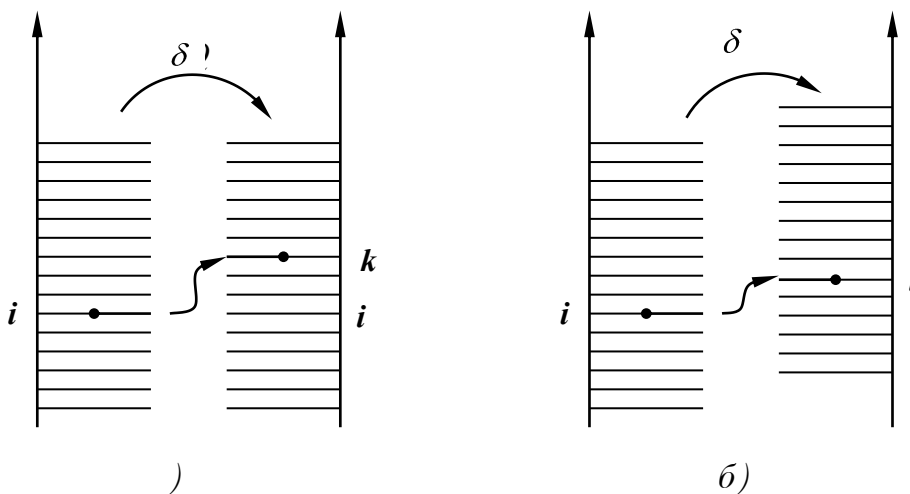
магнит талаасынын чыңалышынан (\vec{H}) көз каранды (мында n -сырткы талаага каршы багытталган спиндердин саны).

Эгерде системанын λ сырткы параметрлери өзгөрбөсө (жылууулук алмашуу кезиндегидей) анын энергетикалык спектри өзгөрбөйт. Анда жылууулук алмашуу процессиндеги системанын энергиясынын өзгөрүшү анын башка энергетикалык деңгээлдерге өтүшүнө гана байланыштуу болушу мүмкүн (7а-сүрөт). Энергетикалык спектрдин түрдүү бөлүктөрүндө энергиянын кичине δE интервалына туура келген системанын мүмкүн болгон кванттык абалдарынын саны түрдүүчө болгондуктан (δE ден көз каранды) жылууулук алмашуу процессинде системанын энтропиясы өзгөрөт. Көпчүлүк реалдуу системаларда δE - өсүүчү функция. Ошондуктан система жылууулук алганда анын энтропиясы өсөт, бөлүп чыгарганда - азаят.

Системанын үстүнөн жумуш аткаруу процессинде анын энергиясы башка энергетикалык деңгээлдерге өтүүдөн гана эмес λ нын өзгөрүшүнө

байланыштуу ал энергетикалык деңгээлдердин жылышынан да өзгөрүшү мүмкүн (7б-сүрөт).

Дагы бир айырмачылыкты белгилей кетели. Системанын үстүнөн жумуш аткарууда биз анын бөлүкчөлөрүн иреттүү кыймылдоого мажбурлайбыз; жана тескерисинче, система сырткы күчтөргө каршы жумуш аткарып айлана-чөйрөдө иреттүү кыймылды пайда кылат. Ал эми системаны ысыткан учурубунда анын бөлүкчөлөрү ар дайым баш-аламан кыймылга келет; жана тескерисинче, жылуулук системадан айлана-чөйрөгө өткөндө анда баш-аламан кыймыл пайда болот же күчөйт.



7-сүрөт. ыркы с рл рд н н ыйж сынд с с м нын эн рг ясынын өзгөрүшүнүн с м сы:

а) Жыл л к лм ш ч р нд эн рг к лык д ңгээлд рд н ж йг ш с өзгөрбөй , с с м нын эн рг ясы нын i-ч д ңгээлд н k-чы д ңгээлг ө үшүнүн эс б н н өзгөрө .

б) Дээрл к с к лык үрдө ж м ш к рг н к зд с с м м рд гы эл эн рг к лык д ңгээл нд к л , л эм нын эн рг ясы б л

2.8. Адиабаттык процессте энтропиянын өзгөрүшү

Системанын үстүнөн жумуш аткарылганда анын энтропиясы кандай өзгөрөрүн талдап көрөлү. Система жылуулук алмашпоочу болсун. Талкууну жеңилдетүү үчүн системага аракет этип, анын үстүнөн жумуш аткаруучу сырткы нерселердин энтропиясы аракеттенишүү учурунда өзгөрбөсүн дейли. Мындай нерселерди "механикалык" системалар деп айтабыз. Тырмакчалар бул терминдин шарттуулугун көрсөтөт, себеби сөз аракеттенишүү учурунда энтропиясы изилденүүчү системанын энтропиясына салыштырмалуу өтө аз өзгөргөн кадимки эле термодинамикалык системалар жөнүндө болушу мүмкүн. Мисалы, "механикалык" система деп өзүнүн оордугу

менен газды кысып жаткан поршендин үстүнө коюлган жүктү айтууга болот. Кысылуучу газ менен аракеттенишүү процессинде жүктүн потенциалдык (оордук талаасында) жана кинетикалык энергиясы, чындыгында, өзгөрөт. Бирок, бул аракеттенишүүнүн учурунда пайда болгон серпилгичтүү толкундардын чачыроосун эске албасак, анда жүктүн ички энергиясын, аны менен кошо энтропиясын да дээрлик турактуу деп эсептөөгө болот. Башка учурларда ошол эле жүк термодинамикалык система катары каралышы керек.

Сырткы чөйрө менен жылуулук алмашпаган термодинамикалык системанын энтропиясы ага "механикалык" система аракет эткенде азайбашын көрүү кыйын эмес. Термодинамикалык жана "механикалык" системаларды камтыган жалпы системанын энтропиясынын өзгөрүшү

$$\Delta S = \Delta S_T + \Delta S_M \geq 0 \quad (2.8.1)$$

көрүнүшүндө жазылары анык, мында ΔS_T - термодинамикалык системанын энтропиясынын өзгөрүшү, ΔS_M - "механикалык" системанын энтропиясынын өзгөрүшү. Жалпы система туюк болгондуктан, аныктоо боюнча $\Delta S_M = 0$ экенин эсепке алып энтропиянын өсүү законунун негизинде төмөнкүгө ээ болобуз:

$$\Delta S_T \geq 0. \quad (2.8.2)$$

Демек, жогорудагыдай шарттарда энтропиянын өсүү закону жылуулук алмашпоочу (туюк эмес) системалар үчүн да аткарылат.

Ошентип, жылуулук алмашпоочу системанын λ сырткы параметри өзгөргөн учурда (б.а. системанын үстүнөн жумуш аткарылганда), анын энтропиясы азайбайт. λ өтө жай өзгөрсүн дейли, энтропиянын убакыт боюнча туундусу $dS(\lambda)/dt$ бул сырткы параметрдин өзгөрүш тездигинен $(d\lambda/dt)$ көз каранды. $d\lambda/dt$ кичине болгондуктан dS/dt ны $d\lambda/dt$ нын даражасы боюнча Тейлордун катарына ажыратып, анын алгачкы үч мүчөсү менен чектелүүгө болот:

$$\frac{dS}{dt} = a + v \frac{d\lambda}{dt} + c \left(\frac{d\lambda}{dt} \right)^2 + \dots \quad (2.8.3)$$

Мындагы a жана v коэффициенттери нөлгө тең болуштары керек. Анткени, $d\lambda/dt = 0$ болгон учурда, (2.8.3.) туюнтмасынан аныкталуучу $dS/dt = 0$ болушу зарыл. Бирок $d\lambda/dt \neq 0$ шарты система туюк дегенди билдирет. Демек, термодинамикалык тең салмактуулук абалында анын энтропиясы максималдуу, ал эми $dS_{max}/dt = 0$ болуш керек. Ошентип, $a = 0$. Эгерде $v \neq 0$ болсо, анда $d\lambda/dt$ нын белгисинин өзгөрүшү (2.8.3.) көз карандысыз dS/dt нын белгисинин өзгөрүшүнө алып келет, а бул биз

жогоруда далилдеген $\Delta S_T \geq 0$ ырастоосуна каршы келет. Демек, $v=0$.
 Анда (2.8.3.) туюнтмасын

$$\frac{dS}{dt} = C \left(\frac{d\lambda}{dt} \right)^2,$$

же
$$\frac{dS}{d\lambda} = 2C \frac{d\lambda}{dt} \quad 2.8.4.$$

көрүнүшүндө өзгөртүп жазууга болот. (2.8.4.) туюнтмасы системанын үстүнөн жумуш аткарган учурда анын энтропиясынын өзгөрүшү сырткы параметрдин өзгөрүшүнүн чоңдугунан эмес, өзгөрүү тездигинен көз каранды болорун көрсөтөт. Сырткы параметр дээрлик статикалык (тең салмактуу, $\frac{d\lambda}{dt} \rightarrow 0$) өзгөргөндө системанын энтропиясы өзгөрбөйт.

Мисалы, жылуулук алмашпаган идиштеги газдын көлөмүн дээрлик статикалык түрдө бир нече эсе өзгөрткөндө да анын энтропиясы турактуу кала берет. Аны түшүнүү анча деле кыйын эмес. Газ дээрлик статикалык түрдө кеңейгенде көлөмдүн чоңоюшунун эсебинен энтропиясы өсөт ($dS_{dv} > 0$), бирок ошол эле учурда температуранын төмөндөшүнөн энтропиясы азаят ($dS_{dT} < 0$) жана бул эки тенденция бирин-бири толук теңдештирет ($dS = dS_{dv} + dS_{dT} = 0$). $\frac{d\lambda}{dt} \rightarrow 0$ шарты иш жүзүндө λ чоңдугунун өзгөрүү ылдамдыгы релаксация процесстеринин мүнөздүү ылдамдыктарына салыштырмалуу кичине (жай) дегенди гана билдирет. Мисалы, эгерде $\frac{d\lambda}{dt}$ газдагы үндүн таралуу ылдамдыгынан өтө кичине болсо, анда газдын кысылуусун дээрлик статикалык деп эсептөөгө болот.

Жылуулук алмашпаган системанын сырткы параметринин дээрлик статикалык өзгөрүү процессин изоэнтроптуу же адиабаттык процесс деп аташат. Физиканын жалпы курсунда адатта адиабаттык процесс система айлана чөйрө менен жылуулук алмашканча тез жүрүп өтүш керек деп баса белгилешет. Иш жүзүндө бул бирок, жогорудагы дээрлик статикалык процесстердин релаксациянын мүнөздүү ылдамдыктарына салыштырмалуу жай жүрүшү жөнүндөгү талапка эч каршы келбейт.

Ошентип, жылуулук алмашпоочу системанын үстүнөн дээрлик статикалык түрдө жумуш аткаруу анын энтропиясын өзгөртпөйт. 7-сүрөттү пайдаланып, бул учурда система мурдагы эле энергетикалык деңгээлинде калат деп айтууга болот. Анын энергиясы жылуулук алмашуу кезиндегидей жогорку деңгээлдерге өтүүнүн эсебинен көбөйбөстөн деңгээлдин (өзүнүн) энергиясынын $dE = \delta A = - \lambda$

чондугуна өсүшүнүн эсебинен көбөйөт. Мындан маанилүү термодинамикалык формуланы алууга болот ((2.4.1.)ге салыштырыңыз):

$$\Lambda = - \left(\frac{\partial \tau}{\partial \lambda} \right) = - \left(\frac{\partial \tau}{\partial \lambda} \right) \quad 2.8.5.$$

Эгерде системанын үстүнөн аткарылган жумуш дээрлик статикалык болбосо (б.а. $\frac{d\lambda}{dt} \geq \lambda_{,21}$), (2.8.2.) жана (2.8.4.) боюнча системанын энтропиясы өсөт ($dS > 0$), б.а. механикалык энергиянын бир бөлүгү жылуулукка айланат. Демек, системанын энергиясы энергетикалык деңгээлдердин «көтөрүлүшүнөн» гана эмес, жогорку энергетикалык деңгээлдерге өтүүлөрдүн эсебинен да көбөйөт. Бул учурда системанын λ сырткы параметрин дээрлик статикалык процесс кезиндегидей эле чоңдукка өзгөртүү үчүн көп жумуш талап кылынат:

$$\langle E \rangle_{\Delta S > 0} = \langle \delta \rangle_{\Delta S > 0} - \Lambda \lambda.$$

2.9. Термодинамиканын биринчи закону

Макроскопиялык процесстерде жана кубулуштарда энергиянын түрдүү формаларынын системанын ички энергиясына жана тескерисинче өтүүлөрү байкалат. Энергиянын мындай өз ара айланууларынын сандык мүнөздөмөсү термодинамиканын биринчи законунда берилет. Ал закондун бир нече тең күчтүү аныктоолору бар. Бирок, негизгиси **биринчи закон - бул энергиянын сакталуу закону: энергия жок болбойт же кайрадан жаралбайт, ал бир формадан башка формага жана бир нерседен башка нерсеге гана өтөт.**

Ар кандай нерсенин ички энергиясы ал сырткы нерселер менен өз ара аракеттенишкенде гана өзгөрөт. Ошондуктан туюк системанын энергиясы турактуу сакталат.

Система бир абалдан башкасына өткөндө анын энергиясы өзгөрөт. Демек, системанын ар бир абалына энергиянын бир гана мааниси туура келет.

Биринчи закондун математикалык туюнтмасы

$$dU = \delta Q - \delta W \quad 2.9.1.$$

Бул формула кандайдыр бир процесс кезинде туюк системанын ички энергиясынын чексиз кичине өсүндүсүн (dU) аныктайт. δQ жана δW символдору чексиз кичине жумушту жана жылуулукту билгизет. Эгерде система сырткы нерселердин үстүнөн жумуш аткарса, анда (2.9.1.) формуласындагы $\delta W > 0$, эгерде система башка нерселерден жылуулук алса, анда $\delta Q > 0$ деп кабыл алынат.

Жылуулук өзүнчө субстанция (мисалы, "жылуутек") болбостон нерсеге берилген энергиянын саны экендигин аныктоо термодинамиканын өнүгүшүндө өтө зор мааниге ээ болду. Бирок жумуш менен жылуулуктун жалпы табиятын билүү энергия берүүнүн бул эки жолунун сапаттык айрымачылыктарын жокко чыгарбайт.

Жумуш аткаруу менен берилген энергияны анын башка каалаган түрүнө айландырууга болот. Ал эми жылуулук алмашуу бир системанын ички энергиясын башка системанын ички энергиясына гана айландырат (жылуулук алмашуу менен жумуштун башка айрымачылыктарын термодинамиканын экинчи законун талкуулоодо карайбыз (2.14.)).

Ошентип, жылуулук алмашуу жана жумуш бөлүкчөлөрүнүн саны турактуу болгон система үчүн энергия берүүнүн мүмкүн болгон бардык жолун камтыйт. Ошондуктан (2.9.1.) барабардыгынын сол жагында ар кандай процесстеги энергиянын толук өзгөрүшү турат. Система бир абалдан экинчисине өткөндө

$$U_2 - U_1 = \int_1^2 dU; \quad A_{12} = \int_1^2 \delta \quad ; \quad Q_{12} = \int_1^2 \delta \quad ; \quad 2.9.2.$$

жана

$$U_2 - U_1 = Q_{12} - A_{12}. \quad 2.9.3.$$

Системанын энергиясы анын абалы менен бир маанилүү байланышкандыктан $\Delta U = U_2 - U_1$ өсүндүсү өтүүнүн жолунан көз каранды болбойт, ал системанын баштапкы жана акыркы абалдары аркылуу гана аныкталат. Математикалык көз караш боюнча бул dU - системанын абалынын кандайдыр бир функциясынын толук дифференциалы дегенди билдирет.

Андан айрымаланып, Q_{12} жана A_{12} нин маанилери процесстин мүнөзүнөн көз каранды болушат. Аларды эсептөө үчүн системанын баштапкы жана акыркы абалдарын билүү жетишсиздик кылат: δ жана $\delta \int$ системанын параметрлеринин кайсы бир функциясынын толук дифференциалдары болушпайт.

Айланма процесстерде (циклдерде) акырында система баштапкы абалына кайрылып келет. Бул учурда (2.9.2.) жана (2.9.3.) формулалары боюнча

$$\Delta U = 0; \quad A = Q.$$

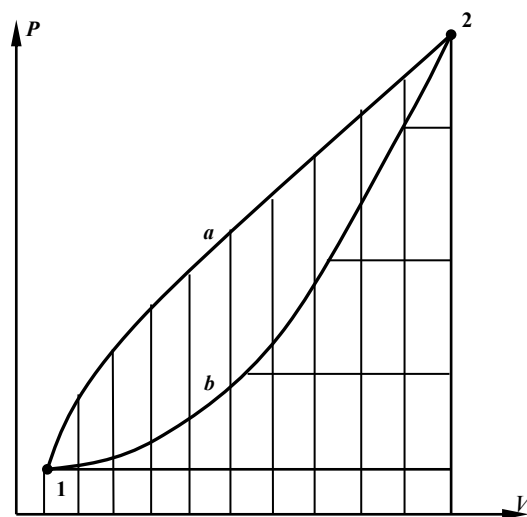
Мындан **биринчи закондун** дагы бир аныктоосу келип чыгат: *биринчи тектеги түбөлүк кыймылдаткыч, б.а. сырттан энергия албастан жумуш аткаруучу мезгилдүү иштөөчү машина болушу мүмкүн эмес.*

Чынында эле, эгерде $Q = 0$ болсо, анда $A=0$ болот. Жумуш аткаруу үчүн машина сырткы нерселерден жылуулук алышы керек.

Эгерде жалпыланган күчтөрдүн жана жылуулук сыйымдуулуктарынын сырткы параметрлерден жана температурадан функционалдык көз карандылыгы белгилүү болсо, анда тең салмактуу процесс кезинде системанын аткарган жумушун жана алган жылуулугун (2.9.2.) жана (2.9.3.) формулалары боюнча эсептеп чыгарууга болот. Мисалы, идеалдуу газ үчүн басымдын көлөмдөн жана температурадан көз карандылыгы Менделеев-Клапейрондун теңдемеси аркылуу туюнтулат, ал эми C_p жана C_v -турактуу чоңдуктар болушат. Мындан түрдүү процесстердеги жумуштун жана жылуулуктун белгилүү формулалары келип чыгат. Жалпы физика курсунда кеңири каралгандыктан биз аларга азыр токтолбойбуз.

Тең салмактуу процесстерди үйрөнүү үчүн графиктик методду пайдаланууга болот деп айткан элек. 8-сүрөттү карайлы.

Убакыттын ар бир моментиндеги газдын абалы PV - диаграммасында чекит аркылуу сүрөттөлөт, ал эми 1 абалдан 2 абалына өтүү 1a2 же 1b2 ийрилери аркылуу көрсөтүлөт. Ийрилердин астындагы штрихтелген аянттар (2.9.2.) формуласына ылайык сан жагынан 1a2 жана 1b2 процесстериндеги жумушка барабар. Графиктен 1a2 жана 1b2 ийрилеринин ортосундагы фигуранын аянтынын сандык мааниси толук цикл учурунда



8-сүрөт

аткарылган жумуштун чоңдугуна барабар экенин көрүүгө болот. Эгерде 1a2 түз процессинин графиги 1b2 тескерисинин графигинен жогору өтсө, б.а. ийрини саат жебесинин кыймыл багыты боюнча айланып чыкса жумуш оң деп кабыл алынат.

Абалдын теңдемесин жана термодинамиканын биринчи законун пайдаланып термодинамиканын көптөгөн маселелерин чечүүгө болот. Бирок термодинамиканын биринчи закону жүрүп жаткан процесстердин багыты жөнүндөгү суроону таптакыр карабайт. Анын көз карашы боюнча жаратылышта энергиянын сакталуу законуна каршы келбеген ар кандай процесс боло бериши мүмкүн. Мисалы, эгерде температуралары ар түрдүү эки нерсе берилсе, анда аларды бириктиргенде жылуулуктун муздак нерседен ыссыгына берилиши биринчи законго каршы келбейт. Биринчи закондун койгон жалгыз чектөөсү - биринчисинин берген жылуулугу экинчисинин алган жылуулугуна барабар болсо болгону. Ал эми көптөгөн тажрыйбалар

жылуулук өз алдынча ыссык нерседен муздак нерсеге гана өтөрүн көрсөтөт. Мындай мисалдар өтө эле көп. Жаратылышта өз алдынча жүрүүчү процесстердин багытын термодинамиканын экинчи закону аныктайт.

2.10. Системанын энтропиясынын өзгөрүшүнүн жылуулук менен байланышы

Статистикалык физикада энтропия Больцмандын формуласы менен аныкталат, ал абалы E энергиясы жана λ сырткы параметрлеринин көптүгү аркылуу берилген туюк системанын энтропиясын эсептөөгө мүмкүндүк берет:

$$S = k \ln \Omega(E, \lambda).$$

Термостаттагы системаны карайлы: $T = \text{const}$, $E \neq \text{const}$. Мындай нерсенин түрдүү абалдарынын ыктымалдыгы (1.13.5.) каноникалык бөлүштүрүүнүн жардамында аныкталат. Системанын энергиясы белгилүү бир туруктуу мааниге ээ болбогондуктан анын энтропиясы каноникалык бөлүштүрүү боюнча орточо чоңдук катары гана аныкталышы мүмкүн. Ар кандай макросистемалар үчүн $\bar{E} \approx E_{\text{э.бл.}}$ жана $\bar{L} \approx L(E_{\text{э.бл.}}) \approx L(\bar{E})$ жакындаштырылган туюнтмалары өтө жогорку тактыкта аткарыларын эске алып, төмөнкүгө ээ болобуз:

$$S = k \ln \Omega(\bar{E}, \lambda) = k \ln \Omega(E_{\text{э.бл.}}, \lambda) = k \ln \Omega(\bar{E}, \lambda)$$

мында U - термодинамикалык ички энергия ($U \equiv \bar{E}$).

Бул формула энтропияны системанын термодинамикалык абалынын бир маанилүү функциясы катары так аныктайт: $S = S(U, \lambda)$.

Каалаган тең салмактуу (дээрлик статикалык) процесстеги энтропиянын өзгөрүшү

$$dS = k \left[\left(\frac{\partial \ln \Omega}{\partial U} \right)_{\lambda} dU + \left(\frac{\partial \ln \Omega}{\partial \lambda} \right)_{U} d\lambda \right]. \quad 2.10.1.$$

(1.13.4.) формуласына ылайык

$$\frac{\partial \ln \Omega(E, \lambda)}{\partial E} = \frac{1}{\theta},$$

мында θ - системанын статистикалык температурасы. Аны эске алып (2.10.1.) туюнтмасын төмөнкүдөй жазууга болот:

$$dS = \frac{k}{\theta} dU + \frac{k}{\theta} \Lambda d\lambda, \quad 2.10.2.$$

мында

$$\Lambda = \theta \left(\frac{\partial \ln \Omega}{\partial \lambda} \right)_{U}.$$

(2.10.2.) формуласынан

$$dU = \frac{\partial}{\partial k} dS - \lambda \cdot \lambda.$$

$\delta A = \lambda \cdot \lambda$, $dU = \delta Q - \delta W$ туюнтмаларын пайдаланып

$$\frac{\partial}{\partial k} dS = \delta Q \quad \text{же} \quad dS = \frac{k \delta Q}{\theta}$$

формуласын алабыз. Анын сол жагында системанын абалынын функциясынын толук дифференциалы турат. Ошондуктан $\frac{k}{\theta}$ чоңдугу толук дифференциал болбогон δQ элементардык жылуулук саны үчүн интегралдоочу көбөйтүүчүнүн кызматын аткарат.

Статистикалык эсептөөлөрдүн натыйжалары белгилүү термодинамикалык туюнтмалар менен дал келсин үчүн $\theta = kT$ деп алуу керектигин мурда белгилегенбиз. Анда

$$dS = \frac{\delta Q}{T}. \quad 2.10.3.$$

Бул формула **феноменологиялык термодинамикадагы энтропиянын аныкталышы** болот.

S функциясы анын өзгөрүшү (dS) аркылуу берилгендиктен термодинамикалык энтропия турактуу кошулуучуга чейинки гана тактыкта аныкталат. (2.10.3.) формуласы системанын энтропиясынын өзгөрүшүн кадимки калориметрдик өлчөөлөрдүн жардамында аныктоого мүмкүндүк берет.

Энтропиянын өсүндүсү толук дифференциал болгондуктан дээрлик статикалык (тең салмактуу) айланма процессте

$$\int dS = 0 \quad 2.10.4.$$

же $\int \frac{\delta Q}{T} = 0$ болот.

2.11. Термодинамиканын экинчи закону

Тең салмактуу адиабаттык ($\delta Q = 0$) процесс үчүн энтропиянын өзгөрүшүнүн (2.10.3.) формуласын колдонуп

$$dS = 0$$

барабардыгын алабыз ((2.8.)ди караңыз).

Тең салмаксыз (статикалык эмес) адиабаттык процессте системанын энтропиясы өсөт:

$$dS > 0.$$

Системанын абалы каалагандай өзгөрсүн дейли, б.а. системанын энтропиясын бир убакта жумуш аткаруу менен да, жылуулук берүү менен да өзгөртөлү. Анда тең салмактуу процессте энтропия (2.10.3.) формуласы боюнча (жылуулуктун эсебинен гана) өзгөрөт:

$$dS = \frac{\delta Q}{T},$$

ал эми тең салмаксыз процесс учурунда энтропия ички себептердин (б.а. механикалык энергиянын бир бөлүгүнүн жылуулукка айланышынын) эсебинен да өсөт. Ошондуктан жалпы учурда

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T}. \quad 2.11.1.$$

Алынган барабарсыздык жалпы түрдө **эркин процесстер үчүн энтропиянын өсүү законун** туюнтат. Андагы барабардык белгиси тең салмактуу (дээрлик статикалык), барабарсыздык белгиси тең салмаксыз (статикалык эмес) процесстерге тиешелүү. Бул закон **термодинамиканын экинчи закону** деп аталат. Тарыхый жактан ал феноменологиялык мүнөзгө ээ болгон, б.а. процесстердин статистикалык механизм ачып көрсөтпөстөн эле тажрыйбалардын жалпыланышы катары сунуш кылынган. Закондун аныктамасын жазалы: *Системанын абалынын энтропия деп аталуучу бир маанилүү функциясы жашайт; бул чоңдуктун өзгөрүшү (2.11.1.) формуласы менен аныкталат.*

(2.11.1.) формуласынан чектүү тең салмактуу процессте

$$\Delta S_{12} = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T},$$

жана тең салмаксыз процессте

$$\Delta S_{12} > \int_1^2 \frac{\delta Q}{T}.$$

Бул туюнтмалар энтропиянын өзгөрүшүн гана аныктайт. Ошондуктан термодинамикада энтропия баштапкы абалды тандоого көз каранды болгон эркин турактууга чейинки тактыкта гана берилет:

$$S_2 = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} + S_1.$$

Энтропия абалдын бир маанилүү функциясы болгондуктан айланма процесстеги анын өзгөрүшү нөлгө тең. Мындан каалаган цикл үчүн туура болгон Клаузиустун барабарсыздыгы келип чыгат:

$$\int \frac{\delta Q}{T} \leq 0 \quad 2.11.2.$$

Энтропиянын өсүү законуна ылайык бардык тең салмаксыз процесстер кайрылбас, б.а. бир гана багытта - энтропиянын өсүү багытында жүрүүчү болушат. (Бул учурда бардык процесстерде энергия турактуу сакталат).

Туюк системада тең салмактуу абалга өтүү процессин карайлы. Тең салмактуулуктун болушу системанын касиеттеринин ар тараптан теңделишин билдирет. Бардык мүнөздөмөлөрдүн орточолонушу, айрымачылыктардын жоюлушу өз алдынча, сырттан эч кандай аракет этүүсүз жасалат. Бул учурда энтропия монотондуу өскөндүктөн, бардык аталган кубулуштар кайрылбас болушат. Жаратылышта туюк системаларда өз алдынча эч качан температуранын же басымдын чектүү градиенти орнобойт, анткени бул энтропия азайды дегенди билдирген болор эле.

"Кайрылбас процесс" деген терминди туура түшүнүү керек. Эгерде процесс кайрылбас болсо, анда бул баштапкы (түз) процесске тескери болгон процесстин болушу эч качан мүмкүн эмес дегенди билдирбейт. Эгерде система А абалынан В абалына өткөн болсо, анда сырткы таасирди тандоо аркылуу аны ар дайым В дан А га, болгондо да АВ түз процесстеги абалдардын алмашуусун тескери тартипте баскандай кылып өткөрүүгө болот. *Процесстин кайрылбастыгы түз жана тескери процесстер жасалгандан кийин айлана-чөйрөдө кандайдыр бир калдыктуу өзгөрүүлөр калат дегенди билдирет.* Чындыгында, бул учурда системанын жана АВА процессинин жүрүшүндө система менен өз ара аракеттенишкен бардык нерселердин энтропияларынын суммасы өсүш керек:

$$\Delta S = \Delta(S_c + S_m) = \Delta S_c + \Delta S_m > 0.$$

Изилденүүчү система баштапкы А абалына кайтып келгендиктен $\Delta S_c = 0$, демек $\Delta S_m > 0$, б.а. процеске катышкан башка системалардын энтропиясы көбөйдү (абалы өзгөрдү).

Термодинамиканын экинчи законунун жогоруда келтирилген аныктамасы өтө жалпы жана так болуп эсептелет. Андан кээ бир учурларда экинчи закондун алгачкы туюнтулушу катары каралган айрым жалпы корутундулар келип чыгат. Аларды карап көрөлү.

Эмпирикалык жол менен төмөнкүдөй эреже тургузулган: *кандайдыр бир нерседен алынган жылуулукту эч бир компенсациясыз толугу менен жумушка айландырууга мүмкүн эмес.* Бул жерде "компенсация" деп жылуулук берген жана жумуш аткарган учурда аракеттин таасирине дуушар болгон объекттерден сырткары башка нерселердин абалынын өзгөрүшүн түшүнөбүз. Эгерде жогорудагы процессти мүмкүн деп эсептесек термодинамиканын II законуна каршы келген болор элек. Мисалы, система муздап, анын ички энергиясы толугу менен башка нерселердин үстүнөн жумуш аткарууга сарпталсын дейли. Бул туюк системанын энтропиясы (2.11.1.) формуласына ылайык азаят: $dS = - \frac{Q}{T}$

<0 , а мындай болушу мүмкүн эмес.

Демек, алынган жылуулуктун бир бөлүгүн гана жумушка айландырууга болот, анын калган бөлүгү башка нерселерге берилет. *Ошентип, ар кандай мезгилдүү иштөөчү жылуулук машинасы үч бөлүктөн - ысыткычтан, жумушчу нерседен жана муздаткычтан турат деген жыйынтыкка келебиз.* Ысыткычтан алынган жылуулуктун эсебинен жумушчу нерсе айланма процесс жасайт, бул процесстин учурунда сөзсүз жылуулуктун бир бөлүгү башка нерселерге берилет. Мындай машина $T_{\text{ыс.}} \geq T_{\text{жум.}} \geq T_{\text{муз.}}$ шарты орундалган учурда гана иштейт. Эгерде ысыткычтан алынган жылуулуктун эсебинен жумуш аткаруу жылуулук машинасынын негизги максаты болсо, анда муздаткычка берилген жылуулук пайдасыз жоголгон болот. Берилген учур үчүн компенсация деп ушуну айтабыз. Бул айтылгандардан төмөнкүдөй жыйынтыкка келебиз: *Экинчи тектеги түбөлүк кыймылдаткыч, б.а. кандайдыр бир нерсенин муздашынын эсебинен гана жумуш аткаруучу мезгилдүү иштөөчү машина мүмкүн эмес.*

Бул жобо энтропиянын азайбоо законунун дагы бир натыйжасы менен бирдикте экинчи закондун аныктамасы катары колдонулушу мүмкүн: *жылуулук өз алдынча ыссык нерседен муздак нерсеге гана өтөт.*

Аны көрсөтөлү. Бири-бири менен тийишип туюк системаны түзгөн эки нерсе үчүн жылуулук алмашуу учурундагы энтропиянын өзгөрүшү:

$$dS = dS_1 + dS_2 > 0.$$

(2.11.1.) ге ылайык
$$dS_i = \frac{\delta Q_i}{T_i}.$$

Демек,
$$\frac{\delta Q_1}{T_1} + \frac{\delta Q_2}{T_2} > 0.$$

Система туюк болгондуктан $\delta Q_1 = - \delta Q_2$, мындан

$$\delta \ln \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) > 0.$$

Эгерде $\delta \ln > 0$ болсо, анда $T_1 < T_2$, б.а. жылуулукту температурасы төмөн болгон нерсе алат, ал эми температурасы жогору болгону берет.

Эки изотермадан жана эки адиабатадан турган Карнонун циклин карап көрөлү (9-сүрөт). Адиабаттык процессте система жылуулук албайт жана бербейт. 1→2 изотермалык процессинде система алган жылуулукту Q_1 менен, ал эми 3→4 изотермалык процессинде ал берген жылуулукту Q_2 менен белгилейли. ($Q_1 > 0$ жана $Q_2 < 0$). Анда Клаузиустун барабарсыздыгынан

$$\frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2} \leq 0. \quad 2.11.3.$$

Эркин цикл боюнча иштөөчү жылуулук машинасынын ПАК, аныктоо боюнча

$$\eta = \frac{A}{Q}, \quad 2.11.4.$$

мында A - циклин жумушу, Q - алынган жылуулук. Карнонун машинасы үчүн

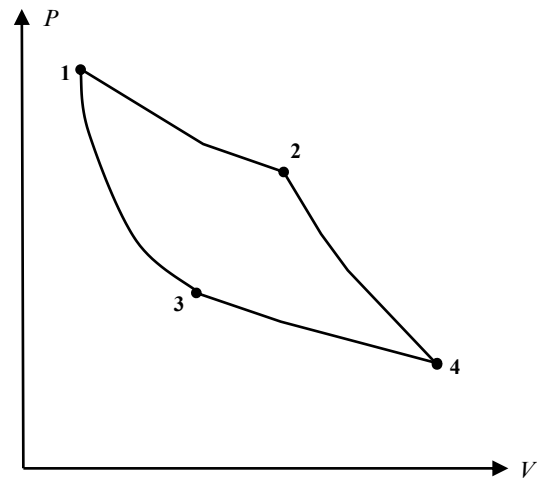
$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_2} = \frac{T_1 - T_2}{T_2}.$$

(2.11.3.) жана (2.11.4.) туюнтмаларынан Карнонун теоремасына ээ болобуз:

$$\eta \leq \frac{T_1 - T_2}{T_2} \quad \text{же} \quad \frac{Q_1 - Q_2}{Q_2} \leq \frac{T_1 - T_2}{T_2} \quad 2.11.5.$$

Ал сөз менен эки жобо түрүндө айтылышы мүмкүн:

Карнонун бардык тең салмактуу машиналарынын ПАК бирдей, ал ысыткычтын жана муздаткычтын температураларынан гана көз каранды болот; Карнонун тең салмаксыз машинасынын ПАК анын ошол эле температуралык интервалда иштөөчү тең салмактуу машиналарынын ПАК нен ар дайым кичине (бул теореманын далилдөөсү жалпы физика курсунда каралган).



9-сүрөт

2.12. Негизги термодинамикалык теңдештик. Процесстердин максималдык жумушу

Термодинамиканын биринчи законунун (2.9.1.) жана системанын энтропиясынын өзгөрүшү үчүн (2.10.3.) формулаларын пайдаланып төмөнкүнү алабыз:

$$\text{же } \left. \begin{aligned} dU &= TdS - \delta \\ dS &= \frac{dU + \delta}{T} \end{aligned} \right\} . \quad 2.12.1.$$

Бул туюнтмаларды **негизги термодинамикалык теңдештик** деп аташат. (2.10.3.) туюнтмасы тең салмактуу процесстер үчүн гана туура болгондуктан (2.12.1.) да тең салмактуу процесстерге гана колдонулат. Тең салмаксыз процесстердеги энтропиянын өзгөрүшү (2.11.1.) барабарсыздыгы менен аныкталат, анда жалпы учурда

$$\text{же } \left. \begin{aligned} dU &\leq TdS - \delta \\ dS &\geq \frac{dU + \delta}{T} \end{aligned} \right\} \quad 2.12.2.$$

Барабардык белгиси тең салмактуу, ал эми барабарсыздык-тең салмаксыз процесстерге таандык.

Негизги термодинамикалык барабардык-барабарсыздык термодинамиканын биринчи жана экинчи закондорун бириктирген туюнтма. Ал термодинамиканын бардык колдонулуштарынын негизинде жаткан эң маанилүү формула болуп эсептелет.

(2.12.2.) ден $\delta \leq TdS - dU$ барабарсыздыгы аныкталат, б.а. *система кайрылма процессте аткарган жумуш кайрылбас процессте аткарылган жумуштан чоң болот (эгерде баштапкы жана акыркы абалдары дал келишсе), же бирдей шарттарда каалаган эркин процесстин жумушу тең салмактуу процесстеги жумушка барабар же андан кичине болот.* Бул жобону көпчүлүк учурда **максималдык жумуштун принциби** деп аташат. Карнонун теоремасынан ал айланма процесстер үчүн да туура болорун көрүүгө болот.

2.13. Абалдын термикалык жана калорикалык теңдемелеринин байланышы

Көпчүлүк чоңдуктарды эсептөөдө системанын абалынын термикалык жана калорикалык теңдемелерин билүү зарыл. Эксперименталдык жол менен бул эки теңдеме бири-биринен көз карандысыз алынышы мүмкүн. (2.12.1.) теңдемелери алардын ортосунда дифференциалдык байланышты тургузууга жардам берет. Ал байланыш айрым учурларда абалдын калорикалык

теңдемесин же ички энергиянын сырткы параметрлерден көз карандылыгын билүү зарылчылыгынан куткарат. Чындыгында эле, (2.12.1.) термодинамиканын негизги теңдемесинен

$$dS = \frac{\delta U + \delta A}{T} = \frac{\delta U + \lambda \delta \lambda}{T} = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right) dT + \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial \lambda} \right) + \lambda \right] d\lambda.$$

Экинчи жактан $S = S(E, \lambda) = S(U, \lambda)$ экенин эске алып

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right) dT + \left(\frac{\partial S}{\partial \lambda} \right) d\lambda.$$

Демек, барабардыктардын оң жактарын салыштыруудан

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right) = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right), \quad \left(\frac{\partial S}{\partial \lambda} \right)_T = \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial \lambda} \right)_T + \lambda \right].$$

Дагы бир жолу аралаш туундуларын таап, өз ара барабарлап абалдын термикалык жана калорикалык теңдемелерин байланыштырган дифференциалдык теңдемеге ээ болобуз:

$$T \left(\frac{\partial \lambda}{\partial T} \right)_U = \left(\frac{\partial U}{\partial \lambda} \right)_T + \lambda. \quad 2.13.1.$$

Жөнөкөй система үчүн $\lambda = p$, $\lambda = \tau$, анда (2.13.1.) төмөнкүдөй жазылат:

$$T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_U = \left(\frac{\partial U}{\partial \tau} \right)_U + p. \quad 2.13.2.$$

Бул теңдеменин жардамында идеалдуу газдын, Ван-дер Ваальстын газынын ички энергияларын, түрдүү системалардын жылуулук сыйымдуулуктарынын айрымасын ж.б. эсептөөгө болот.

2.14. Термодинамиканын экинчи законунун статистикалык мүнөзү

Энтропия жана анын өсүү закону менен байланышкан маселелер тарыхый жактан жылуулук машиналарынын иштөөсүнүн жана алардын ПАКин жогорулатуунун принциптерин талдоо учурунда келип чыккан. Термодинамиканын экинчи закону жана жогоруда алынган туюнтмалар бул проблеманы толук чечет. Алсак, ПАКтин максималдык мааниси (2.11.5.) формуласы боюнча табылат.

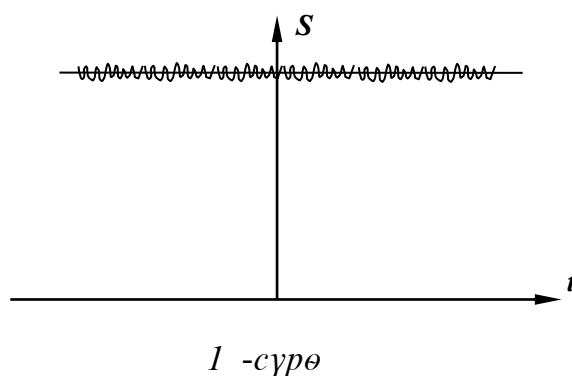
Системанын энергиясын өзгөртүүнүн түрдүү жолдору болгон жумуш жана жылуулуктун тең баалуу эместиги жылуулуктун өтүшүнүн ысык нерседен муздак нерсеге карай багытталгандыгы жана жылуулуктун жумушка толук айланбай тургандыгы жөнүндөгү корутундуларда ачык көрүнөт. Мындан **ички энергиянын өзгөчө абалы жөнүндөгү тыянак** жасоого болот: *биринчиден, ички энергияны*

энергиянын башка түрлөрүнө толугу менен өткөрүүгө болбойт; экинчиден, энергиянын бардык түрлөрү акыры келип ички энергияга айланышат да, туюк система тең салмактуу абалына умтулгандыктан, белгилүү өлчөмдө алар өз наркын жоготушат. (Ички энергияны энергиянын башка түрлөрүнө айландыруу үчүн баштапкы тең салмаксыз абалдын болушу зарыл).

Тажрыйбалардан жана байкоолордон алынган маалыматтар жана адамдын аракетинин натыйжалары термодинамиканын жалпы принциптеринин тууралыгын далилдейт, демек алардын акыйкаттыгына эч кандай күмөн саноого болбойт. Статистикалык физиканын ыктымалдык методдорунун негизинде термодинамиканын экинчи законун жана ага байланышкан суроолордун бардыгын терең жана толук түшүндүрүүгө мүмкүндүк ачылды.

Бул законду түшүнүү үчүн тең салмактуулук абалынын берилген сырткы шарттардагы эң ыктымалдуу абал катары статистикалык түшүндүрүлүшү олуттуу мааниге ээ. Системадагы бөлүкчөлөрдүн ички кыймылынын натыйжасында тең салмактуулук абалын

термодинамикада каралгандай бир маанилүү аныкталган, кыймылсыз, өзгөрбөс деп эсептөөгө болбойт. Ал болгону башкаларга караганда көбүрөөк байкалуучу абал, ал абалда система эң көп убактысын өткөрөт. Байкоолор тең салмактуулуктан кичине



четтөөлөрдүн (флуктуациялардын) тез-тез болуп турушун көрсөтөт. Чоң четтөөлөр, негизи болгону менен, өтө сейрек байкалат. Эгерде координата огунун бирин бойлото убакытты, экинчисине-абалдын ыктымалдыгын же энтропияны жайлаштырсак, анда абалдын өзгөрүшүнүн графиги болжол менен 10-сүрөттөгүдөй көрүнүштө болот.

Тең салмаксыз абалдардан тең салмактуу абалга өтүү да статистикалык түрдө түшүндүрүлөт. Мында ал сөзсүз туюк системада жана өз алдынча жүрүшү маанилүү. Системанын тең салмактуулукту көздөй кыймылы-бул азыраак ыктымалдуу абалдан көбүрөөк ыктымалдуу абалга өтүү, а мындай учурда энтропия өсөт. Бирок, статистикалык теория боюнча мындай процесс сөзсүз ушундай багытта гана жүрөт деп эсептелбейт, ага биринин артынан экинчиси зарыл түрдө келүүчү удаалаш абалдардын тизмеги туура келбейт. Белгилүү бир абалдан кийин системанын өнүгүшүнүн кийинки кадамы катары каалаган башка абалдын болушу кандайдыр-бир ыктымалдыкка ээ. Процесс дайым эле сөзсүз тең салмактуу абалды көздөй жүрө бербейт,

ал негизги багыттан кичине четтөөлөр, көбүрөөк ыктымалдуу абалдардан азыраак ыктымалдуу абалдарга кыска убакытка өтүүлөр менен коштолот. Ошентип, системанын абалдарынын өзгөрүшүндөгү басымдуу тенденциянын негизинде гана энтропия, орто эсеп менен, монотондуу өсөт. (Бул жерде макроскопиялык системалар үчүн процесстин жүрүшүнүн жалпы багытынан четтөөлөр өтө кичине болгондуктан, адатта аларды эске албай коюуга болорун белгилеп кетүү зарыл).

Системанын ыктымалдыгы аз абалдарга өтө алышынын принципиалдуу мүмкүндүгү убакыт боюнча кайрылма кыймылдарды караган механика менен кайрылбас процесстерди караган термодинамиканын ортосундагы карама-каршылыкты жокко чыгарат. Узак (пределде - чексиз) убакыт байкоо жүргүзгөндө эң аз ыктымалдуу абалдар да байкалат, мисалы, газ идиштин бир жак жарымына топтолот. М.Смолуховскийдин идеясы боюнча бардыгы системанын өлчөмдөрүнөн (бөлүкчөлөрдүн санынан) жана системанын тең салмактуу жана тең салмаксыз абалдарынын айрымаланыш даражасынан көз каранды. Убакыттын баштапкы моментинде газ идиштин сол жарымында жайланышы дейли. Ортодогу тосмону ачканда ал идиштин бардык көлөмүнө таркайт. Механиканын закондорунун кайрылуучулугунун негизинде бөлүкчөлөрдүн кыймылы системаны эртедир кечтир баштапкы абалына кайтарышы да мүмкүн. Баштапкы момент менен система ал абалга кайра кайтып келгенге чейинки орточо убакыт τ га барабар болсун дейли. Эгерде байкоо убактысы $t > \tau$ болсо, газдын кеңейүү процессин кайрылма дейбиз, ал эми $t < \tau$ болсо, процесс кайрылбас болот.

Кайтып келүү убактысы τ бөлүкчөлөрдүн санынан көз каранды. Газ идиштин жарымын ээлешинин ыктымалдыгы $1/2^N$ ге пропорциялаш. Анда кайтып келүү убакты бул чоңдукка тескери пропорциялаш болушу керек: $\tau \sim 2^N$. Эсептөөлөр жана байкоолор $N \geq 10$ болгондон баштап τ өтө чоң болорун көрсөтөт. $N=10$ болгондо $\tau = 0^3 c$ болсун дейли. Анда

$$\begin{aligned} N = 100 \quad \text{болсо} \quad \tau &= 0^{30} c, \\ N = 1000 \quad \text{болсо} \quad \tau &= 0^{300} c. \end{aligned}$$

Бул, эгерде системада 10 бөлүкчө болсо, анда кеңейүү процесси ал үчүн кайрылуучу болот (б.а. $10^3 c$ ичинде 10 бөлүкчө жок дегенде бир жолу идиштин бир жак жарымына кайра чогулат) дегенди түшүндүрөт. А эгерде $N \geq 100$ болсо, анда иш жүзүндө байкоонун ой жеткен каалаган узак мөөнөтүндө да газдын баштапкы абалына кайтып келүүсүн күтүүгө болбойт (себеби $\tau \geq 1 \cdot 10^{22}$ жыл), мындай система үчүн кеңейүү процесси кайрылбас болот. Бөлүкчөлөрдүн өз ара аракеттенишүүсүндө

механиканын закондору уруксат берген каалаган процеске тиешелеш тескери процессти көрсөтүүгө болот. Бирок, эгерде кайтып келүү убакты системанын жашоо мөөнөтүнөн ашып кетсе, анда жаратылышта тескери процесс ишке ашпайт.

