

Դ. Մ. Սեդրակյան, Դ. Հ. Բադալյան

**ԹԵՐՄՈԴԻՆԱՄԻԿԱ
ԵՎ ՎԻՃԱԿԱԳՐԱԿԱՆ
ՖԻԶԻԿԱ**

Բուհական դասագիրք



Երևան– 2012

Հաստատված է Հայաստանի Հանրապետության կրթության և գիտության
նախարարության կողմից որպես բուհական դասագիրք

**Գիրքը լույս է տեսնում "Գուրգեն Մելիքյանի՝ Քաջաթաղի բազմազավակ
ընտանիքների հիմնադրամի" և "Կաֆե Յենտրալ" ՍՊԸ հոգաձությամբ**

Սեդրակյան Դ.Մ., Բադալյան Դ.Հ.
Ս 338 Թերմոդինամիկա և վիճակագրական ֆիզիկա/ Դ.Մ. Սեդրակյան,
Դ.Հ. Բադալյան. – Եր.: «Էդիթ Պրինտ», 2012.- 344 էջ:

Դասագիրքը կազմված է տեսական ֆիզիկայի դասընթացի "Ջերմադինամիկա և վիճակագրական ֆիզիկա" առարկայի ծրագրերին համապատասխան և ընդգրկում է նրա բոլոր բաժինները:

Գրքի առաջին մասը նվիրված է ջերմադինամիկայի օրենքներին, ջերմային հավասարակշռության ու կայունության պայմաններին, ջերմադինամիկայի կիրառություններին և այլն: Երկրորդ մասում հիմնավորված է ջերմային երևույթների նկարագրման վիճակագրական եղանակը, շարադրված է Գիբսի վիճակագրական մեթոդը՝ իր բազմաթիվ կիրառություններով: Վերջին՝ երրորդ մասը նվիրված է գազերի կինետիկ տեսությանը և Բուլցմանի կինետիկ հավասարմանը:

Դասագիրքը նախատեսվում է Հայաստանի և Արցախի բուհերի համապատասխան մասնագիտությունների ուսանողների համար: Այն կարող է օգտագործվել նաև մանկավարժական, ծարտարագիտական պրոֆիլով բարձրագույն ուսումնական հաստատություններում: Գիրքը կարող է օգտակար լինել մագիստրոսներին, ասպիրանտներին, դասախոսներին և ֆիզիկայի ուսուցիչներին, ինչպես նաև ֆիզիկայի իմացաբանական հարցերով հետաքրքրվողներին:

ՀՏԴ 536: 531.19
ՊՄԴ 22.317

ISBN 978-9939-52-516-7

© Դ.Մ. Սեդրակյան, 2012, © Դ.Հ.Բադալյան, 2012

© Էդիթ Պրինտ, 2012

Նախաբան

"Թերմոդինամիկա և վիճակագրական ֆիզիկա" բուհական դասագիրքը երկար տարիներ ԵՊՀ ֆիզիկայի և ռադիոֆիզիկայի ֆակուլտետներում կարդացվող համանուն կուրսի ընդլայնված շարադրանքն է: Գրքի առաջին մասը, "Թերմոդինամիկա" անունով, հեղինակներից մեկի՝ Դ. Սեդրակյանի կողմից 1978թ. հրատարակվել է որպես ուսումնական ձեռնարկ: Ներկա հրատարակությունը, բացի այդ բաժնից, ընդգրկում է արդի ֆիզիկայի կարևորագույն մասը կազմող "Վիճակագրական ֆիզիկա" առարկան, որը դասագրքին տալիս է ժամանակակից և ավարտուն տեսք:

Այստեղ հարկ է նշել, որ չնայած գրքի վերնագիրը ճշտորեն համընկնում է առարկայի բուհական անվանման հետ, սակայն "թերմոդինամիկա" տերմինի օգտագործումը, շատերի կարծիքով, այնքան էլ չի համապատասխանում հայոց լեզվի բառագիտության այսօրվա պահանջներին: Ավելի հարմար է օգտագործել "ջերմադինամիկա" տերմինը, որն արդեն կիրառվում է ֆիզիկայի դպրոցական դասընթացում: Այդ պատճառով, բացի վերնագրից, դասագրքի մնացած տեղերում կօգտվենք "ջերմադինամիկա" և նրանից ածանցված բառերից: Պատրաստ ենք լսելու նաև ընթերցողների կարծիքը այդ հարցի վերաբերյալ:

Վերադառնալով գրքի բուն բովանդակությանը ընդգծենք, որ չնայած և՛ ջերմադինամիկան, և՛ վիճակագրական ֆիզիկան ուսումնասիրում են ջերմային շարժման և նրա ազդեցության օրինաչափությունները շատ մեծ թվով մասնիկներից բաղկացած համակարգերում, սակայն նրանց հետազոտական մեթոդները միանգամայն տարբեր են: Ջերմադինամիկական մեթոդը տիպիկ երևութաբանական (ֆենոմենոլոգիական) է: Հենվելով հսկայական թվով գիտափորձերի ընդհանրացումից ստացված մի քանի օրենքների վրա, որոնք աքսիոմների դեր են կատարում, ջերմադինամիկան, օգտվելով յուրահատուկ մաթեմատիկական ապարատից, հետևողականորեն հետազոտում է ջերմադինամիկական հավասարակշռության մեջ գտնվող մարմինների ամենաընդհանուր հատկությունները: Ընդ որում չեն օգտագործվում նյութի կառուցվածքի վերաբերյալ բացահայտ պատկերացումներ կամ ֆիզիկական մոդելներ:

Վիճակագրական ֆիզիկայում, ընդհակառակը, մակրոսկոպական համակարգերը հենց սկզբից ուսումնասիրվում են նյութի ատոմա-մոլեկուլային կառուցվածքի տեսանկյունից: Մեծ թվով մասնիկներից (ատոմներ, մոլեկուլներ, էլեկտրոններ) կազմված համակարգերի ֆիզիկական հատկությունները

հետազոտվում են հատուկ մեթոդներով, որոնք հիմնված են հավանականությունների տեսության մաթեմատիկական ապարատի վրա: Յույց է տրվում, որ ֆիզիկական մեծությունների միջին արժեքները (մաթեմատիկական սպասումները) մեծ ճշտությամբ համընկնում են փորձարարական եղանակներով չափվող ջերմադինամիկական մեծությունների հետ:

Վիճակագրական ֆիզիկան սովորաբար բաժանում են երկու մասի, որոնցից մեկը զբաղվում է վիճակագրական հավասարակշռությանը նվիրված խնդիրներով, իսկ մյուսը, որը կոչվում է ֆիզիկական կինետիկա (կարճ՝ կինետիկա), վերաբերում է անհավասարակշիռ պրոցեսներին: Կախված համակարգի ներսում մասնիկների շարժման բնույթից (դասական, թե քվանտային) վիճակագրական ֆիզիկան նույնպես բաժանում են դասականի և քվանտայինի: Դասական վիճակագրության հիմքերը ստեղծվել են Կլաուդիուսի, Մաքսվելի, Բուլցմանի, Գիբսի աշխատանքներով: Քվանտային վիճակագրությունը, որը հիմնված է քվանտային մեխանիկայի օրենքների վրա, մշակվել է Էյնշտեյնի, Բոզեի, Ֆերմիի և Դիրակի կողմից:

Դասագիրքը, որն ընդգրկում է ջերմադինամիկայի և վիճակագրական ֆիզիկայի հիմնական բաժինները, բաղկացած է հետևյալ մասերից. ջերմադինամիկա, հավասարակշիռ համակարգերի վիճակագրական ֆիզիկա, կինետիկա: Ջերմադինամիկային վերաբերող Ա մասի երկու գլուխները նվիրված են նրա օրենքներին, ջերմադինամիկական համակարգերի հավասարակշռության ու կայունության պայմաններին, ֆազային անցումներին և այլն: Ա մասի մյուս երկու գլուխները կիրառական բնույթի են և, բացի ֆիզիկոսներից, կարող են հետաքրքրել հարակից գիտություններով զբաղվող ընթերցողներին: Գրքի Բ մասը սկսվում է վիճակագրական մեթոդի հիմնավորումով և հիմնականում նվիրված է Գիբսի բաշխմանն ու նրա բազմաթիվ կիրառություններին (իդեալական դասական և քվանտային գազեր; իրական, այդ թվում լրիվ իոնացված գազ; "գազ-հեղուկ" անցում; պինդ մարմին): Առանձին գլուխ է հատկացված ֆիզիկական մեծությունների ֆլուկտուացիաներին: Վերջին՝ Գ մասը, որը ծավալով ավելի փոքր է, նվիրված է կինետիկայի կարևոր բաժիններից մեկին՝ գազերի կինետիկ տեսությանը և Բուլցմանի կինետիկ հավասարմանը: Վերջինից, "դանդաղ" անհավասարակշիռ պրոցեսների մոտավորությամբ, ստացվել են գազադինամիկայի հիմնական հավասարումները:

Սույն դասագիրքը, որն առաջին հերթին նախատեսված է համալսարանների ֆիզիկայի ֆակուլտետների ուսանողների համար, ընտրողաբար կարող է օգտագործվել նաև այլ բնագիտական ֆակուլտետներում և մանկա-

վարժական, ծարտարագիտական պրոֆիլով բարձրագույն ուսումնական հաստատություններում: Գիրքը կարող է ծառայել մագիստրատուրայում և ասպիրանտուրայում սովորող այն երիտասարդ մասնագետներին, որոնք իրենց աշխատանքում գործ ունեն տեսական կամ կոնդենսացված միջավայրերի ֆիզիկայի հետ:

Օգտվելով առիթից, հեղինակներն իրենց երախտագիտությունն են հայտնում ֆիզմաթ գիտությունների թեկնածուներ Վ. Բադալյանին, Մ. Հայրապետյանին, Հ. Առաքելյանին գրքի ձեռագիր օրինակի պատրաստման ժամանակ ցուցաբերած օգնության համար:

Մաս Ա. Զերմադինամիկա

Գլուխ 1. Զերմադինամիկայի հիմնական հասկացությունները, կանխադրույթները և օրենքները

§1. Հավասարակշիռ վիճակ, ռելաքսացիայի տևողություն, պրոցեսներ

Զերմադինամիկան ջերմային երևույթների երևութաբանական տեսությունն է, որը հիմնվում է երեք հիմնարար օրենքների և մի շարք այլ փորձարարական արդյունքների վրա: Նախ համառոտակի ծանոթանանք ջերմադինամիկայի հիմնական հասկացությունների և տերմինների հետ:

Զերմադինամիկական համակարգ անվանում են մեծ թվով մասնիկներից բաղկացած այն մարմինը, որի չափերն ու կյանքի տևողությունը բավարար են ֆիզիկական չափումներ կատարելու համար: Եթե ուսումնասիրվող մարմինը մեծ համակարգի փոքր մասն է կազմում, ապա մնացած մասը կոչվում է *ջրջապատող միջավայր* կամ *թերմոստատ*: Թերմոստատը սովորաբար սահմանափակումներ է դնում հետազոտվող մարմնի հատկությունների վրա (օրինակ, հաստատուն է պահում մարմնի ջերմաստիճանը, ճնշումը և այլն):

Այն անկախ ջերմադինամիկական համակարգը, որը բոլորովին չի փոխազդում թերմոստատի հետ, կոչվում է *մեկուսացված*: Եթե համակարգը նյութափոխանակություն չի կատարում թերմոստատի հետ՝ կոչվում է *փակ*: Հակառակ դեպքում այն անվանում են *բաց համակարգ*:

Փորձերը ցույց են տալիս, որ մեկուսացված ջերմադինամիկական համակարգը, անկախ սկզբնական պայմաններից, ժամանակի ընթացքում միշտ գալիս է *ջերմադինամիկական հավասարակշռության*, այսինքն՝ այնպիսի վիճակի, երբ համակարգը բնութագրող մակրոսկոպական մեծությունները չեն փոխվում:

Վիճակագրական ֆիզիկայի տեսակետից ջերմադինամիկական հավասարակշռության իմաստը կայանում է նրանում, որ շնորհիվ մոլեկուլների ջերմային շարժման մեկուսացված մարմնի համար գոյություն ունի ամենահավանական վիճակ, որում վաղ թե ուշ հայտնվում է մարմինը: Այդ ամենահավանական վիճակը, կամ, ինչպես ասում են, *մակրովիճակը*, իրենից ներ-

կայացնում է շատ մեծ թվով *միկրովիժակների* համախումբ^{*}։ Ընդ որում, միկրովիժակները այնքան մոտ են իրար, որ երբ համակարգը հերթակա-
նությամբ անցնում է մի միկրովիժակից մյուսը, մակրովիժակը բնութագրող
ֆիզիկական մեծությունները մնում են հաստատուն։ Խիստն ասած, իրակա-
նում այդ մեծությունները տարբեր միկրովիժակներում ընդունում են թեկուզ
և շատ մոտիկ, բայց, այնուամենայնիվ, իրարից տարբերվող արժեքներ։ Այդ
մեծությունների միջին արժեքներն են, որոնք չեն փոխվում ժամանակի ըն-
թացքում^{**}։ Վիժակագրական ֆիզիկական, հիմնվելով որոշակի մոդելների վրա,
կարողանում է հաշվել տարբեր ֆիզիկական մեծությունների միջինները։
Սակայն, անգամ չկատարելով նման հաշվարկներ, կարելի է ուսումնասիրել
մակրոսկոպական մեծությունների վարքագիծը, ինչպես նաև նրանց միջև
գոյություն ունեցող կապերը, դիմելով ջերմադինամիկական մեթոդին։
Դրա համար անհրաժեշտ է օգտվել ջերմադինամիկայի կանխադրույթներից
և օրենքներից (սկզբունքներից)։ Բայց, նախքան այդ կանխադրույթներն ու
օրենքները սահմանելը, նշենք, թե ինչ տիպի փոխազդեցություններ են
հնարավոր ջերմադինամիկական համակարգերի միջև և պարզենք, թե ինչի
կերբեն այդ փոխազդեցությունները։

Փոխազդեցությունները ջերմադինամիկայում լինում են երեք տիպի.
մեխանիկական, ջերմային և Նյութական։ Մեխանիկական անվանում են այն
փոխազդեցությունը, որի դեպքում մի մարմին մյուսի նկատմամբ աշխատ-
անք է կատարում։ Ջերմային փոխազդեցության դեպքում տեղի է ունենում
ջերմափոխանակում, որը կատարվում է ջերմահաղորդականությամբ կամ
ջերմային ճառագայթմամբ։ Նյութական փոխազդեցությունը պայմանավորվ-
ած է մարմինների միջև մասնիկների փոխանակությամբ։ Այդպիսի փոխազդ-
եցություններ մասնավորապես տեղի են ունենում թերմոստատի և նրան
հաված մարմնի միջև։ Միայն թե այդ դեպքում, թերմոստատի մեծ չափերի
պատճառով, նրա վիժակը չի փոխվում։ Հետևաբար, թերմոստատը հանդես է
գալիս որպես աշխատանքի, ջերմության և մասնիկների աղբյուր։

Եթե A և B հավասարակշիռ համակարգերը ջերմադինամիկական
փոխազդեցության մեջ են, ապա որոշ ժամանակ անց $A+B$ համակարգը
նույնպես անցնում է հավասարակշիռ վիժակի։ Այդ դեպքում ասում են, որ A

* Համակարգի միկրովիժակը որոշվում է տվյալ պահին մասնիկների ունեցած կոորդինատների և իմ-
պուլսների հավաքածուով (դասական մեխանիկայում), կամ՝ ալիքային ֆունկցիայով (քվանտային մե-
խանիկայում):

** Իրական մեծությունների շեղումները միջին արժեքներից կոչվում են *ֆլուկտուացիաներ*։ (Տես Գլ.10)

և B համակարգերը իրար հետ ջերմադինամիկական հավասարակշռության մեջ են:

Այն ժամանակամիջոցը, որն անհրաժեշտ է, որպեսզի հավասարակշռությունից հանված մեկուսացված մարմինը կամ ջերմադինամիկական փոխազդեցության մեջ մտած մարմիններից կազմված մեկուսացված համակարգը հասնի հավասարակշռության, կոչվում է *ռելաքսացիայի տևողություն*:

Անհրաժեշտ է նշել, որ տարբեր ֆիզիկական մեծություններ միաժամանակ չեն հասնում իրենց հավասարակշիռ արժեքներին^{*}: Հետևաբար "համակարգի ռելաքսացիայի տևողություն" ասելով պետք է հասկանալ այն ֆիզիկական մեծության ռելաքսացիայի տևողությունը, որն ամենաերկարն է: Ռելաքսացիայի տևողությունը կախված է համակարգի չափերից: Որքան մեծ են համակարգի չափերը, այնքան մեծ է ռելաքսացիայի տևողությունը: Այդ պատճառով հնարավոր են այնպիսի իրավիճակներ, երբ համակարգը դեռևս լիովին հավասարակշռված չէ, սակայն նրա առանձին մասերը արդեն գտնվում են տեղային (լոկալ) հավասարակշռության մեջ: Ջերմադինամիկական համակարգի այդպիսի վիճակը կոչվում է *ոչ լրիվ հավասարակշիռ վիճակ*: Նման համակարգի դիտման ժամանակամիջոցը փոքր է ամբողջ համակարգի ռելաքսացիայի տևողությունից, բայց մեծ՝ առանձին մասերի ռելաքսացիայի տևողություններից:

Ջերմադինամիկական համակարգի անցումը մի վիճակից մյուսին տեղի է ունենում արտաքին պայմանների փոփոխման հետևանքով: Այդպիսի անցումը կոչվում է *ջերմադինամիկական պրոցես*: Ջերմադինամիկական պրոցեսում համակարգը անցնում է մի շարք միջանկյալ վիճակների վրայով, որոնք կարող են և հավասարակշռված չլինել: Եթե համակարգի ռելաքսացիայի տևողությունը փոքր է արտաքին պայմանների էական փոփոխման ժամանակից, ապա համակարգը հասցնում է ռելաքսացվել՝ հետևելով այդ փոփոխությանը: Այդպիսի պրոցեսը իրենից ներկայացնում է գրեթե հավասարակշիռ վիճակների հաջորդականություն և կոչվում է *քվազիստատիկ պրոցես*^{**}: Եթե արտաքին պայմանները փոփոխվեն հակառակ ուղղությամբ, ապա համակարգը կվերադառնա իր սկզբնական վիճակին՝ հակառակ ուղղությամբ անցնելով միևնույն հավասարակշռ վիճակների վրայով: Այդ դեպ-

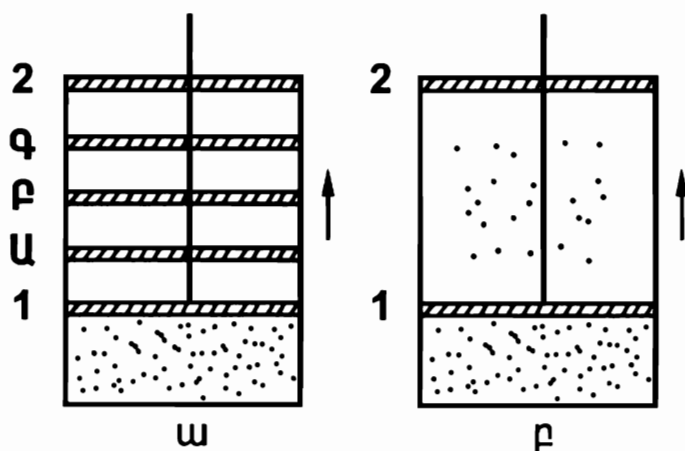
^{*} Օրինակ՝ զազերում ճնշման ռելաքսացիայի տևողությունը 10^{-10} վ-ի կարգի է, մինչդեռ կոնցենտրացիաների հավասարեցումը զազային խառնուրդներում կարող է տևել րոպեներ:

^{**} Ավելի խիստ, քվազիստատիկ պրոցես է կոչվում անվերջ դանդաղ ընթացող և հավասարակշիռ վիճակին անվերջ մոտ վիճակների հաջորդականությունը:

քում ասում են, որ պրոցեսը *շրջելի* է: Համապատասխանաբար, պրոցեսը կոչվում է *ոչ շրջելի*, եթե համակարգի հետադարձ անցումը միևնույն միջանկյալ վիճակների վրայով հնարավոր չէ:

Եթե համակարգի վիճակը այնպես է փոխվում, որ այն կրկին վերադառնում է իր սկզբնական վիճակին, ապա այդպիսի պրոցեսը կոչվում է *շրջանային պրոցես (ցիկլ)*: Ցիկլը շրջելի է, եթե բաղկացած է միայն շրջելի պրոցեսներից: *Բարդ ցիկլ*ն այն պրոցեսն է, որը կազմված է ինչպես շրջելի, այնպես էլ ոչ շրջելի օղակներից:

Բերենք մի օրինակ, որը լուսաբանում է շրջելի և ոչ շրջելի պրոցեսների տարբերությունը: Գազը գլանում սեղմված է մխոցով, որին ամրացված է ավազով լցված նժար (նկ.1): 1 դիրքում մխոցը հավասարակշռության մեջ է: Եթե նժարը բեռնաթափենք, ապա հավասարակշռությունը կխախտվի և գազը կընդարձակվի՝ մխոցին տեղափոխելով 2 դիրքը: Գազը կարող է ընդարձակվել տարբեր եղանակներով: Եթե ավազը հատ-հատ հեռացնենք, ապա գազի ընդարձակման պրոցեսը շատ դանդաղ կընթանա, այնպես որ մխոցի յուրաքանչյուր նոր դիրքում գազը կհասցնի ռելաքսացվել, հաջորդաբար անցնելով Ա,Բ, ... միջանկյալ հավասարակշիռ վիճակների վրայով (նկ.1ա): Այսպիսով, $1 \rightarrow 2$ անցումը գործնականում տեղի է ունենում քվազիստատիկ կերպով: Եթե դրանից հետո հերթով ավազահատիկներ ավելացնենք, ապա գազը աստիճանաբար կսեղմվի, հակառակ հերթականությամբ անցնելով մի հավասարակշիռ վիճակից մյուսը: Ակներն է, որ տվյալ դեպքում $1 \rightarrow 2$ անցումը շրջելի պրոցես է:



նկ.1

Երկրորդ դեպքում նժարը միանգամից բեռնաթափենք (նկ.1 բ): Եթե այն բավականաչափ թեթև է, ապա գազը արագորեն կընդարձակվի,

հայտնվելով ոչ հավասարակշիռ միջանկյալ վիճակներում: Այս պրոցեսը հակառակ հերթականությամբ կրկնել հնարավոր չէ, քանի որ ընդարձակման պրոցեսում գազն անցնում է պատահական վիճակների վրայով: Հետևաբար, երկրորդ դեպքում $1 \rightarrow 2$ անցումը ոչ շրջելի պրոցես է:

§ 2. Ջերմադինամիկական պարամետրեր

Ջերմադինամիկական համակարգի վիճակը բնութագրվում է անմիջականորեն փորձով չափվող սահմանափակ թվով մակրոսկոպական մեծությունների համախմբով: Այդ մեծությունները ջերմադինամիկական հավասարակշռության վիճակում ընդունում են որոշակի արժեքներ (ջերմադինամիկայում ֆլուկտուացիաները անտեսվում են) և կոչվում են *ջերմադինամիկական պարամետրեր*: Եթե ընտրենք անհրաժեշտ և բավարար թվով անկախ պարամետրեր, որոնք միարժեքորեն նկարագրում են համակարգի վիճակը, ապա մնացած պարամետրերը կախված կլինեն այդ փոփոխականներից: Հավասարակշիռ վիճակը նկարագրող անկախ պարամետրերի թիվը որոշվում է փորձնառական եղանակով:

Ջերմադինամիկական պարամետրերը բաժանվում երկու խմբի՝ *արտաքին* և *ներքին*: Արտաքին պարամետրերը բնութագրում են դիտարկվող համակարգը շրջապատող միջավայրը և կախված են արտաքին մարմինների դիրքից: Օրինակ, արտաքին պարամետր է մխոցի դիրքը՝ գազով լցված գլանում: Կամ, եթե իոնացված գազը արտաքին էլեկտրական և մագնիսական դաշտերում է, ապա արտաքին պարամետրեր են այդ դաշտերի լարվածությունները, որոնք կախված են համակարգից դուրս գտնվող աղբյուրների՝ լիցքերի և հոսանքների դիրքից: Հետևաբար, արտաքին պարամետրերը արտաքին մարմինների կոորդինատներից կախված ֆունկցիաներ են:

Եթե ջերմադինամիկական պարամետրերը կախված են դիտարկվող համակարգի կազմության մեջ մտնող մասնիկների դիրքից և շարժումից, ապա այդպիսի պարամետրերը կոչվում են *ներքին*: Որպես ներքին պարամետրեր կարող են հանդես գալ գազի ծնշումը, ջերմաստիճանը, էնտրոպիան, որոնք կախված են մոլեկուլների արագությունների և կոորդինատների բաշխումից:

Անհրաժեշտ է, սակայն, ընդգծել, որ պարամետրերի բաժանումը արտաքինի և ներքինի, որոշ իմաստով, պայմանական է: Կախված համակարգի ընտրությունից, միևնույն ֆիզիկական մեծությունը արտաքին պարա-

մետրից կարող է վերածվել ներքինի, և, ընդհակառակը: Այսպես. վերը բերված օրինակներում արտաքին պարամետրերը կարող են դառնալ ներքին, եթե համակարգը ընտրենք այնպես, որ նրանում ընդգրկվեն միտոցը կամ դաշտ առաջացնող լիցքերը: Հետևաբար, տվյալ պարամետրի արտաքին կամ ներքին լինելը կախված է նրանից, թե որն է հետազոտվող համակարգի և նրան շրջապատող միջավայրի սահմանը:

Ջերմադինամիկական պարամետրերը լինում են նաև *ինտենսիվ* և *էքստենսիվ*: Ինտենսիվ պարամետրերը կախված չեն համակարգի մասնիկների թվից և բնութագրում են նրա ջերմային շարժման ընդհանուր վիճակը: Այդ պարամետրերը հավասարակշիռ վիճակում նույնն են համակարգի բոլոր մասերում: Այդպիսիք են ջերմաստիճանը, ճնշումը, քիմիական պոտենցիալը և այլն:

Էքստենսիվ պարամետրեր են հավասարակշիռ վիճակը բնութագրող ադիտիվ ֆիզիկական մեծությունները, որոնց արժեքը համեմատական է համակարգի մասնիկների թվին կամ ընդհանուր զանգվածին: Այդպիսի պարամետրերի թվին են պատկանում ծավալը, էնտրոպիան, էներգիան և այլն:

§ 3. Ջերմադինամիկայի հիմնական կանխադրույթները

§ 1 -ում նշեցինք, որ ցանկացած մեկուսացված ջերմադինամիկական համակարգ ժամանակի ընթացքում գալիս է հավասարակշիռ վիճակի: Եթե սրան ավելացնենք, որ համակարգը այդ վիճակից ինքնաբերաբար դուրս գալ չի կարող, ապա կստանանք *հավասարակշիռ վիճակի գոյության կամ ջերմադինամիկայի առաջին կանխադրույթը*:

Այժմ ծանոթանանք *ջերմադինամիկայի երկրորդ կանխադրույթի* հետ: Հայտնի է, որ եթե A և B հավասարակշիռ համակարգերը դնենք ջերմային փոխազդեցության (հպման) մեջ, անփոփոխ թողնելով նրանց արտաքին պարամետրերը, ապա կամ նրանց վիճակը չի փոխվի, կամ էլ հավասարակշռությունը կխախտվի և որոշ ժամանակ անց համակարգերը կգան նոր հավասարակշիռ վիճակի: Այստեղից հետևում է, որ հավասարակշռության մեջ գտնվող համակարգը, բացի արտաքին պարամետրերից, նկարագրվում է ևս մեկ մեծությամբ, որը բնութագրում է նրա ներքին վիճակը: Այս մեծությունը կոչվում է ջերմաստիճան (t): Եթե ջերմաստիճանը երկու համակարգերի համար նույնն է, ապա հպման դեպքում հավասարակշռությունը չի խախտվի, իսկ եթե տարբեր է, ապա $A+B$ համակարգը ջերմափոխանակ-

ման շնորհիվ կանցնի նոր հավասարակշիռ վիճակի, որում $t_A = t_B$: Այստեղից, մասնավորապես բխում է, որ լրիվ հավասարակշիռ վիճակում համակարգի բոլոր մասերի ջերմաստիճանները նույնն են: Ուստի, ջերմաստիճանը հավասարակշիռ վիճակը նկարագրող ինտենսիվ պարամետր է: Հետագայում կտեսնենք, որ ջերմաստիճանը համակարգի մասնիկների ջերմային շարժման ուժգնության չափն է:

Ընդհանրացնելով վերև ասվածը, կարելի է պնդել, որ հավասարակշիռ վիճակը նկարագրող ցանկացած ներքին պարամետր ջերմաստիճանից և արտաքին պարամետրերից կախված ֆունկցիա է: Այս պնդումը հայտնի է որպես ջերմադինամիկայի երկրորդ կանխադրույթ: Երբեմն այն կոչում են նաև ջերմադինամիկայի "գրոյական օրենք", քանի որ ինչպես ջերմադինամիկայի առաջին և երկրորդ օրենքներով սահմանվում են վիճակի հայտնի ֆունկցիաներ՝ էներգիան և էնտրոպիան (տես §6, §9), այնպես էլ "գրոյական օրենքով" ներմուծվում է ջերմաստիճանի գաղափարը:

Ջերմաստիճանը օժտված է փոխանցականության (տրանզիտիվության) հատկությամբ. եթե A համակարգը B և C համակարգերի հետ առանձին-առանձին հավասարակշռության մեջ է, ապա B և C համակարգերը նույնպես իրար հետ կգտնվեն հավասարակշռության մեջ: Ջերմաստիճանների "լեզվով" ասած, եթե $t_A = t_B$, $t_A = t_C$, ապա $t_B = t_C$: Այս հատկությունից օգտվում են մարմինների ջերմաստիճանները իրար հետ համեմատելու համար: Ընտրելով այնպիսի փոքր "փորձնական մարմին", որն այլ մարմինների հպելիս վերջիններիս ջերմաստիճանը չի փոխում, կարելի է նրա ջերմաստիճանը համեմատել մեզ հետաքրքրող մարմինների ջերմաստիճանների հետ, ազատելով այդ մարմինները հպման մեջ դնելու անհրաժեշտությունից:

Ջերմաստիճանը չափելու համար պետք է ունենալ ջերմաստիճանային սանդղակ, որը կապ է հաստատում "փորձնական մարմնի" որևէ չափվող ֆիզիկական մեծության և ջերմաստիճանի միջև: Սովորաբար օգտվում են Ցելսիուսի սանդղակից, իսկ որպես չափվող մեծություն վերցնում են ծավալը: Ջերմաչափն աստիճանավորելու համար մի անգամ չափում են մարմնի ծավալը, երբ նա հավասարակշռության մեջ է դրված նորմալ մթնոլորտային ճնշման պայմաններում գտնվող եռացող ջրի գոլորշիների հետ (100°C), իսկ մյուս անգամ՝ հալվող սառույցի հետ (0°C): Ծավալների տարբերությունը բաժանում են 100 մասի և յուրաքանչյուր մասն անվանում են "մեկ աստիճան ըստ Ցելսիուսի սանդղակի":