Статистикалык теория флуктуациялардын, б.а. энтропиянын азаюсу менен жүрүүчү кубулуштардын болушун алдын ала айтат. Термодинамикада мындай процесстер каралбайт.

Статистикалык физика термодинамиканын закондорунун колдонулуу чектерин аныктоого жардам берет. Анын *төмөнкү чеги* - аз сандагы бөлүкчөлөрдөн турган, демек аз эркиндик даража санына ээ болгон системалар. Мисалы, эки-үч бөлүкчөдөн турган система үчүн тең салмактуу абалды көрсөтүүгө болбойт, андагы бардык процесстер кайрылма болушат. Мындай системаларды статистиканын эмес, механиканын методдору менен үйрөнүү керек. *Жогорку чеги* да бар: термодинамикада каралуучу объектилер өтө чоң болушу мүмкүн, бирок чексиз чоң эмес. XIX кылымдын орто ченинде термодинамиканын закондорун негизсиз эле бүткүл ааламга колдонуу Клаузиусту "жылуулук өлүмү" идеясына алып келген, ал гипотеза төмөнкүдөй айтылат: эгерде аалам азыркы мезгилде тең салмактуулукта болбосо, анда качандыр бир, мейли өтө узак, жылдардын ичинде ал тең салмактуулукка келет. Заттын тыгыздыгынын, химиялык составынын, температуралардын бардык айрымачылыктары жоголот, түбөлүккө толук тыным орнойт.

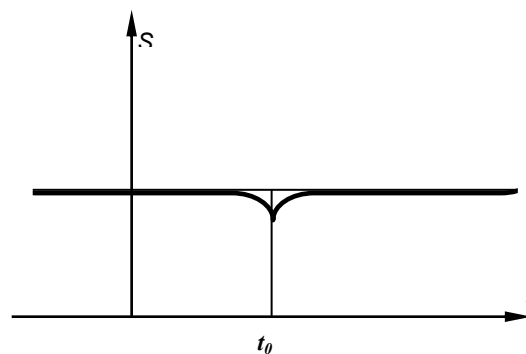
Философиялык көз караш боюнча "Ааламдын жылуулук өлүмү" жөнүндөгү гипотезаны кабыл алууга болбойт, анткени андан материянын сандык болбосо да сапаттык жок болушу-анын өз алдынча кыймылдоо жөндөмдүүлүгүнүн жоголушу келип чыгат. Ошондуктан философ-материалисттер да, материалист-физиктер да, эң биринчи кезекте Больцман бул ойду сынга алышкан. Азыркы кезде термодинамиканын жана статистикалык физиканын закондорун убакыттын өтүшү менен өзгөрүп туруучу Ааламга түздөн түз которууга физикалык негиз жок экендиги аныкталды. Салыштырмалуулуктун жалпы теориясынын чегинде гравитациялык кубулуштарды эсепке алуунун өзү эле космостук масштабдагы системаларда энтропия максимумга умтула албастыгын жана аларда чектелген нерселердин термодинамикасы жана статистикалык физикасы түшүнгөндөй мааниде тең салмактуулук орнобой тургандыгын көрсөтөт. Классикалык термодинамикадан айрымаланып, салыштырмалуулуктун жалпы теориясында термодинамика Ааламда энтропиясы максималдык маанисине жетпөөчү кайрылбас процесстерге алып келет: *гравитациялык талаанын энергиясынын эсебинен толукталып*

турушкан заттын жана нурдануунун энергиясы жогору жагынан чектелбегендиктен энтропия да өсүүнүн пределине ээ болбойт.

Заттын касиетин релятивисттик термодинамиканын чегинде изилдөөдө гравитациялык талааны системанын составына кошууга болбойт. Ошондуктан Аалам туюк объект эмес, демек, ага жалпысынан экинчи законду колдонууга болбойт. Байкоолордон алынган маалыматтар биз ааламда канчалык алыска көз жүгүртсөк, материянын абалы ошончолук тең салмаксыз болорун көрсөтөт.

Ааламдын эволюция закондорун толук айкындоо-келечектин иши. Ошондо мүмкүн, "дүйнөнүн жылуулук өлүмү" жөнүндөгү гипотезага толук төгүндөө берилер. Ааламдын учурдагы кеңейүү процесси азыркы көз караштар боюнча, стационардуу эмес, жана мүмкүн, кайрылма: кеңейүү кысылууга алмашуусу мүмкүн.

Термодинамиканын экинчи башталышы менен көпчүлүк учурда убакыттын багытталгандыгы жөнүндөгү көз карашты байланыштырышат. Мында ар бир конкреттүү система үчүн энтропиянын өсүү законунун илгеркиге жана келечекке карата асимметриясы белгилүү бир даражада маселенин коюлушунун өзүндө симметриянын жоктугу менен байланышкандыгына көңүл буруу зарыл. Баштапкы абал тең салмаксыз дейли, бирок ал кайдан алынды? Эгерде ал жасалма жол менен алынган болсо, анда илгери система сырткы таасир этүүгө дуушар болгон, ал эми келечекте өз эркинче кое берилген. А эгерде баштапкы тең салмаксыз абал флуктуациянын натыйжасында өз алдынча пайда болгон десек, анда талкуулоону төмөнкүдөй жүргүзүүгө болот. Флуктуация-бул тең салмактуулуктан четтөө, демек, тең салмактуулук бузулган азыркы учурга чейин система тең салмактуулукта болгон. Энтропиянын өзгөрүшүнүн тиешелүү графиги 11-сүрөттө шартуу көрсөтүлгөн. Ошентип, жалпысынан энтропиянын өзгөрүшүнүн илгеркиге жана келечекке карата асимметриясы байкалбайт. Ошондуктан чектелген системалардагы энтропиянын өсүшү менен "убакыттын жебесинин" ортосунда жөнөкөй байланыш жок.



11-сүрөт

Эң аягында, статистикалык закон ченемдүүлүктүн табиятынын өзү айрым учурларда бир маанилүү түшүндүрүлбөй жаткандыгын белгилеп кетүү зарыл. Бир көз караш боюнча физикалык статистика-биздин система тууралуу маалыматтарды толук (теңдемелердин, баштапкы

шарттардын ж.б. көптүгүн) билбегендерибизди жоюнун жолу болуп эсептелет. Ал эми экинчиси болсо системаны түзгөн микробөлүкчөлөрдүн параметрлеринин принципалдуу аныксыздыгын-өз ара аракеттенишүүлөрдүн натыйжасында алардын маанилеринин кокусунан өзгөрүп турушун божомолдойт. Мындай мамилелер теориянын конкреттүү мазмунуна таасирин тийгизбегени менен методологиялык планда алар бири-биринен айрымаланышат. Анын үстүнө экинчи көз караш кванттык теорияга ылайык келет.

2.15. Термодинамиканын үчүнчү закону

Термодинамикада негизги ролду биринчи жана экинчи закондор ойношот. Азыр биз үйрөнүүгө киришип жаткан үчүнчү закон сейрек колдонулат. Бирок ансыз термодинамика толук эмес жана анын бир топ колдонулуштарын түшүндүрүүгө мүмкүн эмес. Үчүнчү закон термодинамикалык системалардын кванттык өзгөчүлүктөрү менен, атап айтканда, алардын энергиясынын спектринин дискреттүүлүгү жана системанын эң кичине энергиялуу негизги абалынын болушу менен байланышкан.

(1.13.12.) каноникалык бөлүштүрүүсүнөн пайдаланалы. Системанын энергиясы \mathcal{E} болгон абалда болушунун ыктымалдыгы

$$W(\mathcal{E}) \sim \Omega e^{-\mathcal{E}/kT}.$$

Мындан, $T \rightarrow 0$ умтулганда $\mathcal{E} = \mathcal{E}_{\min}$ дон башка бардык \mathcal{E} лерде $W(\mathcal{E}) \rightarrow 0$ умтуларын көрөбүз. Бул шарт температурасы эң төмөн $T=0$ болгон абал эң кичине энергиялуу негизги абал экендигин билгизет (энергия ушул деңгээлден баштап эсептелет).

Абалдын статистикалык салмагы Ω_{\min} энергия менен кошо азаят. Негизги кванттык абалга өткөн туюк системанын энтропиясы эң кичине болот:

$$\lim_{T \rightarrow 0} S = k \ln \Omega_{\min}.$$

Көпчүлүк системалар үчүн негизги кванттык абал кубулган эмес ($\Omega_{\min} = \infty$), ошондуктан $S(0) = 0$.

Жогоруда айтылган ой-пикирлер феноменологиялык термодинамиканын **үчүнчү негизги жобосунун** статистикалык негизделиши болушат. Бул принциптин аныктамасын жазалы: *Температурасы абсолюттук нөлгө жакындаганда ар кандай тең салмактуу системанын энтропиясы бардык системалар үчүн бирдей жана муздатуунун жолунан көз каранды болбогон кандайдыр бир турактуу маанисине умтулат.* (Энтропиянын бул пределдик маанисин

нөл деп алууга болот. Ошондуктан, $T \rightarrow 0$ умтулганда ар кандай системанын энтропиясы нөлгө умтулат деп да айтышат). Жогоруда берилген аныктама **Нернстин теоремасы** (1906-жыл) деп аталат.

Термодинамиканын үчүнчү законуна ылайык ар кандай тең салмактуу муздатуу процессинде

$$\lim_{T \rightarrow 0} S(T) = \lim_{T \rightarrow 0} \int_0^T \frac{\delta Q}{T} = \lim_{T \rightarrow 0} \int_0^T \frac{C(T)dT}{T} = S(0).$$

Интеграл жыйналуучу болсун үчүн

$$\lim_{T \rightarrow 0} C(T) = 0$$

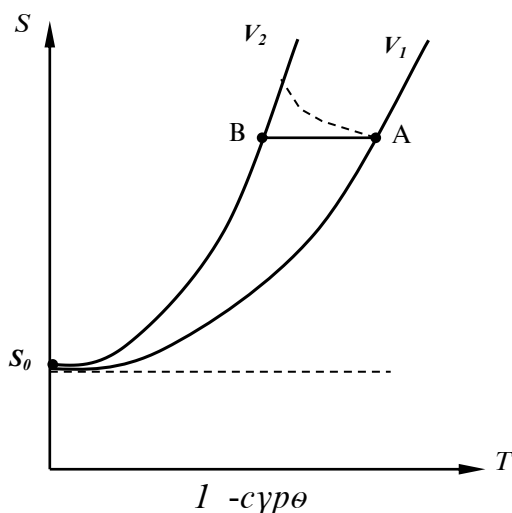
предела нөлгө барабар болушу зарыл.

Катуу нерселер үчүн жылуулук сыйымдуулуктун температурадан көз карандылыгы абсолюттук нөлгө өтө жакын температураларга чейин экспериментте аныкталышы мүмкүн. Өтө төмөнкү температураларда $C(T) \sim T^3$. Бул натыйжа жана башка тажрыйбалык маалыматтар термодинамиканын үчүнчү законунун (башталмасынын) эксперименттик негизделиши болуп эсептелет.

2.16. Температуранын абсолюттук нөлүнө жетүүгө болбостугу

Температуранын абсолюттук нөлүнө жетүүгө болбойт деген жобо **үчүнчү закондун** эквиваленттүү аныктамасы болуп эсептелет.

Ар кандай нерсени муздатуу жылуулук алмашуу жолу менен же оң жумуш аткаруунун эсебинен ишке ашырылат. Эгерде кайсы бир системаны аны курчап турган нерселерге караганда төмөнүрөөк температурага чейин муздатуу керек болсо, анда анын температурасын андан ары жумуш аткартуунун эсебинен гана төмөндөтүүгө болот. Эң эффективдүү муздоо тең салмактуу адиабаттык процессте байкалат. 12-сүрөттө абсолюттук нөлгө жакын болгон температуралар үчүн $S(T)$ нын эки ийриси берилген. Ыңгайлуу болсун үчүн $S(0) = S_0$ деп алалы. Ийрилер системанын эки түрдүү V_1 жана V_2 көлөмдөрүнө туура келет ($V_2 > V_1$). S жана T өзгөрмөлөрү аркылуу берилген бул эки изохора $T=0$ болгондо ($T=0; S=S_0$) чекитинде биригип кетүүлөрү керек. $T \neq 0$ болуп



жогорулаган учурда

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = \frac{1}{T} \frac{\delta Q}{\delta T} = \frac{1}{T} \frac{C_V dT}{dT} = \frac{C_V}{T} > 0$$

болгондуктан, изохоралык ийрилер монотондуу өсүшөт ($C_V > 0$).

А абалынан В га өтүүдө энтропия өзгөрбөйт, анткени ал кайрылма адиабаттык кеңейүүгө туура келет.

Көлөмү ушундай жол менен чоңойгон система ички энергиянын эсебинен жумуш аткарат ($\delta = -U$), ошондуктан анын температурасы төмөндөшү гана мүмкүн. Кеңейүүнүн каалаган башка процессинде система жылуулук алат да анын энтропиясы өсөт (12-сүрөттө пунктир менен көрсөтүлгөн).

Бул сүрөттөн абцисса огуна жарыш жана ($T=0; S=S_0$) чекити аркылуу өтүүчү түз сызык $V=V_1$ изохорасын башка дагы бир чекитте кесип өтпөй тургандыгын көрүүгө болот. Мындай *кайрылма адиабаттык өтүү аркылуу жана демек, каалаган башка жол менен да абсолюттук нөлгө жетүүгө болбойт* деген тыянакка келебиз (Температурасы абсолюттук нөлгө өтө жакын болгон абалдар принципте алынышы мүмкүн). Эгерде жумуш көлөмдүн эмес, каалаган башка сырткы параметрлердин өзгөрүшү менен байланышкан болсо, анда нөлдүк абсолюттук температурага жетүүгө болбой тургандыгы жөнүндөгү тыянактын тууралыгы жогорудагыдай эле талкуулоолордун жардамында далилденет.

Термодинамиканын үчүнчү законунан $\eta=1$ болгон Карнонун машинасын курууга болбой тургандыгы келип чыгат. $T_2 \rightarrow$ умтулсун дейли. Анда

$$\frac{Q_1}{T_1} = \frac{Q_2}{T_2}$$

барабардыгынан $Q_2 \rightarrow$ умтуларын көрүүгө болот. Ошентип, $\eta=1$ болгондо жылуулуктун бардыгы жумушка айланат. Бирок температуранын абсолюттук нөлүнө жетүүгө болбойт ($T_2 \neq 0$), ошондуктан *үчүнчү тектеги түбөлүк кыймылдаткычты, б.а. ПАК бирге барабар болгон түбөлүк кыймылдаткычты курууга мүмкүн эмес* деген жыйынтыкка келебиз.

2.17. Заттардын абсолюттук нөлгө жакын температуралардагы касиеттери

Абсолюттук нөлгө ар түрдүү тең салмактуу процесс жасап жакындоо учурунда пределде бир эле S_0 турактуусу алынгандыктан төмөнкүдөй тыянак жасоого болот: *абсолюттук нөлгө жакындаган сайын системалардын энтропиясы температурадан башка параметрлердин бардыгынан көз каранды болбой калат.* Ушул фактыны чагылтып 12-сүрөттөгү эки ийри төмөнкү температураларда бир ийриге биригип кетишет. Айтылган ой математикалык түрдө

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial S}{\partial a} \right)_T = 0 \quad 2.17.1.$$

формуласы аркылуу туюнтулат, мында a -системанын каалаган мүнөздөмөсү.

Мунун натыйжасы катары системанын касиетин мүнөздөгөн бир топ чоңдуктардын өтө төмөнкү температуралардагы тартиби жөнүндөгү маалыматтарды алабыз. Үчүнчү закондун негизги физикалык мааниси мына ушунда турат.

Мисалы, биз жогоруда (2.15.) жылуулук сыйымдуулуктун температуранын абсолюттук нөлүндө нөлгө айланышы жөнүндө сөз кылган элек. Ал

$$C = T \frac{\partial}{\partial T} = \frac{\partial}{\partial \ln T}$$

көрүнүшүндө жазылган жылуулук сыйымдуулуктун аныктоосунан эле келип чыгат. $T \rightarrow 0$ умтулганда $\ln T \rightarrow -\infty$, ал эми S турактуу пределге (нөлгө) умтулгандыктан берилген туунду да нөлгө умтулат. Демек:

$$T=0 \text{ болгондо } C_p=C_v=0 \text{ болот.} \quad 2.17.2.$$

Жылуулуктан кеңейүү коэффициенти да нөлгө айланат:

$$T=0 \text{ болгондо } \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = 0 \text{ болот,} \quad 2.17.3.$$

себеби $\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$ (2.18 ди караңыз), ал эми акыркы туунду $T=0$

болгондо нөлгө айланат, анткени эркин басым жана $T=0$ кезинде $S=0$.

Ушундай эле жол менен

$$T=0 \text{ болгондо } \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = 0 \quad 2.17.4.$$

болорун көрүүгө болот.

Адатта, $T \rightarrow 0$ умтулганда энтропия даражалуу закон боюнча, б.а. $S = \nu T^n$ көрүнүшүндө нөлгө умтулат, мында ν -көлөмдүн же басымдын

функциясы (12-сүрөттү караңыз). Ошондуктан жогоруда каралган чоңдуктар да нөлгө ушул эле закон боюнча умтулушат.

Ошентип, абсолюттук нөлдө жана ага жакын температураларда катуу заттардын айрым касиеттери температурадан көз каранды болбой калат. Абсолюттук нөлгө жакын болгон температуралардагы заттардын касиеттерин изилдөө илим жана техника үчүн чоң кызыкчылыкты пайда кылат. Анткени, биз жогоруда көргөндөй, заттардын көпчүлүк касиеттери кескин өзгөрөт, кадимки шарттарда кездешпеген бир топ кванттык кубулуштар (мисалы, *артыкча электр өткөрүмдүүлүк, артыкча агымдуулук* ж.б.) байкалат. Төмөнкү жана өтө төмөнкү температураларды алуунун физикалык негиздери жалпы физика курсунда каралгандыктан азыр бул маселеге токтолбойбуз.

Аягында, энтропиянын нөлгө умтулушу жөнүндөгү тыянак тең салмактуу процесстер үчүн гана туура болорун белгилеп кетели. Тең салмаксыз абалдагы системалардын энтропиясы эң төмөнкү температураларда да нөлдөн айырмалуу. Бирок, абсолюттук нөлгө, бул учурда да, жетүүгө болбойт. Төмөнкү температураларда эффективдүү эркиндик даража саны азайып, чоң флуктуациялардын мүмкүн болушуна байланыштуу $T \rightarrow$ умтулгандагы макросистемалардын касиеттеринин ырааттуу статистикалык теориясы айрым кыйынчылыктарга учурайт. Бул кыйынчылыктардын жоюлушу катуу жана суюк нерселердин кванттык теориясынын мындан ары өнүгүшүнө байланыштуу болот.

2.18. Термодинамикалык функциялар

Жылуулук кубулуштарынын табияты жана термодинамиканын негизги түшүнүктөрүнүн жана закондорунун статистикалык мүнөзү аныкталгандан кийин кубулуштарды, алардын микромеханизмдерине карабай эле, феноменалдык түрдө, б.а. ушул главанын башталышында киргизилген термодинамикалык чоңдуктардын жана термодинамиканын үч законунун негизинде изилдей берүүгө болот. Өзгөчө илим катары каралган термодинамиканын маңызы мына ушунда турат.

Физикалык маселелерди чыгаруу үчүн термодинамиканын закондорун колдонуу эки түрдүү жол менен жүргүзүлөт. Ага жараша термодинамиканын эки методун: *айланма процесстердин методун (же циклдер методу)* жана *термодинамикалык потенциалдар методун (же мүнөздөөчү функциялар методу)* ажыратып карашат.

Термодинамиканын бул методдорунун жардамында ар кандай системалардын касиеттери жана алардын термодинамикалык мүнөздөмөлөрүнүн арасындагы байланыштар жөнүндө бир топ жалпы

тыянактарды жасоого болот. Азыр дээрлик бардык учурларда Гиббс сунуш кылган аналитикалык метод - термодинамикалык потенциалдар методу колдонулат. Аны менен таанышалы.

Эгерде система f көз карандысыз параметрлеринин жардамында сүрөттөлсө, анда ал f - макросистеманын **эркиндик даража саны** деп аталат. Бул параметрлердин өз ара байланышы абалдын теңдемелери аркылуу берилет (2.5.ти караңыз). Мындай теңдемелердин жашашы көз карандысыз өзгөрүлмөлөр катары системанын каалаган параметрлерин тандап алууга мүмкүнчүлүк ачат. Ал өз кезегинде, системанын абалынын тигил же бул процесстерди үйрөнүү үчүн ыңгайлуу болгон өзүнчө функцияларынын ар дайым жашарын көрсөтөт. Эгерде ал термодинамикалык функциялар төмөнкү талаптарды канааттандырышса, анда алар **термодинамикалык потенциалдар же мүнөздөөчү функциялар** деп аталышат:

- алар системанын абалынын бир маанилүү жана аддитивдүү функциялары болуулары керек;
- көз карандысыз өзгөрүлмөлөр туура тандалганда алардын туундулары жөнөкөй жана анык физикалык мааниге ээ болушат;
- термодинамикалык потенциалдын азаюусу кайсы бир шарттарда системанын жумушун аныктайт;
- кайсы бир шарттарда термодинамикалык функция тең салмактуулук абалында экстремумга ээ болот.

Практикада башкаларына караганда беш мүнөздөөчү функция көбүрөөк колдонулат: алар мурда каралган **ички энергия U** жана **энтропия S , жылуулук функциясы же энтальпия**

$$H = U + PV, \quad 2.18.1.$$

эркин энергия

$$F = U - ST, \quad 2.18.2.$$

жана **Гиббстин термодинамикалык потенциалы**

$$G = U - ST + PV. \quad 2.18.3.$$

Энтальпиянын, эркин энергиянын жана Гиббстин потенциалынын бир маанилүүлүгү жана аддитивдүүлүгү системанын энергиясынын жана энтропиясынын бир маанилүүлүгүнөн жана аддитивдүүлүгүнөн келип чыгат. (2.18.2.) жана (2.18.3.) функцияларынын касиеттерин толугураак карайлы. Система үч эркиндик даражасына, анын ичинен экөөсү сырткы параметр (көлөм V жана кандайдыр-бир λ чоңдугу, мисалы, беттин аянты же электрдик индукция ж.б.у.с.) болгон учурга токтололу.

2.18.1. Эркин энергия

Көз карандысыз өзгөрүлмөлөр катары T , V жана λ ны тандап алган учурда эркин энергия системаны мүнөздөөчү ыңгайлуу функция болот. $F(T, V, \lambda)$ функциясынын толук дифференциалын эки жол менен жазалы. Бир жагынан

$$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V, \lambda} dT + \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T, \lambda} dV + \left(\frac{\partial F}{\partial \lambda} \right)_{T, V} d\lambda, \quad 2.18.4.$$

жана экинчиден, бул функциянын (2.18.2.) аныктоосунун жана (2.12.1.) негизги термодинамикалык теңдештиктин негизинде

$$dU = TdS - PdV - \Lambda d\lambda$$

жана

$$dF = -SdT - PdV - \Lambda d\lambda. \quad 2.18.5.$$

(2.18.4.) жана (2.18.5.) формулаларын салыштыруудан

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V, \lambda}, \quad P = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T, \lambda}, \quad \Lambda = - \left(\frac{\partial F}{\partial \lambda} \right)_{T, V} \quad 2.18.6.$$

келип чыгат. Экинчи тартиптеги туундуларын эсептейли:

$$\frac{\partial^2 F}{\partial T^2} = - \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{V, \lambda} = - \frac{C_{V, \lambda}}{T}, \quad \frac{\partial^2 F}{\partial T \partial V} = - \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_{V, \lambda}.$$

Көлөм боюнча экинчи туунду системанын изотермалык кысылуучулугун аныктайт:

$$\beta_{T, \lambda} = - \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{T, \lambda}.$$

Экинчи тартиптеги аралаш туундуну табалы:

$$\frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V, \lambda} = - \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_{V, \lambda},$$

Бул учурда натыйжа дифференциалдоонун иретинен көз каранды болбой тургандыгын эске алып

$$\left(\frac{\partial}{\partial T} \right)_{V, \lambda} = \left(\frac{\partial}{\partial T} \right)_{V, \lambda} \quad 2.18.7.$$

теңдештигине ээ болобуз. Мындай теңдештиктер ар кандай системалар үчүн мүнөздүү болгон кээ бир закон ченемдүүлүктөрдү чагылдырышат. Ошол себептен алар термодинамиканын колдонулуштары үчүн өтө маанилүү. (Алар **Максвеллдин туюнтмалары** деп да аталышат).

Изотермалык процесс учурунда $dT = 0$ жана $dF = -PdV - \Lambda d\lambda = -PdV - \Lambda d\lambda$, б.а. эркин энергиянын азаюусу чоңдугу боюнча аткарылган жумушка барабар. $dT=0$, $dV=0$ болгон изотерма-изохоралык процесстерде эркин

энергиянын азаюусу λ параметрине түйүндөш механикалык эмес күчтөрдүн аткарган жумушуна барабар болот:

$$dF = - \sum_{m \in \lambda} \dots \quad 2.18.8.$$

Кайрылбас процесстер үчүн

$$dU \leq T dS - P dV - \sum \lambda \quad \text{жана} \quad dF \leq - S dT - P dV - \sum \lambda.$$

Эгерде каалаган эркин процессте баштапкы жана акыркы абалдар тең салмактуу болушса, анда бул абалдарда эркин энергия тиешелүү анык маанилерге ээ болот. Анын акыркы жана баштапкы маанилеринин айрымасы

$$F_2 - F_1 = - A_k,$$

мында A_k - кайрылма изотермалык өтүүнүн жумушу. Эркинче алынган изотермалык процесс үчүн $F_2 - F_1 \leq - A_k$ же $A_k \geq 0$. Бул - *эркин энергиянын азаюусу системанын максималдык изотермалык жумушун аныктайт* дегенди билдирет.

Эгерде системада температураны, көлөмдү жана башка λ сырткы параметрлерди өзгөртпөй сактаса, анда $dF \leq 0$. Демек, мындай шарттарда эркин энергия өзгөрбөйт же азаят. Акыр аягында система эркин энергиясы минималдуу болгон өзгөчө көрүнүштөгү тең салмактуу абалына келет. Жогоруда айтылгандар бул мүнөздөөчү функциянын суюк чөйрөлөрдөгү химиялык реакцияларды, электрохимиялык кубулуштарды, фазалык айланууларды, ж.б. учурларды үйрөнүүдө кеңири колдонулушун шарттайт. Системанын эркин энергиясы экстремалдык маанисине жетээри менен жүрүп жаткан реакция же заттын бир агрегаттык абалдан башкасына өтүү процесси токтойт. Бул маселелерди математикалык изилдөө практикалык маанилүү закон ченемдүүлүктөрдү, мисалы реакцияга кирүүчү заттардын массаларынын тең салмактуу катышын ж.б. аныктоого мүмкүндүк берет.

2.18.2. Гиббстин термодинамикалык потенциалы жана башка термодинамикалык функциялар

Көз карандысыз T , P жана λ өзгөрүлмөлөрү аркылуу сүрөттөлүүчү процесстерди үйрөнүү үчүн Гиббстин термодинамикалык потенциалы $G(T, P, \lambda)$ колдонулат. (2.18.3.) туюнтмасы менен аныкталган бул функциянын толук дифференциалы

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, \lambda} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T, \lambda} dP + \left(\frac{\partial G}{\partial \lambda} \right)_{T, P} d\lambda,$$

же

$$dG = dU - T dS - S dT + P dV + V dP.$$

Термодинамиканын биринчи жана экинчи законунун негизинде

$$dU = TdS - PdV - \lambda d\lambda.$$

Демек,

$$dG = -SdT + PdP - \lambda d\lambda.$$

Мындан

$$S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P,\lambda}; \quad V = \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T,\lambda}; \quad \Lambda = -\left(\frac{\partial G}{\partial \lambda}\right)_{T,P}. \quad 2.18.9.$$

Экинчи тартиптеги туундуларын эсептеп

$$\frac{\partial^2 G}{\partial T^2} = -\frac{C_{P,\lambda}}{T}; \quad \beta_{T,\lambda} = -\frac{1}{V} \frac{\partial G}{\partial T^2} \quad 2.18.10.$$

формулаларын жана

$$\left(\frac{\partial}{\partial T}\right)_{P,\lambda} = -\left(\frac{\partial}{\partial T}\right)_{P,\lambda} \quad 2.18.11.$$

теңдештигин алабыз.

Кайрылма изотерма-изобаралык процесс кезинде

$$dG = -\lambda d\lambda = -\delta_{\text{мэ}}.$$

Кайрылбас процесс үчүн

$$dG \leq -SdT + PdP - \lambda d\lambda$$

шарты аткарылат. Эгерде T, P жана λ нын маанилери турактуу сакталса, анда $dG \leq 0$, б.а. мындай шарттардагы системанын тең салмактуу абалында Гиббстин термодинамикалык потенциалы минимумга ээ болот.

Ички энергия S, V жана λ , ал эми энтропия U, V жана λ өзгөрүлмөлөрүндө мүнөздөөчү функциялар болушат.

$$dU = TdS - PdV - \lambda d\lambda, \\ dS = \frac{1}{T}dU + \frac{P}{T}dV + \frac{\lambda}{T}d\lambda. \quad 2.18.12.$$

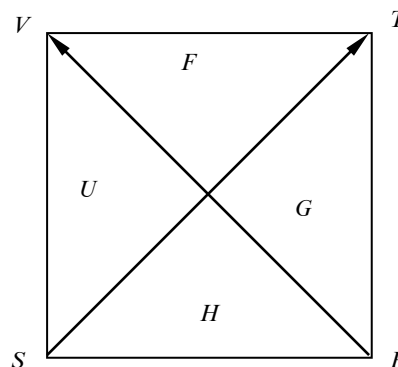
Энтальпия үчүн мүнөздүк же табигый өзгөрүлмөлөр болуп S, P жана λ эсептелишет

$$dH = TdS + PdP - \lambda d\lambda. \quad 2.18.13.$$

P жана λ турактуу учурда энтальпиянын өзгөрүшү система алган жылуулукка барабар:

$$dH = TdS = \delta_{P,\lambda} = C_{P,\lambda}dT. \quad 2.18.14.$$

Жөнөкөй (P, V, T) - системанын термодинамикалык функциялары үчүн кайсы өзгөрүлмөлөр табигый болушарын жана функциялардан бул өзгөрүлмөлөр боюнча алынган туундулар эмнеге барабар болорун эсте сактап калуу үчүн профессор Л.В.Радужкевич төмөнкүдөй ыкманы сунуш кылган. 13-сүрөттөгү квадраттын жактары F, G, H жана U функцияларына туура келет, ал эми чокулары ал функциялардын тиешелеш мүнөздүк өзгөрүлмөлөрүн көрсөтөт. Туундунун маанисин табуу үчүн дифференциалдоо жүргүзүлүп жаткан өзгөрүлмөдөн квадраттын диагонали боюнча карама-каршы чокуга баруу керек. Эгерде кыймыл жебенин багыты боюнча болсо, анда табылган параметр оң, кыймыл жебеге каршы багытталса - терс мааниге ээ болот.



1 - сүрө

Мисалы,

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_{V, n} = \gamma,$$

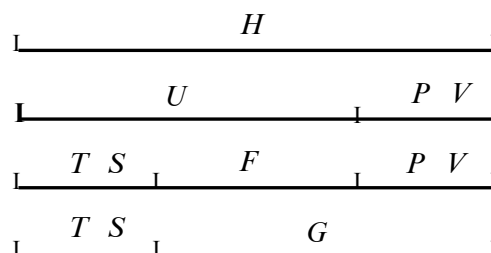
$$\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_{P, n} = -\gamma'.$$

2.18.3. Термодинамикалык функциялардын өз ара байланышы жана функцияларды колдонуунун өзгөчөлүктөрү

U, S, H, F жана G термодинамикалык функциялары өз ара байланышкан, ошондуктан алардын айрымдарын билүү менен калгандарын да таап алууга болот. Мындай максатта иш жүзүндө көбүнчө (2.18.1.), (2.18.3.), (2.18.6.) жана (2.18.9.) туюнтмаларынан алынуучу Гиббс-Гельмгольтцун теңдемелери колдонулат:

$$U = F - T \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{P, n}; \quad H = G + T \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, n}. \quad 2.18.15.$$

Термодинамикалык функциялардын (2.18.1.)-(2.18.3.) туюнтмалары аркылуу аныкталуучу өз ара байланышын төмөнкүдөй схеманын (14-сүрөт) жардамында да эсте сактап калууга болот:



Термодинамика функциялардын айкын көрүнүшүн аныктай албайт.

Газдар үчүн алар адатта статистикалык физиканын методдору менен эсептелет, ал эми суюк жана катуу нерселер үчүн эксперименталдык жол менен (жылуулук сыйымдуулуктун өзгөрүшүн, жылуулуктан кеңейүүнү ж.б. изилдөө аркылуу) аныкталат. Айталы, жөнөкөй (P, V, T) - системасы үчүн басымдын жана температуранын кандайдыр бир интервалында төмөнкү тажрыйбалык маалыматтар белгилүү болсун:

$$C_P = C_P(P, T); \quad \alpha_P = \alpha_P(P, T); \quad V = V(P, T),$$

мында α_P жылуулуктан кеңейүү коэффициенти.

$$\text{Анда } \left(\frac{\partial}{\partial T} \right)_P = \frac{C_P}{T}; \quad \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \alpha_P; \quad \left(\frac{\partial}{\partial P} \right)_T = -\alpha_P V$$

теңдемелерин чечип ((2.18.10.), (2.18.11.) жана (2.18.14.) туюнтмаларын караңыз), системанын энтропиясын жана энтальпиясын, алар аркылуу башка чоңдуктардын бардыгын табабыз.

Термодинамикалык потенциалдардын айкын көрүнүшүн билбей туруп эле (2.18.7.) жана (2.18.11.) түрүндөгү теңдештиктерге жана аларга окшогон туюнтмаларга таянып физикалык кубулуштар жөнүндө бир топ тыянактарды жасоого болот.

Мисал келтирели. Эгерде суюктуктун бетинин өзгөчө касиетин эсепке алсак, анда анын абалын V көлөмү, T температурасы жана Σ беттин аянты аркылуу мүнөздөө керек. Тажрыйбалар беттин чоңоюушу муздоо менен коштолорун көрсөтөт. Жылуулук эффекти r чоңдугу (турактуу басым жана температура кезинде бирдик бетти пайда кылууга сарпталган жылуулук саны) менен мүнөздөлөт. Экинчи жагынан, бул кубулуш беттик тартылуу коэффициенти аркылуу сүрөттөлөт. Демек, беттин аянты $d\Sigma$ га өзгөргөндө

$$\delta = -\sigma \Sigma$$

жумушу аткарылат ("-" белгиси суюктуктун бети кичирейген, б.а. $d\Sigma < 0$ болгон, учурда оң жумуш аткарылышы менен байланышкан).

$F = F(T, V, \Sigma)$ эркин энергияны пайдаланалы. (2.18.5.) формуласынан $T = const$ жана $V = const$ кезинде

$$dF = -\delta A = \sigma d\Sigma. \quad 2.18.16.$$

Ошентип, σ - бирдик бетке туура келген эркин энергиянын чени деген жыйынтыкка келебиз.

Эркин энергиянын дифференциалы үчүн (2.18.5.) ти өзгөртүп

$$dF = -SdT - PdV + \sigma \Sigma \quad 2.18.7.$$

төмөнкүлөрдү алабыз:

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V, \Sigma}; \quad \sigma = \left(\frac{\partial F}{\partial \Sigma} \right)_{T, V}$$

T жана Σ боюнча экинчи тартиптеги аралаш туундулар

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{T,V} = -\left(\frac{\partial \sigma}{\partial T}\right)_{V,\Sigma}$$

теңдештигин берет.

$$\left(\frac{\partial}{\partial T}\right)_{T,V} = \frac{1}{T} \frac{\delta \sigma}{\delta T} = \frac{rd\Sigma}{Td\Sigma} = \frac{r}{T}$$

болорун эске алсак, бир эле кубулуштун эки мүнөздөмөсүн байланыштырган теңдемеге ээ болобуз:

$$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial T}\right)_{V,\Sigma} = -\frac{r}{T}$$

$r \geq 0$ болгондуктан температуранын жогорулашы менен σ азаят.

2.19. Бөлүкчөлөрдүн саны өзгөрүлмө системалардын термодинамикасы

Биз буга чейин бөлүкчөлөрүнүн саны турактуу сакталган системаларды карап келдик. Химиялык реакцияларды, фазалык айланууларды жана көптөгөн башка кубулуштарды үйрөнүү үчүн термодинамиканы бөлүкчөлөрүнүн саны өзгөрүлмө объектилерге колдонууга туура келет. Мындай системаларды сүрөттөө үчүн системадагы түрдүү сорттогу бөлүкчөлөрдүн ар биринин санын аныктаган N_k кошумча параметрлерин киргизүү зарыл болот.

Эгерде бөлүкчөлөрдүн саны өзгөрсө системанын энергиясы да өзгөрөт б.а. жылуулук алмашуу менен жумушка кошумча системанын энергиясын өзгөртүүнүн дагы бир жолу пайда болот. Муну эске алуу менен термодинамиканын биринчи законунун туюнтмасын төмөнкүдөй көрүнүштө жазууга болот:

$$TdS \geq dU + \delta \sum_k \mu_k dN_k \quad 2.19.2.$$

Бир түрдүү бөлүкчөлөрдөн турган жөнөкөй системалар үчүн

$$TdS \geq dU + p dV - \mu dN \quad 2.19.3.$$

Эгерде система көз карандысыз S, V жана N_k өзгөрүлмөлөрү аркылуу сүрөттөлсө, анда (2.19.2.) боюнча

$$\mu_k = \left(\frac{\partial U}{\partial N_k}\right)_{S, V, N_{i \neq k}} \quad 2.19.4.$$

б.а. химиялык потенциал-бул энтропия, көлөм жана башка сорттогу бөлүкчөлөрдүн саны турактуу кезинде k -чы сорттогу бир бөлүкчө системага алып келген энергия.

Көз карандысыз өзгөрүлмөлөрү T, V жана N_k болгон эркин энергиянын өсүндүсү

$$dF = -SdT - PdV + \sum_k \mu_k dN_k, \quad 2.19.5.$$

мындан

$$\mu_k = \left(\frac{\partial F}{\partial N_k} \right)_{T, P, N_{i \neq k}}. \quad 2.19.6.$$

Ошондой эле жол менен T, P, N_k өзгөрүлмөлөрү үчүн Гиббстин термодинамикалык потенциалын пайдаланып

$$dG = -SdT + VdP + \sum_k \mu_k dN_k,$$

$$\mu_k = \left(\frac{\partial G}{\partial N_k} \right)_{T, P, N_{i \neq k}}. \quad 2.19.7.$$

химиялык потенциалды башка термодинамикалык функциялар аркылуу да туюнтууга болорун көрөбүз.

Термодинамикалык функциялардын маанилери да системадагы бөлүкчөлөрдүн санынан көз каранды. Бардык термодинамикалык потенциалдар аддитивдүүлүк касиетине ээ, ошондуктан алар бардык аддитивдүү өзгөрүлмөлөргө салыштырмалуу биринчи тартиптеги бир тектүү функция болушат. Аны эске алып бир гана сорттогу бөлүкчөлөрдөн турган жөнөкөй система үчүн төмөнкүлөрдү жаза алабыз:

$$U = N\varphi \left(\frac{S}{N}, \frac{V}{N} \right), \quad 2.19.8.$$

$$F = N\psi \left(\tau, \frac{V}{N} \right), \quad 2.19.9.$$

$$G = Nf(T, P). \quad 2.19.10.$$

(2.19.10.) дун негизинде (2.19.7.) ден

$$\mu = \frac{G}{N}. \quad 2.19.11.$$

Ошентип, T, P, N өзгөрүлмөлөрүндө химиялык потенциал системадагы бөлүкчөлөрдүн санынан көз каранды болбойт жана бир бөлүкчөгө туура келген Гиббстин салыштырмалуу термодинамикалык потенциалына барабар.

Системада бир нече сорттогу бөлүкчөлөр болгон учурда

$$G = \sum_i N_i \mu_i. \quad 2.19.12.$$

Өзгөрүлмөлүү сандагы бөлүкчөлөрү бар системаларды үйрөнүүдө Гиббстин **чоң термодинамикалык потенциалы** деп аталган термодинамикалык функция колдонулат:

$$\Upsilon = U - ST - \sum_i \mu_i N_i \quad 2.19.13.$$

(Υ - грекче ипсилон). (2.19.12.), (2.18.2.) жана (2.18.3.) тү эске алып чоң термодинамикалык потенциалды төмөнкүдөй түрдө көрсөтүүгө болот:

$$\Upsilon = F - \bar{J} = - \bar{P}V. \quad 2.19.14.$$

Жөнөкөй система үчүн Υ функциясынын толук дифференциалын табалы:

$$\Upsilon = J - \bar{S}T - \bar{U} \mu; \quad 2.19.15.$$

$$d\Upsilon = dJ - \bar{S}dT - Td\bar{S} - \bar{U}d\mu - \mu d\bar{N} - \bar{V}d\mu. \quad 2.19.16.$$

Негизги термодинамикалык

$$dU = TdS - PdV + \mu dN$$

барабардыкты (2.19.16.) дагы ички энергиянын дифференциалынын ордуна коюп

$$d\Upsilon = - \bar{S}dT - \bar{P}dV - \bar{V}d\mu. \quad 2.19.17.$$

Ошентип, Гиббстин чоң термодинамикалык потенциалы T , V жана μ өзгөрүлмөлөрүндө мүнөздөөчү функция болот деген жыйынтыкка келебиз: $\Upsilon = \Upsilon(T, V, \mu)$.

(2.19.17.) ден төмөнкү туюнтмалар алынат:

$$S = - \left(\frac{\partial \Upsilon}{\partial T} \right)_{V, \mu}; \quad P = - \left(\frac{\partial \Upsilon}{\partial V} \right)_{T, \mu}; \quad N = - \left(\frac{\partial \Upsilon}{\partial \mu} \right)_{T, V}. \quad 2.19.18.$$

Бөлүкчөлөрүнүн саны өзгөрүлмө системалардын статистикасы (**чоң каноникалык бөлүштүрүү**) III главада каралат.

III ГЛАВА

СТАТИСТИКАЛЫК БӨЛҮШТҮРҮҮНҮН НЕГИЗГИ КОЛДОНУЛУШТАРЫ

3.1. Термодинамикалык чоңдуктарды эсептөө

Статистикалык физикада макроскопиялык чоңдуктар ички микроскопиялык кыймыл боюнча орточолор катары эсептелери белгилүү. Каноникалык бөлүштүрүү температурасы жана сырткы параметрлери турактуу сакталган системаларды сүрөттөйт. Мындай системалардын бардык термодинамикалык ички параметрлери тиешелүү физикалык чоңдуктардын каноникалык ансамбль боюнча орточо маанилери болуп эсептелишет.

Ансамблдин мүчөлөрү изилденүүчү макросистеманын мүмкүн болгон түрдүү абалдарын чагылдырышат. Эгерде анын i -чи абалына L физикалык чоңдугунун L_i мааниси туура келсе, анда ал чоңдуктун орточо мааниси (1.7.1.) формуласы боюнча:

$$\bar{L} = \sum_i W_i L_i,$$

мында W_i i -чи абалдын орун алышынын ыктымалдыгы. Суммалоо системанын бардык мүмкүн болгон кванттык абалдары боюнча жүргүзүлөт. Бирдей энергиялуу бардык кванттык абалдар тең ыктымалдуу болушкандыктан (1.13.12.) каноникалык бөлүштүрүүсү боюнча системанын i -чи абалда болушунун ыктымалдыгы $W_i \sim e^{-E_i/kT}$ көбөйтүүчүсүнө пропорциялаш болот:

$$W_i \sim e^{-E_i/kT}. \quad 3.1.1.$$

Анда

$$\bar{L} = \frac{\sum_i L_i e^{-E_i/kT}}{\sum_i e^{-E_i/kT}}. \quad 3.1.2.$$

Бөлчөктүн бөлүмүндөгү сумма (3.1.1.) бөлүштүрүүсүн нормалаштыруу максатында киргизилет. Ал - абалдар боюнча **статистикалык сумма** деп аталат жана мурда киргизилген (1.13.6.) Z статистикалык суммасы менен дал келет.

Системанын энергиясынан функция болушкан ар кандай чоңдуктардын орточо маанилерин эсептөө

$$\overline{L(E)} = \sum_E L(E) \cdot W(E)$$

формуласы боюнча жүргүзүлөт. $W(E)$ ыктымалдыктарынын маанилери (1.13.12.) каноникалык бөлүштүрүүсүнөн аныкталат. Демек

$$\overline{L(E)} = \frac{\sum_E L(E)\Omega(E)e^{-\frac{E}{kT}}}{\sum_E \Omega(E)e^{-\frac{E}{kT}}} . \quad 3.1.3.$$

Суммалоо системанын энергияларынын бардык мүмкүн болгон маанилери боюнча жүргүзүлөт.

Ушул эле сыяктуу, классикалык статистикада орточолорду эсептөө үчүн (1.13.15.) каноникалык бөлүштүрүүсү колдонулат. (1.7.3.) формуласынын негизинде жалпыланган координаттардан жана жалпыланган импульстан функция болгон чоңдуктун орточо мааниси:

$$\overline{L(q, p)} = \frac{\int L(q, p)e^{-\frac{E(q, p)}{kT}} dqdp}{\int e^{-\frac{E(q, p)}{kT}} dqdp} . \quad 3.1.4.$$

Интегралдоо q жана p өзгөрүлмөлөрүнүн өзгөрүшүнүн толук интервалы боюнча жүргүзүлөт. Эгерде L чоңдугу системанын энергиясынан түздөн-түз көз каранды болсо, анда

$$\overline{L(E)} = \int L(E)dW(E) .$$

$dW(E)$ үчүн (1.13.13.) классикалык каноникалык бөлүштүрүүнүн формуласын пайдаланып

$$\overline{L(E)} = \frac{\int L(E)e^{-\frac{E}{kT}} \frac{d\Gamma}{dE} dE}{\int e^{-\frac{E}{kT}} \frac{d\Gamma}{dE} dE} . \quad 3.1.5.$$

Жогоруда келтирилген формулалардын жардамында ар кандай конкреттүү чоңдуктун орточо маанисин эсептөөгө болот. Алсак, 2-главада кванттык системанын ички энергиясы үчүн (2.3.1.) туюнтмасын келтиргенбиз. Классикалык система үчүн ал туюнтма төмөнкүдөй жазылат:

$$U = \bar{E} = \frac{\int E \cdot e^{-\frac{E}{kT}} \frac{d\Gamma}{dE} dE}{\int e^{-\frac{E}{kT}} \frac{d\Gamma}{dE} dE} . \quad 3.1.6.$$

Энтропияны эсептөөчү формуланы жазалы. Больцмандын (1.11.3.)-формуласы боюнча системанын кайсы-бир макроскопиялык абалынын энтропиясы ал абалды ишке ашырган микроабалдардын санынын логарифми аркылуу аныкталат. Термостаттагы системанын температурасы жана сырткы параметрлери турактуу сакталып, энергиясы түрдүү маанилерди алышы мүмкүн. Энергия менен кошо энтропия да өзгөрөт. Ошондуктан мындай шарттарда энтропия (3.1.3.) формуласы боюнча эсептелет:

$$S = k \ln \bar{\Omega}(E) = k \frac{\sum_E \ln \Omega(E) \cdot \Omega(E) e^{-\frac{E}{kT}}}{\sum_E \Omega(E) e^{-\frac{E}{kT}}}. \quad 3.1.7.$$

Каноникалык бөлүштүрүү тилкесинин өтө кууштугун эске алып $\bar{E} \approx E_{э.ы}$, ал эми $S \approx \bar{s}(\bar{E})$ деп жаза алабыз. Ошентип,

$$S \approx k \cdot \ln \bar{\Omega}(\bar{E}) = k \ln \bar{\Omega}(\bar{E}). \quad 3.1.8.$$

Макросистемалар үчүн бул жакындаштыруу өтө жогорку тактыкта орундалат.

Термодинамикалык чоңдуктардын ортосунда түрдүү байланыштар жашары бизге белгилүү (2.18.ди караңыз). Ошондуктан каноникалык бөлүштүрүүнүн колдонулуштары үчүн системанын бир-эки эле термодинамикалык функцияларын табуу жетиштүү. Анткени бардык калган мүнөздөмөлөрдү термодинамиканын жалпы методдорунун жардамында бул функциялар аркылуу эсептеп алууга болот.

Аягында, орточодон четтөөлөр өтө кичине болгондо гана системанын мүнөздөмөлөрүн алардын орточолоруна барабар деп алууга болорун эске алганыбыз оң. Бул шарт өтө көп сандагы бөлүкчөлөрдөн турган системалар үчүн ар дайым аткарылат (мисалы, 1.7.ни караңыз).

3.2. Термодинамикалык чоңдуктардын статистикалык туюнтулушу

Статистикалык методдун негизинде термодинамикалык чоңдуктарды статистикалык сумма жана анын туундулары аркылуу туюнтууга жана эмпирикалык закондорду статистикалык негиздөөгө болот. Айрым өтө көп колдонулуучу туюнтмаларды карап көрөлү:

$$Z = \sum_E \Omega(E) e^{-\frac{E}{kT}} \quad 1.13.6.$$

статистикалык суммасын логарифмалап жана андан температура боюнча туунду алып

$$\frac{\partial}{\partial T} \ln Z = \frac{1}{kT^2} \cdot \frac{1}{Z} \sum_E E \cdot \Omega(E) e^{-\frac{E}{kT}}$$

теңдештигине ээ болобуз. Бул теңдештикти пайдаланып системанын энергиясы үчүн жазылган (2.3.1.) формуласын

$$U = kT^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln Z \quad 3.2.1.$$

көрүнүшүнө келтирүүгө болот. Энтропияны статистикалык сумма аркылуу туюнтуу үчүн (3.1.8.) туюнтмасынан пайдаланабыз. (1.13.7)

жана (1.13.9) формулаларынын жардамында $\Omega(\lambda)$ нун жакындаштырылган маанисин табабыз:

$$\Omega(\lambda) \approx Z \cdot e^{-\frac{U}{kT}}.$$

Анда $S = \frac{U}{T} + k \ln Z$. 3.2.2.

Мындан $U - TS = -T \ln Z$.

(2.18.2.) жана (2.18.6.) туюнтмаларын пайдаланып эркин энергия:

$$F = -T \ln Z$$
 3.2.3.

жана λ параметрине түйүндөш жалпыланган күч үчүн

$$\Lambda = kT \frac{\partial}{\partial \lambda} \ln Z$$
 3.2.4.

туюнтмаларын алабыз. (1.13.6.) статистикалык суммасын эсептей алганда гана жогорудагы формулалардан термодинамикалык чоңдуктарды (U , S , F , Λ ж.б.) аныктоого болот. Статистикалык сумманын температурадан жана сырткы параметрлерден көз карандылыгын эске алып, энтропиянын толук дифференциалын табалы:

$$dS = -\frac{1}{T^2} U dT + \frac{1}{T} dU + k \frac{\partial}{\partial T} (\ln Z) dT + k \frac{\partial}{\partial \lambda} (\ln Z) d\lambda.$$

(3.2.1) жана (3.2.4) туюнтмаларын пайдаланып, төмөнкүнү алабыз:

$$dS = \frac{dU}{T} + \frac{\Lambda}{T} d\lambda.$$

Бул бизге белгилүү негизги термодинамикалык теңдештиктин (2.12.1) формуласы, ал азыр статистикалык методдун негизинде алынды.

(3.2.1) жана (3.2.3) туюнтмаларынын жана термодинамиканын тиешелүү формулаларынын жардамында ар кандай ички параметр статистикалык сумма жана анын туундулары аркылуу туюнтулат. Ошондуктан абалдар боюнча сумманы так, же, жок дегенде, жакындаштырып аныктоо макросистеманы статистикалык жол менен изилдөөнүн негизги этабы болуп саналат. Бирок, тилекке каршы, азыркы учурда мындай математикалык эсептөөлөрдү аз сандагы жетишерлик жөнөкөй физикалык системалар үчүн гана аягына чейин жеткирүүгө болот. IV-главада статистикалык сумманы идеалдуу жана идеалдуу эмес газдар үчүн эсептейбиз.

3.3. Энергиянын эркиндик даражасы боюнча бирдей бөлүштүрүлүшү жөнүндө теорема

Гиббстин каноникалык бөлүштүрүүсүнөн ар кандай классикалык системалар үчүн энергиянын эркиндик даражасы боюнча бирдей бөлүштүрүлүшү жөнүндө теорема деп аталган маанилүү натыйжа келип чыгат. Газдардын, суюктуктардын жана катуу нерселердин жылуулук сыйымдуулугунун классикалык теориясы мына ушул теоремага таянат.

Жалпы учурду карайлы. Эң жөнөкөй вариантында теореманы системанын кинетикалык энергиясы жалпыланган импульстардан квадраттык түрдө көз каранды болгон маселелерде колдонууга болот:

$$E_k = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^f \alpha_i v_i^2,$$

мында α - турактуу коэффициенттер. Мисалы, атомдору бири-бирине салыштырмалуу термелбөөчү көп атомдуу молекула алты: үч алга умтулуу жана үч айлануу эркиндик даражасына ээ. Анын кинетикалык энергиясы

$$E_k = \frac{1}{2m} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) + \sum_{i=1}^3 \frac{L_i^2}{2M_i},$$

мында m -молекуланын массасы, M_i -молекуланын үч башкы инерция окторуна салыштырмалуу инерция моменттери, L_i - импульс моменттеринин тиешелеш проекциялары (L_i лер φ_i жалпыланган координаталарына карата жалпыланган импульстардын кызматын аткарышат).

Ал эркиндик даражаларынын каалаган бирине туура келүүчү кинетикалык энергиянын орточо мааниси $kT/2$ ге барабар, б.а.

$$\varepsilon = \frac{\alpha_i}{2} \overline{p_i^2} = \frac{kT}{2} \quad 3.3.1.$$

болорун далилдөө талап кылынат.

Аны далилдөө үчүн (1.13.15) классикалык каноникалык бөлүштүрүүсүнөн пайдаланабыз.

$$dW(q, p) = \frac{1}{I} e^{-\frac{E}{kT}} d\Gamma; \quad I = \int e^{-\frac{E}{kT}} d\Gamma;$$

$$E = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^f \alpha_i v_i^2 + U(q_1, q_2, \dots, q_f);$$

$$d\Gamma = dq_1 dq_2 \dots dq_f dp_1 dp_2 \dots dp_f.$$

ε нин каноникалык бөлүштүрүү боюнча орточо мааниси

$$\varepsilon_i = \frac{\alpha}{2} \cdot \frac{\int p_i^2 e^{-E/kT} d\Gamma}{\int e^{-E/kT} d\Gamma}.$$

Бөлчөктүн алымындагы жана бөлүмүндөгү интегралды эки көбөйтүүчүгө ажыратабыз:

$$\int p_i^2 e^{-\frac{E}{kT}} d\Gamma = \int p_i^2 e^{-\frac{\alpha v_i^2}{2kT}} dp_i \int e^{-\frac{E}{kT} + \frac{\alpha v_i^2}{2kT}} d\Gamma^*; \quad 3.3.2.$$

$$\int e^{-\frac{E}{kT}} d\Gamma = \int e^{-\frac{\alpha v_i^2}{2kT}} dp_i \int e^{-\frac{E}{kT} + \frac{\alpha v_i^2}{2kT}} d\Gamma^*; \quad 3.3.3.$$

$$d\Gamma^* = dq_1 dq_2 \dots dq_f dp_1 dp_2 \dots dp_{i-} dp_{i+} \dots dp_f.$$

Бул интегралдардын экинчи көбөйтүүчүлөрү бири-бирине окшош жана p_i ден көз каранды эмес. Аларды өз ара кыскартып, төмөнкүгө ээ болобуз:

$$\varepsilon_i = \frac{\alpha}{2} \cdot \frac{\int p_i^2 e^{-\frac{\alpha v_i^2}{2kT}} dp_i}{\int e^{-\frac{\alpha v_i^2}{2kT}} dp_i}. \quad 3.3.4.$$

p_i өзгөрүлмөсүнүн өсүшү менен (3.3.4) формуласындагы интегралдын астындагы функциялар тез кемийт. Ошондуктан интегралдоонун пределдерин $-\infty$ жана $+\infty$ деп алууга болот. Анда, белгилүү формулалардан пайдаланып

$$\int_{-\infty}^{\infty} p_i^2 e^{-\frac{\alpha v_i^2}{2kT}} dp_i = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \left(\frac{2kT}{\alpha} \right)^{3/2}; \quad \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{\alpha v_i^2}{2kT}} dp_i = \sqrt{\frac{2\pi T}{\alpha}}.$$

Интегралдын бул маанилерин (3.3.4) кө коюп (3.3.1) ге келебиз.

Ошентип, молекуланын каалаган алга умтулуу же айлануу эркиндик даражасына бирдей жана $kT/2$ ге барабар орточо кинетикалык энергия туура келет. Эгерде i -чи эркиндик даражасы менен байланышкан потенциалдык энергия нөлгө барабар болсо, анда бул тыянак түздөн-түз алга умтулуу же айлануу эркиндик даражаларынын толук механикалык энергиясына өткөрүлөт. Теореманын аталышы мына ушундан келип чыккан. А эгерде потенциалдык энергия нөлгө барабар болбосо, анда берилген эркиндик даражасынын толук механикалык энергиясын $kT/2$ ге барабарлоого болбойт.

Гармоникалык термелүү кыймылы өзгөчө учурду түзөт. Эгерде системанын потенциалдык энергиясынын $U(q_1, q_2, \dots)$ жалпы туюнтмасынан i -чи эркиндик даражасына тиешелүү $U_i(q_i)$ кошулуучусу бөлүнүп алынса жана ал квадраттык мүчө болсо

$$U_i = \frac{1}{2} \beta \overline{v_i^2}; \quad \beta = \text{const}, \quad 3.3.5.$$

анда $\overline{U_i} = \frac{kT}{2}$.

Чындыгында эле, $\overline{U_i}$ үчүн

$$\overline{U_i} = \frac{\beta}{2I} \int v_i^2 e^{-\frac{E}{kT}} d\Gamma$$

туюнтмасы орундалат. Аны $\overline{U_i} = \frac{\beta}{2I} A$ түрүндө жазууга болот.

Мында

$$A = \int q_i^2 e^{-\frac{\beta}{2kT} v_i^2} dq_i \int e^{-\frac{E}{kT} + \frac{\beta}{2kT} v_i^2} d\Gamma^* ;$$

$$I = \int e^{-\frac{\beta}{2kT} v_i^2} dq_i \int e^{-\frac{E}{kT} + \frac{\beta}{2kT} v_i^2} d\Gamma^* ;$$

$$d\Gamma^* = dq_1 dq_2 \dots dq_{i-} dq_{i+} \dots dq_f dp_1 dp_2 \dots dp_f .$$

Андан аркы эсептөөлөр жогорудагыдай эле жол менен жүргүзүлөт.

Эгерде i -чи координатанын гана өзгөрүшүнө байланышкан кыймыл гармоникалык термелүү кыймылы болсо, анда анын потенциалдык энергиясы (3.3.5) көрүнүшүндө аныкталат. Мындан, каалаган термелүү эркиндик даражасына туура келүүчү орточо энергия kT барабар деген жыйынтыкка келебиз:

$$\varepsilon = \varepsilon_{\text{п}} + \overline{J} = kT .$$

Энергиянын бир калыпта бөлүштүрүлүшү жөнүндөгү теореманы бир атомдуу идеалдуу газга колдонуп бөлүкчөлөрдүн алга умтулуу кыймылынын орточо энергиясы үчүн

$$\overline{E} = \frac{3}{2} kNT \quad 3.3.6.$$

туюнтмасын жана абалдын теңдемесин пайдаланып

$$PV = \frac{2}{3} \overline{E} \quad 3.3.7.$$

формуласын алабыз.

Орто мектептердин физика курсунда температуранын молекулалардын баш аламан кыймылынын интенсивдүүлүгүнүн чени катары статистикалык талкууланышы (3.3.6) формуласынын ($\overline{E} \sim T$) негизинде берилет.

Энергиянын эркиндик даражасы боюнча бирдей бөлүштүрүлүшү жөнүндөгү теорема кеңири колдонулушка ээ. Газдардын, суюктуктардын жана катуу нерселердин молекулаларынан сырткары аны макроскопиялык объектилерге, мисалы, суюктуктагы же газдагы чаңдарга да колдонууга болот. Бул теорема айрым суроолорго түздөн-

түз жооп берүүгө мүмкүндүк берет. Эгерде, мисалы, газ оор жана жеңил атомдордун аралашмасынан турса, анда алардын алга умтулуучу жылуулук кыймылынын орточо энергиясы бирдей (б.а. $\frac{3}{2}kT$), ал эми орточо ылдамдыктарынын катышы массаларынын катышынын квадраттык тамырына тескери пропорциялаш болот.

3.4. Жылуулук сыйымдуулуктардын классикалык теориясы

Жогоруда далилденген теореманы пайдаланып көп атомдуу идеалдуу газдын жылуулук сыйымдуулугунун маанисин аныктайлы. Молекула үч алга умтулуу, үч айлануу, жана s термелүү эркиндик даражаларына ээ болсун дейли. Тең салмактуулук абалынан четтөөлөр жетишерлик кичине болгондо термелүүнү гармоникалык деп эсептеп, термелүү жана айлануу кыймылдарынын өз ара аракеттенишүүлөрүн эске албай эле коюуга болот. Анда газдын энергиясы

$$E = N \cdot \varepsilon = N \left(\frac{3}{2} kT + \frac{3}{2} kT + skT \right) = NkT(s + 3),$$

ал эми жылуулук сыйымдуулугу

$$C_V = \frac{\partial E}{\partial T} = Nk(s + 3). \quad 3.4.1.$$

Бирок, жылуулук сыйымдуулуктардын эксперименталдык маанилери энергиянын эркиндик даража саны боюнча бирдей бөлүштүрүлүшү жөнүндөгү теореманын жардамында аныкталган теориялык маанилерине ар дайым эле дал келе бербейт. Эки атомдуу газдар үчүн бул айырмачылык бөлмө температурасында байкалат. Бул учурда ар бир бөлүкчө үч алга умтулуу, эки айлануу жана бир термелүү эркиндик даражасына ээ. Ошондуктан теориялык эсептөөлөргө ылайык молдук жылуулук сыйымдуулук $C_V = 7R/2 = 29,3 \text{ Дж/моль} \cdot K$, бирок тажрыйбалар эки атомдуу газдар мындай чоң жылуулук сыйымдуулукка ээ болбошун көрсөтөт. Андан сырткары, реалдуу жылуулук сыйымдуулук температурадан көз каранды болот. Газ муздаган кезде ал кошо азайып $C_V = 5R/2 = 20,9 \text{ Дж/моль} \cdot K$ маанисине умтулат. Мындай жылуулук сыйымдуулукка, теория боюнча, атомдору термелишпегендей бекем байланышкан эки атомдуу молекулалардан турган газдар ээ болушат.

Классикалык теорияда катуу нерселер ар бири үч эркиндик даражасына ээ болуп термелишкен N атомдон турат деп каралат. Анда катуу нерсенин атомдору $3N$ эркиндик даражасына ээ болушат. Чындыгында ар бир атом татаал термелүүлөрдү жасайт. Бирок, термелүү анчалык чоң болбогон учурларда катуу нерсени, жакындаштырып, $3N$ гармоникалык осциллятордун системасы катары

кароого мүмкүн. Анда ар бир термелүү эркиндик даражасына kT энергиясы туура келерин эске алып, катуу нерседеги жылуулук кыймылына катышкан бардык атомдордун термелүү кыймылынын энергиясын тапсак:

$$U=3NkT. \quad 3.4.2.$$

Мындан, бир моль катуу нерсенин жылуулук сыйымдуулугу үчүн жалпы физика курсунан белгилүү **Дюлонг-Птинин законуна** ээ болобуз:

$$C_V=3N_A k=3R. \quad 3.4.3.$$

Ошентип, энергиянын эркиндик даражасы боюнча бирдей бөлүштүрүлүшү жөнүндөгү теорема катуу нерселер үчүн турактуу $C_V=3R=25,0 \text{ Дж/мольК}$ жылуулук сыйымдуулугун берет. Бирок, иш жүзүндө, катуу нерселердин жылуулук сыйымдуулугу температура-дан көз каранды жана ал $T \rightarrow$ умтулганда кошо нөлгө умтулат.

Бирдей бөлүштүрүлүү жөнүндөгү теореманы келтирип чыгарууда кандайдыр бир атайын жакындаштыруулар жасалган жок. Болгону, статистикалык физиканын закондору орундалсын жана бөлүкчөлөр классикалык механиканын закондору боюнча кыймылдашсын деген элек. Жогоруда келтирилген теориялык натыйжалардын эксперименталдык маалыматтардан айырмаланышынын себеби «бөлүкчөлөр классикалык механиканын закондору боюнча кыймылдашат» дегенибиз анчалык так эмес. Бөлүкчөлөрдүн кыймылынын кванттык өзгөчөлүктөрүн эсепке алуу теория менен тажрыйбанын ортосундагы айырмачылыкты жоет. Заттардын жылуулук сыйымдуулугунун классикалык формулалары кванттык статистикада алынуучу тиешелеш жалпы формулалардын жекече учуру гана болуп калат. Аны көрсөтүү үчүн Гиббстин бөлүштүрүүсүн түздөн-түз колдонуу менен заттын жөнөкөй моделинин термелүү кыймылынын энергиясын жана тиешелүү жылуулук сыйымдуулугун эсептеп көрөлү. Эки атомдуу газдын жылуулук сыйымдуулугунун кванттык теориясын өзүнчө, кийинки главада (4.3) карайбыз.

3.5. Кристаллдык торчонун термелүү кыймылынын энергиясын эсептөө

Биз мурда каноникалык бөлүштүрүүнүн негизинде макрочондуктар үчүн формулаларды келтирип чыгарууда көп сандагы бөлүкчөлөрдөн турган термодинамикалык системанын түрдүү микроабалдарынын ыктымалдыктарынын бөлүштүрүлүшүн пайдаланган элек. Орточолоштурууну туюк системага кирген айрым кичине дээрлик көз карандысыз подсистемалардын абалдары боюнча да

жүргүзүүгө болот. Эгерде подсистемалар окшош жана бирдей шарттарда болушса мындай жолду колдонуу өтө ыңгайлуу.

Андай подсистемалар катары көбүнчө айрым бөлүкчөлөр каралат. Бул учурда каноникалык бөлүштүрүү мүчөлөрү дээрлик көз карандысыз подсистеманын (жекече учурда-бир бөлүкчөнүн же анын кыймылынын эркиндик даражасынын) бардык мүмкүн болгон абалдарын чагылдырган статистикалык ансамблге тиешелүү болот. Ансамбль өлчөмү подсистеманын эркиндик даража санына барабар болгон фазалык мейкиндикте каралат. Мындай метод жалпы термодинамикалык системанын ички энергиясын оңой эле аныктоого мүмкүндүк берет.

Өз ара аракеттенишүүнүн начардыгынан жалпы макросистеманын ички энергиясы подсистемалардын энергияларынын суммасына барабар:

$$E = \sum_{\alpha} \varepsilon_{\alpha} .$$

Бул барабардыкты каноникалык бөлүштүрүү боюнча орточолоштуруп жана подсистемалардын бирдейлигин жана тең укуктуулугун эске алып, төмөнкүгө ээ болобуз:

$$E = N \cdot \varepsilon .$$

Андан ары орточону табуу формуласы колдонулат, эсептөөлөр формалдуу түрдө мурда келтирилгендерден айырмаланбайт.

Кристаллдык торчонун термелүү кыймылынын энергиясын табалы. Катуу нерсенин эң жөнөкөй моделинде бардык атомдор бирдей, алардын ар бири көз карандысыз үч термелүү кыймылдарына катыша алат (үч координата окторун бойлото), бардык термелүүлөр гармоникалык жана бирдей жыштыкта деп алынат. Мындай караган учурда реалдуу кристаллдык торчо $3N$ гармоникалык осциллятордун көптүгү менен алмаштырыларын көрүүгө болот.

Кванттык механика боюнча осциллятордун энергиясы

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

Осциллятордун бардык энергетикалык деңгээлдери кубулган эмес, б.а. $\Omega \varepsilon_n = \dots$. Нөлдүк термелүүлөрдүн энергиясы баш аламан жылуулук кыймылынын энергиясына кирбейт, ошондуктан эсептөөлөрдө нөлдүк деңгээлден баштап эсептелген энергиянын маанилерин пайдаланабыз:

$$\varepsilon_n = \hbar\omega \cdot n .$$

Бул осциллятордун орточо энергиясы

$$\varepsilon = \frac{\sum_{n=0}^{\infty} \varepsilon_n e^{-\frac{\varepsilon_n}{kT}}}{\sum_{n=0}^{\infty} e^{-\frac{\varepsilon_n}{kT}}} = \frac{\sum_{n=0}^{\infty} \hbar \omega n e^{-\frac{\hbar \omega n}{kT}}}{\sum_{n=0}^{\infty} e^{-\frac{\hbar \omega n}{kT}}}$$

Белгилөө киргизели: $\beta = \frac{\hbar \omega}{kT}$. Анда ε ну эсептөөчү формула бир топ ыңгайлуу түргө келет:

$$\varepsilon = \hbar \omega \cdot \frac{\sum_{n=0}^{\infty} n \cdot e^{-\beta n}}{\sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta n}}$$

$$\frac{d}{d\beta} \ln \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta n} = \frac{1}{\sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta n}} \sum_{n=0}^{\infty} (-n) e^{-\beta n} \quad \leftarrow n \quad \text{болорун эске алып}$$

жогорудагы формуланы өзгөртүп жазалы:

$$\varepsilon = - \omega \frac{d}{d\beta} \ln \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta n}$$

Логарифм белгисинин астындагы абалдар боюнча сумма баштапкы мүчөсү 1 жана бөлүмү $e^{-\beta}$ болгон чексиз кемүүчү геометриялык прогрессиянын мүчөлөрүнүн суммасын берет. Ошентип,

$$\sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta n} = \frac{1}{1 - e^{-\beta}}$$

жана

$$\varepsilon = \hbar \omega \frac{d}{d\beta} \ln(1 - e^{-\beta})$$

β боюнча дифференциалдап, төмөнкүнү алабыз:

$$\varepsilon = \frac{\hbar \omega e^{-\beta}}{1 - e^{-\beta}} = \frac{\hbar \omega}{e^{\beta} - 1}$$

же

$$\varepsilon = \frac{\hbar \omega}{e^{\frac{\hbar \omega}{kT}} - 1}$$

Анда торчолордун термелүүлөрүнүн энергиясы

$$U = \frac{3N \cdot \hbar \omega}{e^{\frac{\hbar \omega}{kT}} - 1} \quad 3.5.1.$$

Жогорку температураларда $\frac{\hbar \omega}{kT} \ll 1$.

$e^x \approx 1 + x$; $|x| \ll 1$. жакындаштырылган туюнтмасын пайдаланып бул учурда

$$U \approx 3NkT$$

формуласын алабыз ((3.4.2) формуласын караңыз).

Тескерисинче, $T \rightarrow 0$ умтулганда $\frac{\hbar\omega}{kT} \gg 1$. Эгерде (3.5.1) дин бөлүмүндөгү экспонента өтө чоң болсо, анда бирди эсепке албай эле

$$U \approx 3N\hbar\omega e^{-\frac{\hbar\omega}{kT}}.$$

Эми катуу нерселердин термелүү жылуулук сыйымдуулуктарын аныктоого болот:

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V.$$

Жогорку температураларда кадимки Дюлонг-Птинин закону алынат ((3.4.3) формуласын караңыз):

$$C_V = 3Nk.$$

Төмөнкү температураларда:

$$C_V = 3Nk \left(\frac{\hbar\omega}{kT} \right)^2 \cdot e^{-\frac{\hbar\omega}{kT}}.$$

Температура төмөндөп абсолюттук нөлгө жакындашы менен нерсенин жылуулук сыйымдуулугу, термодинамиканын үчүнчү законуна ылайык, нөлгө умтулат. Бирок, **Эйнштейн** сунуш кылган торчонун термелүүлөрүнүн бул эң жөнөкөй теориясы экспериментте орун алган: $T \rightarrow 0$ умтулганда $C_V \sim T^3$ көз карандылыгын түшүндүрө албайт. Бул көз карандылыкты Дебайдын теориясы толук түшүндүрөт. Жетишерлик жогорку температураларда Эйнштейндин жана **Дебайдын** теориялары кристаллдар үчүн температурадан көз карандысыз, турактуу жылуулук сыйымдуулукту берет. Бул тажрыйбаларда ырасталат.

3.6. Бөлүкчөлөрдүн саны өзгөрүлмө системалар үчүн Гиббстин каноникалык бөлүштүрүүсү

Гиббстин каноникалык бөлүштүрүүсүн (1.13 тү караңыз) бөлүкчөлөрүнүн саны өзгөрүлмө системалар үчүн жалпылайлы. Изилденүүчү система жана термостат бир гана жылуулук контактында болбостон диффузиялык контактта да болсун, б.а. алар өз ара энергия жана бөлүкчө алмашып турушсун дейли. Бул аракеттенишүүлөрдүн эки түрү тең бир учурда жүрүп, иретсиз, баш аламан мүнөзгө ээ болушат. Мурдагыдай эле бүтүндөй комплекс туюк жана термодинамикалык тең салмактуу абалында деп эсептелет. Системанын сырткы параметрлери

турактуу, термостат-тын температурасы өзгөрбөйт, бөлүкчөлөрдүн жалпы саны N жана комплекстин суммардык энергиясы E турактуу сакталат.

1.13 тө жүргүзүлгөн эсептөөлөрдүн негизги этаптары кайталанат. Бөлүктөрдүн ортосундагы аракеттенишүүлөрдүн начардыгынан жалпы татаал системанын энергиясы подсистемалардын энергияларынын суммасына барабар. Ошол эле даражадагы тактыкта системадагы жана термостаттагы бөлүкчөлөрдүн санынын суммасы N ге барабар.

Термодинамикалык тең салмактуулук шартында системанын абалдарынын ыктымалдыгы энергия ϵ жана бөлүкчөлөрдүн саны n аркылуу толук аныкталсын дейли. ϵ жана n дин бир эле маанилерине туура келген абалдар тең ыктымалдуу деп эсептелет. Система менен термостат бири-бирине карата дээрлик көз карандысыз болушат.

Система ϵ энергиясына жана n бөлүкчөгө ээ болушунун ыктымалдыгын - $W(\epsilon, n)$ ди аныктоо талап кылынат. Микрока-
ноникалык бөлүштүрүү законун жалпы татаал системага колдонуп, жана жогорудагыны эске алып төмөнкүдөй тыянакка келебиз:

$$W(\epsilon, n) \sim \Omega(\epsilon, n) \cdot \Omega(E - \epsilon, N - n), \quad 3.6.1.$$

мында Ω - термостаттын абалдарынын саны.

$$\sum_{\epsilon} \sum_n \Omega(\epsilon, n) \cdot \Omega(E - \epsilon, N - n)$$

суммасы комплекстин абалдарынын толук санын берет. Ошондуктан нормалаштырылган (3.6.1) бөлүштүрүүсү

$$W(\epsilon, n) = \frac{\Omega(\epsilon, n) \cdot \Omega(E - \epsilon, N - n)}{\sum_{\epsilon} \sum_n \Omega(\epsilon, n) \cdot \Omega(E - \epsilon, N - n)} \quad 3.6.2.$$

көрүнүшүндө жазылат.

σ жардамчы функциясын киргизели:

$$\sigma(E - \epsilon, N - n) = \ln \Omega(E - \epsilon, N - n).$$

$\epsilon \ll E$ жана $n \ll N$ болсун. Анда σ функциясын ϵ жана n кичине параметрлери боюнча Тейлордун катарына ажыратууга болот. Сзыктуу мүчөлөрүнө чейинки тактыкта

$$\sigma(E - \epsilon, N - n) \approx \sigma(E, N) - \frac{\partial \sigma}{\partial \epsilon} \epsilon - \frac{\partial \sigma}{\partial n} n. \quad 3.6.3.$$

Белгилөөлөрдү киргизели:

$$\beta = \frac{\partial \sigma}{\partial \epsilon}; \quad \gamma = \frac{\partial \sigma}{\partial n}.$$

(3.6.3) тү (3.6.2) формуласына койгондон кийин:

$$W(\epsilon, n) = \frac{\Omega(\epsilon, n) \cdot e^{-\beta \epsilon}}{\sum_{\epsilon} \sum_n \Omega(\epsilon, n) \cdot e^{-\beta \epsilon}}. \quad 3.6.4.$$

Алынган бөлүштүрүүнүн параметрлеринин физикалык маанисин аныктайлы. Больцмандын (1.11.3) формуласына ылайык жардамчы σ функциясы термостаттын энтропиясына пропорциялаш:

$$\sigma(E, N) = \frac{1}{k} S(E, N).$$

Эми бөлүкчөлөрүнүн саны өзгөрүлмө системалар үчүн негизги (2.19.2) термодинамикалык теңдештикти пайдаланабыз:

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{\lambda}{T} d\lambda - \frac{\mu}{T} dN.$$

(E термостаттын ички энергиясына барабар деп алынат: $E \equiv U$).

Мындан

$$\frac{\partial}{\partial T} = \frac{1}{T}; \quad \frac{\partial}{\partial T} = -\frac{\mu}{T}.$$

Демек

$$\beta = \frac{1}{kT}; \quad \gamma = -\frac{\mu}{kT}.$$

β жана γ нын табылган маанилерин (3.6.4) бөлүштүрүүсүнө коюп

$$W(\epsilon, n) = \frac{\Omega(\epsilon, n) \cdot e^{-\frac{\mu}{kT}}}{\sum_{\epsilon} \sum_n \Omega(\epsilon, n) \cdot e^{-\frac{\mu}{kT}}}. \quad 3.6.5.$$

туюнтмасын алабыз. Ал **бөлүкчөлөрүнүн саны өзгөрүлмө системалар үчүн Гиббстин каноникалык бөлүштүрүүсү же чоң каноникалык бөлүштүрүү** деп аталат.

Чоң каноникалык бөлүштүрүүнүн айрым касиеттерин карап көрөлү. Изилденүүчү система термодинамикалык көз караш боюнча температурасы жана химиялык потенциалы турактуу болгон абалында болот. Ушул эле чоңдуктар системанын абалын статистикалык маанисинде да аныкташат: бөлүштүрүү, энергиянын жана бөлүкчөлөрдүн санынын орточо жана эң ыктымалдуу маанилери ж.б. да μ жана T дан көз каранды болушат.

Эгерде айрым микробөлүкчө дээрлик көз карандысыз подсистема катары каралса, анда ага да формалдуу түрдө чоң каноникалык бөлүштүрүүнү колдонууга болот. Бул учурда μ жана T термостаттын ролун аткаруучу системадагы микробөлүкчөлөрдүн көптүгүн мүнөздөйт.

Гиббстин каноникалык бөлүштүрүүсүндөгү Z статистикалык суммасы сыяктуу эле чоң каноникалык бөлүштүрүүнүн бардык колдонулуштарында абалдар боюнча **чоң статистикалык сумма** деп аталуучу

$$\Phi = \sum_{\varepsilon} \sum_n \Omega_{\varepsilon, n} e^{-\frac{\mu \varepsilon}{kT}} \quad 3.6.6.$$

чоңдугу маанилүү ролду ойнойт. Ал (3.6.5) бөлүштүрүүсүндө нормалаштыруучу көбөйтүүчүнүн кызматын аткарат, ошондуктан ансыз термодинамикалык чоңдуктарды эсептөөгө болбойт.

Чоң каноникалык бөлүштүрүүнүн жардамында термодинамикалык функцияларды эсептеп чыгаруунун методдору кадимки каноникалык бөлүштүрүүнү колдонгондогудай эле болот. Айрым керектүү формулаларды келтирели.

Эгерде $N = \bar{i}$ болсо, анда

$$N = kT \frac{\partial}{\partial \mu} \ln \Phi, \quad 3.6.7.$$

$$U = kT^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln \Phi \quad (1.13.12). \quad 3.6.8.$$

Чоң каноникалык бөлүштүрүү фазалык айланууларды, нерселердин бетинде жүрүүчү процесстерди ж.б. изилдөөдө кеңири колдонулат. V главада аны кванттык идеалдуу газдарда бөлүкчөлөрдүн абалдар боюнча бөлүштүрүлүшүн аныктоо үчүн пайдаланабыз.

Аягында, биз караган бөлүштүрүүлөрдүн ортосундагы байланыштар жөнүндө бир нече сөз айталы. Биринчиден, нерседеги бөлүкчөлөрдүн жалпы санынын флуктуациясынан башка анын бардык статистикалык касиеттерин аныктоодо чоң каноникалык жана каноникалык бөлүштүрүүлөр бири-бирине толук эквиваленттүү.

Каноникалык жана чоң каноникалык бөлүштүрүүлөрдүн ортосундагы байланыш белгилүү мааниде микроканоникалык жана каноникалык бөлүштүрүүлөрдүн ортосундагы байланышка окшош. Подсистеманы микроканоникалык бөлүштүрүүнүн жардамында сүрөттөө анын толук энергиясынын флуктуациясын эске албай койгонго эквиваленттүү; (1.13.12) көрүнүшүндөгү каноникалык бөлүштүрүү бул флуктуацияларды эсепке алат. Ошол эле учурда ал бөлүкчөлөрдүн санынын флуктуациясын эске албайт; ал "бөлүкчөлөрдүн саны боюнча микроканоникалык" болот деп айта алабыз. Ал эми (3.6.5) бөлүштүрүүсү энергиясы боюнча да, бөлүкчөлөрдүн саны боюнча да "каноникалык" болот.

Ошентип, бардык үч бөлүштүрүү - микроканоникалык жана Гиббстин бөлүштүрүүлөрүнүн экөө тең - нерсенин термодинамикалык касиеттерин аныктоо үчүн жарактуу. Айырмасы, мындай көз караш

боюнча, математикалык ыңгайлуулуктун даражасында гана. Иш жүзүндө микроканоникалык бөлүштүрүү өтө ыңгайсыз жана эч качан мындай максат үчүн колдонулбайт. Адатта эң ыңгайлуусу болуп Гиббстин чоң каноникалык бөлүштүрүүсү эсептелет.

IV ГЛАВА ИДЕАЛДУУ ЖАНА РЕАЛДУУ ГАЗДАРДЫН КАСИЕТТЕРИ

4.1. Классикалык идеалдуу газдын термодинамикалык функцияларын эсептөө

Статистикалык методдордун жардамында идеалдуу газдардын касиеттери эң кеңири изилденген. Жөнөкөй система катары оболу бир атомдуу идеалдуу газга токтололу, анткени бул учурда бардык эсептөөлөрдү аягына чейин жеткирүүгө мүмкүнчүлүк болот. Мында алынуучу натыйжалардын көпчүлүгү бизге эмпирикалык закондор же молекулалык-кинетикалык теориянын тыянактары катары алдын-ала белгилүү болушу табигый көрүнүш. Ошондой болсо да бул маселеге кайрылуу статистикалык физиканын методдорун өздөштүрүүгө жардам берет. Анын үстүнө, тигил же бул объекттерди же кубулуштарды сүрөттөөчү конкреттүү формулаларды физикалык теориянын негизги жоболорунан келтирип чыгаруу да өз алдынча эвристикалык мааниге ээ.

III главада термодинамикалык системалардын мүнөздөмөлөрүн эсептөө үчүн жалпы туюнтмаларды алганбыз. Бул формулаларга ылайык идеалдуу газдын термодинамикалык функцияларын табуу үчүн баарынан мурда (1.13.6) статистикалык суммасын эсептөө зарыл.

Статистикалык сумманы дээрлик классикалык жакындаштырууну пайдаланып эсептейли:

$$Z = \frac{1}{N! \pi^{3N}} \cdot \int e^{-\frac{\varepsilon(q,p)}{kT}} dqdp.$$

Эгерде сырткы талаа жок болсо, анда идеалдуу газдын энергиясы

$$E = \frac{1}{2m} \sum_{i=1}^N p_i^2; \quad p_i^2 = p_{ix}^2 + p_{iy}^2 + p_{iz}^2$$

жана

$$Z = \frac{1}{N! \pi^{3N}} \cdot \int e^{-\frac{1}{2mkT} \sum_{i=1}^N p_i^2} \prod_{i=1}^N dx dy dz dp_x dp_y dp_z. \quad 4.1.1.$$

Ар бир атомдун координатасы газ камалган көлөмдүн чегинде гана өзгөрөт. Интеграл астындагы функция p_x, p_y жана p_z өзгөрүлмөлөрүнүн өсүшү менен өтө тез кемийт. Ошондуктан импульс проекциялары $-\infty$ ден ∞ ге чейин өзгөрөт, б.а. атомдор 0 дон ∞ чейинки каалаган энергияга ээ болуп, каалаган багытта кыймылдай алат деп эсептөөгө болот (чындыгында бөлүкчөнүн энергиясынын өзгөрүшү жогору жагынан газдын толук энергиясынын мааниси менен чектелген).

Берилген учурда системанын энергиясы айрым атомдордун энергияларынын суммасына барабар. Ошондуктан (4.1.1) интегралын

айрым жеке бөлүкчөлөрдүн координаттары жана импульстары боюнча интегралдоочу окшош интегралдардын көбөйтүндүсү түрүндө жазууга болот:

$$Z = \frac{1}{N! (2\pi)^{3N}} \cdot \prod_{i=1}^N \int e^{-\frac{p_i^2}{2mkT}} dx_i dy_i dz_i dp_{ix} dp_{iy} dp_{iz} .$$

Бардык бөлүкчөлөрдүн координаттары жана импульстары бирдей эле маанилерди алып чыгарын эске алалы. Демек, бардык интеграл-көбөйтүүчүлөр сан жагынан барабар, ошондуктан

$$Z = \frac{A^N}{N! (2\pi)^{3N}} , \quad 4.1.2.$$

мында

$$A = \int e^{-\frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2mkT}} dx dy dz dp_x dp_y dp_z . \quad 4.1.3.$$

Акыркы интегралды эсептейли

$$A = \int_V dx dy dz \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{p_x^2}{2mkT}} dp_x \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{p_y^2}{2mkT}} dp_y \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{p_z^2}{2mkT}} dp_z ,$$

$$\int_V dx dy dz = V ; \quad \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{p_\alpha^2}{2mkT}} dp_\alpha = \sqrt{2\pi mkT}$$

болорун эске алсак

$$A = V (2\pi mkT)^{3/2} . \quad 4.1.4.$$

Ошентип, идеалдуу газ үчүн статистикалык сумма

$$Z = \frac{1}{N!} V^N \left(\frac{mkT}{2\pi^2} \right)^{3N/2} . \quad 4.1.5.$$

Мындан аркы эсептөөлөр үчүн $\ln Z$ керек болот. Аны

$$\ln \frac{1}{N!} = \ln 1 - \ln N! = - \ln N! \approx N - N \ln N$$

жакындаштырылган туюнтмасынын жардамында табабыз:

$$\ln Z = N - N \ln N + \ln V^N \left(\frac{mkT}{2\pi^2} \right)^{3N/2} = N \ln \frac{Ve \left(\frac{mkT}{2\pi^2} \right)^{3/2}}{N} . \quad 4.1.6.$$

Статистикалык сумма (интеграл) белгилүү болгондон кийин термодинамикалык чоңдуктарды табуу анчалык кыйын эмес.

Энергия үчүн (3.2.1), эркин энергия үчүн (3.2.3) жана энтропия үчүн (3.2.2) формулаларын колдонуп эсептөөлөрдүн натыйжасында төмөнкүлөргө ээ болобуз:

$$U = \frac{3}{2} NkT , \quad 4.1.7.$$

$$F = -kNT \ln \frac{Ve \left(\frac{mkT}{2\pi^2} \right)^{3/2}}{N}, \quad 4.1.8.$$

$$S = kN \ln \frac{Ve^{5/2} \left(\frac{mkT}{2\pi^2} \right)^{3/2}}{N}. \quad 4.1.9.$$

Газдардын басымы үчүн (2.18.6) туюнтмасын жана (4.1.8)-формулананы пайдаланып абалдын теңдемесин алууга болот:

$$PV = NkT = \frac{n}{\mu} RT. \quad 4.1.10.$$

Бул теңдеменин жардамында Больцмандын турактуулугун (k) аныктоого болорун белгилей кетели. Чындап эле, $R=kN_A$, мында R -тажрыйбада өлчөнүүчү турактуу чоңдук, ал эми N_A -Авагадронун турактуусу.

(4.1.9) туюнтмасы боюнча идеалдуу газдын энтропиясы $T \rightarrow$ умтулганда чексиздикке айланат ($S(0)=-\infty$). Бул натыйжа тажрыйбалык фактыларга жана термодинамиканын үчүнчү законуна каршы келет. Демек, *төмөнкү температураларга классикалык статистиканы колдонууга болбойт*. Төмөнкү температураларда (4.1.1) дин жардамында алынган башка термодинамикалык функциялардын туюнтмалары да жараксыз болушат.

Жогоруда келтирип чыгарган (4.1.10) абалдын термикалык теңдемесинин Менделеев-Клайперондун эмпирикалык теңдемеси менен дал келиши статистикалык теориянын тууралыгынын бир далили боло алат. Экинчи жагынан, бул келтирип чыгаруу идеалдуу газдын абалынын теңдемесинин термодинамикалык формуласынын теориялык негизделиши болот.

4.2. Максвелл-Больцмандын бөлүштүрүүсү

Бир катар маселелерди чечүүдө *айрым бөлүкчөлөрдүн координаттары жана импульстары үчүн ыктымалдыктардын бөлүштүрүлүшүн* билүү керек болот. Бир сорттогу атомдордон турган бир атомдуу идеалдуу газды карайлы. Аталган бөлүштүрүүлөрдү Гиббстин (1.13.15) классикалык каноникалык бөлүштүрүүсүнөн пайдаланып келтирип чыгарабыз.

Баштап идеалдуу газдын айрым бөлүкчөлөрү дээрлик көз карандысыз подсистемаларга коюлуучу бардык талаптарды канааттандырышын текшерип алалы. Газдын энергиясы атомдордун энергияларынын суммасына гана барабар, анткени атомдор аралыктан өз ара аракеттенишпейт. Ар бир бөлүкчөнүн механикалык абалы деп кандайдыр-бир багыттагы кыймылды түшүнөбүз. Ар бир атомдун

мүмкүн болгон абалдарынын спектри газдын башка бөлүкчөлөрүнүн кыймыл абалдарынан жана аракеттенишүүлөрүнөн көз каранды болбойт. Ал сырткы шарттар менен гана аныкталат (сырткы шарттарга көлөм жана газга аракет этүүчү сырткы талаанын мүнөздөмөлөрү ж.б. кирет). Бөлүкчөнүн энергиясынын өзгөрүү пределин, мурдагыдай эле, нөлдөн чексиздикке чейин деп алалы. Баш аламан кагылышуулар ар бир бөлүкчөнү тынымсыз бир кыймыл абалынан башкаларына өткөрүп турат. Бир кагылышуудан экинчи кагылышууга чейин ар бир молекула бардык башка бөлүкчөлөрдөн көз карандысыз кыймылдайт.

Эгерде газдын молекуласын дээрлик көз карандысыз подсистема катары кароого мүмкүн болсо, анда анын координаттары жана импульсунун проекциялары үчүн бөлүштүрүүнү каноникалык бөлүштүрүүнү бир бөлүкчөгө түздөн-түз колдонуу аркылуу алууга болот.

Жалпы учурду карайлы: идеалдуу газга сырткы талаа аракет этип турсун дейли. Анда бир бөлүкчөнүн энергиясы

$$\varepsilon = \frac{p^2}{2m} + J(x, y, z); \quad p^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2,$$

мында $U(x, y, z)$ -бөлүкчөнүн сырткы талаадагы потенциалдык энергиясы. (1.13.15) каноникалык бөлүштүрүүсү бөлүкчөлөрдүн координаттары жана импульсунун проекциялары берилген маанилерге ээ болушунун ыктымалдыгын аныктайт. Аны газдын молекуласына колдонуп төмөнкүгө ээ болобуз:

$$dW(x, y, z, p_x, p_y, p_z) = \frac{1}{I} e^{-\frac{p^2}{2mkT} - \frac{J}{kT}} dx dy dz dp_x dp_y dp_z, \quad 4.2.1.$$

$$I = \int e^{-\frac{p^2}{2mkT} - \frac{J}{kT}} dx dy dz dp_x dp_y dp_z.$$

Координаттар боюнча интегралдоо газ ээлеген жалпы көлөм боюнча жүргүзүлөт. Импульс проекцияларынын өзгөрүү пределдерин $\pm \infty$ деп алабыз. (4.2.1) туюнтмасы **Максвелл-Больцмандын бөлүштүрүүсү** деп аталат. Ал эки бөлүштүрүүнүн көбөйтүндүсү түрүндө жазылышы мүмкүн: импульстар үчүн **Максвеллдин бөлүштүрүүсү**

$$dW(p_x, p_y, p_z) = \frac{1}{A} e^{-\frac{p^2}{2mkT}} dp_x dp_y dp_z, \quad 4.2.2.$$

мында

$$A = \int \int \int e^{-\frac{p^2}{2mkT}} dp_x dp_y dp_z,$$

жана координаттар үчүн **Больцмандын бөлүштүрүүсү**

$$dW(x, y, z,) = \frac{1}{B} e^{-\frac{U(x,y,z)}{kT}} dx dy dz, \quad 4.2.3.$$

мында

$$B = \iiint_V e^{-\frac{U(x,y,z)}{kT}} dx dy dz.$$

Максвелл-Больцмандын бөлүштүрүүсүн (4.2.2) жана (4.2.3) бөлүштүрүүлөрүнүн көбөйтүндүсү түрүндө жазуунун мүмкүндүгү бөлүкчөнүн мейкиндиктеги абалынын анын кыймыл абалынан көз каранды эместиги менен байланышкан.