Իհարկե, տաքացնելիս տարբեր նյութեր միատեսակ չափով չեն ընդարձակվում, ուստի ջերմաչափի ցուցմունքը կախված կլինի մարմնի հատկություններից: Դրանից խուսափելու համար որպես "փորձնական մարմին" հարմար է օգտագործել նոսր (իդեալական) գազը, որի ջերմային ընդարձակման գործակիցը (α) կախված չէ ջերմաստիճանից և գազի տեսակից: Գազային ջերմաչափի սանդղակն աստիճանավորված է այնպես, ինչպես Ցելսիուսի սանդղակը, սակայն, որպես հաշվարկման սկիզբ ընդունվում է $(-1/\alpha)^{\circ}C$ ջերմաստիճանը (Կելվինի սանդղակ): Այդ դեպքում Ցելսիուսի և Կելվինի սանդղակների կապը տրվում է հետևյալ բանաձևով՝

$$T = t + \frac{1}{\alpha}, \quad (3.1)$$

որտեղ T -ն և t -ն, համապատասխանաբար, ջերմաստիճաններն են Կելվինի և Ցելսիուսի սանդղակներով: Գազային ջերմաչափն ընդունելով որպես չափանմուշ, մնացած ջերմաչափերի ցուցմունքները կարելի է համեմատել չափանմուշայինի հետ՝

Ջերմաստիճանից բացի, հավասարակշիռ վիճակը նկարագրող մյուս ամենակարևոր ներքին պարամետրը համակարգի էներգիան է (ավելի ճիշտ, ներքին էներգիան): Ինչպես ցանկացած ներքին պարամետր, այդ մեծությունը ֆունկցիա է արտաքին պարամետրերից և ջերմաստիճանից: Ջերմաստիճանը արտահայտելով էներգիայով (և արտաքին պարամետրերով), մենք կարող ենք ջերմադինամիկայի երկրորդ կանխադրույթը սահմանել, որպես հիմնական պարամետր ընդունելով ոչ թե ջերմաստիճանը, այլ էներգիան: Այդ դեպքում կարող ենք պնդել, որ A և B համակարգերը ջերմային հպման մեջ դնելիս, սրանց էներգիաների որոշակի հարաբերակցության դեպքում, հավասարակշռությունը չի խախտվի: Կամ, այլ կերպ, էներգիան հավասարակշիռ համակարգի մասերի միջև բաշխվում է այնպես, որպեսզի ամենուրեք ապահովվի ջերմաստիճանի համասեռությունը: Այսպիսով, կարող ենք ասել, որ հավասարակշիռ վիճակը նկարագրող բոլոր ներքին պարամետրերը էներգիայից և արտաքին պարամետրերից կախված ֆունկցիաներ են՝:

Մեկ անգամ էլ նշենք, որ էներգիան, ի տարբերություն ջերմաստիճանի, էքստենսիվ պարամետր է. համակարգի էներգիան սրա առանձին մասերի էներգիաների գումարն է (ադիտիվություն): Այս պնդումը հաճախ անվա-

* Գազային ջերմաչափում օգտագործում են գազի ճնշման կախումը ջերմաստիճանից:

Այն հավասարակշիռ համակարգերը, որոնց ներքին պարամետրերը կախված են արտաքին պարամետրերից և էներգիայից, կոչվում են էրգոդիկ համակարգեր:

նում են ադիտիվության կանխադրույթ (ջերմադինամիկայի երրորդ կանխադրույթ): Առանց այս կանխադրույթի հնարավոր չէ ջերմադինամիկական պարամետրերի բաժանումը արտաքինի և ներքինի, ինչպես նաև ջերմաստիճանի խիստ սահմանումը:

Իհարկե, չպետք է մոռանալ, որ էներգիայի ադիտիվությունը իրականում մոտավորություն է: Դրա ով մենք, փաստորեն, արհամարհում ենք համակարգի առանձին մասերի փոխազդեցությունը, համարելով այն շատ փոքր: Ջերմադինամիկական համակարգերի համար այդ պայմանը բավարարվում է, քանի որ առանձին մասի էներգիան համեմատական է նրա ծավալին, մինչդեռ փոխազդեցության էներգիան, միջմոլեկուլային ուժերի կարծազդեցության պատճառով, համեմատական է փոխազդման (հպման) մակերևույթի մակերեսին: Հետևաբար, խոշորացնելով առանձին մասերի չափերը, հնարավոր է նրանց էներգիաների գումարը դարձնել ավելի մեծ, քան՝ փոխազդեցության էներգիան է, որովհետև առաջինը համեմատական է մարմնի գծային չափի խորանարդին, իսկ երկրորդը՝ քառակուսուն (մակերևութային երևույթները հաշվի են առնված Գլ. 4-ում):

§4. Աշխատանք: Համակարգի ներքին էներգիա

Ջերմադինամիկական պրոցեսում կամ համակարգն է աշխատանք կատարում միջավայրի (արտաքին մարմինների) նկատմամբ, կամ էլ արտաքին մարմինները՝ համակարգի նկատմամբ: Ընդունված է առաջին դեպքում աշխատանքը համարել դրական, իսկ երկրորդ դեպքում՝ բացասական: Պարզ է, որ համակարգը աշխատանք է կատարում միայն այն դեպքում, երբ տեղի է ունենում արտաքին մարմինների տեղափոխություն, այսինքն՝ փոփոխվում են արտաքին պարամետրերը: Արտաքին a պարամետրի անվերջ փոքր քվադրատիկ փոփոխության դեպքում աշխատանքը որոշվում է

$$\delta W = A da \quad (4.1)$$

բանաձևով, որտեղ δW -ն տարրական աշխատանք է, իսկ A -ն՝ գործակից, որը կախված է արտաքին պարամետրերից և ջերմաստիճանից^{*}: Երբեմն, մեխանիկական աշխատանքի նմանությամբ, a -ն անվանում են ընդհան-

^{*} Ոչ ստատիկ պրոցեսներում տարրական աշխատանքը նույնպես որոշվում է (4.1) բանաձևով, սակայն A -ն արդեն կախված է արտաքին և ներքին պարամետրերից, ինչպես նաև նրանց ժամանակային ածանցյալներից:

բացված կոորդինատ, իսկ A -ն՝ ընդհանրացված ուժ: Եթե պրոցեսի ընթացքում միաժամանակ փոխվում են n արտաքին պարամետրեր, ապա (4.1) բանաձևը փոխարինվում է

$$\delta W = \sum_{i=1}^n A_i da_i : \quad (4.2)$$

բանաձևով, որտեղ A_i -ն a_i պարամետրին համալուծ ուժն է:

Բերենք մի քանի օրինակ:

ա) Գազը լցված է շարժական պատեր ունեցող անոթում: Հաշվենք կատարված աշխատանքը նրա քվադրատատիկ ընդարձակման ընթացքում: Գազը անոթի պատի $d\sigma$ մակերեսի վրա, $d\sigma$ -ի նորմալի ուղղությամբ կազդի $Pd\sigma$ ուժով (P -ն գազի ճնշումն է): Այդ ուժի ազդեցության տակ $d\sigma$ տարրը կտեղափոխվի dl -ով (նկ.2): Տարրական աշխատանքի համար կստանանք

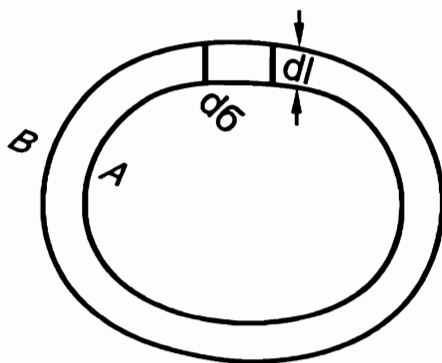
$$\delta W = Pd\sigma dl : \quad (4.3)$$

$dV = d\sigma dl$ -ն գազի ծավալի անվերջ փոքր փոփոխությունն է, հետևաբար

$$\delta W = PdV : \quad (4.4)$$

Համեմատելով (4.4)-ը (4.1)-ի հետ, կարող ենք ասել, որ դիտարկվող պրոցեսում ընդհանրացված կոորդինատը ծավալն է ($a = V$), իսկ ընդհանրացված ուժը՝ ճնշումը ($a = P$): Գազի կատարած լրիվ աշխատանքը հավասար է

$$W_{12} = \int_{V_1}^{V_2} PdV : \quad (4.5)$$



նկ. 2

բ) Դիտարկենք դիէլեկտրիկի բևեռացման հետևանքով կատարված աշխատանքը: Էլեկտրաստատիկայից հայտնի է, որ կապված լիցքերի շեղման հետևանքով առաջացած էլեկտրական դաշտի փոփոխման աշխատանքը որոշվում է

$$\delta W = -\frac{1}{4\pi} \vec{E} d\vec{D} = -\frac{1}{4\pi} (E_x dD_x + E_y dD_y + E_z dD_z) \quad (4.6)$$