Максвеллдин бөлүштүрүүсү универсалдуу мүнөзгө ээ, б.а. ал газды түзгөн бөлүкчөлөрдүн түрүнөн да, газга аракет этүүчү күчтүк талаадан да көз каранды болбойт (ал идеалдуу эмес газдар үчүн да жарактуу). Нормалаштыруучу A коэффициентин (4.1.3) жана (4.1.4) формулаларынын жардамында табабыз:

$$A = \sqrt[3]{\pi} \sqrt[3]{kT}.$$

Импульстар боюнча (4.2.2) бөлүштүрүүсү ылдамдыктар боюнча бөлүштүрүүгө оңой эле өзгөртүлүп түзүлөт:

$$dW(\mathcal{G}_x, \mathcal{G}_y, \mathcal{G}_z) = \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-\frac{m\mathcal{G}^2}{2kT}} d\mathcal{G}_x d\mathcal{G}_y d\mathcal{G}_z. \quad 4.2.4.$$

Аны ылдамдыктын проекциялары үчүн ыктымалдыктардын бөлүштүрүлүшүнүн көбөйтүндүсү түрүндө жазалы:

$$dW(\mathcal{G}_x, \mathcal{G}_y, \mathcal{G}_z) = dW(\mathcal{G}_x) \cdot dW(\mathcal{G}_y) \cdot dW(\mathcal{G}_z), \quad 4.2.5.$$

$$dW(\mathcal{G}_\alpha) = \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{1/2} e^{-\frac{m\mathcal{G}_\alpha^2}{2kT}} d\mathcal{G}_\alpha; \quad \alpha = x, y, z. \quad 4.2.6.$$

(4.2.5) формуласы ылдамдыктын бардык үч проекциясынын өз ара көз карандысыздыгынын далили болот.

(4.2.4) бөлүштүрүүсүнөн ылдамдыктын модулу үчүн бөлүштүрүүнү алабыз (аны келтирип чыгаруу жалпы физика курсунда каралган):

$$dW(\mathcal{G}) = \sqrt[3]{\pi} \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-\frac{m\mathcal{G}^2}{2kT}} \mathcal{G}^2 d\mathcal{G}. \quad 4.2.7.$$

Аягында, $\varepsilon = \frac{m\mathcal{G}^2}{2}$ формуласын пайдаланып эркин бөлүкчөнүн энергиясынын маанилери үчүн ыктымалдыктардын бөлүштүрүлүшүн алууга болот:

$$dW(\varepsilon) = \frac{2}{\sqrt{\pi} (kT)^{3/2}} e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} \sqrt{\varepsilon} \cdot d\varepsilon. \quad 4.2.8.$$

Бул акыркы бөлүштүрүүлөрдөн идеалдуу газдын бир бөлүкчөсүнүн орточо энергиясын, жалпы газдын энергиясын, анын абалынын термикалык жана калорикалык теңдемелеринин байланышын келтирип чыгарууга болот.

Мисалы,

$$\varepsilon = \frac{\overline{m\mathcal{G}}}{2} = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi T} \right)^{3/2} \frac{m}{2} \int_0^{\infty} \mathcal{G} \cdot e^{-\frac{m\mathcal{G}}{2kT}} d\mathcal{G} = \frac{3}{2} kT,$$

анда

$$U = N\varepsilon = \frac{3}{2} NkT,$$

жана

$$PV = \frac{2}{3} U.$$

(4.2.7) жана (4.2.6) бөлүштүрүүлөрүнүн касиеттерине кыскача токтололу.

Идиште идеалдуу газдын N бөлүкчөсү жайланышсын дейли. Анда $N \cdot dW(\mathcal{G})$ - ылдамдыктары \mathcal{G} дан $\mathcal{G} + d\mathcal{G}$ га чейинки интервалда жаткан молекулалардын санын $dN(\mathcal{G})$ берет:

$$dN(\mathcal{G}) = \rho(\mathcal{G}) d\mathcal{G},$$

мында

$$\rho(\mathcal{G}) = 4\pi N \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-\frac{m\mathcal{G}}{2kT}} \mathcal{G}. \quad 4.2.9.$$

$\rho(\mathcal{G})$ функциясы молекулалардын ылдамдыктары боюнча статистикалык бөлүштүрүлүшүнүн функциясы деп аталат.

$$\frac{\rho(\mathcal{G})}{N} = \frac{1}{N} \frac{dN(\mathcal{G})}{d\mathcal{G}}$$

катышы тигил же бул маанидеги ылдамдыктарга ээ болушкан молекулалардын концентрациясын аныктайт. Ал ылдамдыктын модулу үчүн ыктымалдыктын тыгыздыгына барабар.

Ушундай эле мүнөздөмөлөрдү бөлүкчөнүн ылдамдыгынын ар бир проекциясы үчүн да киргизүүгө болот.

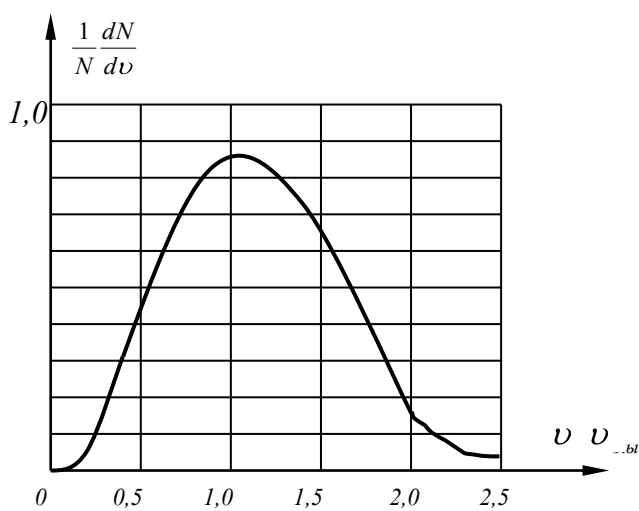
15-сүрөттө ылдамдыктын модулу (а) жана проекциясы (б) үчүн ыктымалдыктын тыгыздыгынын графиктери берилген. Биринчи ийри максимумга ээ, анткени $\rho(\mathcal{G})$ функциясы ылдамдыктын өсүшү менен бири өсүүчү жана экинчиси кемүүчү эки көбөйтүүчүдөн турат.

$\rho_{\mathcal{G}}$ нын \mathcal{G} боюнча туундусун нөлгө барабарлап функциянын максимум чекитин - молекуланын ылдамдыгынын эң ыктымалдуу маанисин табабыз:

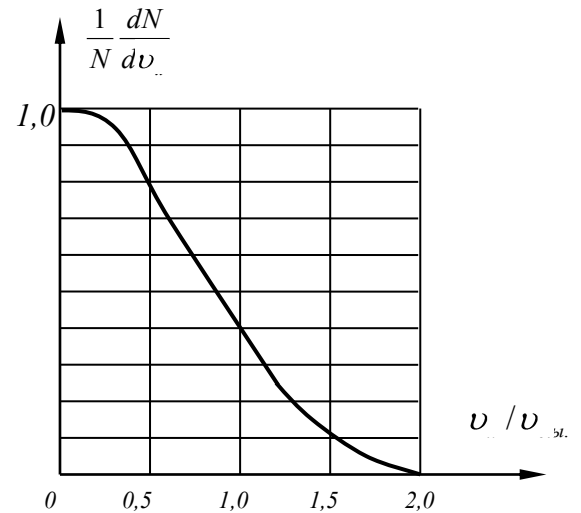
$$\frac{d}{d\mathcal{G}} \left(e^{-\frac{m\mathcal{G}}{2kT}} \mathcal{G} \right) = 0$$

Мындан

$$\mathcal{G}_{\text{max}} = \sqrt{\frac{2kT}{m}} \quad (4.2.10)$$



а)



б)

1-сүрө : а) ылд мдык ын m д л үчүн M кв лд н бөлүш үрүүсү.
 б) ылд мдык ын p кц ясы үчүн M кв лд н бөлүш үрүүсү.

Ылдамдыктын орточо мааниси жана ылдамдыктын орточо квадраты:

$$\overline{\mathcal{G}} = \int_0^{\infty} \mathcal{G} W(\mathcal{G}) d\mathcal{G} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} \quad (4.2.11)$$

$$\overline{\mathcal{G}^2} = \int_0^{\infty} \mathcal{G}^2 dW(\mathcal{G}) = \frac{3kT}{m} \quad (4.2.12)$$

Бул туюнтмалар ылдамдыктын орточо квадраттык четтөөсүн $\delta_{\mathcal{G}}$ аныктоого мүмкүндүк берет. (4.2.11), (4.2.12) жана (1.7.5) формулалары боюнча бөлүштүрүү тилкесинин кендиги

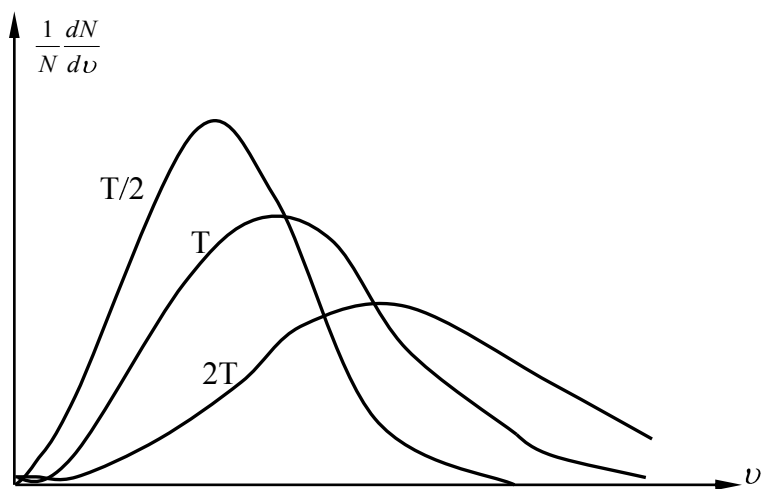
$$\delta_{\mathcal{G}} \approx \frac{1}{2} \mathcal{G}_{\text{max}}$$

Мындан ылдамдыктын бөлүштүрүү ийрисинин максимумунун

өтө тик эмес экендигин, ылдамдыктар боюнча статистикалык бөлүштүрүү функциясы $\vartheta = \vartheta_{\dots}$ чекитинен эки тарапты көздөй жай (чоң ылдамдыктар тарабына жайыраак) азайып барарын көрүүгө болот. Ийринин бул ассиметриясы $\vartheta_{\dots} \neq \vartheta$ болушуна алып келет.

Сандык эсептөөлөр молекулалардын болжол менен 57% ϑ_{\dots} ка караганда чоң ылдамдыктарга ээ болушарын көрсөтөт. Ошол эле учурда молекулалардын 87% инин ылдамдыктары $\frac{1}{2}\vartheta_{\dots}$ тан $2\vartheta_{\dots}$ ка чейинки маанилерди алат. Ар кандай температураларда газда кандайдыр-бир санда өтө жай же өтө тез кыймылдоочу молекулалар болорун белгилей кетүү керек.

Температуранын жогорулашы менен туюк идиштеги тез кыймылдоочу бөлүкчөлөрдүн салыштырма саны көбөйөт, ошондуктан бөлүштүрүү-нүн графиги жапыздашып (16-сүрөт), максимумдун бийиктиги төмөндөйт, ийри оңго, чоң ылдамдыктар тарабын көздөй жылат, бирок ийринин астындагы аянт өз маанисин сактайт (ал 1 ге нормалаштырылган).



1-сүрөт. Түрдүү m, p, r, l, r, d гы M ксв ллд n бөлүш үрүүлөрү.

Ылдамдыктын проекциясы үчүн бөлүштүрүүнүн графиги 15-б сүрөттө көрсөтүлгөн. Анда ийри ϑ тин оң маанилери үчүн гана тургузулган, анын ϑ тин терс маанилериндеги бөлүгү сүрөттө көрсөтүлгөнгө симметриялуу болот. Мындан $\vartheta = 0$ болорун көрөбүз, бул натыйжа кыймылдын эки багытынын тең ыктымалдуулугунан келип чыгат.

Максвеллдин бөлүштүрүүсү көптөгөн тажрыйбаларда текшерилип далилденген (жалпы физика курсун караңыз).

Эми (4.2.1) Больцмандын бөлүштүрүүсүн колдонуунун эки жекече учуру менен таанышалы. Эгерде $U(x, y, z) = 0$ болсо, анда

$$dW(x, y, z) = \frac{1}{B} dx dy dz \quad B = \int \dots$$

Демек, мындай шартта бөлүкчөнүн мейкиндиктеги бардык абалдары тең ыктымалдуу болушат.

Жердин бетине жакын бир тектүү оордук талаасында $U = mgz$ жана

$$dW(z) \sim e^{-\frac{\rho g z}{kT}} dz.$$

Бирдик көлөмдөгү бөлүкчөлөрдүн саны бийиктикке жараша өзгөрүшөт. Ал z координаты үчүн ыктымалдыктын тыгыздыгына пропорциялаш болушу керек:

$$n(z) = n(0) e^{-\frac{\rho g z}{kT}}. \quad 4.2.13.$$

Газдын басымынын анын тыгыздыгына пропорциялаш болорун эске алып басымдын бийиктикке жараша өзгөрүүсү үчүн **барометрдик формулага** ээ болобуз:

$$P(z) = P(0) e^{-\frac{\rho g z}{kT}}. \quad 4.2.14.$$

Басымдын бийиктиктен чыныгы көз карандылыгы (4.2.14) законунан айырмаланышы мүмкүн, анткени атмосфера тең салмактуу абалда болбойт, химиялык составы да бир тектүү эмес; анын температурасы бийиктикке жараша өтө татаал мүнөздө өзгөрөт.

Атмосферадагы тең салмактуулуктун жоктугу газдын тынымсыз космос мейкиндигине таралып турушу менен түшүндүрүлөт. Ал, өз кезегинде, атмосферада ылдамдыгы экинчи космостук ылдамдыктан чоң болгон молекулалар ар дайым табылары менен байланышкан.

Максвеллдин бөлүштүрүүсүнөн оорлоруна караганда жеңил бөлүкчөлөр тезирээк таркалышарын көрсөтүүгө болот. Газдын мейкиндикке таралуу тездиги тартуу талаасынын чоңдугунан да көз каранды (мисалы, тартуу талаасы Жердегиге салыштырганда бир кыйла начар Меркурийде жана Айда бүгүнкү күндө атмосфера дээрлик калган жок).

4.3. Эки атомдуу газдардын жылуулук сыйымдуулугунун кванттык теориясы

Эки атомдуу газдардын жылуулук сыйымдуулугу жөнүндөгү маалыматтарды классикалык статистиканын жардамында талдоо туура эмес натыйжаларга алып келерин, -демек, бул маселени чечүү үчүн кванттык статистиканын формулаларынан пайдалануу керектигин көрсөтүү (3.4). Адаттагыдай эле, эсепти (1.13.6) статистикалык суммасын эсептөөдөн баштайбыз. Энергиянын жогорку пределин ∞ деп алалы:

$$Z = \sum_{E=0}^{\infty} \Omega(E) \cdot e^{-\frac{E}{kT}}. \quad 4.3.1.$$

Молекулалар өз ара аракеттенишпегендиктен идеалдуу газдын энергиясын айрым бөлүкчөлөрдүн энергияларынын суммасы катары көрсөтүүгө болот. Газ системасынын бардык мүмкүн болгон абалдарын айрым молекулалардын түрдүү абалдарын тактоо аркылуу аныктайбыз. Ошондуктан (4.3.1) статистикалык суммасын айрым бөлүкчөлөргө тиешелүү статистикалык суммалардын көбөйтүндүсү түрүндө жазууга болот. Кванттык механикада молекулалар тендеш экендигин, ошондуктан бөлүкчөлөрдүн кванттык абалдар боюнча орун алмашуусу менен гана айырмаланышкан системанын абалдарын бири-биринен ажыратып таанууга болбостугун эске алып (4.3.1) ди төмөнкүдөй жазабыз:

$$Z = \frac{1}{N!} \left(Z^* \right)^N; \quad Z^* = \sum_{\varepsilon=0}^{\infty} \zeta_{\varepsilon} \cdot e^{-\frac{\varepsilon}{kT}}. \quad 4.3.2.$$

Ошентип, жалпы система үчүн абалдар боюнча сумманы эсептөө бир молекуланын абалдары боюнча сумманы Z^* эсептөөгө келтирилди. Эсептөөнү андан ары да жөнөкөйлөтүүгө болот.

Кванттык механикада бүтүндөй молекуланын алга умтулуу кыймылын ички кыймылдан бөлүп кароого болору далилденет. Бөлүкчөнүн толук механикалык энергиясы кыймылдын бул эки түрүнүн энергияларынын суммасына барабар:

$$\varepsilon = \varepsilon_{a.y.} + \varepsilon_{uч.} \quad 4.3.3.$$

Тиешелүү түрдө

$$Z^* = Z_{a.y.} \cdot Z_{uч.}, \quad 4.3.4.$$

мында

$$Z_{a.y.} = \sum_{\varepsilon=0}^{\infty} e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} \Omega_{a.y.}(\varepsilon);$$

$$Z_{uч.} = \sum_{\varepsilon=0}^{\infty} e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} \Omega_{uч.}(\varepsilon). \quad 4.3.5.$$

Ал эми эки атомдуу молекуланын ички кыймылынын энергиясы жакындаштырылган түрдө электрондордун кыймылынын (ядролор кыймылсыз учурда) энергиясынын, ядролордун тиешелүү энергиясынын жана бүтүндөй молекуланын айлануу энергиясынын суммасы катары берилиши мүмкүн.

Электрондук подсистеманын негизги жана биринчи дүүлүккөн абалдарынын энергетикалык аралыгы бир нече электрон-вольтту түзөт, бул-бир нече он-миндеген градус температураларга туура келет. Эгерде жетишээрлик төмөнкү температуралар менен чектелсек, анда бардык молекулаларды негизги электрондук абалда деп эсептөөгө болот.

Түрдүү электрондук абалдардын арасында өз-ара өтүүлөр болбогондуктан ички кыймылдын бул бөлүгүн көңүлгө албай эле коюуга болот.

Анда

$$\varepsilon_{uch} = \varepsilon_{mer} + \varepsilon_{ay}, \quad 4.3.6.$$

жана

$$Z_{uch} = Z_{mer} \cdot Z_{ay}, \quad 4.3.7.$$

мында

$$Z_{mer} = \sum_{\varepsilon=0}^{\infty} e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} \Omega_{mer}(\varepsilon);$$

$$Z_{ay} = \sum_{\varepsilon=0}^{\infty} e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} \Omega_{ay}(\varepsilon). \quad 4.3.8.$$

Статистикалык сумма жөнүндөгү жогорудагы маалыматтардын баарын чогултуп, төмөнкүгө ээ болобуз:

$$Z = \frac{1}{N!} \left(\sum_{a.y.} \cdot Z_{mer} \cdot Z_{ay} \right)^N. \quad 4.3.9.$$

Газдын жылуулук сыйымдуулугу

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V.$$

формуласы боюнча аныкталат. Ички энергия статистикалык сумма аркылуу эсептелет ((3.2.1)ди караңыз):

$$U = kT^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln Z.$$

Ал бөлүкчөлөрдүн алга умтулуу, термелүү жана айлануу кыймылдарынын энергияларынын суммасынан турат:

$$U = J_{a.y.} + J_{mer} + J_{ay}, \quad 4.3.10.$$

мында

$$U_{a.y.} = kT^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln \frac{1}{N!} \left(\sum_{a.y.} \right)^N, \quad 4.3.11.$$

$$U_{mer} = NkT^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln Z_{mer}, \quad 4.3.12.$$

$$U_{ay} = NkT^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln Z_{ay}. \quad 4.3.13.$$

Жылуулук сыйымдуулук да тиешелүү үч чоңдуктун суммасы түрүндө туюнтулушу мүмкүн:

$$C_V = C_{a.y.} + C_{mer} + C_{ay}, \quad 4.3.14.$$

мында

$$C_{a.y.} = \frac{\partial I_{a.y.}}{\partial T}; \quad C_{теp} = \frac{\partial I_{теp}}{\partial T}; \quad C_{ай} = \frac{\partial I_{ай}}{\partial T}. \quad 4.3.15.$$

Жылуулук сыйымдуулуктун бул түзүүчүлөрүн айрым-айрым эсептейли.

a. Алга умтулуу кыймылына тиешелүү жылуулук сыйымдуулукту эсептөө.

Алга умтулуу кыймылынын энергиясынын деңгээлдери дээрлик үзгүлтүксүз болушкандыктан $Z_{a.y.}$ статистикалык суммасын

$$Z_{a.y.} = \int_0^{\infty} e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} d\Omega(\varepsilon)$$

интегралы менен алмаштырууга болот, мында $d\Omega(\varepsilon)$ - энергиянын $d\varepsilon$ интервалындагы кванттык абалдардын саны.

Эгерде (1.5.4) тү пайдалансак, анда жалпыланган координаттар жана импульстар боюнча интегралдоого өтүүгө болот:

$$Z_{a.y.} = \int_{\pi} e^{-\frac{\varepsilon(q,p)}{kT}} \frac{dq dp}{\pi^3}$$

Алга умтулуу кыймылы үчүн $\varepsilon = \frac{p^2}{2m}$, $f = \pi^3$. Декарттык координаттарда бул туюнтма

$$Z_{a.y.} = \frac{1}{\pi^3} \int_{\pi} e^{-\frac{p^2}{2mkT}} dx dy dz dp_x dp_y dp_z \quad 4.3.16.$$

көрүнүшүн алат. (4.3.16) биз мурда чыгарган (4.1.3) интегралынан $\frac{1}{(2\pi)^3}$ көбөйтүүчүсү менен гана айыраманат. (4.1.4) тү эске алып, төмөнкүгө ээ болобуз:

$$Z_{a.y.} = \left(\frac{mkT}{2\pi^2} \right)^{3/2} \cdot V. \quad 4.3.17.$$

Бир атомдуу газдар үчүн эсептөөнү ушул формула менен аяктоого болот, анткени мындай бөлүкчөлөрдө ички кыймыл болбойт (азырынча спинди эске албайбыз). Мурда алынган (4.1.11), (4.2.15), (4.2.17) туюнтмаларын колдонуп

$$C_{a.y.} = \frac{3}{2} kN$$

формуласын алабыз. Бул кадимки эле классикалык формулага дал келет, анткени биз бул учурда кванттык системалардын энергиясынын деңгээлдеринин дискреттүүлүгүн жана башка өзгөчөлүктөрүн эске алган жокпуз.

б. Молекулалардын термелүүлөрүнүн жылуулук сыйымдуулукка кошкон салымы.

Ондогон-жүздөгөн градус Цельсия тартибиндеги температураларда молекулалардын термелүүлөрүн гармоникалык деп эсептөөгө болот. Ошондуктан эки атомдуу молекуладагы ядролордун термелүү кыймылын сүрөттөө үчүн моделдик система катары турактуу ω жыштыгы менен термелүүчү гармоникалык осцилляторду алалы. Сызыктуу осциллятордун энергиясынын деңгээлдери кубулган эмес, б.а. $\Omega_{тер}(\epsilon_n) = \dots$. Энергиянын деңгээлдери квантталуу эрежесинен аныкталат:

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

Термелүүнүн статистикалык суммасы

$$Z_{тер} = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\frac{\hbar\omega}{kT} \left(n + \frac{1}{2} \right)} = e^{-\frac{\hbar\omega}{2kT}} \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\frac{\hbar\omega}{kT} n}.$$

Чексиз кемүүчү геометриялык прогрессиянын суммасынын формуласын колдонуп, төмөнкүнү табабыз:

$$Z_{тер} = \frac{e^{-\frac{\hbar\omega}{2kT}}}{1 - e^{-\frac{\hbar\omega}{kT}}}. \quad 4.3.18.$$

Белгилөө киргизели: $\theta = \frac{\hbar\omega}{k}$. Бул параметр молекулалардын термелүүсү үчүн **мүнөздүк температура** деп аталат.

θ ны (4.3.18) формуласына коюп

$$Z_{тер} = \frac{e^{-\frac{\theta}{2T}}}{1 - e^{-\frac{\theta}{T}}} = \frac{1}{e^{\frac{\theta}{2T}} - e^{-\frac{\theta}{2T}}} = \frac{1}{2sh \frac{\theta}{2T}}. \quad 4.3.19.$$

(4.3.12), (4.3.15), (4.3.19) формулалары боюнча $C_{тер}$ жылуулук сыйымдуулугун табабыз:

$$C_{тер} = \frac{kN}{4} \left(\frac{\theta}{T} \right)^2 \cdot \frac{1}{sh^2 \frac{\theta}{2T}}. \quad 4.3.20.$$

Мындан $C_{тер}$ жылуулук сыйымдуулугу температурадан татаал функция экендиги көрүнүп турат. Пределдик учурларын карап көрөлү:

$$T \gg \theta \text{ кезинде} \quad sh \frac{\theta}{2T} \approx \frac{\theta}{2T}$$

жана

$$C_{тер} = kN. \quad 4.3.21.$$

$$T \ll \theta \text{ кезинде} \quad sh \frac{\theta}{2T} \approx \frac{1}{2} e^{\frac{\theta}{2T}}$$

жана

$$C_{мер} = kN \left(\frac{\theta}{T} \right)^2 e^{-\frac{\theta}{T}}. \quad 4.3.22.$$

$T=0$ болгондо $C_{мер}=0$ болорун эскерте кетели.

Бардык молекулалар үчүн θ нүн мааниси бир нече миң градус тартибинде болот. Ошондуктан бөлмө жана андан төмөнкү температураларда термелүү жылуулук сыйымдуулугунун газдын жалпы жылуулук сыйымдуулугуна салымы өтө аз.

в. Айлануу кыймылынын жылуулук сыйымдуулугу.

Эки атомдуу молекула инерция моменти турактуу болгон кванттык ротаторго окшош (бул модель ядролордун термелүү амплитудасы кичине учур үчүн туура болот).

Ротатордун энергиясы дискреттүү маанилерди алат:

$$\varepsilon_j = \frac{\hbar^2}{2M} j(j+1); \quad j = 0, 1, 2, \dots \quad 4.3.23.$$

мында M - системанын масса борборлоруна салыштырмалуу инерция моменти. Энергиянын (жана импульс моментинин) берилген маанисине импульс моментинин проекциясынын түрдүү j абалы туура келет.

Анда

$$Z_{a\ddot{u}} = \sum_{j=0}^{\infty} (2j+1) e^{-\frac{\hbar^2 j(j+1)}{2MkT}}. \quad 4.3.24.$$

Мүнөздүк температураны киргизели: $\theta = \frac{\hbar^2}{2Mk}$. Бул чоңдуктун маанилери ($\theta=85$ К болгон суутектен башка газдар үчүн) ондогон градус Кельвин же андан да төмөн.

$T \ll \theta$ кезинде (4.3.24) суммасында биринчи эки кошулуучуну гана калтырып, калгандарын эске албай коюуга болот:

$$Z_{a\ddot{u}} = \sum_{j=0}^{\infty} (2j+1) e^{-\frac{\theta}{T} j(j+1)} \approx 1 + 3e^{-\frac{\theta}{T}}. \quad 4.3.25.$$

Эгерде $T \gg \theta$ болсо, энергетикалык деңгээлдердин ортосундагы интервал kT га караганда өтө кичине болгондуктан энергиянын деңгээлдерин дээрлик үзгүлтүксүз деп эсептеп суммалоону жакындаштырылган түрдө интегралдоо менен алмаштырабыз:

$$Z_{a\ddot{u}} \approx \int_0^{\infty} (2j+1) e^{-\frac{\theta}{T} j(j+1)} dj.$$

Өзгөрүлмөлөрдү алмаштыралы: $x = j(j+1)$.

Анда

$$Z_{aii} = \int_0^{\infty} e^{-\frac{x}{T}} dx = \frac{T}{\theta}. \quad 4.3.26.$$

(4.3.13), (4.3.15), (4.3.26) ны пайдаланып C_{aii} жылуулук сыйымдуулугун эсептесек классикалык натыйжа менен дал келүүчү $C_{aii} = Nk$ формуласын алабыз. Тескерисинче, төмөнкү температураларда классикалык жана кванттык жол менен эсептөөлөр түрдүүчө натыйжаларды беришет. $T \ll \theta$ кезинде C_{aii} үчүн (4.3.25) ти пайдалансак, анда

$$C_{aii} = 2Nk \left(\frac{\theta}{T} \right)^2 e^{-\frac{\theta}{T}}.$$

$T \rightarrow$ кезде айлануу жылуулук сыйымдуулугу экспоненциалдык түрдө нөлгө умтулат.

Ошентип, кванттык статистиканы эки атомдуу газдарга колдонуу эксперименталдык маалыматтарга толук дал келүүчү натыйжаларды берет (3.4 тү караңыз). Бөлмө температураларында газдын жылуулук сыйымдуулугуна негизги салымды молекулалардын алга умтулуу жана айлануу кыймылдары берет. Температуранын төмөндөшү менен айлануу жылуулук сыйымдуулугу, аны менен кошо газдын жалпы жылуулук сыйымдуулугу азаят. Төмөнкү температураларда бардык ички эркиндик даражалары "тоңуп калышат". Эки атомдуу газ ошондой эле массадагы бир атомдуу газдын жылуулук сыйымдуулугуна ээ болот. Температуранын ~ 300 К ден өйдө жогорулашы термелүү эркиндик даражасынын эсебинен жылуулук сыйымдуулуктун көбөйүшүнө алып келет. Андан да жогорку температураларда жеңил молекулалардын жылуулук сыйымдуулугу биз бул жерде эсепке албаган термелүү менен айлануунун өз ара аракеттенүүсүнүн жана термелүүнүн гармоникалык закондон четтөөсүнүн эсебинен да көбөйүүсү мүмкүн.

Өтө төмөнкү температураларда алга умтулуу кыймылы менен байланышкан жылуулук сыйымдуулук азайышы керек. Пределде $T \rightarrow$ умтулганда $C_{a,y} = 0$. Биз жогоруда (4.3а) $C_{a,y}$ ар дайым турактуу каларын көрдүк. Туура натыйжаны алуу үчүн бөлүкчөлөрдүн тартибинин кванттык өзгөчөлүктөрүн (кванттык абалдарынын дискреттүүлүгүн, бөлүкчөлөрдүн теңдештигин, фермиондор үчүн Паулинин принцибинин орун алышын) ырааттуу түрдө толук эсепке алуу зарыл. Аны кийинки главада карайбыз.

4.4. Реалдуу газдар

Реалдуу газдардын молекулаларынын ортосунда аракеттенишүү күчтөрүнүн болушу статистикалык интегралды эсептөөнү татаалдаштырат. Бул учурда да чыныгы газ системасы кандайдыр-бир

жөнөкөйлөштүрүлгөн модель аркылуу сүрөттөлөт. Эсептөөнү жеңилдетүү үчүн эң негизгиси - газдын тыгыздыгы аз болсун жана атомдордун өз ара тартышуу күчү кыска аралыкта гана аракет этсин дейли (Бул жагынан алып караганда газдын моделинин «реалдуу» деп аталышы өзүн толук актабайт, аны идеалдуу газга караганда чындыкка кыйла жакын деген мааниде гана түшүнүү керек. Айрым адабияттарда бир топ тагыраак "идеалдуу эмес газ" термини колдонулат).

Эгерде газдын энергиясын

$$E = \frac{1}{2m} \sum_{i=1}^N p_i^2 + U(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N), \quad 4.4.1.$$

түрүндө жазсак, анда (1.13.17) статистикалык интегралын

$$Z = \frac{1}{N!(2\pi)^{3N}} \left[\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{p^2}{2mkT}} dp_x dp_y dp_z \right]^N \cdot \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{U}{kT}} dV_1 dV_2 \dots dV_N$$

түрүнө келтирүүгө болот (4.1 ди караңыз). Бул жерде $dV_i = dx dy dz$ белгилөөсү киргизилди.

Импульстар боюнча интегралды мурда эсептегенбиз. Эгерде (4.1.4) формуласын пайдалансак, анда

$$Z = \frac{1}{N!} \left(\frac{mkT}{2\pi} \right)^{\frac{3N}{2}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{U}{kT}} dV_1 dV_2 \dots dV_N.$$

Бардык кыйынчылык бул формуладагы конфигурациялык деп аталуучу интегралды эсептөөдө турат. Ал $3N$ -эселүү интеграл, ошондуктан эгерде өзгөрүлмөлөрү бөлүнбөсө, аны ЭЭМдин жардамында да интегралдоого мүмкүн болбой калат.

Айталы, потенциалдык энергияны бөлүкчөлөрдүн айрым түгөйлөрүнүн аракеттенишүүлөрүнө туура келген кошулуучуларга ажыратууга мүмкүн болсун дейли:

$$U = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{k=1}^N U_{ik}(\vec{r}_i, \vec{r}_k).$$

Ал эми каалаган эки атомдун өз ара аракеттенишүүсү алардын ортосундагы аралыктан гана көз каранды болсун:

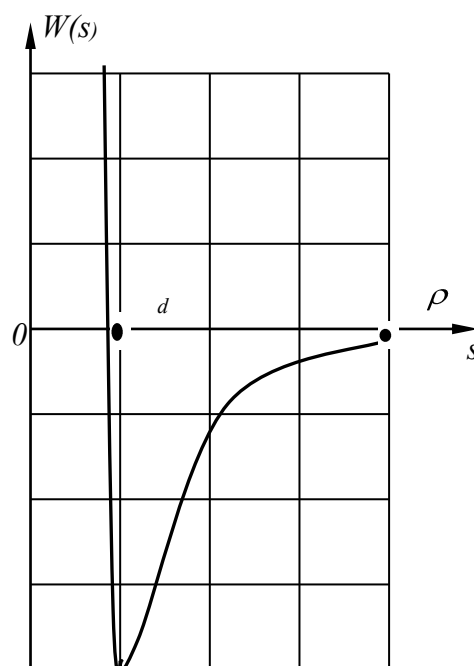
$$U_{ik}(\vec{r}_i, \vec{r}_k) = V(r_{ik}),$$

мында $r_{ik} = |\vec{r}_i - \vec{r}_k|$.

$W(s)$ функциясы атомдордун бардык түгөйлөрү үчүн бирдей (s -алардын борборлорунун арасындагы аралык). Бул ийринин болжолдуу көрүнүшү 17-сүрөттө берилген.

d кесиндиси жакындаштырылган түрдө атомдордун радиустарынын

суммасына барабар. $s < l$ кезинде электрондук катмарлары деформацияланып, атомдор өз ара бири-бирине киришет. Бул учурда алардын андан аркы жакындашуусуна каршы түртүшүү пайда болот. $s > l$ кезинде өз ара аракеттенишүү тартышуу мүнөзүнө ээ. Адатта молекулалар бири-биринен алысташы менен алардын аракеттенишүү күчтөрү тез азайышат, ошондуктан $s > \rho$ болгондон баштап ($\rho \approx 4 \cdot d$) аларды өз ара аракеттенишпейт деп алууга болот.



1 - сүрө

Эсептөөнү улантуу үчүн бардык атомдордун өз ара аракеттенишүүлөрүнүн потенциалдык энергиясын бир эселүү сумма түрүндө жазуу ыңгайлуу:

$$U = \sum_{i,k} \tau(r_{ik}).$$

Суммалоо атомдордун бардык мүмкүн болгон түгөйлөрү боюнча жүргүзүлөт. Анда

$$e^{-\frac{U}{kT}} = \prod_{ik} e^{-\frac{W(r_{ik})}{kT}}. \quad 4.4.2.$$

Жардамчы

$f_{ik} = e^{-\frac{W(r_{ik})}{kT}}$ — функцияларын киргизели. Алардын жардамында (4.4.2) формуласын

$$\begin{aligned} e^{-\frac{U}{kT}} &= \prod_{ik} (1 + f_{ik}) = (1 + f_{12})(1 + f_{13}) \dots (1 + f_{1N})(1 + f_{23}) \dots (1 + f_{N-1,N}) = \\ &= (1 + f_{12} + f_{13} + \dots + f_{1N} + f_{23} + \dots + f_{N-1,N} + f_{12} \cdot f_{13} + \dots) \end{aligned} \quad 4.4.3.$$

түрүндө көрсөтүүгө болот.

(4.4.3) суммасында f_{ik} лардын көбөйтүндүлөрүн эске албай эле коюуга болот. Анткени, f_{ik} чоңдугу $r_{ik} < \rho$ болгондо гана нөлдөн сезилерлик айырмаланат, бул интервалда модулу боюнча $W(r_{ik})$ функциясы да кичине эмес. Ошондуктан, мисалы, $f_{12}f_{13}$ көбөйтүндүсүн эсепке алуу керек десек эки: $r_{12} < \rho$ жана $r_{13} < \rho$ барабарсыздыктарынын бир убакта орундалышы зарыл. Бул бир моментте үч атом бири-бирине жакын

аралыкта - радиусу ρ болгон сферанын ичинде жайланышып калды дегенди билдирет. Эгерде газ жетишерлик сейрек болсо, анда үч жана андан көп бөлүкчөлөрдүн топторунун түзүлүү ыктымалдыгы өтө аз болот. Ошондуктан газдын атомдорунун үч-үчтөн жана андан көп атомдон болуп топтолушкандагы аракеттенишүүлөрүн эске албай коюуга болот, бул өз кезегинде (4.4.3) формуласында f_{ik} лар боюнча сызыктуу мүчөлөр менен чектелүүгө мүмкүндүк берет. Бул маселени математикалык так изилдөө жогорудагы сапаттык тыянакты ырастайт.

Ошентип, жогоруда айтылгандардын негизинде жетишерлик тактыкта

$$e^{-\frac{U}{kT}} \approx 1 + \sum_{i,k} f_{ik}$$

жана

$$\int e^{-\frac{U}{kT}} dV_1 dV_2 \dots dV_N = \int \left(1 + \sum_{i,k} f_{ik} \right) dV_1 dV_2 \dots dV_N = \int dV_1 dV_2 \dots dV_N + \sum_{i,k} \int f_{ik} dV_i dV_k \int dV_1 dV_2 \dots dV_{i-} dV_{i+} \dots dV_{k-} dV_{k+} \dots dV_N. \quad 4.4.4.$$

(4.4.4) төгү биринчи интеграл V^N ге барабар, мында V - системанын көлөмү. Бардык бөлүкчөлөр толук бирдей жана тең укуктуу болушкандыктан (4.4.4) туюнтмасындагы i жана k боюнча суммадагы айрым кошулуучулар сан жагынан барабар болушат. Мындан төмөнкүгө ээ болобуз:

$$\int e^{-\frac{U}{kT}} dV_1 dV_2 \dots dV_N = V^N + \frac{N^2}{2} V^{N-2} \int f_{ik} dV_i dV_k.$$

$\frac{N^2}{2}$ көбөйтүүчүсүнүн маанисин түшүндүрөлү. Суммадагы кошулуучулардын саны бөлүкчөлөрдүн мүмкүн болгон түгөйлөрүнүн санына барабар. Ошондуктан бул көбөйтүүчүнү N ден эки-экиден топтоштуруулардын саны катары аныктоого болот. $N \gg 1$ кезинде

$$C_N^2 = \frac{N(N-1)}{2} \approx \frac{N^2}{2}.$$

f_{ik} дан интегралды эсептөө үчүн борбору i -чи бөлүкчөдө жайланышкан r, θ жана φ сфералык координаттарын киргизебиз. Алар i -чиге салыштырмалуу k -чы молекуланын абалын аныкташат.

$$\begin{aligned} \int f_{ik} dV_i dV_k &= \int dV_i \int f_{ik} dV_k = \int dV_i \int_0^\infty \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \left[e^{-\frac{W}{kT}} - 1 \right] r^2 \sin \theta dr d\theta d\varphi = \\ &= 4\pi \int_0^\infty \left[e^{-\frac{W}{kT}} - 1 \right] r^2 dr. \end{aligned} \quad 4.4.5.$$

(4.4.5) теги акыркы интеграл $W(r)$ ийрисинин анык көрүнүшүнөн көз каранды жана жалпы түрдө чыгарылбайт. Белгилөө киргизели:

$$\beta = 4\pi \int_0^{\infty} \left[e^{-\frac{W(r)}{kT}} - 1 \right] r^2 dr. \quad 4.4.6.$$

Анда, биринчиден

$$\int f_{ik} dV_i dV_k = \beta^{-1},$$

экинчиден,

$$\int e^{-\frac{U}{kT}} dV_1 dV_2 \dots dV_N = V^N + \frac{N^2}{2} V^{N-1} \beta$$

жана, үчүнчүдөн

$$Z = \frac{1}{N!} \left(\frac{mkT}{2\pi\hbar^2} \right)^{\frac{3N}{2}} V^N \left(1 + \frac{\beta^{-1}}{2V} \right). \quad 4.4.7.$$

Ошентип, идеалдуу эмес газ үчүн статистикалык интегралды эсептөөнү аяктадык. Ал идеалдуу газдан $1 + \frac{\beta^{-1}}{2V}$ көбөйтүүчүсү менен айырмаланат. Бөлүкчөлөрдүн өз ара аракеттенишүүсүнүн берилген законунда β параметри бир гана температурадан көз каранды болот.

4.5. Бир атомдуу реалдуу газдын абалынын теңдемеси

Ван-дер-Ваальс сунуш кылган реалдуу газдардын абалынын

$$\left(P + \frac{aN^2}{V^2} \right) (V - Nb) = NkT \quad 4.5.1.$$

теңдемеси Менделеев-Клайперондун теңдемесине караганда газдардын касиеттерин бир кыйла тагыраак сүрөттөйт. a жана b түзөтүүлөрүнүн киргизилишин теориялык негиздейли.

Баштап $\frac{Nb}{V} \ll 1$ экендигин эске алалы.

$$\frac{1}{1 + \epsilon} \approx 1 - \epsilon, \quad |\epsilon| \ll 1$$

жакындаштырылган формуласын колдонуп (4.5.1) теңдемесин төмөнкүдөй өзгөртүп жазалы:

$$P = \frac{NkT}{V - Nb} - \frac{aN^2}{V^2} = \frac{NkT}{V} + \frac{N^2bkT}{V^2} - \frac{aN^2}{V^2}. \quad 4.5.2.$$

Эми статистикалык интеграл үчүн (4.4.7) формуласын жана (2.18.6) термодинамикалык туюнтмасын пайдаланып газдын абалынын термикалык теңдемесин келтирип чыгарабыз. Идеалдуу эмес газдын эркин энергиясы

$$F = -kT \ln Z = -kT \ln \frac{V^N}{N!} \left(\frac{mkT}{2\pi\hbar^2} \right)^{\frac{3N}{2}} - kT \ln \left(1 + \frac{\beta \epsilon}{2V} \right).$$

(4.4.6) формуласындагы интеграл астындагы функция чектелген жана координата башталышына жакын $r \leq \rho$ кичине кесиндиде гана нөлдөн айырмалуу. Ошондуктан

$$\int_0^\rho e^{-\frac{W(r)}{kT}} r^2 dr \approx \int_0^\rho e^{-\frac{W(r)}{kT}} r^2 dr = e^{-\frac{W(0)}{kT}} \frac{1}{3} \rho^3 \sim d^3.$$

Мындан $\beta \epsilon$ чоңдугунун кичине болорун көрүүгө болот.

Эгерде мындан сырткары газдын тыгыздыгы аз жана системадагы бөлүкчөлөрдүн жалпы саны да анчалык көп болбосо, төмөнкү барабарсыздык орун алат:

$$\frac{\beta \epsilon}{2V} \ll 1.$$

Мындан аркы эсептөөлөрдү ушул учур үчүн жүргүзөлү.

$$\ln(1 + \epsilon) \approx \epsilon, \quad |\epsilon| \ll 1$$

жакындаштырылган формуласын пайдаланып

$$F = -kT \ln \frac{V^N}{N!} \left(\frac{mkT}{2\pi\hbar^2} \right)^{\frac{3N}{2}} - kT \frac{\beta \epsilon}{2V}$$

туюнтмасын алабыз. (2.18.6) нын негизинде

$$P = - \left(\frac{\partial \cdot}{\partial r} \right) = \frac{NkT}{V} - \frac{\beta^{-1} kT}{2V^2}. \quad 4.5.3.$$

Мындан, эгерде

$$\beta = 2 \left(\frac{a}{kT} - b \right) \quad 4.5.4.$$

болсо (4.5.2) жана (4.5.3) туюнтмалары өз ара дал келишерин көрөбүз. Ошентип, β үчүн (4.4.6) формуласын (4.5.4) көрүнүшүндө жазуу менен Ван-дер-Ваальстын теңдемесиндеги a жана b түзөтүүлөрүнүн физикалык маанисин алууга болот.

Аныктоо боюнча

$$\beta = 4\pi \int_0^{\infty} \left[e^{-\frac{W(r)}{kT}} - 1 \right] r^2 dr.$$

Бул интегралды эки кошулуучуга ажыраталы:

$$\beta = 4\pi \int_0^d \left[e^{-\frac{W(r)}{kT}} - 1 \right] r^2 dr + 4\pi \int_d^{\infty} \left[e^{-\frac{W(r)}{kT}} - 1 \right] r^2 dr. \quad 4.5.5.$$

$r \leq l$ болгон аралыкта

$$e^{-\frac{W(r)}{kT}} \ll 1.$$

жана

$$4\pi \int_0^d \left[e^{-\frac{W(r)}{kT}} - 1 \right] r^2 dr \approx - \pi \int_0^d r^2 dr = - \frac{4\pi}{3} d^3.$$

Мында d молекуланын эки эселенген радиусуна барабар болгондуктан (4.5.5) теги биринчи интеграл модулу боюнча атомдун сегиз эселенген көлөмүнө барабар: 8θ .

Эми

$$|W(d)| \ll kT \quad 4.5.6.$$

болсун дейли. d чекити потенциалдык ийринин минимум чекити болот, r дин башка маанилеринде $|W(r)| \ll |W(d)|$. Ошондуктан, эгерде $r \geq l$ болсо, $|W(r)| \ll kT$, (4.5.6) туюнтмасы физикалык мааниси боюнча: *молекулалардын өз ара аракеттенишүү күчтөрү анчалык чоң эмес жана алардын системанын жалпы энергиясына кошкон салымы бөлүкчөлөрдүн алга умтулуу кыймылына караганда бир кыйла аз дегенди түшүндүрөт.*

$r \geq l$ болгон учурда (4.5.6) барабарсыздыгынын негизинде жетишерлик так аткарылуучу

$$e^{-\frac{W(r)}{kT}} \approx -\frac{W(r)}{kT} = +\frac{|W(r)|}{kT}$$

жакындаштырылган туюнтмасын алабыз. Анда

$$4\pi \int_d^{\infty} \left[e^{-\frac{W(r)}{kT}} - 1 \right] r^2 dr \approx \frac{4\pi}{kT} \int_d^{\infty} W(r) |r^2 dr.$$

Мындан

$$b = 19; \quad a = 2\pi \int_d^{\infty} W(r) |r^2 dr.$$

a түзөтүүсү төмөнкүчө талкууланышы мүмкүн: эгерде орточолоштурууну эки бөлүкчөнүн газ ээлеген көлөмдүн ичиндеги бардык мүмкүн богон абалдары боюнча жүргүзсөк, анда

$$\frac{4\pi}{V} \int_d^{\infty} W(r) |r^2 dr = \overline{U_{ap}}$$

туюнтмасы бул эки молекуланын өз ара аракеттенишүүлөрүнүн орточо энергиясын берет (d дан кичине болгон аралыктарды карабайбыз). Ван-дер-Ваальстын (4.5.1) теңдемесинин биринчи кашаасындагы кошумча мүчө

$$\frac{N^2 a}{V^2} = \frac{N^2}{2} \cdot \frac{\overline{U_{ap}}}{V} \quad 4.5.7.$$

бирдик көлөмдөгү молекулалардын бардык түгөйлөрүнүн аракеттенишүүлөрүнүн орточо энергиясы. Экинчи жагынан ал - бөлүкчөлөрдүн өз ара тартышуусунун эсебинен пайда болгон газдагы "ички басым". Реалдуу газ ошол эле көлөмдү ээлеген, ошондой эле температурадагы идеалдуу газга караганда идиштин каптал беттерине аз басым жасайт, алардын басымдарынын айырмасы (4.5.7) кошумча мүчөсүнө барабар.

Эгерде молекулаларды катуу, кысылбас шарчалар катары элестетсек, анда Nb бардык молекулалардын төрт эселенген өздүк көлөмүн берет. Бул түзөтүү реалдуу газдардын молекулаларын материалдык чекиттер катары кароого болбойт деген мааниде түшүндүрүлөт.

(4.5.2) теориялык формуласынан Ван-дер-Ваальстын теңдемесинин кадимки (4.5.1) түрүндөгү жазылышына өтүү ошол эле жакындаштырылган моделдин чегинде негизделет. Эсептөөнүн тактыгынын чегинде бул эки формула тең бирдей эле натыйжаларды беришет, бирок (4.5.1) формуласы төмөнкү эффектти да эсепке алат: газды кыскан учурда анын көлөмү Nb маанисине жакындаган сайын басымы чексиз жогорулайт.

Ван-дер-Ваальстын теңдемеси жогорку температуралардагы сейректелген газдардын касиеттерин жогорку тактыкта сүрөттөйт. Бирок тыгыз газдарда жана конденсация температурасына жакын температураларда бул теңдеме сандык жагынан канааттандырбайт. Ошондуктан көп жолу реалдуу газдардын абалынын башка, кыйла тагыраак теңдемелери сунуш кылынган (2.5. ти караңыз). Ван-дер-Ваальстын теңдемесинин кеңири колдонулушу, биринчиден, анын салыштырмалуу жөнөкөй математикалык структурасы менен, жана экинчиден, анын тыгыз газдардын касиеттерин сапаттык туура аныкташы, суюк абалга өтүүнү жана критикалык абалдын болушун көрсөтүшү менен байланышкан.

Газдын пайдаланылган моделин (тыгыздыгы аз, жогорку температурада ж.б.) колдонуу чегинен сырткары a жана b константаларына жогоруда сөз кылгандай физикалык маани берүүгө болбой калат. Бул учурда алар (4.5.3) теңдемеси кыйла так аткарылгандай кылып эмпирикалык түрдө тандалып алынат жана тыгыздыктын жана температуранын түрдүү интервалдарында алар түрдүүчө маанилерге ээ болушат.

V ГЛАВА

ИДЕАЛДУУ ГАЗДАРДЫН КВАНТТЫК СТАТИСТИКАСЫ

5.1. Ферми-Дирактын жана Бозе-Эйнштейндин бөлүштүрүүлөрү

Статистикалык теориянын негиздерин баяндоодо бөлүкчөлөрдүн кванттык касиеттерин белгилүү даражада эсепке алган элек. Мисалы, каноникалык бөлүштүрүүнүн (1.13.12) формуласында энергиянын деңгээлдеринин дискреттүүлүгү чагылдырылган. Кванттык сүрөттөөнүн башка жактары системанын абалдарынын саны деген жалпы түшүнүктө камтылган. Аны эсептөө үчүн бөлүкчөлөрдүн теңдештигин эсепке алуу зарыл болот.

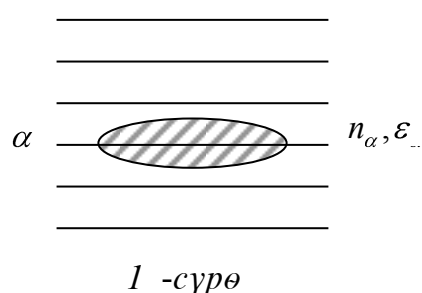
Кванттык механиканын принциптери боюнча бир сорттогу бөлүкчөлөр (элементардык бөлүкчөлөр, атомдор, молекулалар) касиеттери боюнча бирдей гана болбостон, алар бири-биринен таптакыр айырмалангыс (б.а. теңдеш) болушат. Анын натыйжасында бөлүкчөлөрдү алар үчүн мүмкүн болгон абалдар боюнча орундарын алмаштыруу менен гана айырмаланган системанын эки абалы да бири-биринен айырмаланышпайт. Ал экөөнү бүтүндөй системанын бир эле абалы катары кабыл алуу зарыл. Дал ошол себептен (1.13.17) дээрлик классикалык формуласына $\frac{1}{N!}$ көбөйтүүчүсү киргизилген.

Классикалык механикада, бөлүкчөлөр бирдей болушкандыктарына карабастан, аларды кыймыл траекториялары боюнча ажыратуу мүмкүнчүлүгү бар. Ошондуктан классикалык статистикада бөлүкчөлөрдүн теңдештиги эсепке алынбайт.

Кванттык бөлүкчөлөр жарты спиндүү бөлүкчөлөргө-*фермиондорго* жана нөл же бүтүн спиндүү бөлүкчөлөргө-*бозондорго* бөлүнүүсү белгилүү. Бирдей бөлүкчөлөрдөн турган системаларда күчтүк аракеттенишүүлөрдөн сырткары бөлүкчөлөрдүн теңдештиги менен байланышкан өзгөчө мүнөздөгү өз ара таасир этүүлөр жашайт. Алар **алгоолошуу (обменные) эффекттери** деген ат менен белгилүү. Тактап айтканда, Паулинин принциби бирдей сорттогу эки фермиондун бир кванттык абалда болушуна тыюу салат. Алгоолошуу аракеттенишүүсүнүн жашашы, классикалык статистикадан айырмаланып, каноникалык бөлүштүрүүнү айрым бөлүкчөлөргө колдонууга мүмкүнчүлүк бербейт. Бирдей бозондордон турган системада эң кичине дээрлик көз карандысыз подсистема катары бир кванттык абалдагы бардык бөлүкчөлөрдүн көптүгү эсептелиши мүмкүн.

Эгерде идеалдуу газдын бөлүкчөлөрүнүн жогоруда белгиленген касиеттерин толугу менен эсепке алсак, анда бөлүкчөлөрдүн кванттык өзгөчөлүктөрүнө жараша айырмаланышкан жаңы кванттык бөлүштүрүүлөргө ээ болобуз. Аларды Гиббстин чоң каноникалык бөлүштүрүүсүн пайдаланып келтирип чыгаралы (адабияттарда башка жолдору да талкууланат).

Идеалдуу газдын бөлүкчөлөрүнүн мүмкүн болгон абалдарынын дискреттүү энергетикалык деңгээлдери берилсин (18-сүрөт).



α -чы деңгээлди бөлүп карайлы, анын энергиясы ε_α жана анда n_α бөлүкчө болсун дейли. Мындай бир бөлүкчөлүк абалдардын ар бириндеги бөлүкчөлөрдүн санын көрсөтүү идеалдуу газдын тең салмактуу абалын толук аныктайт. Газдын атомдорунун иретсиз аракеттенишүүлөрүнүн шартында ар бир деңгээлдеги бөлүкчөлөрдүн саны n_α өзгөрүп турат, ошондуктан сөз алардын орточо мааниси $\overline{n_\alpha}$ жөнүндө гана жүрүшү мүмкүн.

$\overline{n_\alpha}$ ну эсептөө үчүн Гиббстин чоң каноникалык бөлүштүрүүсүн пайдалануу ыңгайлуу. Аны α -чы кванттык абалда жайланышкан бөлүкчөлөрдөн түзүлгөн подсистемага колдонолу. Газдын калган бөлүгү термостатты түзөт. Берилген подсистема n бөлүкчөгө жана ε энергиясына ээ болушунун ыктымалдыгы

$$W(\epsilon, n) = \frac{\Omega(\epsilon, n) e^{\frac{\mu n - \epsilon}{kT}}}{\sum_{\epsilon} \sum_n \Omega(\epsilon, n) e^{\frac{\mu n - \epsilon}{kT}}}$$

α -чы абалдагы бөлүкчөлөрдүн бардыгы бирдей ε_α энергиясына ээ болушкандыктан, берилген подсистеманын энергиясы бөлүкчөлөрдүн саны n менен аныкталат:

$$\epsilon = n \epsilon_{\alpha} \quad 5.1.1.$$

Андан сырткары, изилденүүчү подсистемага мүмкүн болгон N дин ичинен кайсы n бөлүкчө кирери мааниге ээ эмес.

Бөлүкчөлөрдүн теңдештигинин негизинде n атомдон турган ар бир топко подсистеманын бир гана абалы туура келет. Ошондуктан $\Omega(\epsilon, n) = \Omega(n)$. Мындан төмөнкүгө ээ болобуз:

$$W(\varepsilon, n) = W(n) = \frac{e^{\frac{\mu \cdot \varepsilon_x \cdot n}{kT}}}{\sum_n e^{\frac{\mu \cdot \varepsilon_x \cdot n}{kT}}}. \quad 5.1.2.$$

$\overline{n_\alpha}$ ну эсептөө үчүн (3.6.7) формуласынан пайдаланабыз. (5.1.2) боюнча чоң статистикалык сумма

$$\Phi = \sum_n e^{\frac{\mu \cdot \varepsilon_x \cdot n}{kT}}$$

көрүнүшүндө болот. Ошондуктан

$$\overline{n_\alpha} = kT \frac{\partial}{\partial \mu} \ln \sum_n e^{\frac{\mu \cdot \varepsilon_x \cdot n}{kT}} \quad 5.1.3.$$

же

$$\overline{n_\alpha} = kT \frac{\partial}{\partial \mu} \ln \sum_n x^n; \quad x = e^{\frac{\mu \cdot \varepsilon_x}{kT}}. \quad 5.1.4.$$

(5.1.4) төгү сумманы эсептөө үчүн подсистемадагы бөлүкчөлөрдүн санынын өзгөрүү пределин билүү талап кылынат. n дин эң кичине мааниси - нөл. Анын эң чоң мааниси газ кандай бөлүкчөлөрдөн (фермиондордон же бозондордон) тургандыгынан көз каранды болот.

Эгерде идеалдуу газды түзгөн бөлүкчөлөр фермиондор болушса, анда ар бир кванттык абалда бирден ашпаган бөлүкчө болушу мүмкүн: $n_\alpha = 0, 1$. Ошондуктан

$$\overline{n_\alpha} = kT \frac{\partial}{\partial \mu} \ln \sum_{n=0}^1 x^n = kT \frac{\partial}{\partial \mu} \ln \left(1 + e^{\frac{\mu \cdot \varepsilon_x}{kT}} \right)$$

жана

$$\overline{n_\alpha} = \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon_x - \mu}{kT}} + 1}. \quad 5.1.5.$$

Алынган формула **Ферми-Дирактын бөлүштүрүүсү** деп аталат. Аны Ферми электрондор үчүн сунуш кылган (1926), ал эми анын кванттык механика менен байланышын Дирак (1926) аныктаган.

Бозондор үчүн каалаган абалдагы бөлүкчөлөрдүн саны чектелбейт: $n_{\max} = \infty$. Эгерде $N \gg 1$ болсо, анда эсептөөлөрдө $n_{\max} = \infty$

деп алууга болот. $\left(\sum_{n=0}^{\infty} x^n \right)$ суммасы $x < 1$ болгондо гана жыйналуучу

болот. $\varepsilon_x > \mu$ болгондуктан ал үчүн $\mu \leq \varepsilon_x$ болушу зарыл. Бул шарт ар дайым орундаларын кийинчерээк көрөбүз. n дин өтө чоң маанилерин камтыган мүчөлөрдүн суммага кошкон салымы чексиз аз болот). Анда

(5.1.4) төгү катар баштапкы мүчөсү 1 жана бөлүмү x болгон чексиз геометриялык прогрессияга айланат:

$$\sum_{n=0}^{\infty} x^n = \frac{1}{1-x} = \frac{1}{1 - e^{\frac{\mu - \varepsilon_x}{kT}}}.$$

Мындан

$$\overline{n}_\alpha = \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon_\alpha - \mu}{kT}} \pm 1}. \quad 5.1.6.$$

Алынган формула **Бозе-Эйнштейндин бөлүштүрүүсү** деп аталат. Ал жарык кванттары үчүн Бозе (1924) тарабынан киргизилген, кийин аны Эйнштейн жалпылаган.

Көпчүлүк учурда \overline{n}_α нун ордуна энергиясы ε_α га барабар болушкан бөлүкчөлөрдүн санын $n(\varepsilon_\alpha)$ ни пайдаланышат. $n(\varepsilon_\alpha)$ ни аныктоо үчүн \overline{n}_α ну ε_α энергиясына туура келген $\zeta(\varepsilon_\alpha)$ кванттык абалдардын санына ($\zeta(\varepsilon_\alpha) - \varepsilon_\alpha$ энергетикалык деңгээлинин статистикалык салмагы же кубулуу даражасы) көбөйтүү жетиштүү, анткени бардык $\zeta(\varepsilon_\alpha)$ абалдар үчүн \overline{n}_α бирдей:

$$n(\varepsilon_\alpha) = \overline{n}_\alpha \cdot \zeta(\varepsilon_\alpha).$$

Практикалык эсептөөлөрдө адатта энергиясы ε дон $\varepsilon + l\varepsilon$ го чейинки маанилерди алган бөлүкчөлөрдүн саны $dn(\varepsilon)$ пайдаланылат. Эгерде $d\varepsilon$ интервалы жетишерлик кичине болсо, анда

$$dn(\varepsilon) = \frac{d\zeta(\varepsilon)}{e^{\frac{\varepsilon - \mu}{kT}} \pm 1}, \quad 5.1.7.$$

мында "+" белгиси Ферминин бөлүштүрүүсүнө, ал эми "-" белгиси Бозенин бөлүштүрүүсүнө таандык. Бул формулада $d\zeta(\varepsilon)$ - бир бөлүкчөнүн энергиянын $(\varepsilon, \varepsilon + l\varepsilon)$ интервалындагы кванттык абалдарынын саны. Энергиянын деңгээлдери өтө жыш жайланышкандыктан энергияны дээрлик үзгүлтүксүз чоңдук деп карашат.

Фермиондордон жана бозондордон турган газдардын касиеттериндеги кескин айырмачылыктарга байланыштуу кээде алар эки башка кванттык статистикаларга: *бозондор* **Бозе-Эйнштейндин статистикасына**, ал эми *фермиондор* **Ферми-Дирактын статистикасына** баш ийишет деп айтышат. Бул статистикалар бөлүкчөлөрдүн кванттык абалдар боюнча бөлүштүрүлүү закондору боюнча айырмаланышат ((5.1.5) жана (5.1.6) ны караңыз).

5.2. Классикалык статистикага өтүүнүн шарты, газдын кубулуу критерийи

Эгерде $e^{-\frac{\mu}{kT}} \gg 1$ барабарсыздыгы аткарылса, анда

$$n_{\alpha} \approx e^{-\frac{\mu - \epsilon_{\alpha}}{kT}} \quad (5.2.1)$$

Бул туюнтма **Больцмандын бөлүштүрүүсү** деп аталат.

(5.1.7) формуласынын жардамында аны төмөнкүдөй көрүнүшкө келтирели:

$$dn(\epsilon) = e^{-\frac{\mu - \epsilon}{kT}} d\zeta(\epsilon) \quad (5.2.2)$$

(5.2.1) бөлүштүрүүсү **Максвелл-Больцмандын (4.2.1) бөлүштүрүүсүнүн кванттык аналогу (көрүнүшү)** болуп эсептелет жана, мааниси боюнча, аны менен дал келет.

(5.2.1) формуласынын колдонулушунун критерийин аныктоо үчүн μ химиялык потенциалын эсептейли. Аны

$$N = \int_0^{\infty} dn(\epsilon)$$

нормалаштыруу шартынан табууга болот. $dn(\epsilon)$ дин ордуна (5.2.2) ни коюп

$$N = e^{-\frac{\mu}{kT}} \int_0^{\infty} e^{-\frac{\epsilon}{kT}} d\zeta(\epsilon)$$

туюнтмасын алабыз. Мындан

$$\mu = -T \ln \frac{1}{N} \int_0^{\infty} e^{-\frac{\epsilon}{kT}} d\zeta(\epsilon)$$

$d\zeta(\epsilon)$ үчүн (1.5.8) формуласын пайдаланып интегралды эсептейбиз:

$$\int_0^{\infty} e^{-\frac{\epsilon}{kT}} d\zeta(\epsilon) = \frac{\xi m^{3/2} V}{\pi \hbar^3 \sqrt{2}} \int_0^{\infty} e^{-\frac{\epsilon}{kT}} \sqrt{\epsilon} d\epsilon = \xi V \left(\frac{mkT}{2\pi^2} \right)^{3/2},$$

мындан

$$e^{-\frac{\mu}{kT}} = \frac{\xi V}{N} \left(\frac{mkT}{2\pi^2} \right)^{3/2} \quad (5.2.3)$$

барабардыгын алабыз.

Эгерде

$$\frac{\xi V}{N} \left(\frac{mkT}{2\pi^2} \right)^{3/2} \gg 1 \quad (5.2.4)$$

болсо, анда Максвелл-Больцмандын бөлүштүрүүсүн колдонуу туура натыйжаларды берет ((5.2.1) ди караңыз).

Тескерисинче,

$$\frac{\xi V}{N} \left(\frac{mkT}{2\pi^2} \right)^{3/2} \approx$$

кезінде классикалык идеалдуу газдын закондорунан четтөөлөр байкала баштайт (мисалы, Менделеев-Клайперондун теңдемеси аткарылбайт). Бөлүкчөлөрдүн тартибинин кванттык өзгөчөлүктөрүнүн негизинде газдын касиеттеринин мындай өзгөрүүсү **кубулуу** деп аталат.

$$\frac{\xi V}{N} \left(\frac{mkT}{2\pi^2} \right)^{3/2} \ll$$

кезінде кубулуу күчтүү болуп, газдын касиетин түшүндүрүү үчүн классикалык статистиканы колдонууга таптакыр болбойт дегенди түшүндүрөт. Мындай ситуация төмөнкү себептердин негизинде орун

алышы мүмкүн: а) газдын тыгыздыгы жогору ($\frac{N}{V}$ өтө чоң), б)

бөлүкчөлөрдүн массасы өтө кичине, в) температура өтө төмөн, г) жогорудагы факторлордун чогуу аткарылышы. Эсептөөлөр, мисалы, суутек иш жүзүндө конденсация температурасына (20-30 К) чейин кубулбай кала берерин, ал эми металлдардагы электрондук газ 20 000-30 000 К ден баштап төмөн температураларда кубуларын көрсөтөт.

(5.2.4) критерийинин физикалык маанисин аныктайлы. Эгерде ал аткарылса, анда (5.2.1) формуласынан бардык $\bar{n}_\alpha \ll 1$ болорун көрөбүз. Бул ар бир бөлүкчө үчүн мүмкүн болгон кванттык абалдардын толук саны бөлүкчөлөрдүн жалпы санынан бир кыйла көп дегенди түшүндүрөт (\bar{n}_α чоңдугу боюнча бир бөлүкчөнүн абалдарынын санына бөлүнгөн N ге барабар). Мындай шартта абалдардын көпчүлүгү бош калат. Эгерде абалдардын көпчүлүгүндө бөлүкчө жок же бир гана бөлүкчө болсо, анда идеалдуу Ферми-газ менен Бозе-газдын ортосундагы айырмачылык жоголот.

Жогорку температуралар бөлүкчөлөрдүн орточо энергиялары жетишерлик чоң экенин билдирет. Ошону менен бирге бул учурда бөлүкчөлөрдүн массасы чоң, газдын ээлеген көлөмү жетишерлик чоң жана тыгыздыгы аз болсо, бөлүкчөлөрдүн кыймылы классикалык учурга жакын болгондой шарттар түзүлөт. Анда (5.2.1) бөлүштүрүүсү иш жүзүндө классикалык статистикалык физикадагы Максвеллдин бөлүштүрүүсүнө дал келет. (Эгерде бардык бөлүкчөлөр түрдүү кванттык абалдарда болушса, анда бөлүкчөлөрдүн теңдештигин эсепке

алуу үчүн идеалдуу газдын (1.13.17) статистикалык суммасына $1/N!$ көбөйтүүчүсүн киргизүү жетиштүү болорун белгилей кетели).

5.3. Кванттык идеалдуу газдардын термодинамикалык функциялары жана абалынын тендемеси

Кванттык идеалдуу газдар үчүн эки термодинамикалык функция - системанын энергиясы U жана химиялык потенциалы μ - түздөн-түз Ферминин же Бозенин бөлүштүрүүлөрүнөн табылат.

Ал үчүн

$$N = \sum_{\alpha} n_{\alpha} = \sum_{\varepsilon_{\alpha}} n(\varepsilon_{\alpha}); \quad U = \sum_{\alpha} \varepsilon_{\alpha} n_{\alpha} = \sum_{\varepsilon_{\alpha}} \varepsilon_{\alpha} n(\varepsilon_{\alpha})$$

нормалаштыруу шарттары пайдаланылат (суммалоо же бардык мүмкүн болгон кванттык абалдар α боюнча, же бир бөлүкчө үчүн мүмкүн болгон бардык энергиялар ε_{α} боюнча жүргүзүлөт).

Энергиянын деңгээлдерин, эреже катары, дээрлик үзгүлтүксүз деп эсептөөгө болот. (5.1.7) формуласын колдонуп

$$N = \int dn(\varepsilon) = \int_0^{\infty} \frac{d\varepsilon g(\varepsilon)}{e^{\frac{\varepsilon-\mu}{kT}} \pm 1},$$

жана

$$U = \int \varepsilon n(\varepsilon) = \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon g(\varepsilon)}{e^{\frac{\varepsilon-\mu}{kT}} \pm 1} d\varepsilon$$

туюнтмаларын алабыз. Мында "+" белгиси фермиондордун газына, ал эми "-" белгиси бозондордун газына таандык. Бөлүкчөнүн энергиясынын өзгөрүү пределдерин 0 дон ∞ ге чейин деп кеңейтип алуу эсептөөнүн тактыгын дээрлик начарлатпайт. Бир атомдуу газ үчүн $d\varepsilon g(\varepsilon)$ (1.5.8) формуласы боюнча эсептелет. Анда

$$N = aV \cdot \int_0^{\infty} \frac{\sqrt{\varepsilon} g(\varepsilon)}{e^{\frac{\varepsilon-\mu}{kT}} \pm 1} d\varepsilon, \quad 5.3.1.$$

$$U = \mu V \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon^{3/2} d\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon-\mu}{kT}} \pm 1}, \quad 5.3.2.$$

мында
$$a = \frac{\xi m^{3/2}}{\pi \hbar^3 \sqrt{2}}. \quad 5.3.3.$$

(5.3.1) туюнтмасы айкын эмес түрдө μ нун V, T жана N ден функция болорун көрсөтөт. Ал эми (5.3.2) формуласы системанын энергиясын

V, T жана μ дан функция катары аныктайт. (5.3.1) жана (5.3.2) интегралдары чектүү аналитикалык туюнтмалар түрүндө чыгарылбагандыктан алардан башка термодинамикалык потенциалдарга өтүү татаалдашып кетет. Бирок, V, T жана μ өзгөрүлмөлөрүндө мүнөздүк функция болгон Гиббстин чоң термодинамикалык потенциалы жашагандыктан алардын бул өзгөчөлүгү анчалык мааниге ээ болбойт. Гиббстин чоң термодинамикалык потенциалын

$$N = - \left(\frac{\partial \Upsilon}{\partial \mu} \right)_{V, T}$$

туюнтмасынан ((2.19.18) ди караңыз) келтирип чыгарышат:

$$\Upsilon = - \frac{2}{3} a V \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon^{3/2} d\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon - \mu}{kT}} \pm 1} . \quad 5.3.4.$$

Бул функциянын жардамында кванттык идеалдуу газдын абалынын теңдемесин табуу анчалык кыйын эмес. (2.19.14) туюнтмасын пайдаланып, төмөнкүнү алабыз:

$$P = \frac{2}{3} a \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon^{3/2} d\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon - \mu}{kT}} \pm 1} . \quad 5.3.5.$$

(5.3.5) жана (5.3.2) формулаларын өз ара салыштырып абалдын теңдемесине ээ болобуз:

$$PV = \frac{2}{3} U . \quad 5.3.6.$$

Алынган туюнтма көрүнүшү боюнча классикалык идеалдуу газдын тиешелүү (3.3.7) теңдемеси менен дал келет. Бирок мында маанилүү айырмачылык бар - кванттык газдардын энергиясы температурадан жөнөкөй көз карандылыкта болбойт.

(2.19.18.) туюнтмасынын жардамында чоң термодинамикалык потенциал аркылуу энтропияны да табууга болот. Ошентип бардык башка термодинамикалык потенциалдарды эсептөөгө жол ачылат. Табылган туюнтмаларды практикалык максаттарда пайдалануу мисалдарын кийинки темаларда келтиребиз.

5.4. Кубулган газдардын абсолюттук нөлгө жакын температуралардагы касиеттери

Күчтүү (дээрлик толук) кубулган кванттык идеалдуу газдардын касиеттерин карап көрөлү. Жетишерлик төмөнкү температураларда кванттык газдар ар дайым күчтүү кубулган болушат. Эки газды өз-өзүнчө изилдөө ыңгайлуу.

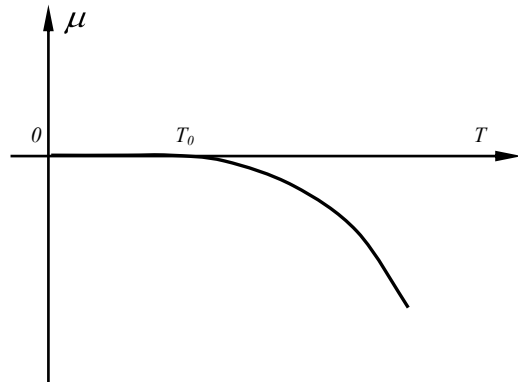
Идеалдуу Бозе-газды үйрөнүү үчүн айкын эмес түрдө

$$N = aV \cdot \int_0^{\infty} \frac{\sqrt{\varepsilon} \, \varepsilon \, d\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon - \mu}{kT}} - 1} \quad 5.4.1.$$

формуласы аркылуу берилген μ нун T, V жана N ден көз карандылыгынан пайдаланабыз.

V жана N ди турактуу сактап температураны төмөндөтөлү. Экспонентанын көрсөткүчүндөгү бөлчөктүн бөлүмү азаят. Интеграл жалпысынан

маанисин сактагандыктан экспонентанын көрсөткүчүндөгү бөлчөктүн алымы да кошо азайышы керек. Бул-газ муздаган кезде химиялык потенциал өсөт дегенди билдирет (19-сүрөт). Температуранын кандайдыр-бир $T=T_0$ маанисинде химиялык потенциал өзүнүн мүмкүн болгон эң чоң $\mu = \mu_{\text{max}} = 0$ маанисине жетет. T_0 дун маанисин аныктайлы. $T=T_0$ болгондо



1 -сүрө

$$N = aV \int_0^{\infty} \frac{\sqrt{\varepsilon} \, \varepsilon \, d\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon}{kT_0}} - 1}.$$

$x = \frac{\varepsilon}{kT_0}$ белгилөөсүн киргизип, төмөнкүнү алабыз:

$$N = aV \left(\frac{2}{\sqrt{\pi}} \right)^{3/2} \cdot \int_0^{\infty} \frac{\sqrt{x} \, dx}{e^x - 1}. \quad 5.4.2.$$

Мындагы интеграл

$$\int_0^{\infty} \frac{\sqrt{x} \, dx}{e^x - 1} = \frac{\tau}{6} \quad \text{болору белгилүү. Аны жана (5.3.3)}$$

туюнтмасынан a нын маанисин (5.4.2) ге койсок, анда

$$T_0 = \frac{2\hbar^2}{km} \left(\frac{3}{\xi} \cdot \frac{N}{V} \right)^{2/3}.$$

Температуранын бул мааниси **Бозе-газдын кубулуу температурасы** деп аталат. Атомдордон жана молекулалардан турган Бозе-газдар үчүн ал конденсация температурасынан бир кыйла төмөн болорун белгилеп кетели (мындай газдар кубулганга чейин эле конденсацияланышып кетишет).

$T < T_0$ кезинде химиялык потенциал нөлгө барабар бойдон кала берет. Демек, баштапкы (5.4.1) формуласы температуранын бул интервалы үчүн жараксыз. Ал формула боюнча эсептегенде жалпы бөлүкчөлөрдүн санынын ордуна, энергиясы $\varepsilon > 0$ болгон бөлүкчөлөрдүн гана санын алабыз:

$$N' = aV \cdot \int_0^{\infty} \frac{\sqrt{\varepsilon} \cdot \varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon}{kT}} - 1} = \frac{\pi}{6} aV (kT)^{3/2} = N \left(\frac{T}{T_0} \right)^{3/2}.$$

Бөлүкчөлөрдүн калган бөлүгү энергиясы $\varepsilon = 0$ болгон деңгээлге өтө башташат, демек $N' < N$. Мындан, $T \rightarrow 0$ умтулганда $N' \rightarrow 0$ умтулгандыктан, бөлүкчөлөрдүн бардыгы энергиясы $\varepsilon = 0$ болгон абалга топтолушарын көрүүгө болот:

$$N_{\varepsilon=0} = N \left[1 - \left(\frac{T}{T_0} \right)^{3/2} \right] \text{ жана } T \rightarrow 0 \text{ умтулганда } N_{\varepsilon=0} \rightarrow N.$$

$T \leq T_0$ кезинде Бозенин (5.1.6) бөлүштүрүүсү

$$\bar{n}_\alpha = \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon_\alpha}{kT}} - 1}$$

көрүнүшүн алат. Эгерде $\varepsilon_\alpha \neq 0$ болсо, анда $T \rightarrow 0$ умтулганда $\bar{n}_\alpha \rightarrow 0$.

Бирок, энергиясы $\varepsilon_\alpha = 0$ абалы үчүн $\lim_{T \rightarrow 0} \bar{n}_\alpha \neq 0$.

Талкуулоону тагыраак жүргүзүүдө эң төмөнкү энергетикалык деңгээлдин жашашын эсепке алуу керек. Кванттык механика боюнча бөлүкчөнүн энергиясынын мүмкүн болгон эң кичине мааниси нөлгө барабар эмес. Анын "нөлдүк энергия" деп аталган бул маанисин бөлүкчөдөн ажыратып алууга болбойт. Ал айрым молекулалардын баш аламан энергия алмашууларында да өзгөрбөйт. Ошондуктан энергияны эсептөөнүн башталышын эң кичине энергетикалык абалдын деңгээлинде жайгаштырып, нөлдүк энергияны талкуулоодон чыгарып таштоо керек. Энергетикалык шкаланы мына ушундай жол менен тандап алганда Бозенин бөлүштүрүүсүнүн (5.1.6) формуласы туура аткарылат (айтылгандар Ферминин (5.1.5) бөлүштүрүүсүнө да тиешелүү. Бул туюнтмаларды пайдаланууда $\varepsilon \geq 0$ деп алабыз).

Температуранын абсолюттук нөлүндө бөлүкчөлөр негизги, энергиясы эң кичине, абалда топтолушат. Бул кубулуш **Бозе-**

Эйнштейндин конденсациясы деп аталат. Төмөнкү температураларда гелийдин жогорку агымдуулугун жана металлдардын жогорку өткөрүмдүүлүгүн түшүндүрүүдө ал маанилүү ролду ойнойт. Бөлүкчөнүн негизги абалдан биринчи дүүлүккөн абалга өтүүсү чектүү энергияны сарптоону талап кылат. Эгерде бөлүкчөлөрдүн жылуулук энергиясынын орточо мааниси бул энергетикалык интервалдан кичине болсо, анда бөлүкчөлөр негизги абалдан башка абалдарга өтө алышпайт да жылуулук кыймылына катышышпайт. Конденсацияланган бөлүкчөлөр газдын басымына дээрлик салым кошушпайт.

Төмөнкү температуралардагы Бозе-газдын абалынын теңдемесин табалы. Бозондордон турган газдын энергиясы $T \leq T_0$ кезинде

$$U = \nu V \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon^{3/2} d\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon}{kT}} - 1}. \quad 5.4.3.$$

$x = \frac{\varepsilon}{kT}$ белгилөөсүн колдонсок, анда

$$U = AVT^{5/2},$$

мында

$$A = ak^{5/2} \int_0^{\infty} \frac{x^{3/2} dx}{e^x - 1}.$$

(5.3.6) жалпы формуласын пайдаланып, абалдын термикалык теңдемесин алабыз:

$$P = \frac{2}{3} AT^{5/2}. \quad 5.4.4.$$

Ошентип, $T < T_0$ кезинде күчтүү кубулган Бозе-газдын басымы көлөмдөн көз каранды болбойт жана бир гана температура аркылуу аныкталат. Бул жагынан бозондук газ каныккан бууга окшош.

(2.19.18) формуласынын жардамында энтропияны табабыз.

$\Upsilon = -\nu V$ болорун эске алып,

$$S = -\frac{\partial \Upsilon}{\partial T} = \frac{5}{3} AVT^{3/2}.$$

Мындан $T=0$ болгондо $S=0$ болорун көрөбүз.

Эми фермиондордон түзүлгөн газды карайлы. (5.3.1) формуласынан

$$N = aV \int_0^{\infty} \frac{\sqrt{\varepsilon} d\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon - \mu}{kT}} + 1}. \quad 5.4.5.$$

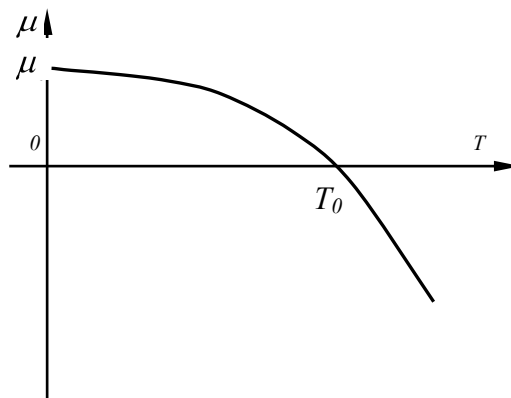
Жогорку температураларда кубулуу жок, $e^{-\frac{\mu}{kT}} \gg 1$ жана химиялык потенциал терс мааниге ээ болот. Температуранын төмөндөшү менен

химиялык потенциал өссө гана интеграл өз маанисин турактуу сактай алат. Бирок, Бозе-газдан айырмаланып мында μ оң маанилерди да ала алат. $T=0$ кезинде химиялык потенциал максималдык μ маанисине жетет (20-сүрөт). $T \rightarrow \infty$ кезде түрдүү абалдардагы бөлүкчөлөрдүн орточо санын табалы.

Абсолюттук нөлгө жакын температураларда

$$\bar{n}_\alpha \approx \frac{1}{e^{\frac{\epsilon_\alpha - \mu}{kT}} + 1}$$

Эгерде $\epsilon_\alpha < \mu$ болсо, анда $T \rightarrow 0$ кезде $\bar{n}_\alpha \rightarrow 1$. А эгерде $\epsilon_\alpha > \mu$ болсо, анда $T \rightarrow 0$ кезде $\bar{n}_\alpha \rightarrow 0$. Бул - нөлдүк температурада энергиясы $\epsilon_\alpha < \mu$ болгон бардык абалдар ээленген, ал эми $\epsilon_\alpha > \mu$ болгон



2 -сүрө

абалдарда бөлүкчө жок дегенди түшүндүрөт. Энергиянын чектик $\epsilon = \mu_0 = \epsilon_F$ деңгээлин **Ферминин энергиясынын деңгээли (Ферминин энергиясы же Ферминин деңгээли)** деп аташат. Жарым спиндүү бөлүкчөлөрдүн, мисалы, электрондордун газы үчүн Ферминин энергиясын эсептейли.

$\epsilon \leq \epsilon_F$ энергиясына ээ болуп V көлөмдө эркин кыймылдаган бөлүкчөлөрдүн кванттык абалдарынын саны, (5.5.8) формуласы боюнча

$$\zeta(\epsilon_F) = \int_0^{\epsilon_F} d\zeta(\epsilon) = \frac{2}{3} a V \epsilon_F^{3/2}$$

$T=0$ кезинде бул абалдардын бардыгын электрондор ээлеп турушат, ээленген абалдардын жалпы саны N ге барабар. Анын ар биринде бирден бөлүкчө жайланышкан. Ошондуктан

$$N = \frac{2}{3} a V \epsilon_F^{3/2} \quad 5.4.6.$$

Турактуу a нын маанисин (5.3.3) төн алып, $\xi = \epsilon_F + \epsilon = \epsilon_F$ ни ордуна коюп Ферминин деңгээлин табабыз:

$$\epsilon_F = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{3\pi^2 N}{V} \right)^{2/3} \quad 5.4.7.$$

Ферминин энергиясынан төмөн абалдарда жайланышкан электрондор баш аламан жылуулук кыймылына катышышпайт. Бирок алар газдын басымына олуттуу салым кошушат, анткени Ферминин энергиясы өтө

эле кичине эмес жана электрондордун көпчүлүгү чоң ылдамдыктарга ээ болуп кыймылдашат.

Ферми-газдын энергиясын эсептөө үчүн "+" белгиси менен алынган (5.3.2) формуласынан пайдаланабыз:

$$U = aV \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon^{3/2} d\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon - \mu}{kT}} + 1}.$$

Төмөнкү температураларда жакындаштырылган түрдө $\mu \approx \varepsilon_0$ жана

$$\frac{1}{e^{\frac{\varepsilon - \mu}{kT}} + 1} \approx \begin{cases} 1, & \varepsilon \leq \varepsilon_0 \\ 0, & \varepsilon > \varepsilon_0 \end{cases}.$$

Анда

$$U = aV \int_0^{\varepsilon_0} \varepsilon^{3/2} d\varepsilon = \frac{2}{5} aV \varepsilon_0^{5/2}. \quad 5.4.8.$$

Ферминин энергиясынын маанисин (5.4.7) ден алып, ордуна койсок:

$$U = 3 \frac{N^{5/3}}{V^{2/3}}; \quad B = \frac{\pi^{1/3} 3^{5/2}}{10} \cdot \frac{\hbar^2}{m}.$$

(5.3.6) нын жардамында басымды табабыз:

$$P = \frac{2}{3} B \left(\frac{N}{V} \right)^{5/3}. \quad 5.4.9.$$

Бул формула – төмөнкү температуралардагы **Ферми-газдын абалынын теңдемеси**. Ошентип, бул областта Ферми-газдын басымы температурадан көз каранды болбойт.

Ферми-газ үчүн алынган туюнтмалар $T \ll T_K$ барабарсыздыгы аткарылган шарттарда гана колдонууга жарактуу болушат. Мында T_K

$$kT_K \sim \varepsilon_0 \quad 5.4.10.$$

шартынан аныкталат. Бул шарт эгерде жылуулук кыймылынын орточо энергиясы чоңдугу боюнча Ферминин энергиясына чамалаш болсо, анда электрондордун көпчүлүк бөлүгү жылуулук кыймылына катышат (тартылат) дегенди түшүндүрөт. Эгерде $T > T_K$ болсо, анда газ кубулган эмес, б.а. анын касиеттерин толугу менен классикалык статистиканын жардамында эле түшүндүрүүгө болот.

5.5. Металлдагы электрондук газ

Фермиондордон түзүлгөн идеалдуу газдын мисалы катары металлдардагы электрондук газды карайлы. Кристаллды түзүп жатканда

бардык атомдор бир жолудан иондошсун дейли. Анда эркин электрондун саны атомдордун санына барабар, б.а. 1см^3 көлөмдө болжол менен $10^{22} \div 10^{23}$ электрон болот. Демек, электрондук газдын концентрациясы (1см^3 көлөмдөгү бөлүкчөлөрдүн саны) атомдордон түзүлгөн нормалдуу шарттагы кадимки газдардын концентрациясынан бир кыйла көп. Катуу нерселердин кванттык теориясы металлдагы электрондорду терең потенциалдык чуңкурдагы өз-ара аракеттенишпөөчү бөлүкчөлөр катары кароого болот деген көз караштарга алып келет. Мындай көз караш электрондук газды идеалдуу деп эсептөөгө мүмкүндүк берет. Металлда эркин жана өз ара аракеттенишпөөчү электрондордун болушу жөнүндөгү гипотеза практикада ырасталары белгилүү.

Электрондор металлдын көлөмү боюнча бир калыпта бөлүштүрүлүшөт. Электрондук абалдардын энергетикалык спектри дээрлик үзгүлтүксүз, жана ар бир абалда спиндери карама-каршы багытталган экиден электрон жайланышат. Абсолюттук нөлдө ($T=0^0\text{ K}$) Ферминин энергиясынын деңгээлин кошо, ага чейинки $N/2$ абалдын (спин эсепке алынбаган абалдар жөнүндө сөз кылганда) баары ээленген болот.

Электрондордун орточо энергиясын баалоо үчүн (5.4.8) формуласына кайрылалы. (5.4.6) барабардыгын пайдаланып, аны төмөнкүдөй жазууга болот:

$$U = \frac{3}{5} N \varepsilon .$$

Электрондун орточо энергиясы

$$\varepsilon = \frac{U}{N} = \frac{3}{5} \varepsilon .$$

Ферминин энергиясын (5.4.7) формуласы боюнча эсептөө үчүн газдын концентрациясын билүү зарыл. Бир валенттүү металлды, мисалы, күмүштү алалы. Күмүштүн тыгыздыгы $\rho = 0,2/\text{см}^3$.

Мындан 1 см^3 көлөмдөгү электрондордун санын (же ага барабар болгон 1 см^3 деги күмүштүн атомдорунун санын) тапсак

$$n = \rho \frac{N_A}{A} ,$$

мында N_A -Авагадронун турактуусу, A -атомдук салмак.

Эсептөөлөрдү жүргүзүп, $\varepsilon \approx 1\text{ эВ}$ болорун көрөбүз.

Эгерде электронду классикалык бөлүкчө катары карасак, анда алардын орточо ылдамдыгы

$$g = \sqrt{\frac{2\varepsilon}{m}} \sim 10^6 \text{ м/с.}$$

Ошентип, абсолюттук нөлдө да электрондор өтө чоң ылдамдыктарга ээ болушат. Электрондук газдын салыштырмалуу жогорку басымга ээ болушу мына ушуну менен түшүндүрүлөт. (5.3.6) теңдемесинен $P \sim 2 \cdot 10^5 \text{ атм}$, (5.4.10) формуласынан кубулуу температурасы $5 \cdot 10^4 \text{ К}$ тартибинде болорун көрөбүз. Ошондуктан металлдардагы электрондук газ ар дайым күчтүү (дээрлик толук) кубулган абалында болот.

Акыркы жагдай: «электрондук газ эмне үчүн металлдардын жылуулук сыйымдуулугуна салым кошопойт?»-деген көпкө чейин түшүнүксүз болуп келген суроого жооп берет. Айталы, ар бир атом үч эркиндик даражасына ээ болсун жана термелүү кыймылын үйрөнүүгө классикалык механика колдонулсун дейли (бул божомолдоо абсолюттук нөлдөн алыс температураларда туура болот). Анда энергиянын эркиндик даражасы боюнча бир калыпта бөлүштүрүлүшү жөнүндөгү теорема боюнча торчонун термелүү энергиясы $E_{\text{тор}} = \frac{3}{2} NkT$ жана

торчонун жылуулук сыйымдуулугу $C_{\text{тор}} = \frac{\partial E_{\text{тор}}}{\partial T} = \frac{3}{2} Nk$ га барабар.

Электрондук газдын жылуулук сыйымдуулугу да ошондой эле тартиптеги мааниге ээ болушу керек. Чындыгында, эсептөөлөр кубулбаган бир атомдуу идеалдуу газ үчүн $C_V^{\text{эл}} = \frac{3}{2} Nk$ ны берет. Иш жүзүндө тажрыйбалар көпчүлүк металлдар үчүн жалпы жылуулук сыйымдуулук $C \approx \frac{3}{2} Nk$ болорун, б.а., электрондук газдын жылуулук сыйымдуулугу дээрлик нөлгө барабар экендигин көрсөтөт.

Кванттык теория боюнча бул натыйжа жөнөкөй эле түшүндүрүлөт. Бөлмө температурасында (б.а. $T \sim 300 \text{ К}$ кезинде) электрондордун көпчүлүгү энергиясы $\varepsilon < \varepsilon_F$ болгон абалдарды ээлешет. Жылуулук кыймылына энергиясы Ферминин энергиясына жакын болгон электрондор гана катышышат. Электронду энергиясы $\varepsilon < (\varepsilon_F - kT)$ болгон абалдардан Ферминин энергиясынан жогору бош деңгээлдерге «көтөрүү» үчүн жылуулук кыймылынын интенсивдүүлүгү өтө эле аздык кылат. Ал эми башка жакын деңгээлдерге өтүү мүмкүн эмес, анткени аларды башка электрондор ээлеп турушат (21, 22-сүрөт).

Ошентип, энергиясы $\varepsilon \pm kT$ интервалында жаткан электрондор гана энергия алышы жана бериши, демек жылуулук процесстерине катышуусу мүмкүн. Мындай бөлүкчөлөрдүн 1 см^3 көлөмүндөгү саны n' болжол менен

$$n' \approx \frac{3}{2} \frac{N}{V} \frac{kT}{\varepsilon_F}$$

мында N -металлдагы электрондордун жалпы саны. Бул n' электрондордун эсебинен электрондук газдын жалпы энергиясы температурадан

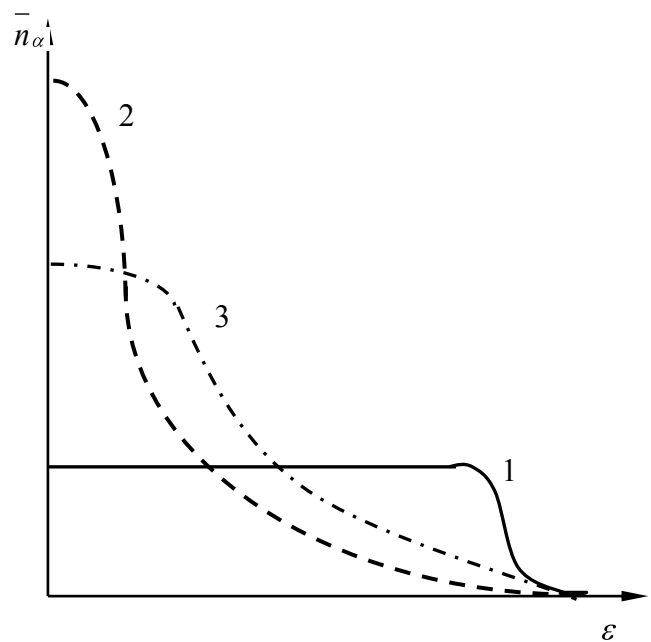
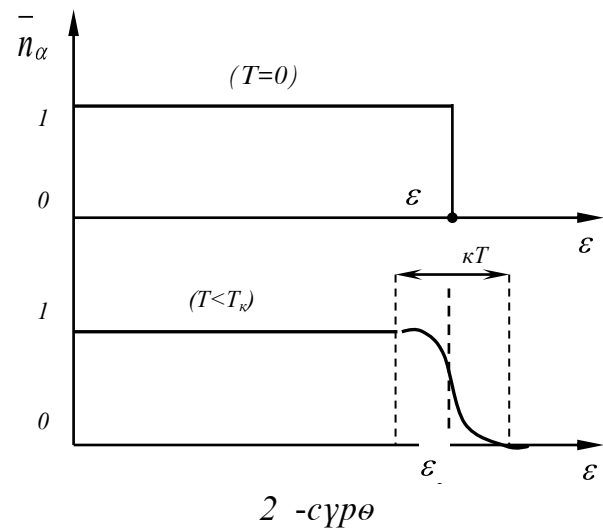
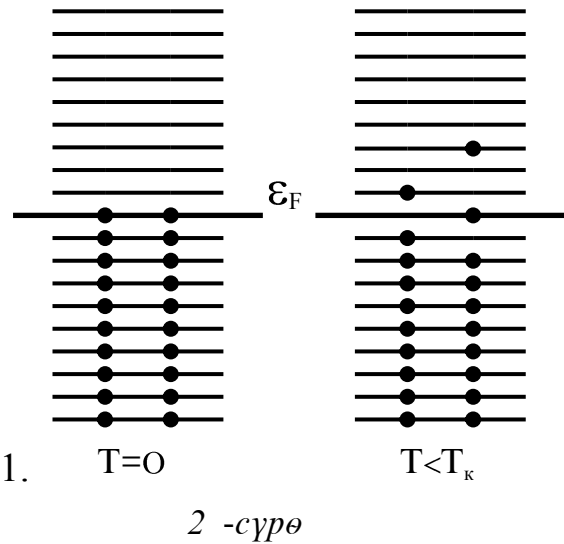
$$U = \frac{3}{5} N \varepsilon_F \left[1 + \frac{5\pi}{12} \left(\frac{kT}{\varepsilon_F} \right)^2 \right] \quad 5.5.1.$$

закону боюнча көз каранды болот. $T \sim 300 \text{ K}$ кезинде $\frac{kT}{\varepsilon_F} \sim 5 \cdot 10^{-2}$

жана n' $\frac{N}{V}$ нын бир нече процентин гана түзөт. Ошондуктан электрондордун металлдардын жылуулук сыйымдуулугуна кошкон салымы өтө аз. $T \rightarrow$ умтулганда электрондук газдын жылуулук сыйымдуулугу да нөлгө умтуларын (5.5.1) ден көрүү анча кыйын эмес: $C_{эл} \sim T$.

Электрондук жылуулук сыйымдуулуктун анчалык чоң мааниге ээ болбой тургандыгы жөнүндөгү ойлор жогорку температуралар үчүн гана туура болот. Жетишерлик төмөнкү температураларда электрондук жылуулук сыйымдуулук абсолюттук чоңдугу боюнча торчонун жылуулук сыйымдуулугунан чоңдук кылат, анткени $C_{тор} \sim T^3$ закону боюнча азайып, өтө төмөнкү температураларда чексиз кичине болуп калат.

Аягында, үч бөлүштүрүүнү өз ара сапаттык салыштыруу



2 - сүрө . Ф р м н н (1), Б з н н (2) ж н Б льцм ндын (3) бөлүш үрүүлөрүнүн и р гр ф г .

жүргүзөлү. 23-сүрөттө Ферминин газы, Бозенин газы жана Максвелл-Больцмандын газы үчүн абсолюттук нөлгө жакын температуралардагы $\overline{n_\alpha}$ нун бөлүкчөнүн энергиясынан көз карандылыгынын жалпы көрүнүшү берилген.

Ийрилердин көрүнүшү бул үч бөлүштүрүүнүн сапаттык айырмачылыктарын өтө көрсөтмөлүү чагылдырат. Жогорку энергияларда бардык үч функциянын көрүнүшү болжол менен бирдей. Больцмандын бөлүштүрүүсүнө салыштырмалуу Бозенин бөлүштүрүүсүндө төмөнкү энергетикалык деңгээлдерде бөлүкчөлөрдүн үстөмдүк кылышы мүнөздүү. Ферминин бөлүштүрүүсү үчүн $\varepsilon < \varepsilon_0$ кезинде $\overline{n_\alpha} \approx \dots$.

5.6. Тең салмактуу электромагниттик нурдануу

Бозенин статистикасынын колдонулушунун эң маанилүү объекти - жылууулук тең салмактуулугундагы электромагниттик нурдануу (же кара нурдануу).

Азыркы көз караш боюнча электромагниттик нурдануу өзгөчө микробөлүкчөлөрдүн - **фотондордун** көптүгү (агымы) болуп эсептелет. Фотондордун касиеттери биз буга чейин караган заттын микробөлүкчөлөрүнүн касиеттеринен олуттуу айырмаланышат.

Бардык фотондор жарыктын вакуумдагы ылдамдыгына барабар ылдамдык менен кыймылдашат. Фотондун тынч туруу массасы нөлгө барабар. Ошондой болсо да жарыктын ар бир кванты-фотон-белгилүү энергияга жана импульска ээ болушат. Алар өз ара релятивисттик объекттер үчүн мүнөздүү болгон $\varepsilon = \nu \cdot \hbar$ туюнтмасы аркылуу байланышат. Эксперименталдык жана теориялык маалыматтар фотонду жуткан же нурданткан кезде ар кандай атомдук системанын импульс моменти Планктын турактуулугуна эселүү санга өзгөрөрүн көрсөтөт. Бул - фотондор бүтүн спинге ээ, б.а. бозон болушарын билдирет. Андан сырткары, фотондордун спини үч эмес, эки түрдүү ориентацияда: импульстун багыты боюнча жана ага карама-каршы багытта боло алат. Жогоруда айтылгандардан фотондорду энергиясы, импульсу жана спиндин проекциясы боюнча айырмалоого болору түшүнүктүү.

Фотондор иш жүзүндө бири-бири менен өз ара аракеттенишпейт (жогорку кубаттуулуктагы лазер нурларын эсепке албаганда). Ошондуктан кандайдыр бир көлөмдөгү фотондордун көптүгүн идеалдуу газ катары эсептөөгө болот. Мындай системада тең салмактуулуктун орношу өзгөчө жол менен-көңдөйдүн ички бети менен аракеттенишүү аркылуу жүрөт. Ал бетти түзгөн зат электромагниттик талаанын кванттарын тынымсыз нурдантып жана жутуп тургандыктан

көндөйдөгү фотондордун жалпы саны турактуу сакталбайт. Качан көндөйчөнүн капталдары канча фотон жутса, орто эсеп менен каалаган сорттогу ошончо фотонду нурданткан кезде тең салмактуулук орун алат. Бул учурда көлөмдүн ичинде бөлүкчөлөрдүн энергиялары боюнча белгилүү бир бөлүштүрүүсү орнойт.

Фотондун энергиянын $(\varepsilon, \varepsilon + l\varepsilon)$ интервалына туура келген кванттык абалдарынын санын кадимки бөлүкчөлөр үчүн пайдаланылган жолдор менен эле табууга болот.

Тең салмактуулук абалында көндөйдөгү электромагниттик нур кадимки газдарды сүрөттөгөн эле термодинамикалык параметрлер: көлөм, температура, энергия, энтропия ж.б. чоңдуктар аркылуу мүнөздөлөт. Фотондор импульска ээ болушкандыктан нур көндөйчөнүн каптал беттерине басым жасайт. Тең салмактуу фотондук газдын температурасы ал беттин температурасы менен дал келет.

Көндөйчөдөгү фотондордун саны тынымсыз баш аламан өзгөрүп турат. Бирок көлөмдөгү бөлүкчөлөрдүн санынын орточо мааниси тең салмактуулук шартында турактуу болушу керек. Теорияда аны термодинамиканын методдорунун жардамында табууга болот. T , V жана N өзгөрүлмөлөрүндө система үчүн мүнөздүк функция болуп эркин энергия эсептелет. Тең салмактуулук абалында бул термодинамикалык потенциал минимумга ээ. Ошондуктан T жана V нын берилген маанилеринде бөлүкчөлөрдүн саны (статистикалык түрдө анын орточо мааниси) экстремалдуулуктун шартынан аныкталат:

$$\left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T,V} = \mu.$$

Мындан маанилүү натыйжа келип чыгат: (2.19.6) аныктоосу боюнча

$$\left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T,V} = \mu.$$

Ошентип, тең салмактуу абалдагы фотондук газдын химиялык потенциалы нөлгө барабар. Бозондор үчүн нөл - химиялык потенциалдын мүмкүн болгон эң чоң мааниси болот: $\mu = \mu_{\text{max}} = 0$. Бул - фотондук газ ар кандай температураларда кубулган абалда дегенди билдирет.

Фотондордун абалдар боюнча бөлүштүрүлүшү $\mu = 0$ болгон Бозенин (5.1.6) формуласы аркылуу сүрөттөлүшү керек:

$$n_{\alpha} = \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon_{\alpha}}{kT}} - 1}.$$

Энегиянын ε дон $\varepsilon + l\varepsilon$ ге чейинки интервалына туура келген бөлүкчөлөрдүн саны

$$dn(\varepsilon) = \frac{V \varepsilon d\varepsilon}{\pi \hbar^3 c^3 \left(e^{\frac{\varepsilon}{kT}} - 1 \right)}.$$

Бул бөлүкчөлөрдүн бардыгы биригип dE энергиясына ээ болушат:

$$dE = \varepsilon dn(\varepsilon) = \frac{V \varepsilon d\varepsilon}{\pi \hbar^3 c^3 \left(e^{\frac{\varepsilon}{kT}} - 1 \right)}.$$

Энергиясы ε болгон фотонго жыштыгы $\omega = \frac{\varepsilon}{\hbar}$ болгон кандайдыр-бир электромагниттик талаа тиешелештикке коюлары белгилүү. Жарыктын корпускулалык моделинен толкундук моделине өткөн кезде dE нин ордуна, тиешелүү түрдө, жыштыктын $d\omega$ интервалына туура келген $dE(\omega)$ энергиясы жөнүндө сөз кылышат. Демек,

$$dE(\omega) = \frac{V \hbar}{\pi c^3} \frac{\omega^3 d\omega}{e^{\frac{\hbar \omega}{kT}} - 1}. \quad 5.6.1.$$

Нурдануу энергиясынын $\rho(\omega)$ спектралдык тыгыздыгын киргизели. Ал көндөйчөнүн бирдик көлөмүндөгү жыштыктын $d\omega$ интервалына туура келген электромагниттик талаанын энергиясын аныктайт:

$$dE(\omega) = V \cdot \rho(\omega, T) \cdot d\omega. \quad 5.6.2.$$

(5.6.1) жана (5.6.2) формулаларын өз ара салыштыруудан төмөнкүнү алабыз:

$$\rho(\omega) = \frac{\hbar}{\pi c^3} \frac{\omega^3}{e^{\frac{\hbar \omega}{kT}} - 1}. \quad 5.6.3.$$

Бул туюнтма **Планктын формуласы** деген ат менен белгилүү. Атомдук системалардын энергиясынын дискреттүү деңгээлдери жана жарыктын жутулушунун жана нурданышынын кванттык мүнөзү жөнүндөгү көз караштарды физикага биринчи жолу киргизүү менен Планк бул формуланы 1900-жылы алган. Бул жыл кванттык физиканын башталыш жылы деп эсептелет.

Энергиянын спектралдык тыгыздыгынын формуласын түздөн-түз экспериментте текшерүүгө болот. Ал тажрыйбаларда жогорку тактыкта ырасталат да, азыркы учурда, статистикалык физиканын негизги идеяларынын жана жарыктын табияты жөнүндөгү кванттык көз караштардын тууралыгынын далилдеринин бири катары каралат.

(5.6.3) кө ылайык спектралдык тыгыздык жыштыктан жана температурадан гана көз каранды, ал эми көндөйчөнүн капталдарынын

формасынан жана материалынан көз каранды болбойт (мындай тыянакты түздөн-түз термодинамиканын экинчи законунан да келтирип чыгарууга болот). Энергиянын интегралдык тыгыздыгы бир гана температурадан көз каранды:

$$\rho(\omega, T) = \int_0^\infty \rho(\omega, T) d\omega = \frac{\hbar}{\pi^2 c^3} \int \frac{\omega^3 d\omega}{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1}.$$

Интегралдагы интегралдоонун өзгөрүлмөсүн $x = \frac{\hbar\omega}{kT}$ менен алмаштырып, төмөнкүнү алабыз:

$$\rho(\omega, T) = \frac{\pi^2 k^4}{15 c^3 \hbar^3} \int x^3 dx.$$

Акыркы интеграл $\pi^2/15$ ке барабар. Натыйжада **Стефан-Больцмандын** белгилүү

$$\rho = \sigma T^4, \quad 5.6.4.$$

законун алабыз, мында

$$\sigma = \frac{\pi^2 k^4}{15 c^3 \hbar^3}.$$

Төмөнкү жыштыктарда $(\hbar\omega < kT)$ (5.6.1) формуласы **Релей-Джинстин** классикалык

$$dE(\omega) = \nu \frac{kT}{\pi^2 c^3} \omega^2 d\omega \quad 5.6.5.$$

формуласын берет жана

$$\rho(\omega, T) = \frac{kT}{\pi^2 c^3} \omega^2.$$

Ал эми жогорку жыштыктарда $(\hbar\omega > kT)$ ал **Виндин**

$$dE(\omega) = \nu \frac{\hbar}{\pi^2 c^3} \omega^3 e^{-\frac{\hbar\omega}{kT}} d\omega \quad 5.6.6.$$

формуласын берет, мында

$$\rho(\omega, T) = \frac{\hbar}{\pi^2 c^3} \omega^3 e^{-\frac{\hbar\omega}{kT}}.$$

Тең салмактуу (кара) нурдануунун энергиясынын спектралдык тыгыздыгы

$$\rho(\omega, T) = \frac{dE(\omega)}{V d\omega} = \frac{\hbar\omega}{kT} = 2,822 \quad 5.6.7.$$

барабардыгы менен аныкталган жыштыкта $\omega = \omega_{max}$ максимумга ээ болот (24-сүрөт). Ошентип, нурданып жаткан заттын ысышы менен бирге нурдануунун спектралдык бөлүштүрүлүшүнүн максимуму

температурага пропорциялаш түрдө жогорку жыштыктарды көздөй жылат (**Виндин жылышуу закону**).

Тең салмактуу электромагниттик нурдануунун энергиясынын тыгыздыгы абсолюттук кара нерсенин нур чыгаруу жөндөмдүүлүгүн (жарыктануусун) $4/c$ га көбөйткөнгө барабар. Кара нерсенин нурдануусун экспериментте изилдөө аркылуу Планктын формуласын жана андан алынуучу башка туюнтмаларды, мисалы, Стефан-Больцмандын же Виндин законун текшерүүгө болот.

Тескерисинче,

жарыктын кандайдыр бир

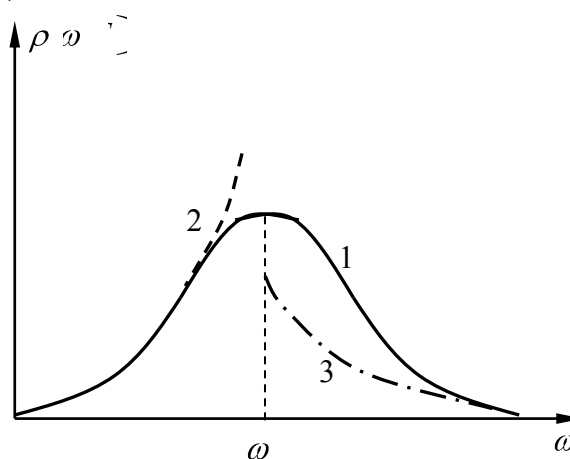
табигый же жасалма булагынын нурдануусун абсолюттук кара нерсенин нурдануусу менен салыштырып, жарыктануусу боюнча, же спектрдеги энергиянын бөлүштүрүлүшү боюнча, же нурдануунун интенсивдүүлүгүнүн жарык жыштыгы боюнча бөлүштүрүлүү функциясынын максимум чекитинин абалы боюнча анын температурасын өлчөө мүмкүнчүлүгүн алабыз. Бул метод менен жылдыздардын температурасы өлчөндү. Ааламдын кеңейе башташынын алгачкы стадиясынын күбөсү болгон реликтик электромагниттик нурдануу табылды. Тең салмактуу электромагниттик нурдануунун закондору техникада да кеңири колдонулат.

Кванттык идеалдуу газдардын термодинамикалык функциялары үчүн (5.3) тө табылган формулаларды түздөн-түз электрормагниттик нурданууга колдонууга болбойт, анткени фотондордун энергиясы менен импульсунун байланышы кадимки бөлүкчөлөрдүкүнө караганда башкача. Ошондуктан нурдануунун термодинамикалык мүнөздөмөлөрүн башкача жол менен эсептейбиз.

Фотондук газдын ички энергиясы

$$U = \rho v = \sigma T^4.$$

Эми Гиббс-Гельмгольцтун (2.18.15) теңдемесин пайдаланып эркин энергияны табалы:



2 - сүрө . бс лю кк р н рс н н н рд н с к р .

1 - Пл нк ын ф рм л сы б юнч ж н жрыйб д .

2 - Р л й-Дж нс н ф рм л сы б юнч .

3 - нд н ф рм л сы б юнч .

$$F = U + T \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \quad 5.6.8.$$

$\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{F}{T} \right) = \frac{1}{T} \frac{\partial U}{\partial T} - \frac{F}{T^2}$ болорун эске алып, (5.6.8) ди төмөнкүдөй түргө келтирели

$$\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{F}{T} \right) = - \frac{U}{T^2}.$$

Бул теңдеме оңой эле чечилет:

$$F = -T \int_0^T \frac{U}{T^2} dT + g(V)T \quad 5.6.9.$$

$T=0$ кезинде $\left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = -S = 0$ боушу керек. Ошондуктан эркин функция $g(V) = 0$.

(5.6.9) интегралын эсептеп, төмөнкүнү алабыз:

$$F = - \frac{1}{3} \sigma V T^4.$$

Андан ары (2.18.6) термодинамикалык туюнтмаларынан

$$S = \frac{4}{3} \sigma V T^3; \quad P = \frac{1}{3} \sigma V T^4 \quad 5.6.10.$$

келип чыгат. Акыркы формула электромагниттик нурдануу үчүн абалдын термикалык теңдемеси болот.

VI ГЛАВА ФЛУКТУАЦИЯ ТЕОРИЯСЫНЫН ЭЛЕМЕНТТЕРИ

6.1. Флуктуация жөнүндө түшүнүк

Статистикалык физика системада тең салмактуу абалдан өз алдынча четтөөлөр сөзсүз болуп турат деген жыйынтыкка алып келет. Бул учурда басымдын, тыгыздыктын жана башка чоңдуктардын маанилери өздөрүнүн кандайдыр-бир орточо же, тең салмактуу маанилеринин чекебелинде баш аламан өзгөрүп турушат. Системадагы ички кыймылдын баш аламандуулугунун натыйжасында кайсы-бир параметрдин өзүнүн тең салмактуу маанисинен иретсиз, өз алдынча четтөөлөрү ал **физикалык чоңдуктун флуктуациялары** деп аталышат (1.7 ни да караңыз).

Адатта алар өтө кичине болушкандыктан макроскопиялык планда алганда байкалышпайт. Бирок, айрым кубулуштар толугу менен тигил же бул параметрлердин флуктуациялары аркылуу гана түшүндүрүлөт. Аларга жарыктын молекулалык чачыроосу жана броун кыймылы мисал боло алат. Флуктуациялар физикалык чоңдуктарды өлчөөлөрдүн тактыгынын табигый пределдин аныкташат.

Флуктуациялардын болушу - статистикалык физиканын негизин түзгөн заттын атомдук түзүлүшү жана жылуулук кыймылынын баш аламандуулугу жөнүндөгү көз караштардын шексиз натыйжасы. Ошондуктан XX кылымдын башталышындагы Эйнштейн, Смолуховский жана башка физиктердин флуктуациялык кубулуштарды теориялык изилдөөлөрү жана алынган натыйжаларды тажрыйбаларда текшерүү физиканын тарыхында маанилүү этаптардан болуп калды. Дал ошол мезгилде биринчи жолу атомдордун жашашынын жана ал кездеги айрым окумуштуулар ишенбөөчүлүк менен мамиле кылып келишкен статистикалык теориянын постулаттарынын тууралыгынын түздөн-түз далилдери алынган болчу. Ага чейин физика илиминде так детерминисттик динамикалык закон ченемдүүлүктөр гана таанылып келген. Физикалык статистиканын (кийинчерээк кванттык механиканын да) ыктымалдык концепциялары материянын түзүлүшү жөнүндөгү эң фундаменталдык көз караштарды түп-тамырынан кайра кароону талап кылды.

Ар кандай физикалык чоңдуктун флуктуацияларынын сандык чени катары орточо, б.а. тең салмактуу маанисинен орточо квадраттык четтөө алынат (1.7 ни караңыз). F параметринин **флуктуациясы** (1.7.5) боюнча:

$$\delta = \sqrt{\overline{E^2} - \bar{E}^2} = \sqrt{F^2 - \bar{E}^2}. \quad 6.1.1.$$

Ал эми

$$\eta = \frac{\delta}{F}$$

катышы ушул эле параметрдин салыштырма флуктуациясын аныктайт. δ жана η ти табуу үчүн системанын макроабалдары үчүн ыктымалдыктардын бөлүштүрүлүү законун билүү зарыл болот, анткени ар бир макроабалга F чоңдугунун белгилүү бир мааниси туура келет.

6.2. Термостаттагы система үчүн флуктуациялардын ыктымалдыгы

Термостат менен тең салмактуулукта турган системалар Гиббстин каноникалык бөлүштүрүүсүнө баш ийишет. Мындай системалардын температурасы, бөлүкчөлөрүнүн саны жана сырткы параметрлери турактуу деп эсептелет, ал эми энергиясы жана башка айрым мүнөздөмөлөрү тең салмактуу маанилеринин айланасында флуктуацияланып турушат. Мисал катары энергиянын флуктуациясын эсептейли. (6.1.1) ге ылайык флуктуацияны эсептөө Гиббстин бөлүштүрүүсү боюнча орточолорду табууну талап кылат.

Классикалык каноникалык бөлүштүрүүнү (1.13.14) түрүндө жазалы:

$$dW = \frac{1}{I} e^{-\frac{E}{kT}} d\Gamma,$$

мында $I = \int_0^{\infty} e^{-\frac{E}{kT}} d\Gamma$ -статистикалык интеграл.

δ ни эсептөө үчүн \bar{E} жана $\overline{E^2}$ ну билүү зарыл. Бул чоңдуктар төмөнкүдөй формулалар аркылуу аныкталат:

$$\bar{E} = \frac{1}{I} \int_0^{\infty} E e^{-\frac{E}{kT}} d\Gamma; \quad \overline{E^2} = \frac{1}{I} \int_0^{\infty} E^2 e^{-\frac{E}{kT}} d\Gamma.$$

$$\frac{\partial \bar{E}}{\partial T} = -\frac{1}{I^2} \frac{\partial I}{\partial T} \int_0^{\infty} E e^{-\frac{E}{kT}} d\Gamma + \frac{1}{I} \frac{\partial}{\partial T} \int_0^{\infty} E e^{-\frac{E}{kT}} d\Gamma = -\frac{\bar{E}}{I} \frac{\partial I}{\partial T} + \frac{1}{kT^2} \int_0^{\infty} E^2 e^{-\frac{E}{kT}} d\Gamma$$

болорун эске алалы. Энергия үчүн мурда келтирип чыгарган (3.2.1) туюнтмасын төмөнкүдөй түргө келтирип алалы:

$$U \equiv \bar{E} = kT^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln Z = \frac{kT^2}{Z} \frac{\partial Z}{\partial T}.$$

Классикалык статистикада Z статистикалык сумманын ролун I интегралы аткаарын эске алсак, анда

$$\overline{E} = \frac{kT^2}{I} \frac{\partial \overline{E}}{\partial T}.$$

Бул туюнтманы колдонуп

$$\frac{\partial \overline{E}}{\partial T} = -\frac{\overline{E}^2}{kT^2} + \frac{\overline{E^2}}{kT^2}$$

формуласына ээ болобуз. Ошентип,

$$\delta_- = \sqrt{kT^2 \frac{\partial \overline{E}}{\partial T}}. \quad 6.2.1.$$

$C_V = \left(\frac{\partial I}{\partial T} \right)$ жана $\overline{E} \equiv U$ туюнтмаларын пайдаланып

$$\delta_- = \sqrt{kT^2 C_V}$$

формуласын алабыз.

Жекече учурда, бир атомдуу идеалдуу газ үчүн

$$C_V = \frac{3}{2} kN,$$

мындан

$$\delta_- = kT \sqrt{\frac{3}{2} N} \quad \text{жана} \quad \eta_- = \sqrt{\frac{2}{3N}}. \quad 6.2.2.$$

Адатта, системадагы бөлүкчөлөрдүн саны өтө көп болгондуктан энергиянын флуктуациясы чексиз аз болот.

Энергия өзгөрүлмө катары түздөн-түз Гиббстин бөлүштүрүүсүнө киргендиктен, анын флуктуациясын табуу салыштырмалуу жеңил болду. Башка чоңдуктардын флуктуацияларын эсептөө үчүн каноникалык бөлүштүрүүнүн башка формаларын пайдалануу ыңгайлуу болот.

Мисалы, бөлүкчөлөрдүн санынын флуктуациясын табуу үчүн (3.6.5) каноникалык бөлүштүрүүсү колдонулат. (3.6.7) формуласынан:

$$\overline{n} = \frac{kT}{\Phi} \frac{\partial \Phi}{\partial \mu}, \quad 6.2.3.$$

мында Φ - (3.6.6) статистикалык суммасы. $\overline{n^2}$ орточо мааниси үчүн

$$\overline{n^2} = \frac{1}{\Phi} \sum_{\varepsilon} \sum_n n^2 \Omega_{\varepsilon, n} e^{\frac{\mu n - \varepsilon}{kT}} \quad 6.2.4.$$

формуласына ээ болобуз. (6.2.3) тү μ боюнча дифференциалдап,

$$\frac{\partial \overline{n}}{\partial \mu} = \frac{\overline{n^2}}{kT} - \frac{\overline{n}^2}{kT}$$

болорун көрөбүз. Ошентип,

$$\delta n = \sqrt{kT \frac{\partial n}{\partial \dots}} \quad 6.2.5.$$

Бул формуланы идеалдуу газга колдонолу. Идеалдуу газдын химиялык потенциалы (5.2.3) формуласынан аныкталат. Жөнөкөй эсептөөлөрдүн негизинде төмөнкү формулаларга ээ болобуз:

$$\delta \dots = \sqrt{N}; \quad \eta \dots = \frac{1}{\sqrt{N}}. \quad 6.2.6.$$

6.3. Флуктуациялардын ыктымалдыгы үчүн Эйнштейндин формуласы

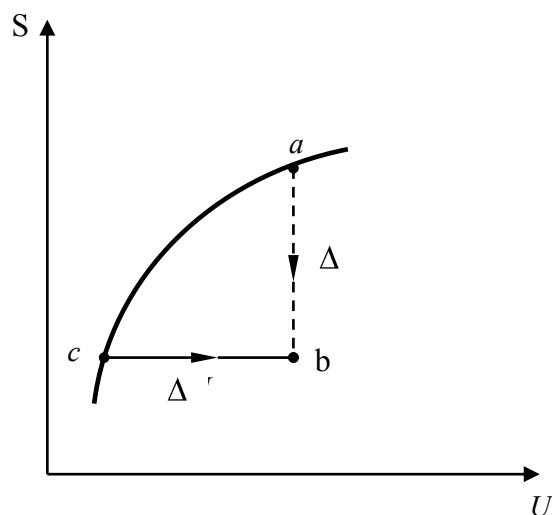
Көпчүлүк маселелерде флуктуацияларды каноникалык бөлүштүрүү аркылуу эсептөө өтө татаал болуп кетет. Эйнштейн сунуш кылган жолду пайдаланып, ар кандай физикалык чоңдуктун флуктуацияларынын ыктымалдыгын системанын түздөн-түз өлчөнүүчү термодинамикалык параметрлери аркылуу туюнтууга болорун көрсөтөлү.

Флуктуацияга системанын көбүрөөк ыктымалдуу абалынан азыраак ыктымалдуу абалына өтүүсү, же, термодинамика боюнча, энтропиясы чоң абалдан энтропиясы кичине абалга өтүүсү туура келет. Системанын абалдарынын ыктымалдыктарын энтропиянын өзгөрүшү аркылуу эсептөө үчүн 1910-жылы Эйнштейн Больцмандын (1.11.3) формуласын колдонууну сунуш кылды. Бул учурда x параметринин кичине өзгөрүшү менен байланышкан флуктуациянын ыктымалдыгы

$$dW(x) = \text{const} \cdot e^{\frac{1}{k} \Delta} dx; \quad \Delta = S(x) - S(x_0) \quad 6.3.1.$$

туюнтмасы аркылуу аныкталат, мында x_0 – x тин тең салмактуу абалдагы мааниси.

Ал эми бул туюнтмадагы энтропиянын өзгөрүшүн системанын абалын флуктуация кезиндегидей эле өзгөртүү үчүн зарыл болгон сырткы күчтөрдүн жумушу аркылуу аныктоого болот.



2 -сүрө

Аны 25-сүрөттү пайдаланып түшүндүрөлү. Тең салмактуу системаларда сырткы параметрлер турактуу сакталган кезде энтропия жана ички энергия бир гана

температуранын функциялары болушат. Энергия - абалдын бир маанилүү функциясы. Бул энтропиянын системанын энергиясынан көз карандылыгын тургузууга мүмкүндүк берет (25-сүрөттөгү $S(U)$ ийриси).

Айталы, система тең салмактуу a абалында болсун дейли. Флуктуация системаны a дан кандайдыр-бир x параметринин мааниси боюнча айырмаланган b абалына өткөрсүн. a дан b га өтүү тең салмактуу эмес мүнөздө жүрөт, чиймеде ал пунктир аркылуу көрсөтүлгөн. Флуктуация учурунда энтропия Δ ке азаят. Флуктуациялар өз алдынча, сырттан аракет этүүсүз жүргөндүктөн системанын энергиясы өзгөрүүсүз калат.

Эми ой жүзүндө төмөнкүлөрдү аткаралы. Системаны a га жакын, тең салмактуу c абалында алалы. Бул абал $S_c = S_b$ шартынан аныкталат. Андан ары системага сырткы талааларды аракет эттирүү менен аны тең салмактуу адиабаттык процесстин жардамында x параметри b абалындагыдай маанисин алган абалга өткөрөлү. Бул өтүү cb кесиндиси аркылуу көрсөтүлгөн. Эгерде сырткы талааны кокусунан тез алып таштасак, анда буга чейин тең салмактуу абалда болгон система күтүүсүздөн тең салмаксыз, флуктуациянын натыйжасында пайда болгон b абалында болуп калат.

Тең салмактуулуктан көп алыстабаган учурларда бардык чоңдуктардын өзгөрүшү анчалык көп болбойт. Ошондуктан жетишээрлик тактыкта

$$\Delta = - \left(\frac{\partial}{\partial T} \right) \Delta'$$

деп алууга болот, мында Δ' -сырткы талаалардын аракетинин натыйжасында системанын энергиясынын өзгөрүшү. Адиабаттык процесс кезинде $\Delta' = - \delta$. δ -системанын c дан b га өткөн кездеги элементардык жумушу болсун дейли. Анда $\frac{\partial}{\partial T} = \frac{1}{T}$ болорун эске алып, флуктуациянын ыктымалдыгы үчүн төмөнкүгө ээ болобуз:

$$dW \llcorner = \text{const} \cdot e^{\frac{\delta l}{kT}} dx . \quad 6.3.2.$$

Бул формулага сырткы күчтөрдүн системанын үстүнөн аткарган жумушун киргизген учурда экспонентанын көрсөткүчүнүн белгиси өзгөрөт. Бул алынган (6.3.2) туюнтма системанын термодинамикалык параметрлеринин флуктуацияларын аныктоо үчүн колдонулат. Аны өзүнчө карайлы.

6.4. Негизги термодинамикалык чоңдуктардын флуктуациялары

6.4.1. Термостат менен тийишип турган кичине подсистемадагы флуктуациянын ыктымалдыгы

Термостат менен контактта турган системанын тең салмактуулугунан кичине четтөөлөрдүн ыктымалдыгын табалы. Системанын кызматын чөйрөдөгү, аны менен аракеттенишип турган кандайдыр-бир подсистема (мисалы, жалпы массадан бөлүнүп алынган кичине масса) аткарсын дейли. Формалдуу түрдө кичине подсистеманы идеалдуу жылуулук өткөрүүчү цилиндрде жайланышкан деп кароого болот. Подсистеманы заттын калган бөлүгүнөн инерциясыз жана сүрүлүүсүз кыймылдоочу поршень ажыратып турат. Бөлүнүп алынган подсистема "подсистема-термостат" комплексине кирбеген башка, сырткы нерселердин үстүнөн жумуш аткара алсын (жалпы комплекс-сырткы параметрлери турактуу, адиабаттык кабыкчадагы татаал система).

Жалпы система баштап тең салмактуулукта болуп, кийин тең салмактуулук бузулсун дейли. Анда подсистеманын абалы өзгөрүп, анын мүнөздөмөлөрү тең салмактуулук учурундагыдан айырмаланышат.

Изилденүүчү подсистема менен аракеттенишүүнүн натыйжасында термостаттын да абалы өзгөрөт. Бул учурда чөйрөдөгү тең салмактуулук бузулбайт, андагы басымдын жана температуранын тең салмактуу маанилери (P_0 жана T_0) сакталат деп эсептейли.

Подсистеманын абалынын флуктуация кезиндегидей эле өзгөрүүсүн ага сырткы нерселердин үстүнөн жумуш аткарууга мүмкүнчүлүк берүү менен да пайда кылууга болот. (6.3.2) формуласына дал ошол жумуш катышат. Жумуш аткаруу менен байланышкан процессти тең салмактуу деп эсептегенбиз. Ошондуктан жумушту

$$\mathcal{S} = - \Delta \Gamma + \Gamma_0 \Delta + P_0 \Delta V \quad (6.4.1)$$

формуласы боюнча эсептеп чыгарууга болот.

Жөнөкөй система эки гана көз карандысыз параметрге ээ. Δ жана ΔV кичине кезинде $\Delta \Gamma$ өсүндүсү экинчи тартиптеги кичине мүчөсүнө чейинки тактыкта төмөнкүгө барабар болот:

$$\Delta \Gamma = \frac{\partial \Gamma}{\partial U} \Delta U + \frac{\partial \Gamma}{\partial V} \Delta V + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \Gamma}{\partial U^2} \Delta U^2 + \frac{\partial^2 \Gamma}{\partial U \partial V} \Delta U \Delta V + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \Gamma}{\partial V^2} \Delta V^2.$$

Туундулоо баштапкы тең салмактуулук чекитинде жүргүзүлөт:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right) = T_0; \quad \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right) = -p_0$$

болорун эске алып жумуш үчүн

$$\delta = -\frac{1}{2} \left[\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}\right)_0 \Delta S^2 + 2 \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V}\right)_0 \Delta S \Delta V + \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2}\right)_0 \Delta V^2 \right] \quad 6.4.2.$$

туюнтмасын алабыз.

Биринчи тартиптеги кичине мүчөлөрдүн формулага кирбей калышы кокусунан эмес. Системанын тең салмактуулук абалына энтропиянын максимуму туура келет. Ошондуктан флуктуациянын ыктымалдыгы үчүн (6.3.1) формуласын экинчи тартиптеги кичине мүчөсүнө чейинки тактыкта

$$dW \sim e^{-\frac{\left(\frac{\partial S}{\partial^2}\right) \Delta x^2}{2k}}$$

көрүнүшүндө жазууга болот.

Биз маанилүү натыйжага ээ болдук: көрсөтүлгөн жакындаштырууда флуктуациялар үчүн ыктымалдыктардын бөлүштүрүлүшү Гауссун нормалдуу бөлүштүрүүсүнүн көрүнүшүн алат. Андан сырткары, (6.3.2) формуласы (6.3.1) ден алынгандыктан (6.4.1) деги жумуш да аягында боюнча квадраттык мүчөлөр аркылуу туюнтулушу керек. Бул тыянак тең салмактуулуктан четтөө системанын жалгыз бир эмес, бир нече параметрлеринин өзгөрүшү менен байланышкан учурда да өз маанисин сактайт.

Эми

$$\Delta \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right) = \frac{\partial^2 U}{\partial S^2} \Delta S + \frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} \Delta V,$$

$$\Delta \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right) = \frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} \Delta S + \frac{\partial^2 U}{\partial V^2} \Delta V$$

математикалык теңдештиктерин пайдаланып, (6.4.2) ни

$$\delta = -\frac{1}{2} \left[\Delta \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right) \Delta S + \Delta \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right) \Delta V \right]$$

көрүнүшүндө жазып алалы.

Анда

$$\frac{\partial T}{\partial S} = T; \quad \frac{\partial T}{\partial V} = -p,$$

болорун эсепке алып,

$$\delta = -\frac{1}{2} \left[\Delta T \Delta S - \Delta p \Delta V \right]$$

формуласын алабыз, мында $\Delta T, \Delta p, \Delta S, \Delta V$ жана $\Delta T, \Delta p$ -тиешелеш чоңдуктардын флуктуациянын натыйжасында пайда болгон өзгөрүүлөрү.

Ошентип, каралып жаткан подсистемадагы эркин флуктуациянын ыктымалдыгы

$$dW_{\text{св}} = \text{const} \cdot e^{-\frac{\Delta U - P \Delta V}{2kT}} dx \quad 6.4.3.$$

формуласы боюнча аныкталат.

Система флуктуацияларга карата туруктуу болсун үчүн

$$\Delta T \Delta S - \Delta P \Delta V > 0$$

шарты аткарылышы зарыл, б.а. тең салмактуулуктан ар кандай четтөөлөрдө бул айырма оң болушу керек. Болбосо, система тең салмактуулуктан канчалык көп алыстаса, флуктуациянын ыктымалдыгы ошончолук чоң болуп калат. Мындай система баштапкы абалында көпкө жашай албайт, анын тең салмактуулугу туруксуз болот.

6.4.2. Көлөмдүн жана тыгыздыктын флуктуациялары

(6.4.3) формуласы бир катар чоңдуктардын флуктуацияларын табууга колдонулат. Туруктуу температура кезинде системанын көлөмүнүн флуктуациясын карап көрөлү. Маселенин шарты боюнча

$$x = V; \quad \Delta T = 0; \quad \Delta = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right) \Delta V$$

деп алабыз, мында $\Delta U = U - U_0$. Анда

$$dW_{\text{св}} = \text{const} \cdot e^{-\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right) \frac{\Delta V}{2kT}} dV. \quad 6.4.4.$$

Тең салмактуулук туруктуу болсун үчүн

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T < 0$$

барабарсыздыгы аткарылышы зарыл.

(6.4.4) бөлүштүрүүсүн ыктымалдыктардын Гаусстук бөлүштүрүүсүнүн стандарттык формасына келтирели:

$$dW_{\text{св}} = f(V) dV; \quad f(V) = \frac{1}{\sqrt{2\pi \Delta^2}} \cdot e^{-\frac{1}{2} \frac{\Delta^2}{\Delta^2}}. \quad 6.4.5.$$

(6.4.4) жана (6.4.5) формулаларын салыштыруудан

$$\frac{1}{\Delta^2} = \frac{kT}{\left| \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2} \right) \right|} = \beta \kappa_V,$$

мында β -кысылуунун изотермалык коэффициенти.

Идеалдуу газ үчүн

$$\left(\frac{\partial \rho}{\partial V} \right)_T = - \frac{NkT}{V^2}.$$

Демек,

$$\delta_\rho = \sqrt{\Delta \rho^2} = \frac{V}{\sqrt{N}}; \quad \eta_\rho = \frac{1}{\sqrt{N}}, \quad 6.4.6.$$

б.а. системадагы бөлүкчөлөрдүн саны канчалык көп болсо, көлөмдүн флуктуациясы ошончолук аз болот.

Көлөмдүн флуктуациясы аркылуу тыгыздыктын флуктуациясы оңой табылат:

$$\rho = \frac{n}{V}; \quad \Delta \rho = - \frac{n}{V^2} \Delta V.$$

Мындан

$$\overline{\Delta \rho^2} = \frac{n^2}{V^4} \overline{\Delta V^2}$$

жана

$$\delta_\rho = \eta_\rho; \quad \eta_\rho = 1. \quad 6.4.7.$$

Бир учурду белгилей кетели. Эгерде $\left| \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \right| \approx \dots$ болсо, (6.4.4)

бөлүштүрүүсү өз маанисин жоготот. Бул туунду нөлгө барабар же өтө кичине болгон учурда тең салмактуулуктан алыс четтөөлөр бир кыйла ыктымалдуу болуп калышат. Мындай ситуация, мисалы, критикалык чекитте жана анын чекебелинде орун алат. Бул аймакта заттын кысылуучулугу өтө чоң болгондуктан кичинекей эле күч көлөмдүн чоң өзгөрүүлөрүн пайда кылат. Мунун натыйжасында тыгыздыктын флуктуациясы өзүнүн жергиликтүү, чекиттик мүнөзүн жоготуп, жалпы системаны камтыган чоң маанилерге жетет. Мындай учурларда флуктуацияларды үйрөнүүнүн биз колдонгон методу жараксыз болуп калат.

6.4.3. Температуранын, энтропиянын жана басымдын флуктуациялары

Бир нече термодинамикалык параметр бир убакта өзгөргөн кездеги системанын тең салмактуулугунун бузулушун карайлы. Мисалы, көлөм жана температура бир убакта тең салмактуу маанилеринен четтешсин дейли. Бул учурда (6.4.3) формуласы

$$dW \ll T = \text{const} \cdot e^{-\frac{1}{2kT}(\Delta V^2 + \dots)} dVdT$$

көрүнүшүнө келет. Энтропиянын жана басымдын өзгөрүүлөрү көлөмдүн жана температуранын өсүндүсү аркылуу аныкталат:

$$\Delta = \left(\frac{\partial}{\partial V}\right)_{T} \Delta + \left(\frac{\partial}{\partial T}\right)_{V} \Delta,$$

$$\Delta = \left(\frac{\partial}{\partial V}\right)_{T} \Delta + \left(\frac{\partial}{\partial T}\right)_{V} \Delta.$$

Эгерде

$$\left(\frac{\partial}{\partial V}\right)_{T} = \frac{C_V}{T}; \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T} = \left(\frac{\partial}{\partial V}\right)_{T}$$

термодинамикалык (2.18.1) туюнтмаларын пайдалансак, анда

$$\Delta \Delta - \Delta \Delta = \frac{C_V}{T} \Delta^2 - \left(\frac{\partial}{\partial V}\right)_{T} \Delta^2.$$

Мындан

$$dW_{\langle T \rangle} = \text{const} \cdot e^{\left(\frac{\partial}{\partial V}\right)_{T} \frac{\Delta^2}{2kT}} e^{-\frac{C_V \Delta^2}{2kT^2}} dV dT.$$

Бул алынган натыйжа температуранын жана көлөмдүн флуктуациялары бири-биринен статистикалык көз каранды эместигин, ошондуктан аларды айрым-айрым кароого болорун көрсөтөт. Температуранын маанилери үчүн ыктымалдыктардын бөлүштүрүлүшүн гаусстук нормалдуу бөлүштүрүү менен салыштырып температуранын флуктуациясын табабыз:

$$\delta = \sqrt{\frac{kT^2}{C_V}}. \quad 6.4.8.$$

Флуктуацияларга салыштырмалуу система туруктуу болсун үчүн $C_V > 0$ болушу зарыл.

Эми көз карандысыз өзгөрүлмөлөр катары энтропия жана басымды тандап алабыз. (6.4.3) формуласын

$$dW_{\langle S, P \rangle} = \text{const} \cdot e^{-\frac{\Delta \Delta - \Delta \Delta}{2kT}} dS dP$$

көрүнүшүндө жазып алабыз. Температуранын жана көлөмдүн өзгөрүшү:

$$\Delta = \left(\frac{\partial}{\partial S}\right)_{P} \Delta + \left(\frac{\partial}{\partial P}\right)_{S} \Delta,$$

$$\Delta = \left(\frac{\partial}{\partial S}\right)_{P} \Delta + \left(\frac{\partial}{\partial P}\right)_{S} \Delta.$$

Эгерде

$$\left(\frac{\partial}{\partial S}\right)_{P} = \frac{C_P}{T}; \quad \left(\frac{\partial}{\partial P}\right)_{S} = \left(\frac{\partial}{\partial P}\right)_{S},$$

термодинамикалык (2.18.2) туюнтмаларынан пайдалансак, анда

$$\Delta \Delta - \Delta \Delta = - \left(\frac{\partial \cdot}{\partial \cdot} \right) \Delta^2 + \frac{T}{C_V} \Delta^2.$$

Мындан

$$dW(S, P) = \text{const} \cdot e^{-\frac{\Delta^2}{2kC_P}} e^{\left(\frac{\partial \cdot}{\partial \cdot} \right) \frac{\Delta^2}{2kT}} dS dP$$

бөлүштүрүүсүн алабыз. Демек, энтропиянын жана басымдын флуктуациялары да бири-биринен көз каранды эмес. Басымдын жана энтропиянын флуктуацияларынын ыктымалдыктары үчүн бөлүштүрүүлөрдү нормалдуу гаусстук бөлүштүрүүнүн көрүнүшүнө келтирип, бул чоңдуктардын флуктуацияларынын маанилерин табабыз:

$$\delta_S = \sqrt{kC_P}; \quad \delta_P = \sqrt{kT \left| \left(\frac{\partial \cdot}{\partial \cdot} \right) \right|}. \quad 6.4.9.$$

Бул метод каалаган термодинамикалык параметрлердин флуктуацияларын табуу үчүн жарактуу.

6.4.4. Жарыктын молекулалык чачыроосу

Суюктуктарда же газдарда ар дайым орун алуучу тыгыздыктын флуктуациялары бир катар байкалуучу кубулуштарга алып келет. Электромагниттик толкундардын таралуу теориясы боюнча жарык толук бир тектүү чөйрөдөн чачыроосуз өтөт. Бирок ошондой болсо да кошулмасыз таза жана макроскопиялык бир тектүү зат тыгыздыгынын флуктуациясынын натыйжасында электромагниттик толкундарды чачыратат. Чөйрөнүн бөлүкчөлөрүнүн жылуулук кыймылынын натыйжасында пайда болуучу эң майда "бүртүкчөлөрдөн" жарыктын чачыроо кубулушу **молекулалык чачыроо** деп аталат.

Заттын тыгыздыгынын орточого салыштырмалуу жогору же төмөн болгон бөлүгүнүн көлөмү τ өзүнүн электрдик касиеттери боюнча аны курчаган чөйрөдөн айырмаланып турат. Жарык толкунунун электр талаасынын таасири астында ал көлөм кошумча $\vec{\pi}$ диполдук моментке ээ болот. Поляризация вектору \vec{P} жана электр талаасынын чыңалышы \vec{E} өз ара

$$\vec{P} = \epsilon - 1 \cdot \epsilon \vec{E}$$

туюнтмасы аркылуу байланышкан. Ошондуктан

$$\vec{\pi} = \epsilon_0 \Delta \vec{E} \tau,$$

мында Δ -диэлектрик өтүмдүүлүктүн флуктуациялык өзгөрүшү. Δ нин маанисин баалоого аракет кылып көрөлү.

Анчалык тыгыз болбогон газда

$$\varepsilon = 1 + \beta,$$

мында n -бирдик көлөмдөгү бөлүкчөлөрдүн саны, ал эми β -мүнөздүү турактуу коэффициент (турактуу диполдук моментке ээ болгон молекулалар үчүн ал температурадан көз каранды болушу мүмкүн).

$$n = N_A \frac{\rho}{M},$$

мында M -молдук масса, ρ -массанын тыгыздыгы. Бул келтирилген туюнтмалардан төмөнкүлөрдү алабыз:

$$\varepsilon = 1 + \beta N_A \frac{\rho}{M}$$

жана

$$\Delta = \frac{\partial}{\partial \rho} \Delta = \varepsilon - 1 \frac{\Delta}{\rho}.$$

Эгерде флуктуациялар изотермалык түрдө ишке ашып турушса, анда мурда табылган (6.4.6) жана (6.4.7) туюнтмаларынын жана Менделеев-Клапейрондун теңдемесинин жардамында төмөнкүнү алабыз:

$$\Delta = \varepsilon - \sqrt{\frac{kT}{P\tau}}.$$

Монохроматтык электромагниттик толкундун чыңалышы убакыттын өтүшү менен $\vec{E} = \vec{E}_0 \cos \omega t$ гармоникалык закону боюнча өзгөрөт. Эгерде көлөмдүн τ элементинин өлчөмдөрү толкун узундугунан кичине болсо, анда $\vec{\pi}$ вектору ошол эле жыштык менен гармоникалык термелүүлөрдү жасайт. А мындай өзгөрүлмө электрдик диполь электромагниттик толкундарды нурдантат. Чачыраган нурдануу мына ушундайча пайда болот. Нурдануунун бир мезгил ичиндеги орточо интенсивдүүлүгү $\left(\frac{\vec{\pi}}{\tau} \right)$ го пропорциялаш болот. Биздин учурда

$$I \sim E_0^2 \omega^4 \left(\varepsilon - \sqrt{\frac{kT}{P\tau}} \right)^2. \quad 6.4.10.$$

Чөйрөдөгү чачыроонун толук интенсивдүүлүгү флуктуация болгон бардык майда τ көлөмдөрүнөн чыгуучу нурдануу агымдарын суммалоо жолу менен аныкталат. Бул майда көлөмдөрдүн баары бири-бирине салыштырмалуу дээрлик көз карандысыз, ал эми алардагы тыгыздыктын тең салмактуу маанилеринен четтөөлөрү баш аламан мүнөздө болушат. Ошондуктан түрдүү τ көлөмдөрүндө пайда болуучу чачыраган нурдануу когеренттүү эмес болушат. Бул шарт чачыраган толкундардын агымында амплитудалардын ордуна

интенсивдүүлүктөрдү кошууга мүмкүнчүлүк берет. Натыйжада чачыроонун интенсивдүүлүгү айрым диполдун нурдануу интенсивдүүлүгүнө жана чөйрөнүн көлөмүнө пропорциялаш болуп калат.

Жарыктын молекулалык чачыроосунун ар тараптуу, толук теориясы чачыраган нурдануунун интенсивдүүлүгүнүн, багытынын жана поляризациясынын чөйрөгө келип түшкөн жарыктын мүнөздөмөлөрү жана чачыратуучу чөйрөнүн термодинамикалык параметрлери менен, аны түзгөн бөлүкчөлөрдүн өзгөчөлүктөрү менен байланышын аныктоого жардам берет. Бирок айрым маанилүү моменттер элементардык (6.4.10) формуласында да чагылдырылган. Ал жарыктын *когеренттүү же релейдик* деп аталган чачыроосун сүрөттөйт. Андан чачыроонун интенсивдүүлүгү жыштыктын төртүнчү даражасына пропорциялаш болорун көрүүгө болот. Бул факт асмандын көгүлтүр түсүн түшүндүрүүгө жана эмне үчүн Жердин атмосферасы аркылуу өткөн күн нурлары кызыл жана сары компоненттерге бай болорун түшүнүүгө мүмкүндүк берет.

Чачыроонун өтө көбөйүшү чөйрөнү күңүрт, тунук эмес көрсөтөт. Мындай чачыроо тыгыздыктын чоң флуктуациялары өнүгүүгө мүмкүнчүлүк түзүлгөн жерлерде байкалат. Мына ушул себептен критикалык абалдагы заттар жарыкты күчтүү чачыратышат. Бул кубулуш **критикалык опалесценция** деп аталат.

(6.4. 10) формуласынан флуктуация температура менен кошо өскөндүктөн ысытылган чөйрө электромагниттик нурданууну муздак чөйрөгө караганда интенсивдүүрөөк чачыратаарын көрүүгө болот.

6.5. Броун кыймылы. Эйнштейн-Смолуховскийдин формуласы

Суюктуктардагы же газдардагы заттын калкыган майда (бирок өлчөмдөрү боюнча дале макроскопиялык) бөлүкчөлөрүнүн тынымсыз баш аламан кыймылы **броун кыймылы** деп аталат. Броун кыймылы-флуктуациялар оңой байкалуучу кубулуштун мисалы.

Броун бөлүкчөсү ага туш-тарабынан келип урунушкан көптөгөн молекулалардын аракетинен кыймылга келет. Өлчөмдөрү жетишээрлик чоң нерселер убакыттын ар бир моментинде көп сандагы молекулалардын соккусуна дуушар болушат. Кайсы-бир эки карама-каршы багыттар боюнча аларга берилген импульстар дайыма дээрлик бирдей, ал эми карама-каршы багытта аракеттенүүчү күчтөрдүн басымдын флуктуацияларынын натыйжасында пайда болуучу болор-болбос айырмачылыктары мындай чоң нерселерди байкаларлык жылдырууга жөндөмсүз болушат. Салыштырмалуу кичине бетке ээ болгон бөлүкчө кыйла аз сандагы сокку алат, айрым-бир багыттар

боюнча суюктуктун же газдын молекулаларынын ага жасаган аракетин көп учурда компенсацияланбай калат. Броун бөлүкчөсүнө аракет этишкен күчтөрдүн тең аракет этүүчүсү нөлдөн айырмалуу жана ал модулу жана багыты боюнча тез-тез баш аламан өзгөрүп турат. Натыйжалоочу күч белгилүү моменттерде кичине массадагы бөлүкчөнү ордуна жылдырууга жетиштүү болот, ошондуктан бөлүкчө чөйрөдө баш аламан кыймылга келет. Анын ылдамдыгынын модулу жана багыты жогорку жыштыкта өзгөрүшөт.

Броун кыймылынын жашашынын өзү эле статистикалык теорияны далилдеп, термодинамиканын экинчи законунун тынымсыз бузулуп турушун көрсөтөт. Чөйрөдө кыймылдаган бөлүкчө энергиясын каршылыкты жеңүүгө сарптап, тез эле тынч туруу абалына келиши керек. Ал эми броун кыймылы илешимдүү сүрүлүүдөн энергиянын коромжуга учурашына тескери жана энтропиянын азаюусу менен коштолуучу процесстердин жүрүшү жөнүндө кабар берет. Кыймылдап туруу үчүн бөлүкчө аны курчап турган чөйрөдөн тынымсыз энергия алып турат, бул термодинамиканын экинчи законуна каршы келет. Броун кыймылы (бул кубулуш) заттын түзүлүшүнүн молекулалык-кинетикалык теориясынын көз-карашы боюнча гана түшүндүрүлүшү мүмкүн.

Сандык эсептөөлөрдү жүргүзүү үчүн бөлүкчөнүн кыймылынын теңдемесин жазалы. Жөнөкөй болсун үчүн O_x багытын бойлото жылыштар менен гана чектелели:

$$m \ddot{x} = - \dot{x} + \chi(t), \quad 6.5.1.$$

мында $(-a\dot{x})$ -бөлүкчөнүн кыймыл багытына каршы жана анын ылдамдыгына пропорциялаш болгон илешимдүү сүрүлүү күчү. Сфера формасындагы бөлүкчөлөр үчүн Стокстун закону боюнча

$$a = 5\pi r \eta, \quad 6.5.2.$$

мында η - илешимдүү (ички) сүрүлүү коэффициенти, r - броун бөлүкчөсүнүн радиусу, $\chi(t)$ - молекулалардын баш аламан соккусунан кокусунан пайда болгон күчтүн O_x огундагы проекциясы.

$\chi(t)$ күчүнүн убакыттын өтүшү менен чыныгы өзгөрүшү белгилүү болбогондуктан (6.5.1.) теңдемесин түз эле интегралдоого болбойт. Бирок, интегралдоонун деле кереги жок. Бөлүкчөгө аракет эткен күч баш аламан өзгөргөндүктөн, анын абалы (орду), ылдамдыгы жана ылдамдануусу да убакыттын өтүшү менен баш аламан өзгөрөт. Биз бөлүкчөнү мүнөздөгөн айрым чоңдуктардын ортосундагы байланыштарды гана билсек жетишет.

Бардык конустук чоңдуктардын өзгөрүү интервалдарына салыштырганда жетишерлик чоң болгон t убактысынын ичинде

бөлүкчөнүн координата башталышынан жылышынын орточо квадратын табууга аракет кылалы.

Ал үчүн адегенде (6.5.1.) теңдемени x ке көбөйтөлү:

$$m \dot{x} x = - \dot{x} x + \epsilon \chi(t). \quad 6.5.3.$$

Эсептөөлөр

$$\dot{x} x = \frac{1}{2} \frac{d(x^2)}{dt}; \quad \dot{x} x = \frac{1}{2} \frac{d^2(x^2)}{dt^2} - \dot{x}^2$$

болорун көрсөтөт. x^2 ты u аркылуу белгилеп ($x^2 = u$), бул туюнтмаларды (6.5.3.) теңдемесине коелу:

$$m \dot{u} - 2m \dot{x}^2 = - \dot{u} + 2\epsilon \chi(t). \quad 6.5.4.$$

Бул теңдемени бири-биринен көз карандысыз кыймылдоочу броун бөлүкчөлөрүнүн көптүгү боюнча орточолоштуралы. f -параметринин орточо мааниси

$$\bar{f} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^n f_i$$

формуласынан табылары белгилүү, мында суммалоо бардык бөлүкчөлөр боюнча жүргүзүлөт.

(6.5.4.) теңдемесинин айрым кошулуучуларын орточолоштуруп жатканда төмөнкү үч шартты эске алуу зарыл. Биринчиден ар кандай f чоңдугу үчүн

$$\dot{\bar{f}} = \frac{d}{dt} \left(\frac{1}{N} \sum_{i=1}^n f_i \right) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^n \dot{f}_i = \bar{\dot{f}}.$$

Ошондуктан

$$\bar{\dot{u}} = \dot{\bar{u}}; \quad \bar{\dot{u}} = \dot{\bar{u}}.$$

Экинчиден, $\frac{m \dot{x}^2}{2}$ -бөлүкчөнүн Ox огун бойлото кыймылынын кинетикалык энергиясы. Броун бөлүкчөсүн чөйрөнүн “майда молекулаларынын” арасындагы “чоң молекула” сыяктуу элестетүүгө болот. Анын кыймылы “бөлүкчө-чөйрө” системасынын жалпы жылуулук кыймылына кирет. Тең салмактуулук шартында энергиянын эркиндик даражасы боюнча бир калыпта бөлүштүрүлүшү жөнүндөгү теорема чөйрөнүн молекулалары үчүн да, броун бөлүкчөсү үчүн да бирдей жарактуу. Мындан $\frac{m \dot{x}^2}{2} = \frac{kT}{2}$.

Үчүнчүдөн, молекулалардын бөлүкчөгө жасаган баш аламан соккуларынын жыйынтыктоочу интенсивдүүлүгү бөлүкчөнүн мейкиндиктеги ордуна көз каранды эмес, б.а., $\chi(t)$ жана x -бири-

биринен көз каранды болбогон эки өз алдынча кокустук чоңдуктар. Мындан $\overline{x \cdot \chi} = \overline{\dot{x} \cdot \chi}$ -келип чыгат. Молекулалардын баш аламан кыймылынын изотроптүүлугунун натыйжасында $\overline{\chi} = 0$.

Натыйжада

$$m\overline{\dot{u}} - \overline{!mx^2} = -\overline{\dot{u}} + \overline{!x\chi(t)}$$

теңдемесин кошулуучулардын ордун алмаштыргандан кийин төмөнкүдөй түргө келтире алабыз:

$$\overline{\dot{u}} + \frac{a}{m} \overline{\dot{u}} = \frac{2kT}{m}. \quad 6.5.5.$$

Алынган теңдеменин тартибин төмөндөтүү үчүн $\overline{\dot{u}} = f$ деп белгилеп алалы. Анда ал төмөнкүдөй көрүнүшкө келет:

$$\overline{\dot{f}} + \frac{a}{m} f = \frac{2kT}{m}. \quad 6.5.6.$$

Бул теңдеменин жекече чечими $f_1 = \frac{2kT}{a}$ болорун көрүү анча деле

кыйын эмес. Эми бир тектүү $\overline{\dot{f}_2} + \frac{a}{m} f_2 = 0$ теңдемесинин жалпы чечимин табалы. Теңдемедеги өзгөрүлмөлөрдү топтоштуруп

$$\frac{df_2}{f_2} = -\frac{a}{m} dt,$$

$$\ln f_2 = -\frac{a}{m}t + \ln C_2; \quad C_2 = \text{const}.$$

Мына ошентип, (6.5.6.) теңдемесинин жалпы чечими

$$f = f_1 + f_2 = \frac{2kT}{a} + C_2 e^{-\frac{a}{m}t}.$$

Анда

$$\overline{u} = \int f dt = -\frac{m}{a} C_2 e^{-\frac{a}{m}t} + \frac{2kT}{a}t + C_1.$$

Перрен тарабынан 1908-жылы жүргүзүлгөн тажрыйбаларда $r \sim 10^5$ см жана $m \sim 10^{-14}$ г болгон бөлүкчөлөр пайдаланылган. Суунун

илешимдүүлүгү $\eta \sim 10^{-3}$ кг/м·с. Анда $\frac{a}{m} \sim 10^8$ с⁻¹, ошондуктан байкоонун

жетишерлик узак убакыт интервалдарында теңдемедеги экспоненциалдык мүчөнү, ал өтө тез азайгандыктан, эске албай эле коюуга болот. Ошондуктан $C_2 = 0$ деп алууга болот. Андан сырткары, $C_1 = 0$ деп алалы, бул $t = 0$ кезинде $\overline{x^2} = 0$ дегенге туура келет. Жыйынтыгында

$$\overline{x^2} = \frac{2kT}{a} t$$

формуласына ээ болобуз. Мындан t убактынын ичинде броун бөлүкчөсүнүн орточо жылышын аныктоочу **Эйнштейн-Смолуховскийдин формуласы** келип чыгат:

$$\Delta = \sqrt{\frac{kT}{3\pi\eta}} \cdot \sqrt{t}, \quad 6.5.6.$$

мында $\Delta = \sqrt{\overline{x^2}}$, жана $a = 6\pi r\eta$.

(6.5.6.) формуласын тажрыйба жүзүндө текшерүүгө болот. Бөлүкчөнүн микроскоптун көрүү талаасындагы абалын ар бир t секундадан кийин белгилеп отуруп жогорудагы теңдемени текшерүү үчүн керек болгон маалыматтарды ала алабыз. Тажрыйбалар Δ тин убакыттан, ошондой эле чөйрөнүн илешимдүүлүгүнөн, температурасынан жана бөлүкчөнүн өлчөмдөрүнөн (6.5.6) закону боюнча көз каранды болорун толук ырастайт.

VII ГЛАВА ФАЗАЛАРДЫН ТЕҢ САЛМАКТУУЛУГУ ЖАНА ФАЗАЛЫК ӨТҮҮЛӨР

7.1. Тең салмактуулуктун термодинамикалык шарты

Термодинамиканын экинчи башталышы системанын тең салмактуу абалда болушунун жана ал абалдын туруктуулугунун критерийин аныктоого мүмкүндүк берет. Бул критерий тең салмактуулук кандай шарттарда орношуп жаткандыгына жараша ар түрдүүчө туюнтулат. Бирок бардык учурда системанын тең салмактуу абалында анын кайсы-бир термодинамикалык потенциалы сөзсүз экстремум маанисине ээ болушу зарыл.

Жалпы учурду карайлы. Берилген сырткы шарттарда байкалуучу тең салмактуулуктан чексиз кичине четтөөнү *виртуалдык четтөө* деп атайлы. Виртуалдык четтөө кезинде системанын абалынын x параметринин өзгөрөшү δx болсун: $\delta x = x - x_0$, мында x_0 -ал параметрдин системанын тең салмактуу абалындагы мааниси.

x параметринен көз каранды болгон $I(x)$ термодинамикалык функциясынын виртуалдык четтөөнүн натыйжасындагы өзгөрүүсү

$$\delta I = \left(\frac{\partial}{\partial} \right) \delta \epsilon.$$

Тең салмактуулук абалында $I(x)$ функциясы экстремумга ээ болсо, анда

$$\delta I = 0, \tag{7.1.1}$$

же

$$\left(\frac{\partial I}{\partial x} \right) = 0.$$

7.1.2.

Бул тең салмактуулуктун зарыл шарты. Жетишерлик шарты болуп, мындан сырткары, бул функциянын экинчи тартиптеги туундусу $\left(\frac{\partial I}{\partial x^2} \right)$ максимумдун же минимумдун жашашын көрсөтүп анык бир белгиге ээ болушу керек.

Тең салмактуулуктан четтеген ар кандай термодинамикалык система, термодинамиканын экинчи башталышына ылайык, тең салмактуу абалына кайтып келет. Ошондуктан *тиешелүү термодинамикалык функциянын максимумга же минимумга ээ болушу тең салмактуулуктун туруктуулугун көрсөтөт.*

Тең салмактуулуктун критерийлерин жөнөкөй (P,V,T)-системасы үчүн колдонуп көрөлү.

1. Энергиясы, көлөмү жана бөлүчөлөрүнүн саны турактуу сакталган туюк (обочолонгон) система берилсин.

Эгерде мындай системада

$$\delta S = 0 \quad 7.1.3.$$

болсо, ал тең салмактуу абалда жана эгерде

$$\left(\frac{\partial S}{\partial x^2} \right) < 0 \quad 7.1.4.$$

болсо ал тең салмактуу абал туруктуу болот.

Бул туюнтмалар төмөнкүдөй чечмеленет: Системанын тең салмактуу абалында анын энтропиясы максималдуу мааниге ээ, ошондуктан тең салмактуулуктан ар кандай кичине четтөөлөр энтропиянын азайышына алып келет. Өз эркинче коюлган система энтропиясы чоң болгон абалга өтүүгө умтулат. Бул-система тең салмактуу абалына өз алдынча кайтып келет дегенди билдирет. Демек, мындай тең салмактуу абал туруктуу абал деп айтууга болот.

2. Системанын температурасы, көлөмү жана бөлүкчөлөрүнүн саны турактуу болуп термостатта жайгашсын дейли.

Мындай система туюк эмес болгондуктан анын энергиясы да, энтропиясы да турактуу сакталбайт. Мындай шартта системанын тең салмактуу жана тең салмаксыз абалдарын мүнөздөө үчүн анын эркин энергиясын ($F = U - TS$) пайдалануу ыңгайлуу. Эгерде

$$\delta F = 0 \quad 7.1.5.$$

болсо система тең салмактуу абалында, жана,

$$\left(\frac{\partial F}{\partial x^2} \right)_0 > 0 \quad 7.1.6.$$

болсо, анда бул абал туруктуу болот.

Бул туюнтмалар тең салмактуулук абалында изотерма-изохоралык системанын эркин энергиясынын минималдык маанисине ээ болушунун натыйжасы болуп эсептелинет.

3. Системанын температурасы, басымы жана бөлүкчөлөрүнүн саны турактуу болуп термостатта жайгашсын дейли.

Мындай системанын туруктуу тең салмактуу абалынын критерийи төмөнкүдөй жазылат:

$$\delta G = 0, \quad 7.1.7.$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial x^2} \right) > 0. \quad 7.1.8.$$

Термодинамикалык функциялар бир нече максимумга же минимумга ээ болушу мүмкүн экенин эскерте кетели. Мисалы, туюк

системанын энтропиясы эң чоң болгон абалы *стабилдүү* (абсолюттук туруктуу), ал эми чоңдугу андан кичине максимумдарга ээ болгон абалдар *метастабилдүү* абалдар деп аталышат (механика курсунда келтирилген мисалдарды эстеп көрүнүз).

Термодинамиканын көз карашы боюнча система «аны сырткы таасирлер бул убактылуу абалдан негизги абалга түртмөйүнчө» метастабилдүү абалында боло алат. Реалдуу системалар эртедир-кечтир өздөрү эле, флуктуациянын натыйжасында мындай чала туруктуу абалынан чыгышат. Бирок, айрым учурларда системанын негизги, туруктуу абалына өтүү убактысы өтө чоң (узак) болуп, иш жүзүндө метастабилдүү абалды стабилдүү деп эсептөөгө туура келет. Буга мисал катары кадимки айнекти айтууга болот. Ал метастабилдүү аморфтук абалында болуп, убакыттын өтүшү менен ($\Delta \approx 20 \div 50$ жыл) акырындап кристаллдашат.

Тең салмактуулуктун критерийлерин ар тараптан үйрөнүү термодинамикалык системалардын касиеттери жөнүндө маанилүү маалыматтарды берет. Изотерма-изобаралык системаны тереңирээк изилдеп көрөлү.

Система параметрлери (P, T, U, S, V) болгон тең салмактуу A абалынан ага жакын тең салмаксыз, параметрлери (P, T, U_1, S_1, V_1) болгон A_1 абалына өтсүн дейли. Эгерде баштапкы абал туруктуу болсо, анда AA_1 өтүүсүндө Гиббстин термодинамикалык потенциалы өсүшү керек: $\Delta G > 0$ же

$$(U_1 - U) - T(S_1 - S) + P(V_1 - V) > 0. \quad 7.1.9.$$

Так эле ушул сыяктуу, параметрлери (P_1, T_1, U_1, S_1, V_1) болгон тең салмактуу B абалынан ага жакын, параметрлери (P, T, U, S, V) болгон тең салмактуу B_1 абалына өтүүдө

$$(U - U_1) - T_1(S - S_1) + P_1(V - V_1) > 0. \quad 7.1.10.$$

Акыркы эки барабарсыздыкты бири-бирине кошуп, өз ара жакын A жана B тең салмактуу абалдарды мүнөздөөчү параметрлердин айырмасын камтыган төмөнкү туюнтмага ээ болобуз:

$$(S_1 - S)(T_1 - T) - (P_1 - P)(V_1 - V) > 0. \quad 7.1.11.$$

(7.1.11) формуласы тең салмактуулуктун туруктуулугунун жетишерлик шартын туюнтат. Аны

$$\Delta S \Delta T - \Delta P \Delta V > 0 \quad 7.1.12.$$

көрүнүшүндө жазуу ыңгайлуу.

Системанын бир тең салмактуу абалдан башкасына өтүшүнүн түрдүү жолдорун карап көрүп, (7.1.12) туюнтмасынын жардамында туруктуулуктун конкреттүү критерийлерин табууга болот. Мисалдарды карап көрөлү.

Изохоралык процесс кезинде (7.1.12) барабарсыздыгы

$$\Delta S_V \Delta T > 0 \quad 7.1.13.$$

көрүнүшүнө келет. Мындагы

$$\Delta S_V = \frac{C_V \Delta T}{T}$$

болгондуктан (7.1.13) формуласынан туруктуулуктун төмөнкү критерийине ээ болобуз:

$$C_V > 0. \quad 7.1.14.$$

Эгерде системадагы өзгөрүү изотермикалык шартта жүрсө, анда $\Delta T = 0$, жана (7.1.12) барабардыгы төмөнкүдөй түргө келет:

$$-\Delta P_T \Delta V > 0. \quad 7.1.15.$$

Көлөм жетишерлик кичине чоңдукка өзгөргөн учурда сызыктуу мүчөлөрүнө чейинки тактыкта

$$\Delta P_T = \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \Delta V.$$

Ошондуктан, системанын берилген тең салмактуу абалы туруктуу болсун үчүн

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T < 0 \quad 7.1.16.$$

болушу зарыл.

Эгерде система үчүн кайсы-бир себептерден $\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T = 0$

болуп калса, анда анализ жасоо үчүн катардын кийинки мүчөлөрүн текшерүү зарыл:

$$\Delta P_T = \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \Delta V + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2} \right)_T \Delta V^2 + \frac{1}{6} \left(\frac{\partial^3 P}{\partial V^3} \right)_T \Delta V^3 + \dots$$

Кандай болгон күндө да, ΔS_V жана ΔP_T белгилери боюнча сөзсүз өз ара карама-каршы болушу зарыл. Мындан тең салмактуулуктун туруктуулугу үчүн төмөнкү шарттарга ээ болобуз:

$$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2} \right)_T = 0; \quad \left(\frac{\partial^3 P}{\partial V^3} \right)_T < 0. \quad 7.1.17$$

(7.1.16) шартынын физикалык мааниси төмөнкүдөй. Ар кандай өзгөрүүлөргө, таасирлерге система «пружина» сыяктуу жооп бериш керек. Бул-системанын көлөмү кичирейгенде андагы басым, кысылууну пайда кылган сырткы күчтөрдү теңдештиргенче чоңойушу керек дегенди билдирет. Андай болбосо система чексиз кысылууга дуушар болот. Дал ошондой эле $C_V < 0$ болсо, сырттан жылуулук алган система

муздайт, бул өз кезегинде жылуулуктун дагы алынышына, демек, системанын андан ары муздашына алып келет.

Системанын тең салмактуулугунун жана анын туруктуулугунун термодинамикалык критерийлери алтынчы главада талданган тең салмактуулуктун флуктуацияларга карата туруктуулугунун статистикалык шарттары менен дал келет.

7.2. Эки подсистемадан турган системадагы тең салмактуулук

Жалпы энергиясы, көлөмү жана бөлүкчөлөрүнүн саны турактуу сакталган ($U=\text{const}$, $V=\text{const}$, $N=\text{const}$) туюк системаны карайлы жана ал эки подсистемадан турсун дейли. Алардын ар бири тең салмактуу абалында болушсун, жалпы система тең салмакта болушу шарт эмес. Жалпы системада тең салмактуулук орун алышынын шарттарын аныктайлы.

Татаал системанын бул эки бөлүгү бири-бири менен өз ара аракеттенип турушат. Жалпы учурда бул аракеттенишүү жумуш аткаруу, жылуулук алмашуу же бөлүкчөлөрдүн биринен экинчисине өтүшү аркылуу ишке ашырылышы мүмкүн.

Ар бир подсистема тең салмактуу процесс жасасын дейли. Бул учурдагы алардын параметрлеринин өзгөрүшү (2.19.3) негизги термодинамикалык теңдештик аркылуу аныкталат:

$$\begin{aligned} T_1 dS_1 &= dU_1 + P_1 dV_1 - \mu_1 dN_1, \\ T_2 dS_2 &= dU_2 + P_2 dV_2 - \mu_2 dN_2. \end{aligned} \quad 7.2.1$$

Система туюк болгондуктан:

$$dU_1 = -dU_2, \quad dN_1 = -dN_2, \quad dV_1 = -dV_2$$

Системада тең салмактуулуктун орношу анын энтропиясынын максималдык маанисине туура келет, максимум чекитинде $dS = 0$.

Энтропия аддитивдүү чоңдук болгондуктан

$$dS = dS_1 + dS_2 = 0.$$

Подсистемалардын параметрлеринин өзгөрүштөрүнүн байланыштарын эске алуу менен (7.2.1) барабардыгынан dS_1 , dS_2 лерди таап өз ара кошуп, төмөнкүнү алабыз:

$$\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) dU_1 + \left(\frac{P_1}{T_1} - \frac{P_2}{T_2} \right) dV_1 - \left(\frac{\mu_1}{T_1} - \frac{\mu_2}{T_2} \right) dN_1 = 0.$$

Мындагы dU_1 , dV_1 жана dN_1 лер каалагандай өзгөрүшө аларын эске алсак, акыркы туюнтма

$$T_1 = T_2, \quad P_1 = P_2, \quad \mu_1 = \mu_2 \quad 7.2.2$$

шарты аткарылганда гана нөлгө теңелерин көрөбүз.

$T_1=T_2$ болгондо жылуулук алмашуу жүрбөйт (тагыраак айтканда, биринчи подсистемадан экинчисине жана тескери багытта өтүүчү жылуулук сандары өз ара теңелишет) да подсистемалардын ортосунда термикалык тең салмактуулук орнойт; Басымдардын өз ара теңелиши механикалык тең салмактуулуктун орногондугун билдирет. Химиялык потенциалдар өз ара барабар болушу диффузиялык тең салмактуулуктун орун алгандыгынан кабар берет, бул бөлүкчөлөрдүн подсистемалардын биринен экинчисине өтпөй калган учуруна туура келет.

Жөнөкөй системанын бул үч (T, P жана μ) параметрлеринин өзгөрүүлөрү бири-бири менен өз ара байланышкан. Муну абалдын теңдемесинен жана төмөнкү теңдемеден даана көрүүгө болот:

$$Nd\mu - SdT - VdP = 0 .$$

Бул катыш ар бир подсистема үчүн өз-өзүнчө аткарылыш керек. *Жалпы системада толук тең салмактуулук орногондо анын эки бөлүгүндө тең температуралар, басымдар жана химиялык потенциалдар бирдей маанилерге ээ болушат.* Ошондуктан мындай татаал системада, анын тең салмактуулугун бузбай сактоо менен жалгыз бир гана көз карандысыз параметрди эркин өзгөртө алабыз.

Бир сорттогу бөлүкчөлөрдөн турган таза системалардын химиялык потенциалы анын басымынан жана температурасынан гана функция. Бул учурда (7.2.2) шартын төмөнкүдөй туюнтууга болот:

$$\mu(T, P) = \mu(T, P) . \quad 7.2.3$$

Бул теңдеменин чечимдери тең салмактуулук шартындагы басым менен температуранын өз ара байланышын аныктайт. Ага биз фазалык айланууларды талдаганда кайрадан кайрылабыз.

Айталы, $T_1=T_2$ жана $P_1=P_2$, бирок $\mu_1 \neq \mu_2$ болсун. Мындай эки башка сорттогу молекулалардан турган подсистемалар өз ара тең салмактуулукта болбой, бөлүкчөлөр системанын бир бөлүгүнөн экинчисине өтө баштайт. Бул процесс толук тең салмактуулук орногонго чейин жүрөт жана ал жалпы системанын энтропиясынын өсүшү менен коштолот. $dS \geq 0$ болгондуктан (7.2.1) барабардыктарын өз ара кошуп, төмөнкүгө ээ болобуз:

$$\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) dU_1 + \left(\frac{P_1}{T_1} - \frac{P_2}{T_2} \right) dV_1 - \left(\frac{\mu_1}{T_1} - \frac{\mu_2}{T_2} \right) dN_1 \geq 0 ,$$

же

$$\frac{\mu_1 - \mu_2}{T_1} dN_1 \geq 0 .$$

Эгерде $\mu_1 > \mu_2$ болсо, анда $dN_1 > 0$. Мына ошентип, бөлүкчөлөр химиялык потенциалы кичине болгон тарапка өтүп аралашышат.

7.3. Бир заттын эки фазасынан турган системадагы тең салмактуулук

Система бири-биринен физикалык мүнөздөмөлөрү жана химиялык составы боюнча өз ара айырмаланышкан бир нече бөлүктөрдөн (телолордон) турушу мүмкүн. Мына ушуга окшогон ар кандай татаал система тең салмактуу абалда боло алабы, эгерде болсо кандай шарттарда болот деген суроонун жообу өтө чоң теориялык жана практикалык мааниге ээ. Бул маселенин манилүү учуру болуп фазалык тең салмактуулук эсептелет.

Фазага аныктама берели. Эгерде системаны түзгөн заттын физикалык касиеттери анын бардык чекиттеринде бирдей болсо, анда мындай система **гомогендик система** деп аталат. Бир нече гомогендик системалардан турган система **гетерогендик система** деп аталат. Ал эми **фаза** деп гетерогендик системанын башка бөлүктөрүнөн бет аркылуу даана бөлүгөн физикалык бир тектүү бөлүгүн айтабыз. Фазалардын чегинде заттын айрым мүнөздөмөлөрү, термодинамикалык параметрлери жана функциялары секирик түрдө өзгөрүшөт.

Бири-биринен физикалык касиеттери боюнча айырмаланышкан катуу заттар, адатта өзүнчө фаза катары саналышат. Суюк фазалар бири-биринен химиялык составы боюнча сандык же сапаттык түрдө айырмаланышы зарыл. Мисалы, этил эфиринин суудагы каныккан эритмеси жана суунун эфирдеги каныккан эритмеси эки түрдүү фазаны түзүшөт, анткени алар бири-бирине кошулганда аралашып кетпей, ажырап турушат. Анчалык чоң болбогон басымдарда газдар каалаган пропорцияда аралашып бир тектүү чөйрөнү түзүшөт. Ошондуктан көбүнчө газдын бир гана фазасы бар деп айтабыз. Бирок мында да, өзгөчө учурларда, бир нече фазаларды ажыратып кароого болот (мисалы, металлдын ичиндеги жана сыртындагы электрондук газ).

Бир эле заттын катуу, суюк жана газ түрүндөгү агрегаттык абалдары, эреже катары, өзүнчө фазаларды түзүшөт. Мында фаза түшүнүгүн агрегаттык абал түшүнүгү менен чаташтырбоо керек. *Плазманы кошпогондо, агрегаттык абалдар болгону үчөө гана, ал эми фазалардын саны өтө көп*, анткени бир эле химиялык составдагы зат катуу абалда бир нече фазага ээ болушу мүмкүн. Мисалы, муз кеминде алты кристаллдык модификацияга - түрдүү фазаларга ээ.

Таза заттын эки фазасынан турган системаны карайлы. Мындай жөнөкөй (P,V,T)-система кошумча эркиндик даражасына ээ, б.а., өз ара тең салмактуу фазалардагы *заттын саны* түрдүүчө маанилерге ээ боло алышы мүмкүн.

Бул эки фазаны жалпы системанын бири-биринен көз карандысыз эки подсистемасы катары кароого болот. Ошондуктан, эки фазалуу туюк системанын тең салмактуулугунун шарты (7.2.2.) барабардыгы же (7.2.3.) теңдемеси аркылуу туюнтулат. Басымдын жана температуранын маанилери (7.2.3.) теңдемесинин чечимин канаттандырган учурда гана мындай системада тең салмактуулук орнойт.

Бериген $\mu_1(T,P)$ жана $\mu_2(T,P)$ функцияларын пайдаланып (7.2.3.) теңдемесинен тең салмактуу эки фазалуу абалдардын басымынын температурадан көз карандылыгынын табууга болот. $P(T)$ функциясын аныктоочу дифференциалдык теңдемени табалы.

Басымды температурадан функция деп эсептеп (7.2.3.) барабардыгын T боюнча дифференциалдайлы:

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

Мындан

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial T}\right)_P - \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial T}\right)_P}{\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial P}\right)_T - \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial P}\right)_T}, \quad 7.3.1.$$

Химиялык потенциал-бул бир бөлүкчөгө туура келген Гиббстин термодинамикалык потенциалы (салыштырма термодинамикалык потенциал), б.а.

$$\mu = \frac{G}{N}$$

экендигин эске алсак, анда

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_P = \frac{1}{N} \left(\frac{\partial \tilde{g}}{\partial T}\right)_P; \quad \left(\frac{\partial \mu}{\partial P}\right)_T = \frac{1}{N} \left(\frac{\partial \tilde{g}}{\partial P}\right)_T.$$

Термодинамикалык потенциалдын туундулары энтропияга жана көлөмгө барабар (2.18 ди караңыз):

$$\left(\frac{\partial \tilde{g}}{\partial T}\right)_P = -\tilde{s}; \quad \left(\frac{\partial \tilde{g}}{\partial P}\right)_T = \tilde{v}.$$

Демек, мындан $\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_P = -\frac{\tilde{s}}{N} = -\tilde{s}$ салыштырама энтропияны жана

$\left(\frac{\partial \mu}{\partial P}\right)_T = \frac{\tilde{v}}{N} = \tilde{v}$ -салыштырма көлөмдү аныктарын көрөбүз.

Анда

$$\left(\frac{dP}{dT}\right) = \frac{\tilde{S}_2 - \tilde{S}_1}{\tilde{V}_2 - \tilde{V}_1}.$$

Бул туюнтманын алымын жана бөлүмүн Авагадронун санына көбөйтүп 1 моль затка тиешелүү салыштырма чоңдуктарды алабыз.

$\tilde{S}_2 - \tilde{S}_1$ айырмасы 1 моль зат тең салмактуу эки фазалуу абалдын температурасында жана басымында I-фазадан II-фазага өткөн кездеги энтропиянын өзгөрүшүн берсин дейли (белгилөөлөрдү мурдагыдай эле калтыралы). Температура турактуу сакталган кезде $\Delta \tilde{S} = \frac{q}{T}$, мында q -заттын 1 мольна туура келген процесстин жылуулук эффекти, ал заттын бир фазадан экинчисине өтүүсүнүн **ички жабык (көмүскө) жылуулугу** деп аталат. Натыйжада фазалардын тең салмактуулугунун ийрисинин теңдемеси төмөнкүдөй түргө келет:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{q}{T(\tilde{V}_2 - \tilde{V}_1)}. \quad 7.3.2.$$

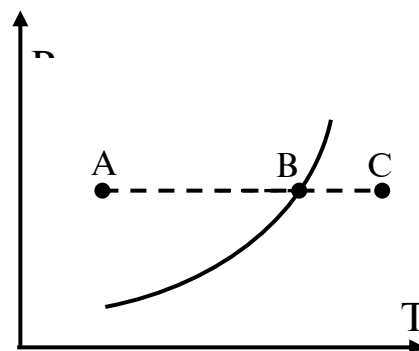
Бул теңдеме **Клапейрон-Клаузиустун теңдемеси** деп аталат. Мындагы q жана \tilde{V} параметрлери басымдан жана температурадан көз каранды, анын айкын көрүнүшү адатта белгисиз. Ошондуктан, жалпы түрдө Клапейрон-Клаузиустун теңдемесин интегралдай албайбыз. Бул теңдеменин жардамында фазалык өтүүлөрдүн айрым жалпы өзгөчөлүктөрүн теориялык түрдө изилдей алабыз жана P , T жана \tilde{V} чоңдуктарын өлчөө аркылуу иш жүзүндө өтүүнүн көмүскө жылуулугун эсептөөгө болот.

Көпчүлүк заттар үчүн $\tilde{V}_2 > \tilde{V}_1$. Ошондуктан, эгерде $q > 0$ болсо, мындай эки фазалуу системаны ысытканда анын басымы жогорулайт. Бирок, буга тескери учурлар да кездешет. Мисалы, муздун салыштырма көлөмү ошол эле шарттагы суунун салыштырма көлөмүнөн чоң. Ошондуктан муздун эрүү процесси үчүн тескери көз карандылык орун алат: басымды жогорулатуу аркылуу музду 0°C дан төмөнкү температурада эритүүгө болот. Мындай аномалия айрым башка заттарда да байкалат.

Фазалардын тең салмактуулугунун $P(T)$ ийриси (26-сүрөт) бир фазалуу абалдар гана турактуу болгон эки областты бөлүп чектеп турат. Заттын төмөнкү температуралык (муздак) фазасынан жогорку температуралык (ыссык) фазасына өтүү жылуулукту талап кылат ($q > 0$). А чекитиндеги заттын катуу фазасы турактуу абалда болсун дейли. Анда бул чекитте «катуу зат - суюктук» системасы тең салмактуу боло албайт. Мындай системада $P=P_A$ жана $T=T_A$ шартында суюктук толук жок болгучакты фазалык өтүү жүрөт (б.а. суюктук толук тоңуп бир катуу затка биригет).

Эгерде катуу затты турактуу басым ($P=P_A$) астында ысытсак (26-сүрөттөгү АВ-пунктир сызыгы), температурасы $T=T_B$ болгон кезде

нерсе эрий баштап, секирик түрдө суюк фаза пайда болот. Андан ары ысытуу системанын температурасын өзгөртпөйт, бул болгону системадагы суюктуктун массасынын улам көбөйүшүнө алып келет. (Ысытууну токтотсок системанын абалы өзгөрбөй калат). Ысытуу процессинде катуу фаза эрип, толук жок болгондон кийин гана системанын температурасы андан ары көтөрүлө баштайт (BC-пунктири). Эгерде системаны фазалардын тең салмактуулугунун ийрисин бойлото жылдырсак (басымды жана температураны ийриден четтебей тургандай кылып өзгөртүп барсак), анын тең салмактуулугу бузулбайт жана ар бир фазадагы заттын массасы турактуу сакталат.



2 -сүрө

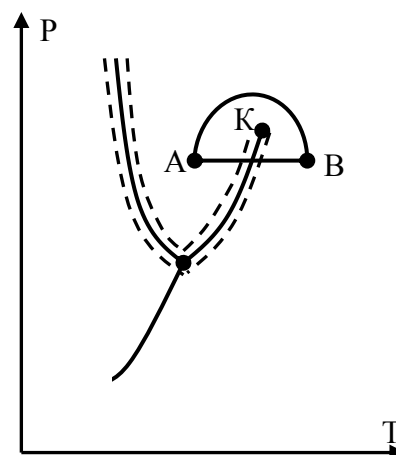
7.4. «Катуу зат–суюктук», «суюктук–газ», «катуу зат–газ» фазалык өтүүлөрүнүн өзгөчөлүктөрү

Жогоруда айтылган тең салмактуулуктун шартын таза заттын үч фазасынын бир убакта бири-бири менен тең салмактуулукта жашашынын шарты катары жалпылоого болот. Ал үчүн $T_1=T_2=T_3$; $P_1=P_2=P_3$; $\mu_1 = \mu_2 = \mu_3$ барабардыгы орун алышы керек. Бул шартты төмөнкү теңдемелер түрүндө жазууга болот:

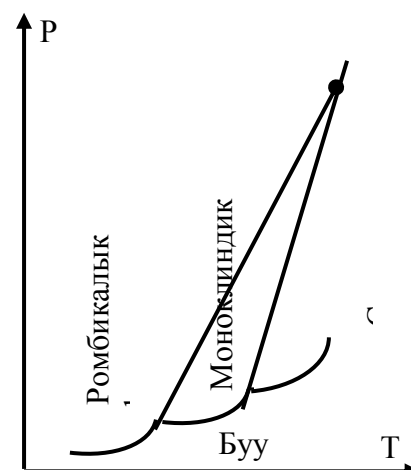
$$\mu_1(T, P) = \mu_2(T, P) = \mu_3(T, P).$$

Бул эки белгисиздүү эки теңдеменин чечими заттын үч фазасынын бири-бири менен өз ара тең салмактуу абалын чагылдырган «үчтүк чекиттеги» басым менен температуранын маанилерин аныктайт.

27-сүрөттө «муз-суу», «суу-буу» жана «муз-буу» фазаларынын тең салмактуулук ийрилери схемалык түрдө көрсөтүлгөн. Бул үч ийри бир чекитте ($t_V=0,0100^\circ\text{C}$, $P_V=600\text{ Па}$) кесилишет.



2 -сүрө



2 -сүрө

Бардык фазаларынын химиялык составы бирдей болгон системалардын суюк жана газ фазалары заттын тиешелеш агрегаттык абалдары менен дал келет. Ал эми катуу абал бир нече модификацига ээ болушу мүмкүн. Ошондуктан өз ара тең салмактуулукта эки катуу фаза жана суюктук же газ же үч катуу фаза болгон үчтүк чекиттер пайда болот. 28-сүрөттө жок дегенде эки-ромбикалык жана моноклиндик кристаллдык модификацияга ээ болгон күкүрттүн (S) фазаларынын тең салмактуулук ийрисиинин диаграммасы берилген.

«Катуу зат-суюктук», «катуу зат-газ» тең салмактуулук ийрилери бир тарабынан чектелген эмес, басымдын жана температуранын өтө чоң (суюктук менен тең салмактуулук) жана өтө кичине (газ менен тең салмактуулук) маанилерине чейин улана берет. Бул абалдардын байкалышы эксперименттин шарты менен гана чектелиши мүмкүн. Ал эми «суюктук - газ» тең салмактуулук ийриси P жана T өзгөрүлмөлөрүндө түзүлгөн диаграммада жогорку жагынан чектелген: Бул чекит **критикалык чекит** деп аталат. (27-сүрөттө K-чекити).

Бул өзгөчөлүктү төмөнкүдөй түшүндүрүүгө болот. Кристаллдык телолор ички түзүлүшү боюнча суюктуктардан жана газдардан кескин айырмаланышат. Катуу заттарда бөлүкчөлөр иреттүү жайгашышат, ал эми суюктуктар менен газдардын жайгашуусунда мындай алыскы тартиптеги, бардык бөлүгүндө бирдей кайталануучу иреттүүлүк жок. Ошондуктан катуу фазадан суюк же газ фазасына өткөндө заттын касиети сөзсүз кескин (секирик түрдө) өзгөрүүгө дуушар болот. Ал эми суюктук жана газдардын арасында мындай сапаттык айырмачылык жок. Ошондуктан басымдын жана температуранын маанилеринин кайсы бир интервалдарында заттын бул эки абалынын касиеттери бири-бирине жакын болуп белгилүү бир *критикалык* деп аталган чекитте өз ара дал келиши да ыктымал.

Заттын бул эки агрегаттык абалы басымдын жана температуранын маанилери алардын тиешелүү критикалык маанилеринен төмөн болгон учурларда гана бири-бирине салыштырмалуу өз ара айырмаланышат. Системада бул эки фаза тең жашаган учурда гана «суюктук», «газ» деген терминдер колдонулат. «Суюктук-газ» эки фазалуу системаны сүрөттөөчү чекит фазалардын тең салмактуулугунун ийрисин бойлото жылганда ар бир фазанын массасы өзгөрбөйт. Критикалык чекитке жакындаган сайын бул эки фазанын касиеттери бири-бирине жакындашып барат: алардын салыштырма көлөмдөрү (демек, тыгыздыктары) теңелишет, беттик тартылуу азаят, өтүүнүн салыштырма жылуулугу азаят. Акырында критикалык чекитте алардын бардык айырмачылыктары жоголот, аларды бири биринен ажыратып

турган чек ара жоголот, эки фазалуу система бир фазалуу болуп калат. Андан ары зат бир гана абалда болот. Ал абалды суюктук же газ деп атоого болбойт.

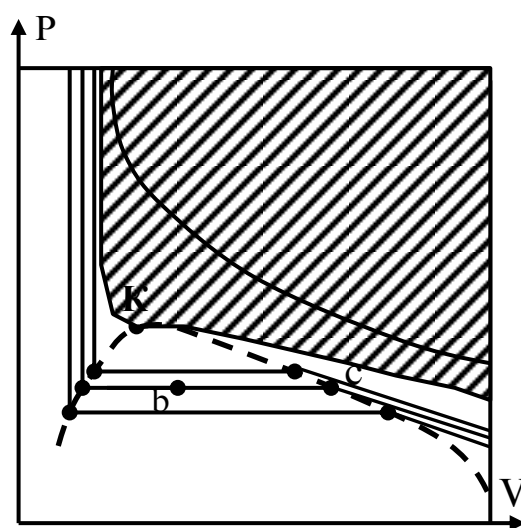
Суюктукту бууга эки жол менен: эки фаза бири-бири менен тең салмактуулукта жашаган чекит аркылуу (27-сүрөттөгү АВ кесиндиси) жана, эки фазалуу абалда болбостон, критикалык чекитти жогору жагынан айланып өтүү аркылуу айландырууга болорун эскерте кетели.

7.5. Ван-дер-Ваальстын теңдемеси жана «суюктук – газ» системасы

Суюк жана газ абалдарынын белгилүү бир окшоштуктары суюктуктарды жана газдарды тең сүрөттөөчү заттын абалдарынын феноменологиялык теңдемелеринде чагылдырылган. Алардын ичинен эң белгилүүсү болуп сапаттык жактан туура натыйжаларга алып келүүчү Ван-дер-Ваальстын теңдемеси эсептелет (4.5 караңыз).

29-сүрөттө түрдүү температуралардагы эксперименталдык изотермалар келтирилген. Басымдын жана температуранын тең салмактуу маанилеринде эки фазалуу системанын фазаларынын массасы каалагандай катышта өзгөрө алат. Ошондуктан басымдын жана температуранын берилген маанилеринде эки фазалуу системанын көлөмү $m\tilde{V}_1$ ден $m\tilde{V}_2$ ге чейинки каалаган маанилерди ала алат, мында m системанын жалпы массасы, ал эми \tilde{V}_1 жана \tilde{V}_2 -фазалардын салыштырма көлөмдөрү. Ошол себептен P-V диаграммасында эки фазалуу абалдарга кеңири область туура келет. 29-сүрөттө бул область К чекитинен төмөн жайгашып, жогору жагынан пунктир сызыгы менен чектелген.

Бул областта изотермалар горизонталдык түрдө жайгашат, анткени, эки фазалуу (тең салмактуу) системанын басымы бир гана температурадан көз каранды (б.а. $T=\text{const}$ болгондо $P=\text{const}$). Изотермадагы ab кесиндиси заттын газ фазасынын массасына пропорциялаш, ал эми bc кесиндиси суюк фазанын массасына пропорциялаш. Эки фазанын тең салмактуулук областынын оң тарабында таза газ абалдары, ал эми сол тарабында-таза суюк абалдары



2 -сүрө

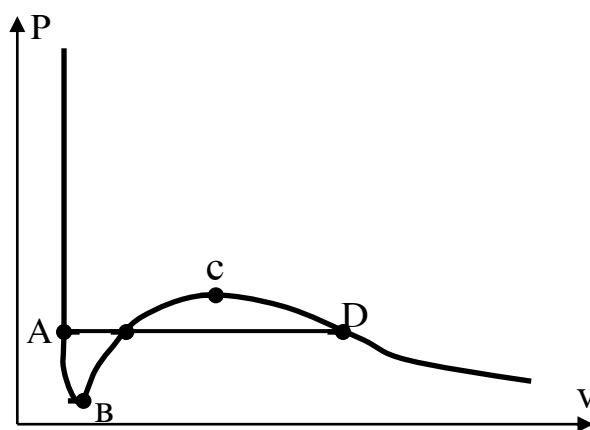
туруктуу болушкан чекиттер жайгашкан. К чекити – критикалык чекит. Бул чекиттен жогору жайгашкан область (критикалык областтан жогору жана оң тарапта) бир фазалуу абалдарга туура келет.

Эксперименталдык изотермаларды 1 моль зат үчүн жазылган Ван-дер-Ваальстын

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V^2} \quad 7.5.1.$$

теңдемесинин ийриси менен салыштырып көрөлү. Бул ийринин жалпы көрүнүшү 30- сүрөттө көрсөтүлгөн.

Ийринин А чекитинин сол тарабындагы бөлүгү суюктукту, ал Д чекитинин оң тарабындагы бөлүгү газды сүрөттөйт. Эксперименттеги эки фазалуу абалдардын АД түз сызыгын (7.5.1) теңдемеси көрсөтө албайт. А жана Д заттын туруктуу бир фазалуу жана туруктуу эки фазалуу абалдарын бөлүп турган чек аралык чекиттер болушат. Ал чекиттерге



3 -сүрөт

туура келген көлөмдүн маанилери турактуу P жана T үчүн жазылган (7.5.1) теңдемесинин үч тамырынын эң кичинеси жана эң чоңу катары аныкталышы мүмкүн.

Критикалык чекитте

$$T = T_K = \frac{8a}{27Rb}; \quad P = P_K = \frac{a}{27b^2}$$

бул теңдеме жалгыз гана тамырга ээ:

$$V_K = 3b.$$

Жогорку ($T > T_K$) температураларда теңдеме жалгыз чыныгы тамырга ээ, бул ($T > T_K$) болгон температураларда эки фазалуу абалдар бирге жашабайт дегенди билдирет. Бул учурдагы заттын абалын суюктук же газ деп атоого болбойт (29-сүрөттө штрихтелген область). Диаграммадан бул абал P жана V өзгөрүлмөлөрүнүн тиешелүү маанилеринде суюктук абалына да, газ абалына да үзгүлтүксүз өтөрүн көрүүгө болот.

Ван-дер-Ваальстын критикалык ($T = T_K$) изотермасы критикалык абалда ийилүү чекитине ээ; бул учурда

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T = 0; \quad \left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2} \right)_T = 0; \quad \left(\frac{\partial^3 P}{\partial V^3} \right)_T < 0. \quad 7.5.2.$$

Ушул эле туюнтмаларды жөнөкөй бир фазалуу (P,V,T) системанын тең салмактуулугунун туруктуулугунун жалпы эрежелеринен да келтирип чыгарууга болорун мурда көргөнбүз (7.1.17 караңыз).

Критикалык чекитте ар кандай зат үчүн $\left(\frac{\partial \cdot}{\partial \cdot}\right)$ туундусу нөлгө барабар болушу керек, анткени бул чекит (P,V) диаграммасында эки фазалуу абалдарды сүрөттөөчү горизонталдык кесиндилердин предели болот.

Критикалык абалдагы зат бир топ өзгөчөлүктөргө ээ. Мисалы, кысылуунун изотермикалык коэффициенти чексизге айланат:

$$\beta = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = \infty.$$

Бул шарт затта бир тектүүлүктөн ар кандай четтөөлөрдүн пайда болушуна алып келет (6.4.2 ни караңыз). Андан сырткары, Ван-дер Ваальстын газынын кеңейүү коэффициенти, C_p жылуулук сыйымдуулугу ж.б. айрым мүнөздөмөлөрү да чексизге айланат.

7.6. Заттын метастабилдүү абалдары. Жаңы фазанын пайда болушу

Тажрыйбалар «суюктук-буу», «катуу зат-суюктук» тең салмактуулук ийрилерине толук туруктуу эмес метастабилдүү абалдар жашаган область чектешип турарын көрсөтөт. Алар 27-сүрөттө шартуу түрдө пунктир сызыгы аркылуу көрсөтүлгөн. Бул, мисалы, суюк фаза толук туруктуу болгон областтарда айрым учурларда өтө каныккан буу абалындагы газ фазасы да жашай ала тургандыгын билдирет. Тиешелүү шарттарда туруктуу газ фазасы жашаган областта өтө ысыган суюктук жана туруктуу катуу фазанын областында өтө муздаган суюктук фазалары да жашайт. Бул абалдарга эки фазанын өз ара тең салмактуулугунун ийриси менен бир топ алыс жайгашкан чекиттер туура келиши мүмкүн. Метастабилдүү абалдар 30-сүрөттө АВ жана СД кесиндилери аркылуу берилген, ал эми изотерманын ВС бөлүгү заттын табиятта кездешпеген туруксуз абалдарын чагылдырат.

Жогоруда аталган кубулуштар өтө тазаланган заттардагы фазалык өтүүлөрдө байкалат. Анткени, заттын жаңы фазасы эски фазанын ичинде алгач майда дисперстик өлчөмдө (мисалы, кайнай баштаган суюктуктагы буунун көбүкчөлөрү, каныкан буудагы тамчылар, эритмедеги майда кристаллчалар) пайда болушат. Жаңы фазанын жаралышына заттын тыгыздыгынын флуктуациясы түрткү болот. Бирок, фазалык өтүүлөр уланып, толук ишке ашышы үчүн жаңы

фазанын түйүлдүктөрү туруктуу, берилген шарттарда чоңоюга жөндөмдүү болуштары зарыл. Бул талаптын аткарылышы пайда болгон түйүлдүктүн өлчөмдөрүнөн көз каранды. Кичине түйүлдүктүн бөлүкчөлөрүнүн басымдуу бөлүгү жаңы жана эски фазаларды ажыратып турган жука беттик катмарда жайгашат. Ошондуктан анын туруктуулугун аныктоодо беттик кубулуштардын ролун эске алуу зарыл.

Суюктуктун бетинин аянты Σ өзгөргөндө $\delta A = -\sigma l \Sigma$ жумушу аткарылат, мында σ -беттик тартылуу коэффициенти. Ал чек арадагы бөлүкчөлөрдүн тегинен жана температурадан көз каранды. Турактуу температура кезинде аткарылган жумуш сан жагынан эркин энергиянын азайышына барабар. Мындан $dF = \sigma d\Sigma$ (2.18.16 ны караңыз). Ошондуктан, фазаларды чектеген беттин касиеттерин эске алуу менен эки фазалуу системанын тең салмактуулугунун шарттарын табуу үчүн эркин энергияны пайдалануу максатка ылайыктуу. Системанын температурасы, жалпы көлөмү жана бөлүкчөлөрүнүн жалпы саны турактуу болсун дейли. (2.18.7) жана (2.19.5) теңдемелерине ылайык заттын көлөмү жана бөлүкчөлөрү фазаларга бөлүштүрүлгөндө эркин энергиянын өзгөрүшү :

$$dF = -P_1 dV_1 - P_2 dV_2 + \mu_1 dN_1 + \mu_2 dN_2 + \sigma d\Sigma.$$

$$V_1 + V_2 = V = \text{const}; \quad N_1 + N_2 = N = \text{const}$$

экендигин эске алсак, $dV_1 = -dV_2$; $dN_1 = -dN_2$.

Мындан сырткары, $d\Sigma = \frac{d\Sigma}{dV_1} dV_1$

Мына ошентип,

$$dF = (P_2 - P_1 + \sigma \frac{d\Sigma}{dV_1}) dV_1 + (\mu_1 - \mu_2) dN_1$$

Тең салмактуулук учурунда $dF = 0$, жана ошондуктан $\mu_1 = \mu_2$,

$$P_2 = P_1 - \sigma \frac{d\Sigma}{dV_1} \quad 7.6.1.$$

$\frac{d\Sigma}{dV_1}$ туундусу беттин ийрилигинен көз каранды. Сфера үчүн

$$\frac{d\Sigma}{dV} = \frac{d(4\pi r^2)}{d(\frac{4}{3}\pi r^3)} = \frac{2}{r},$$

мындан фазаларды ажыратып турган бет ийри болгон учурда ар бир фазадагы басым ар түрдүү болорун көрүүгө болот. (7.6.1) формуласынын оң тарабындагы экинчи кошулуучу **беттик басым** деп аталат. Ал беттин томпок тарабынан иймек тарабын көздөй багытталган. Эгерде фазаларды бөлгөн бет жалпак болсо беттик басым

жашабайт, ал эми өтө чоң нерселердеги беттик басымды, алардын бетинин ийрилиги анчалык чоң болбогондуктан, эске албай эле коюуга болот. Ал эми майда тамчыларда же көбүкчөлөрдө беттик басым бир кыйла чоң жана ал, түйүлдүктүн радиусу канчалык кичине болсо ошончолук чоң болот.

Алынган маалыматтарды жаңы фазанын түйүлдүгүнө, мисалы суунун кайноосуна колдонуп көрөлү. Басымдын жана температуранын маанилери газ фазасы (буу) гана туруктуу болгондой болсун. Суу кайнап бууга айланып кетиши керек. Бирок, эгерде суюктук өтө таза болуп, жана P-T диаграммасындагы чекит фазалардын тең салмактуулунун ийрисиине жакын болсо анда, суюктук кайнабайт. *Кайноо - бул суунун бардык көлөмүндө буунун майда көбүкчөлөрүнүн пайда болуусу.* Эгерде тышкы жана беттик басымдардын суммасы каныккан буунун берилген температурадагы басымынан чоң болсо «көбүкчө» кысылып жок болот. Тышкы басым бир аз азайса же температура бир аз көтөрүлсө гана газ фазасынын түйүлдүктөрү туруктуу абалга өтүп, суу кайнай баштайт.

Иш жүзүндө, адатта, суу «кечикпей» эле кайнайт. Анткени сууда жаңы фазанын түзүлүшүнө уютку болуучу чаңчалар, эриген газдын көбүкчөлөрү, заряддалган бөлүкчөлөр ж.б. түрүндө жетишерлик чоң «борборлор» ар дайым кездешет.

«Суюктук-буу» тең салмактуулугунун ийриси үчүн Клапейрон-Клаузиустун теңдемесинин жакындаштырылган чечимин алууга болот. Критикалык чекиттен бир топ алыс областтарда басымдын жана температуранын маанилеринин кеңири интервалында $q \approx \text{const}$, газдын салыштырма көлөмү суюктуктун салыштырма көлөмүнөн бир кыйла чоң. Ошондуктан $\tilde{V}_2 - \tilde{V}_1 \approx \tilde{V}_2$. Андан сырткары, каныккан буу үчүн Менделеев-Клапейрондун теңдемеси жарасын дейли, анда

$$\tilde{V}_2 = \frac{RT}{P},$$

жана (7.3.2)ге ылайык

$$\frac{dP}{dT} = \frac{qP}{RT^2}.$$

Өзгөрүлмөлөрүн ажыратып

$$\frac{dP}{P} = \frac{q}{R} \cdot \frac{dT}{T^2}$$

интегралдагандан кийин төмөнкүгө ээ болобуз:

$$P = C e^{-\frac{q}{RT}}.$$

Мындагы S жана q турактуулары тажрыйбадан аныкталат. Ушул эле формула жакындаштырылган түрдө сублимация ийриси үчүн да (башка маанидеги S жана q менен) жарактуу.

7.7. Көп компоненттүү жана көп фазалуу системалардагы тең салмактуулук

7.7.1. Реакцияларга карата тең салмактуулук шарты

Гомогендүү, б.а. физикалык бир тектүү система түрдүү сорттогу бөлүкчөлөрдөн турушу мүмкүн. Ал системада химиялык реакциялар, диссоциация жана ассоциация, полимеризация жана деструкция сыяктуу ж.б. көптөгөн кубулуштар жүрө алышат. Биз мындан ары жөн гана *реакциялар* деп атай турган бул кубулуштардын бардыгында кайсы бир түрдөгү бөлүкчөлөрдүн саны өзгөрөт.

Ар кандай реакция басымга, температурага жана башка шарттарга жараша түз багытта да, тескери багытта да жүрө алат. Тең салмактуулук учурунда, термодинамикалык көз караш боюнча, реакциялар жүрбөй токтойт, анткени бул учурда ар бир сорттогу бөлүкчөлөрдүн саны өзгөрбөйт.

Реакциянын теңдемесин

$$\sum_i \nu_i A_i = 0$$

көрүнүшүндө жазууга болот, мында A_i -реакцияга кирген заттардын химиялык символдору же башка бир белгилери, ал эми ν_i -реакциянын бирдик аянтына туура келген бөлүкчөлөрдүн саны. Бул коэффициенттердин белгиси, шарттуу түрдө, реакцияга катышып жатышкан бөлүкчөлөр үчүн оң, ал эми реакциялардын продуктылары үчүн терс деп алынат. Басым жана температура турактуу кезде тең салмактуулуктун шарты катары Гиббстин термодинамикалык потенциалынын минималдык маанисине ээ болушу эсептелери бизге белгилүү. Тең салмактуулук кезинде

$$\sum_i \frac{\partial G}{\partial N_i} \delta N_i = \sum_i \mu_i \delta N_i = 0 \quad (7.7.1.1)$$

Бул теңдемедеги бөлүкчөлөрдүн саны (N_i) каалагандай өзгөрө албайт. Реакция учурунда түрдүү сорттогу бөлүкчөлөрдүн сандарынын өзгөрүшү өз ара төмөнкүдөй катышта байланышкан:

$$\delta N_1 : \delta N_2 : \delta N_3 : \dots = \nu_1 : \nu_2 : \nu_3 : \dots$$

Ошондуктан (7.7.1.1.) барабардыгын жалпы көбөйтүүчүгө бөлүп, төмөнкүгө ээ болобуз:

$$\sum_i \mu_i \nu_i = 0. \quad 7.7.1.2.$$

Мындан μ_i химиялык потенциалдары басым жана температурадан гана эмес, тең салмактуулук шартында ар бир сорттогу бөлүкчөлөрдүн санын аныктоочу N_i сандарынан да көз каранды болорун көрөбүз. (7.7.1.2.) формуласы бул N_i лердин маанилеринин өз ара байланышта экендигин көрсөтөт.

(7.7.1.2.) тең салмактуулук шарты изотермо-изобаралык система үчүн келтирилип чыгарылганы менен ал башка учуларга да жарактуу.

7.7.2. Компонент түшүнүгү

Системада бир учурда бир нече реакция жүрүп жатсын дейли. Алардын ар бири үчүн (7.7.1.2.) тибиндеги барабардык аркылуу туюнтулуучу реакциянын теңдемесин жана тең салмактуулуктун шартын жаза алабыз. Эгерде системада m сорттогу бөлүкчөлөр болуп, алардын ортосунда n түрдүү реакция жүрүп турса, анда басымдын жана температуранын берилген турактуу маанилеринде тең салмактуулукту бузбай тургандай кылып $(m-n)$ сандагы N_i чоңдуктарын эркин өзгөртө алабыз. Тең салмактуулук болсун үчүн $m \geq n$ болушу зарыл.

Компонент деп тең салмактуу системанын өлчөмү, болуш-болбошу, составы башка заттардын болушунан көз каранды болбогон бөлүгүн айтабыз. Бири-бири менен өз ара реакцияга киришпей турган бөлүкчөлөрдүн аралашмасында канча сорттогу бөлүкчө болсо, ошончо компонент болот. Эгерде системага кирген заттардын ортосунда реакциялар жүрсө, анда компоненттердин саны бөлүкчөлөрдүн сортторунун санынан аз болот. Тең салмактуу системадагы компоненттердин саны бөлүкчөлөрдүн сортторунун санынан реакциялардын санын кемиткенге $(m-n)$ барабар. Мисалы SO_2 жана O_2 газдарынын аралашмасында үч сорттогу бөлүкчө: SO_2 , O_2 жана



реакциясынын натыйжасында пайда болуучу SO_3 молекулалары болгондугуна карабастан аралашма 2 гана компоненттен турат. Анткени, аралашмадагы SO_2 же O_2 молекулаларынын саны гана каалагандай өзгөрө алат, ал эми SO_3 молекулаларынын саны андагы SO_2 , O_2 ге, басымга жана температурага жараша болот. Тең салмактуулук учурунда аралашмадагы ар бир сорттогу бөлүкчөлөрдүн саны N_i лердин ордуна алардын C_i концентрацияларын пайдалануу бир топ ыңгайлуу. Айталы, N - системадагы бөлүкчөлөрдүн жалпы саны болсун

дейли. Аныктоо боюнча $C_i = \frac{N_i}{N}$. $\sum_i l_i = \nu$ болгондуктан $\sum_i C_i =$

болот. Суммалоо системадагы бөлүкчөлөрдүн бардык түрлөрү боюнча жүргүзүлөт. Тең салмактуу абалдарда көз карандысыз C_i концентрацияларынын саны компоненттердин санынан 1ге кичине. Эгерде системадагы бардык заттарды (өлчөмүн) бирдей чоңдукка эселүү өзгөртсөк тең салмактуулук бузулбайт. Анткени бул учурда басым, температура жана заттардын концентрациясы өзгөрбөйт.

7.7.3. Көп фазалуу жана көп компоненттүү система

n фазадан жана a сорттогу бөлүкчөлөрдөн турган системаны алалы. Мындай системада v сандагы реакциялар жүрө алсын дейли. Компоненттердин саны $r = a - v$. Системаны туюк деп эсептейли, беттик кубулуштарды эсепке албайбыз.

Ар бир фаза өзүнчө гомогендик подсистема. Эгерде алардын ортосунда механикалык тең салмактуулук болсо, б.а. ар бир фазадагы басымдар өз ара барабар

$$P_1 = P_2 = \dots = P_n, \quad 7.7.3.1.$$

болушса анда фазалардын көлөмдөрү турактуу сакталат.

Подсистемалар бири-бири менен жылуулук алмашпоосу керек. Мындай термикалык тең салмактуулукка жетишүү үчүн фазалардын бардыгында температуралар өз ара теңелиши зарыл:

$$T_1 = T_2 = \dots = T_n. \quad 7.7.3.2.$$

Эгерде бөлүкчөлөрдүн ар бир сорту үчүн бардык фазалардагы химиялык потенциалдары бирдей болсо, анда бөлүкчөлөр бир фазадан башкасына өтпөйт:

$$\mu_1^{\alpha} = \mu_2^{\alpha} = \dots = \mu_n^{\alpha}, \quad 7.7.3.3.$$

мындагы жогорку индекс (α) бөлүкчөлөрдүн сортун, төмөнкүсү фазанын номерин көрсөтөт. Мындай барабарсыздыктардын жалпы саны системадагы заттардын түрүнө (б.а. a га) барабар болот.

Тең салмактуулук учурунда бардык фазалардагы реакциялар токтошот. Реакцияларга карата тең салмактуулук шарты

$$\sum \mu_{\nu}^{\beta} = 0, \quad \beta = 1, 2, \dots, v, \quad 7.7.3.4.$$

Мында μ -химиялык потенциалдын, бардык фазаларда бирдей болгон, тең салмактуу мааниси. (7.7.3.4) түрүндөгү барабардыктардын саны системада жүрүүчү реакциялардын санына (v) барабар.

(7.7.3.1)-(7.7.3.4) туюнмалары көп фазалуу жана көп компоненттүү татаал системадагы тең салмактуулуктун шарттарын аныкташат. Химиялык потенциалдарды температурадан (T), басымдан (P) жана

концентрациядан $\{c_k^i\}$ функция катары туюнтуп, аларды төмөнкү тең күчтүү теңдемелер системасы менен алмаштырууга болот:

$$\begin{aligned} \mu_1 &= \mu_2 = \dots = \mu_{n-1}; \\ \mu_1 &= \mu_2 = \dots = \mu_n; \\ &\dots\dots\dots \\ \mu_1 &= \mu_2 = \dots = \mu_n; \end{aligned} \quad 7.7.3.5$$

мында жогорку индекстер (r) бөлүкчөлөрдүн сортун, төмөнкүсү (n) фазаны туюнтат. Бул теңдемелерди чечип, басымдын температуранын жана концентрациянын тең салмактуу маанилерин табууга болот. Кайсы учурда бул система чечимге ээ болорун талдап көрөлү.

(7.7.3.4) туюнтмасы бир химиялык потенциалды башкалары аркылуу туюнтууга мүмкүндүк бергендиктен (7.7.3.5) теңдемелер системасындагы саптардан саны a га эмес, r ге барабар. Ар бир сап $n-1$ сандагы көз карандысыз теңдемелердин көптүгүн камтыйт (мисалы, биринчи сапта $\mu_1 = \mu_2; \mu_2 = \mu_3; \dots; \mu_{n-1} = \mu_n$). Ошондуктан системада бардыгы болуп $r(n-1)$ теңдеме бар.

Ал эми мындагы көз карандысыз өзгөрүлмөлөрдүн саны $n(r-1)+2$. Булар температура, басым жана $n(r-1)$ сандагы концентрациялар. Чындыгында, (7.7.3.5) теңдемелерин жазууда (7.7.3.1)–(7.7.3.3) шарттары эске алынган. Бардык фазаларда (7.7.3.4) шарттарынын орундалышын камсыз кылуу үчүн na сандагы c_k^i концентрациялардан эсепке nv ны кошуу керек. Анда калган концентрациялардагы көз карандысыз өзгөрүлмөлөрдүн саны $n(r-1)$ ге барабар, анткени ар бир фазадагы концентрациялардын суммасы 1ге барабар болуш керек.

Жогорудагы теңдемелер системасы андагы көз карандысыз теңдемелердин саны көз карандысыз өзгөрүлмөлөрдүн санынан ашып кетпеген учурда, б.а.

$$r(n-1) \leq n(r-1) + 2$$

болгондо гана чечимге ээ болот. Бул туюнтманы жөнөкөйлөштүрүп

$$n \leq r + 2 \quad 7.7.3.6.$$

барабардыгына ээ болобуз. Бул барабарсыздык фазалар, алардын саны компоненттердин санына экиден көп эмес санга ашык болгон учурда гана, бири-бири менен тең салмактуулукта боло алышарын көрсөткөн **Гибсстин фазалар эрежесин** туюнтат.

Ушул эле натыйжаны башка жол менен да алууга болот. Айталы T, P жана $\mu^\alpha (\alpha = 1, 2, \dots, r)$ - компоненттердин температу-расынын, басымынын жана химиялык потенциалдарынын тең салмактуулук шартында бардык фазалар үчүн бирдей болгон маанилери болсун дейли.

Тең салмактуу процесс кезиндеги бул өзгөрүлмөлөрдүн өзгөрүүлөрү ар бир фаза үчүн өзүнчө аткарылууга тийиш болгон

$$S_k dT - V_k dP + \sum N_R^\alpha d\mu = 0.$$

теңдемелери аркылуу өз ара байланышат. Мындан T , P жана μ чоңдуктарынын өсүндүлөрү өз ара n сандагы байланыштар менен чектелгендигин көрүүгө болот. Ошондуктан, мындай системанын тең салмактуулугун бузбастан $r+2-n$ сандагы гана чоңдуктардын маанилерин бири биринен көз карандысыз өзгөртө алабыз. $r+1-n \geq 0$ болгондо гана тең салмактуулук сакталат. $n=r+2$ болгон учурда татаал системадагы тең салмактуулук бардык өзгөрүлмөлөрдүн тиешелүү жалгыз маанилеринин көптүгүндө гана ишке ашат. Эгерде $n < r+1$ болсо, анда $r+2-n$ сандагы көз карандысыз өзгөрүлмөлөр тең салмактуулукту сактоо менен каалагандай маанилерге ээ боло алышат. Мындай системалар $f = r+2-n$ эркиндик даражасына ээ деп коюшат. Мисалы, эки фазадан жана 1 компоненттен турган система: суу жана анын буусу – бир эркиндик даражасына ээ. Эркин параметр катары температураны тандап алалы. Ал системанын тең салмактуулугун бузбастан үчтүк чекиттен критикалык чекитке чейинки кеңири интервалдагы каалаган маанилерди алышы мүмкүн. Заттын калган мүнөздөмөлөрү температурага жараша, тең салмактуулуктун критерийлери аткарылгандай болуп, өзгөрүшөт.

Үч фазадан жана бир компоненттен турган система эркин өзгөрө алгандай параметрге ээ эмес. Үч фазадан (суунун, муздун жана буунун) тең салмактуулугу үчтүк чекитте – бардык термодинамикалык параметрлердин тиешелүү так маанилеринде гана орун алат. Таза заттын төрт фазасынан турган система эч качан тең салмактуулукта боло албайт.

7.8. Экинчи тектеги фазалык өтүүлөр. Фазалык өтүүлөрдү классификациялоо

Биз буга чейин окуп үйрөнгөн фазалык өтүүлөр биринчи тектеги фазалык өтүүлөргө кирет. Ал процесстердин өзүнчө белгилери болуп өтүүнүн «көмүскө» жылуулугунун болушу, бир фазадан экинчисине өтүп жаткан заттын салыштырма көлөмүнүн секирик түрдө өзгөрүшү жана фазалардын тең салмактуулук чекиттеринин чекебелинде метастабилдүү абалдардын жашашы эсептелет.

Эки фазанын өз ара тең салмактуу абалына Р-Т диаграммасында бир чекит туура келет. Мындай чекиттердин көптүгү Клапейрон-Клаузиустун теңдемесинин графикалык чечими катары кызмат кылган фазалардын тең салмактуулугунун ийрисин түзөт. Тең салмактуу фазалык өтүү турактуу температурада жана басымда ишке ашат, өтүү учурунда система жылуулукту кабыл алат («жутат») же бөлүп чыгарат («берет»). Ошондуктан өтүү чекитинде системанын жылуулук сыйымдуулугу чексизге айланат. Биринчи тектеги фазалык өтүүлөргө заттын бир агрегаттык абалдан башкасына өтүүсү жана катуу заттардын кристаллдык модификацияларынын арасындагы айрым өтүүлөр мисал боло алат.

Тажрыйбалар фазалык айлануулардын дагы бир тиби жашарын көрсөтөт. Аларга, мисалы, магнетиктин ферромагниттик абалдан парамагниттик абалга өтүүсү, металлдардын кадимки абалдан жогору өткөрүмдүү абалга өтүүсү, суюк гелий I дин өтө агуучу (илешкексиз агуучу) суюк гелий II ге өтүүсү кирет. Бул кубулуштар жалпысынан **экинчи тектеги фазалык өтүүлөр** деп аталышат.

Экинчи тектеги фазалык өтүүлөрдө жылуулук жутулбайт жана бөлүнүп чыкпайт ($q=0$), фазалардын салыштырма көлөмдөрү бирдей, өтүү чекиттеринин чекебелинде анча туруктуу болбогон метастабилдүү абалдар байкалбайт. Тажрыйбалар бул өтүүлөрдө заттын жылуулук сыйымдуулугунун, турактуу басым кезиндеги жылуулуктан кеңейүү коэффициентинин (α_r) жана изотермикалык кысылуу коэффициентинин (β_r) секирик түрдө өзгөрүшөрүн көрсөтөт. Ал эми биринчи тектеги фазалык өтүүлөрдө акыркы үч чоңдук (C, α_r, β_r) чексиздикке айланышат.

П.Эренфест фазалык өтүүлөрдү химиялык потенциалдын өтүү чекитинде үзгүлтүккө учуроочу туундусунун даражасы (тартиби) боюнча классификациялоону сунуш кылган. Эки фазанын тең салмактуулугунун $\mu_r(T, P) = \mu_r(T, P)$ (7.2.3) шарты, тегине карабастан, ар кандай фазалык өтүүлөрдө орун алышы керек. Анткени бул шарт

каалагандай эки эркин системалардын өз ара термодинамикалык тең салмактуулугунун шарттарынын бири. $\mu_i(T, P) = \mu_i(T, P)$ туюнтмасы өтүү чекиттеринде химиялык потенциал үзгүлтүксүз өзгөрөрүн көрсөтөт, ал эми анын туундулары да сөзсүз үзгүлтүксүз функция болушат деп айта албайбыз.

Химиялык потенциалдын температура жана басым боюнча биринчи тартиптеги туундулары заттын салыштырма энтропиясын жана салыштырма көлөмүн аныктайт. (7.3 тү караңыз), алар зат бир фазадан башкасына өткөндө секирик түрдө өзгөрүшөт, б.а. үзгүлтүккө учурашат. Мындай өзгөчөлүк биринчи тектеги фазалык айланууларга мүнөздүү.

Химиялык потенциалдын экинчи тартиптеги туундулары

$$\frac{\partial \mu}{\partial T^2} = - \left(\frac{\partial}{\partial T} \right)_{P} = - \frac{\tilde{C}_P}{T}; \quad 7.7.1.1.$$

$$\frac{\partial \mu}{\partial P^2} = \left(\frac{\partial}{\partial P} \right)_{T} = - \beta; \quad 7.7.1.2.$$

$$\frac{\partial \mu}{\partial \alpha} = \left(\frac{\partial}{\partial \alpha} \right)_{T, P} = \tilde{\alpha}. \quad 7.7.1.3.$$

Эгерде функция кайсы бир чекитте үзгүлтүккө учураса, анда анын бул чекиттеги туундулары чексиздикке айланары белгилүү. Тажрыйбалар биринчи тектеги фазалык өтүүлөр учурунда өтүү чекитине жакындаган сайын \tilde{C}_P, β жана α чексиздикке умтулушарын ырастайт. Ал эми экинчи тектеги фазалык өтүүлөр учурунда салыштырма энтропия жана салыштырма көлөм үзгүлтүксүз өзгөрүшөт, бирок заттын \tilde{C}_P, β жана α сыяктуу мүнөздөмөлөрүнүн басымдан жана температурадан көз карандылыгында секирик өзгөрүү (үзгүлтүк) байкалат. Жогоруда көргөндөй, бул чоңдуктардын баары химиялык потенциалдын экинчи туундулары аркылуу аныкталышат. Мындай учурда чексиздикке үчүнчү тартиптеги туундулар менен байланышкан чоңдуктар айланышы керек.

Экинчи тектеги фазалык өтүүлөр үчүн Клапейрон-Клаузиустун теңдемеси жараксыз. Бул кубулуштар үчүн тең салмактуулуктун шарттарынан аныкталуучу $P(T)$ ийрисинин мааниси да өзгөрөт (башкача болот). Эми ал ийри эки фазанын өз ара тең салмактуулук чекиттеринин (P, T) тегиздигиндеги геометриялык орду катары каралбастан фазалык айлануулардын ийриси катары каралат. Анткени ферромагнетизм, жогорку өткөрүмдүүлүк ж.б. касиети заттын кайсы бир кичинекей бөлүгүнө гана тишелүү абалы болбостон $P(T)$ ийрисинин

каалаган чекитине жетери замат ал абалдар системанын көлөмүнүн бардык бөлүгүндө бирдей (барабар) пайда болот.

$P(T)$ ийрисиинин эки тарабында фазалардын бири гана туруктуу болуп, экинчиси абсолюттук туруксуз, б.а. жашабайт. Экинчи тектеги фазалык өтүүлөр заттын структуралык бөлүкчөлөрүнүн жайгашуусунда, же кыймылында, же симметриясында кайсы бир иреттүүлүк факторунун секирик түрдө өзгөрүүсү менен түшүндүрүлөт. Мисалы, эгерде борборлоштурулган кубдук торчодогу уячанын борборунда жайгашкан атомдор өз орундарынан бир аз жылышса эле торчонун мурдагы симметриясы толук бузулат.

Экинчи тектеги өтүүлөр заттагы (өтө аз, же, өтө көп сандагы) атомдордун өтө кичине аралыктарга жылышы менен байланышкан. Ошондуктан заттын структурасынын мындай өтө кичине өзгөрүүлөрүнө энергия дээрлик сарпталбайт. Структуранын мындай өзгөрүүлөрү заттын көлөмүн өзгөртпөйт. Ал эми биринчи тектеги фазалык өтүүлөрдөгү заттын структурасынын макроскопиялык өзгөрүүлөрү белгилүү чоңдуктагы энергияны сарптоону талап кылат.

Химиялык потенциалдын фазалык өтүү чекитиндеги үзгүлтүксүз өзгөрүүсү системада касиети эскиден кескин айырмаланган жаңы фазанын «жетишерлик кичине» өлчөмүнүн пайда болушуна же системанын бүткүл көлөмүндө мурдагыдан анча айырмаланбаган жаңы фазанын түзүлүшүнө туура келет.

Биринчи ситуация биринчи тектеги фазалык өтүүлөрдө, ал эми экинчиси - экинчи тектеги фазалык өтүүлөрдө орун алат.

Биринчи тектеги фазалык өтүүлөрдө жаңы фаза, жогоруда белгиленгендей, алгач өтө кичине өлчөмдө, майда «түйүлдүктөрдө» пайда болот. Жаңы жана эски фазалардын тыгыздыктары, ж.б. айрым касиеттери бири-биринен кескин айырмаланышкандыктан фазаларды өз ара ажыраткан бет түзүлөт. Өлчөмдөрүнө жараша түйүлдүктөр туруктуу же туруксуз болушу мүмкүн. Бул, айрым учурларда, өтүүнү «кечеңдетип», метастабилдүү абалдарга алып келет. Экинчи тектеги фазалык өтүүлөрдө фазаларды бөлүп турган бет түзүлбөйт, өтүүнүн «кечеңдеши» жана жарым жартылай туруктуу абалдардын болушу эч мүмкүн эмес.

Математикалык көз караш боюнча Клапейрон-Клаузиустун теңдемеси экинчи тектеги фазалык өтүүлөрдү сүрөттөөгө жараксыз, анткени ал теңдеменин оң тарабы бул учурда $\frac{0}{0}$ көрүнүшүндөгү аныксыздыкка айланат. Аныксыздыкты ачалы. (7.3.1) туюнтмасын жазып алалы:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\left(\frac{\partial \mu_-}{\partial T} \right), - \left(\frac{\partial \mu_+}{\partial T} \right),}{\left(\frac{\partial \mu_-}{\partial P} \right), - \left(\frac{\partial \mu_+}{\partial P} \right),}.$$

Фазалык өтүү $T=T_0$ жана $P=P_0$ кезинде жүрсүн дейли. Анда аныксыздыктарды ачуунун жалпы эрежеси боюнча $\frac{dP}{dT}$ туундусунун (P_0, T_0) чекитиндеги мааниси же

$$\lim_{\substack{T \rightarrow 0 \\ P \rightarrow 0}} \frac{\left(\frac{\partial \mu_-}{\partial T} \right), - \left(\frac{\partial \mu_+}{\partial T} \right),}{\left(\frac{\partial \mu_-}{\partial P} \right), - \left(\frac{\partial \mu_+}{\partial P} \right),} = \lim_{\substack{T \rightarrow 0 \\ P \rightarrow 0}} \frac{\frac{\partial^2 \mu_-}{\partial T^2} - \frac{\partial^2 \mu_+}{\partial T^2}}{\frac{\partial^2 \mu_-}{\partial P \partial T} - \frac{\partial^2 \mu_+}{\partial P \partial T}} \quad \text{га}$$

же
$$\lim_{\substack{T \rightarrow 0 \\ P \rightarrow 0}} \frac{\left(\frac{\partial \mu_-}{\partial T} \right), - \left(\frac{\partial \mu_+}{\partial T} \right),}{\left(\frac{\partial \mu_-}{\partial P} \right), - \left(\frac{\partial \mu_+}{\partial P} \right),} = \lim_{\substack{T \rightarrow 0 \\ P \rightarrow 0}} \frac{\frac{\partial^2 \mu}{\partial T^2} - \frac{\partial^2 \mu}{\partial T^2}}{\frac{\partial^2 \mu}{\partial P \partial T} - \frac{\partial^2 \mu}{\partial P \partial T}} \quad \text{ка барабар.}$$

Химиялык потенциалдан экинчи тартиптеги туундулардын маанилерин (7.7.1.1)–(7.7.1.3) формулаларынан таап, өтүү чекитинде

$$\frac{dP}{dT} = \frac{1}{T\tilde{V}} \frac{\tilde{C}_{P_2} - \tilde{C}_{P_1}}{\alpha_{r_2} - \alpha_{r_1}} = \frac{1}{T\tilde{V}} \frac{\Delta \tilde{C}_P}{\Delta \alpha} \quad (7.7.1.4)$$

жана
$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta \alpha}{\Delta \beta} \quad (7.7.1.5)$$

тендемелерине ээ болобуз. Аларды өз ара барабарлап \tilde{C}_P , α жана β чоңдуктарынын секирик түрүндөгү өзгөрүүлөрүнүн ортосундагы байланышты аныктай алабыз:

$$\frac{\Delta \tilde{C}_P}{\Delta \alpha} = T\tilde{V} \frac{\Delta \alpha}{\Delta \beta} \quad (7.7.1.6)$$

(7.7.1.4), (7.7.1.5) жана (7.7.1.6) туюнтмалары **Эренфесттин тендемелери** деп аталышат. Экинчи тектеги фазалык өтүүлөрдү окуп

үйрөнүүдө бул туюнтмалар биринчи тектеги фазалык өтүүлөр үчүн Клапейрон-Клаузиустун теңдемелери сыяктуу ролду аткарышат.

Экинчи тектеги фазалык айлануулардын бир кыйла так (толук) термодинамикалык теориясы Л.Д.Ландау тарабынан түзүлгөн. Ал теорияда, эгерде заттын абалын кошумча параметр-атомдордун жайгашуусунун иреттүүлүгүнүн кайсы-бир фактору аркылуу сүрөттөгөн кезде фазалык өтүү учурунда заттын абалынын өзгөрүүсү үзгүлтүксүз мүнөздө жүрөт деп эсептелет. Эгерде химиялык потенциалды өтүү чекитинин чекебелинде бул параметрдин даражасы боюнча катарга ажыратсак экинчи тектеги фазалык айлануулар учурундагы заттардын касиеттери жөнүндө бир катар жалпы тыянактарды алууга болот.

АДАБИЯТТАР

1. *Эткинс П.* Порядок и беспорядок в природе. Перевод с англ. М.: “Мир”, 1987, – 224с.
2. Физический энциклопедический словарь. М.: “Советская энциклопедия”, 1984, –944 с.
3. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Статистическая физика. Часть 1 (серия “Теоретическая физика”, том IV). М., 1976, –584с.
4. *Гельфер Я.М.* История и методология термодинамики и статистической физики. М.: Высшая школа, 1981, –536с.
5. *Ансельм А.И.* Основы статистической физики и термодинамики. М.: “Наука”, 1973, –424с.
6. *Румер Ю.Б., Рывкин М.Ш.* Термодинамика, статистическая физика и кинетика. М.: “Наука”, 1977, -552с
7. *Куни Ф.М.* Статистическая физика и термодинамика. М.: “Наука”, 1981, –352с.
8. *Климонтович Ю.Л.* Статистическая физика. М.: “Наука”, 1982, –608с.
9. *Компанеев А.С.* Курс теоретической физики, т. 2. Статистические законы. М.: «Просвещение», 1975, -480с.
10. *Рейф Ф.* Статистическая физика. (Берклеевский курс физики, том V). М.: “Наука”, 1986, –336с.
11. *Василевский А.С., Мултановский В.В.* Статистическая физика и термодинамика. М.: “Просвещение”, 1985, –256с.
12. *Степухович А.Д., Улицкий В.А.* Лекции по статистической физике. М.: “Высшая школа”, 1978, –149с.
13. *Васильев А.М.* Введение в статистическую физику. М.: “Высшая школа”, 1980, - 272с.
14. *Ноздрев В.Ф., Сенкевич А.А.* Курс статистической физики. М.: «Высшая школа», 1969,-288с.
15. *Варикаш В.М., Болсун А.И., Аксенов В.В.* Сборник задач по статистической физике. Минск, “Вышэйшая школа”, 1979, -224с.
16. *Серова Ф.Г., Янкина А.А.* Сборник задач по теоретической физике. М.: «Просвещение», 1979, -192с.
17. *Базаров И.П.* Термодинамика. М.: “Высшая школа”, 1976, -447с.
18. *Ноздрев В.Ф.* Курс термодинамики. М.: «Просвещение», 1967,-247с.
19. *Матвеев А.Н.* Молекулярная физика. М.: “Высшая школа”, 1981, -400с.
20. *Иманкулов А.* Молекулярдык физика. Ф.: «Мектеп», 1968, -100б.
21. *Кидибаев М.М., Шаршеев К.* Жалпы физика курсу. II, Молекулалык физика, Б.: “Илим», 2004, -408б.
22. *Усанов В.В., Аллахунов Б.* Молекулярно-кинетическая (статистическая) теория газов. Учебные задания для учащихся 9 класса. М.: АПН СССР, 1984, -53с.
23. *Базаров И.П., Геворкян Э.В., Николаев П.Н.* Термодинамика и статистическая физика. М.: МГУ, 1986, -310с.
24. *Квасников И.А.* Термодинамика и статистическая физика: Теория неравновесных систем. М.: МГУ, 1987, -559с.
25. Программа по теоретической физике (для педагогических институтов). М.: «Просвещение», 1979, с.19-40.
26. Программа по теоретической физике. М.: МГУ, 1990, с.74-88.

Басууга берилди: 02.11.2005.

Формат: 60x84 1/16
Буйрутма: №36

Көлөмү: 13,75 б.т.
Нускасы: 150 даана.

ОшМУ, "Билим" басма борбору
Ош ш., Ленин к., 331, каб.135., тел.: 7.20.61