բանաձևով ($\vec{E}$ -ն էլեկտրական դաշտի լարվածությունն է, $\vec{D}$ -ն՝ ինդուկցիան): Համեմատելով (4.6)-ը (4.2) –ի հետ, տեսնում ենք, որ

$$a_1 = D_x, \quad a_2 = D_y, \quad a_3 = D_z,$$

$$A_1 = -\frac{1}{4\pi} E_x, \quad A_2 = -\frac{1}{4\pi} E_y, \quad A_3 = -\frac{1}{4\pi} E_z: \quad (4.7)$$

Իզոտրոպ դիէլեկտրիկում ($\vec{D} \parallel \vec{E}$)՝

$$\delta W = -\frac{1}{4\pi} E dD \quad (a = E, A = D): \quad (4.8)$$

գ) Նույն ձևով, $\vec{B}$ ինդուկցիայով մագնետիկում $\vec{H}$ մագնիսական դաշտի լարվածության փոփոխությամբ պայմանավորված աշխատանքը որոշվում է հետևյալ արտահայտությամբ՝

$$\delta W = -\frac{1}{4\pi} (H_x dB_x + H_y dB_y + H_z dB_z), \quad (4.9)$$

$$a_i = (B_x, B_y, B_z), \quad A_i = \left(-\frac{1}{4\pi} H_x, -\frac{1}{4\pi} H_y, -\frac{1}{4\pi} H_z\right):$$

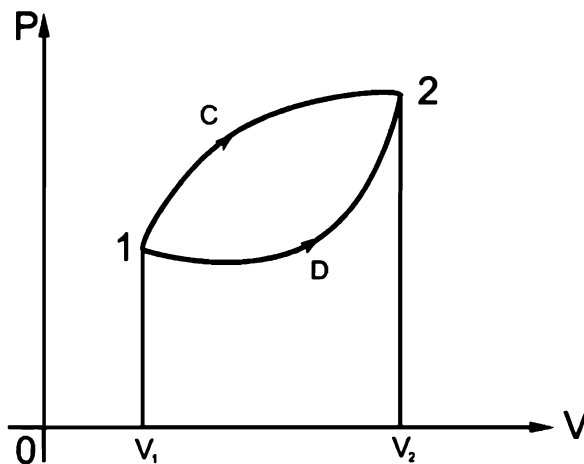
Աշխատանքն, ընդհանուր դեպքում, կախված է համակարգի մի վիճակից մյուսը անցնելու ձևից: Այդ պատճառով էլ ասում են, որ աշխատանքը

* δW -ն միավոր ծավալին բաժին ընկնող աշխատանքն է:

պրոցեսի ֆունկցիա է: Դրանում կարելի է համոզվել գազի քվադիստատիկ ընդարձակման աշխատանքի հաշվման օրինակով: 1 վիճակից 2 վիճակ անցնելիս գազի կատարած աշխատանքը որոշվում է (4.5) բանաձևով: Քվադիստատիկ պրոցեսում P ընդհանրացված ուժը կախված է V արտաքին պարամետրից և t ջերմաստիճանից՝ $P = P(V, t)$: Քանի որ P -ն կախված է ոչ միայն V -ից, այլև t -ից, ապա (4.5) ինտեգրալի արժեքը կախված է նրանից, թե ինչ ճանապարհով է գազը ընդարձակվել: Իրոք, եթե օգտվենք աշխատանքի հաշվման գրաֆիկական եղանակից (նկ. 3), ապա պարզ է, որ 1-ից 2 $1C2$ ճանապարհով անցնելիս աշխատանքը թվապես հավասար կլինի $1C2$ կորի տակ ընկած պատկերի մակերեսին, մինչդեռ $1D2$ ճանապարհով անցնելիս կստանանք աշխատանքի այլ թվային արժեք: Նկարից նաև երևում է, որ $1C2D1$ կորով կատարված աշխատանքը հավասար չէ զրոյի (հավասար է կորով շրջափակված պատկերի մակերեսին): Դրա վրա է հիմնված բոլոր ջերմային շարժիչների աշխատանքի սկզբունքը: Գրաֆիկական եղանակում $1C2D1$ կորով կատարված աշխատանքը կարելի է ներկայացնել կոնտուրային ինտեգրալի տեսքով.

$$W = \oint \delta W = \oint P(V, t) dV, \quad (4.10)$$

որտեղ dV -ն $1C2D1$ կոնտուրի տարրն է: Քանի որ $W \neq 0$, ապա δW -ն լրիվ դիֆերենցիալ չէ: Դա է պատճառը, որ (4.1) և այլ բանաձևերում տարրական աշխատանքը նշանակել ենք δW , այլ ոչ թե dW -ով:



նկ. 3

Հաշվենք աշխատանքը մի քանի տարրական պրոցեսներում:

Իզոխոր պրոցես ($V = \text{const}$): (4.1) սահմանումից հետևում է, որ այդ պրոցեսում աշխատանքը հավասար է զրոյի:

Իզոբար պրոցես ($P = \text{const}$): Համաձայն (4.5) բանաձևի $W_{AB} = P\Delta V$, որտեղ ΔV -ն գազի վերջնական և սկզբնական ծավալների տարբերությունն է:

Սդիաբատ պրոցես (ջերմամեկուսացված համակարգում ընթացող պրոցես): Փորձը ցույց է տալիս, որ ադիաբատ պրոցեսում մի հավասարակշիռ վիճակից (1) մյուսին (2) անցնելիս կատարված աշխատանքը կարելի է ներկայացնել հետևյալ տեսքով՝

$$W_{12} = -(U_2 - U_1), \quad (4.11)$$

որտեղ U -ն վիճակի ֆունկցիա է, այսինքն՝ կախված է համակարգի վիճակը նկարագրող արտաքին պարամետրերից և ջերմաստիճանից; U -ն կոչվում է *ներքին էներգիա*: Արտաքին պարամետրերի անվերջ փոքր փոփոխության դեպքում (4.11)-ը կընդունի

$$dU = -\sum_i A_i da_i \quad (4.12)$$

տեսքը: Այստեղից, մասնավորապես, բխում է, որ

$$A_i = -\left(\frac{\partial U}{\partial a_i}\right)_S, \quad (4.13)$$

որտեղ S ցուցիչը նշանակում է, որ մասնակի ածանցյալը հաշվելիս էնտրոպիան պետք է ընդունել հաստատուն:

Իզոթերմ պրոցես ($t = \text{const}$): Փորձերից հայտնի է, որ իզոթերմ պրոցեսում աշխատանքը ներկայացվում է

$$W_{12} = -(F_2 - F_1) \quad (4.14)$$

տեսքով, որտեղ F -ը վիճակի նոր ֆունկցիա է և կոչվում է *ազատ էներգիա*: Արտաքին պարամետրերի անվերջ փոքր փոփոխության դեպքում կարելի է գրել՝

$$dF = -\sum_i A_i da_i, \quad (4.15)$$

որտեղից՝

$$A_i = - \left(\frac{\partial F}{\partial a_i} \right)_i : \quad (4.16)$$

Այստեղ t ցուցիչը ցույց է տալիս, որ (4.16) ածանցյալը հաշվում են $t = \text{const}$ պայմանի դեպքում:

§5. Վիճակի հավասարումներ

Ինչպես արդեն նշել ենք, ջերմադինամիկական ոչ բոլոր պարամետրերն են իրարից անկախ: Համաձայն ջերմադինամիկայի երկրորդ կանխադրույթի՝ հավասարակշիռ վիճակում ներքին պարամետրերը արտաքին պարամետրերից և ջերմաստիճանից կախված ֆունկցիաներ են: Հետևաբար, կամայական b_k ներքին պարամետրի համար կարող ենք գրել՝

$$b_k = f(a_1, a_2, \dots, a_n; T) \equiv f(\tilde{a}_n; T), \quad (5.1)$$

որտեղ $\tilde{a}_n = (a_1, a_2, \dots, a_n)$, T –ն ջերմաստիճանն է Կելվինի սանդղակով:

Եթե ներքին պարամետրը համակարգի ներքին էներգիան է՝ $b_k = U$, ապա

$$U = U(a_1, a_2, \dots, a_n; T) = U(\tilde{a}_n; T) \quad (5.2)$$

հավասարումը կոչվում է *վիճակի կալորական հավասարում*, իսկ եթե $b_k = A_i$, կստանանք *վիճակի ջերմային հավասարումները*՝

$$A_i = A_i(a_1, a_2, \dots, a_n; T) = A_i(\tilde{a}_n; T) \quad (i = 1, 2, \dots, n): \quad (5.3)$$

Վիճակի կալորական և ջերմային հավասարումները ջերմադինամիկայի առաջին և երկրորդ օրենքների հետ միասին թույլ են տալիս որոշել հավասարակշիռ համակարգերի բոլոր ջերմային հատկությունները՝ Վիճակի հավասարումները ջերմադինամիկայում ստացվում են փորձից:

Բերենք վիճակի ջերմային հավասարման մի քանի օրինակ: Դիտարկենք այսպես կոչված *պարզ* ջերմադինամիկական համակարգեր, որոնք ենթարկ-

* “Կալորական” և “ջերմային” տերմինների օգտագործումը պայամանավորված է նրանով, որ վիճակի կալորական հավասարումից կարելի է գտնել ջերմունակությունը և այլ մեծություններ, որոնք արտահայտվում են կալորիաներով, իսկ ջերմային հավասարումից որոշվում է ջերմաստիճանը:

վում են միայն մեկ ընդհանրացված ուժի (A) ազդեցությանը և, հետևաբար, կախված են միայն մեկ (a) պարամետրից: Եթե $A = P$, $a = V$, ապա այդ դեպքում վիճակի ջերմային հավասարումը տալիս է ճնշման կախումը ծավալից և ջերմաստիճանից՝ $P = P(V, T)$:

Դասական իդեալական գազ: Ջերմադինամիկայում իդեալական կոչվում են այն գազերը, որոնք ենթարկվում են *գազային օրենքներին* (Բոյլ-Մարիոտի, Գեյ-Լյուսակի և Շառլի օրենքներ): Իդեալական գազի վիճակի հավասարումը հետևյալն է՝

$$P = \frac{RT}{V_m}, \quad (5.4)$$

որտեղ R -ը ունիվերսալ գազային հաստատունն է ($R = 8.314$ Ջ/Կ·մոլ): Այստեղից կարելի է ստանալ գազային օրենքները իզոթերմ, իզոբար և իզոխոր պրոցեսների համար:

Քվանտային իդեալական գազ: Իդեալական գազը կոչվում է քվանտային, եթե հաշվի են առնվում մասնիկների ալիքային հատկություններով, ինչպես նաև սպինով պայմանավորված երևույթները, որոնք էական են մեծ խտությունների և ցածր ջերմաստիճանների դեպքում: Քվանտային գազի վիճակի հավասարումը ընդհանուր դեպքում ներկայացվում է պարամետրական տեսքով՝

$$\frac{R}{V_m} = AT^{\frac{3}{2}} \int_0^{\infty} \frac{x^{\frac{1}{2}} dx}{e^{x-z} \pm 1}, \quad P = \frac{2}{3} AT^{\frac{5}{2}} \int_0^{\infty} \frac{x^{\frac{3}{2}} dx}{e^{x-z} \pm 1}: \quad (5.5)$$

Այստեղ z -ը պարամետր է, որն արտաքսելով կարելի է անմիջական կապ հաստատել P , V , T մեծությունների միջև (A -ն հաստատուն է, որը կախված է մասնիկների զանգվածից և սպինից, "+" նշանը համապատասխանում է ֆերմի-գազին, իսկ "-" -ը՝ բոզե-գազին, տես §41): Դասական սահմանին անցնելիս ($e^z \ll 1$) (5.5) բանաձևերից ստացվում է (5.4) -ը:

* Այս պարագրաֆի բոլոր բանաձևերում V_m -ը մեկ մոլ նյութի ծավալն է:

** Խոսքը գնում է ոչ թե փորձառական ճանապարհով, այլ վիճակագրական ֆիզիկայի մեթոդներով ստացված բանաձևի մասին, որը ստուգվում է փորձով:

Իրական գազ: Գազն անվանում են իրական, եթե նրանում միջմոլեկուլային փոխազդեցությունները չի կարելի արհամարհել: Իրական գազի համար փորձառական կամ կիսափորձառական ծանապարհով հայտնաբերված են մեծ թվով վիճակի հավասարումներ: Դրանցից ամենատարածվածը վան դեր Վաալսի հավասարումն է, որը որակապես ծիշտ է նկարագրում ոչ միայն իրական գազի վիճակը, այլև "գազ-հեղուկ" անցման երևույթը: Այդ հավասարումն ունի հետևյալ տեսքը՝

$$(P + \frac{a}{V_m^2})(V_m - b) = RT , \quad (5.6)$$

որտեղ a -ն և b -ն փորձառական հաստատուններ են, որոնք բնութագրում են մոլեկուլների միջև գործող ձգողական և վանողական ուժերը (տես Գլ.8):

Իրական գազի վիճակի հավասարումը երբեմն ներկայացվում է շարքի տեսքով.

$$P = \frac{RT}{V_m} (1 + \frac{B(T)}{V_m} + \frac{C(T)}{V_m^2} + \frac{D(T)}{V_m^3} + \dots) , \quad (5.7)$$

որտեղ $B, C, D, \dots$, մեծությունները կոչվում են վիրիալային գործակիցներ: Շարքի առաջին անդամը համապատասխանում է իդեալական գազին, $B(T)$ ֆունկցիան նկարագրում է մոլեկուլների զույգ առ զույգ փոխազդեցությունները, $C(T)$ -ն և $D(T)$ -ն՝ եռակի և քառակի փոխազդեցությունները և այլն: Վան դեր Վաալսի հավասարումը համապատասխանում է զույգ փոխազդեցությունների մոտավորությանը:

Պինդ մարմին: Եթե բյուրեղային ցանցի տատանումները ներկայացնենք որպես ատոմների հետ ջերմային հավասարակշռության մեջ գտնվող քվազիմասնիկների (ֆոնոնների) համակարգ, ապա "պինդ մարմնի վիճակի հավասարում" ասելով կհասկանանք ֆոնոնային գազի ճնշման կախումը ջերմաստիճանից և ծավալից: Զփոխազդող ֆոնոնային գազի համար, իզոտրոպ բյուրեղում ստացվում է հետևյալ հավասարումը՝

$$P = \frac{RT}{V_m} [\frac{x}{e^x - 1} - \frac{x}{3} D'(x)] , \quad (5.8)$$

որտեղ

$$x = \frac{T_D}{T}, \quad D(x) = \frac{3}{x^3} \int_0^x \frac{z^3 dz}{e^z - 1}, \quad D'(x) = \frac{dD}{dx}, \quad T_D = \frac{\hbar \bar{u}}{\chi} \left(\frac{6\pi^2 N_A}{V_m} \right)^{\frac{1}{3}} \quad -\text{ը}$$

Դեբայի ջերմաստիճանն է ($\bar{u}$ -ն պիկո մարմնում ձայնի միջին արագությունն է, $\hbar = \frac{h}{2\pi}$; h -ը, χ -ն, N_A -ն համապատասխանաբար, Պլանկի, Բոլցմանի և

Ավոգադրոյի հաստատուններն են):

(5.8) հավասարման ուսումնասիրությունը ցույց է տալիս, որ ցածր ջերմաստիճաններում ($T \ll T_D$) ձևումը կախված չէ ծավալից և համեմատական է T -ի չորրորդ աստիճանին; բարձր ջերմաստիճաններում ($T \gg T_D$) (5.8) հավասարումը համընկնում է (5.4) բանաձևի հետ:

§6. Ջերմադինամիկայի առաջին օրենքը

Ջերմադինամիկայի առաջին օրենքը էներգիայի պահպանման օրենքն է ջերմադինամիկական համակարգերի համար: Այն հաստատում է, որ համակարգի էներգիայի փոփոխությունը հավասար է թերմոստատից ստացված կամ նրան տված էներգիային: Եթե հաշվի առնենք, որ ջերմադինամիկական փոխազդեցությունները երեքն են (տես §1), ապա ակներև կդառնա, որ համակարգի էներգիան կարելի է փոփոխել պրոցեսի ընթացքում կատարված աշխատանքի, ջերմափոխանակման և სიութაփոխանակման միջոցով: Առայժմ ենթադրելով, որ სიութაփոխանակումը բացակայում է և բացառելով համակարգի (որպես ամբողջություն) մեխանիկական էներգիան, ձևակերպենք հետևյալ օրենքը (ջերմադինամիկայի առաջին օրենք)`

Յուրաքանչյուր ջերմադինամիկական համակարգի համար գոյություն ունի վիճակի միարժեք ֆունկցիա` ներքին էներգիա, որն աճում է համակարգին հաղորդված  $\delta Q$  ջերմաքանակի և նվազում` նրա կողմից կատարված δW աշխատանքի չափով:

Օգտվելով ներքին էներգիայի նշանակումից (§4), ջերմադինամիկայի առաջին օրենքը կարելի է արտահայտել հետևյալ բանաձևով`

$$dU(\tilde{a}_n, \tilde{b}_n, T) = \delta Q - \delta W \quad (6.1)$$

որտեղ $\tilde{a}_n$ -ն և $\tilde{b}_n$ -ն արտաքին և ներքին պարամետրերի համախմբերն են: Հաշվի առնելով (4.2) բանաձևը, (6.1) հավասարումը կարելի է ներկայացնել նաև հետևյալ տեսքով՝

$$\delta Q = \sum_{i=1}^n A_i da_i + dU(\tilde{a}_n, \tilde{b}_n, T) : \quad (6.2)$$

$1 \rightarrow 2$ վերջավոր պրոցեսի դեպքում, իստեգրելով (6.2)-ը, կստանանք՝

$$Q_{12} = W_{12} + U_2 - U_1 \quad (6.3)$$

որտեղ Q_{12} , W_{12} մեծությունները կախված են $1 \rightarrow 2$ պրոցեսից, իսկ $(U_2 - U_1)$ -ը՝ 1 և 2 վիճակներից: Մասնավորապես, շրջանային պրոցեսում $U_1 = U_2$ և (6.3)-ից

$$Q_{12} = W_{12} , \quad (6.4)$$

այսինքն՝ ցիկլի ընթացքում կատարված դրական աշխատանքը հավասար է համակարգին տրված և նրանից վերցրած ջերմաքանակների գումարին (համապատասխան նշաններով):

Ջերմադինամիկայի առաջին օրենքը, գրված (6.2) արտահայտության տեսքով, արդարացի է ինչպես քվազիստատիկ, այնպես էլ՝ ոչ ստատիկ պրոցեսների համար: Քվազիստատիկ պրոցեսում ներքին էներգիան կախված է արտաքին պարամետրերից և ջերմաստիճանից (§5): Այդ դեպքում, հաշվի առնելով նաև, որ նրա անվերջ փոքր փոփոխությունը լրիվ դիֆերենցիալ է, կարող ենք գրել.

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{\tilde{a}_n} dT + \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial U}{\partial a_i} \right)_{T, \tilde{a}_i'} da_i , \quad (6.5)$$

որտեղ $\tilde{a}_i' = (a_1, \dots, a_{i-1}, a_{i+1}, \dots, a_n)$: Տեղադրելով (6.5)-ը (6.2)-ում, կստանանք՝

$$\delta Q = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{\tilde{a}_n} dT + \sum_{i=1}^n \left[\left(\frac{\partial U}{\partial a_i} \right)_{T, \tilde{a}_i'} + A_i \right] da_i : \quad (6.6)$$

Այս բանաձևից երևում է, որ δQ -ն, ի տարբերություն dU -ի, լրիվ դիֆերենցիալ չէ, որովհետև լրիվ դիֆերենցիալ չէ $\sum_i A_i da_i$ աշխատանքը:

§7. Ջերմունակություն

Ջերմունակությունը մարմնի ջերմաստիճանը 1 Կ-ով փոփոխելու համար անհրաժեշտ ջերմաքանակն է: Եթե այն նշանակենք C -ով, ապա

$$C = \frac{\delta Q}{dT} : \quad (7.1)$$

Քանի որ, ինչպես վերևում նշվեց, δQ -ն վիճակի ֆունկցիա չէ, այլ կախված է անցման պրոցեսից, ապա C -ն նույապես որոշվում է պրոցեսի բնույթով: Ջերմունակությունը հաշվելիս, սովորաբար, նշում են, թե որ պարամետրն է պրոցեսի ընթացքում մնում հաստատուն: Ելնելով դրանից (7.1) սահմանումը ընդհանուր դեպքում կարելի է գրել հետևյալ տեսքով՝

$$C_{\tilde{a}_i, \tilde{A}_i} = \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_{\tilde{a}_i, \tilde{A}_i} , \quad (7.2)$$

որտեղ $\tilde{a}_i$ և $\tilde{A}_i$ ցուցիչներով նշանակված են բոլոր այն արտաքին պարամետրերն ու նրանց համալուծ ուժերը, որոնք տվյալ պրոցեսի ընթացքում մնում են հաստատուն: Տեղադրելով (6.6) -ը (7.2) -ում, կստանանք՝

$$C_{\tilde{a}_i, \tilde{A}_i} = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{\tilde{a}_n} + \sum_{i=1}^n \left[\left(\frac{\partial U}{\partial a_i} \right)_{T, \tilde{a}_i'} + A_i \right] \left(\frac{\partial a_i}{\partial T} \right)_{\tilde{a}_i, \tilde{A}_i} : \quad (7.3)$$

Եթե հաստատուն են բոլոր արտաքին պարամետրերը ($a_i = const$), ապա (7.3) արտահայտության երկրորդ գումարելին դառնում է զրո, ուստի

$$C_{\tilde{a}_n} = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{\tilde{a}_n}, \quad (7.4)$$

իսկ եթե հաստատուն են բոլոր ընդհանրացված ուժերը, ապա

$$C_{\tilde{A}_n} = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{\tilde{a}_n} + \sum_{i=1}^n \left[\left(\frac{\partial U}{\partial a_i} \right)_{T, \tilde{a}_i'} + A_i \right] \left(\frac{\partial a_i}{\partial T} \right)_{\tilde{A}_n}, \quad (7.5)$$

որտեղ $\tilde{A}_n = (A_1, A_2, \dots, A_n)$: (7.5) -ից հանելով (7.4) -ը, կստանք կարևոր առնչություն.

$$C_{\tilde{A}_n} - C_{\tilde{a}_n} = \sum_{i=1}^n \left[\left(\frac{\partial U}{\partial a_i} \right)_{T, \tilde{a}_i'} + A_i \right] \left(\frac{\partial a_i}{\partial T} \right)_{\tilde{A}_n} : \quad (7.6)$$

Ստացված բանաձևերը ծիշտ են կամայական զանգվածով մարմնի համար: Գործնականում օգտվում են միավոր զանգվածին ընկնող (տեսակարար) և մեկ մոլին ընկնող (մոլային) ջերմունակություններից: Եթե տեսակարար ջերմունակությունը նշանակենք c -ով, իսկ մոլայինը՝ c_μ -ով, ապա $c = C/m$, $c_\mu = C_\nu/\nu = \mu \cdot c$ (ν -ն նյութի քանակն է, m -ը՝ մարմնի զանգվածը, μ -ն՝ մոլային զանգվածը):

Դիտարկենք պարզ համակարգ, որը բնութագրվում է $a = V$ արտաքին պարամետրով և $A = P$ ընդհանրացված ուժով: Այդպիսի համակարգում գործնական նշանակություն ունեն C_ν և C_p ջերմունակությունները: Իզոխոր պրոցեսի համար (7.4)-ից կստանանք՝

$$C_\nu = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_\nu, \quad (7.7)$$

իսկ իզոբար պրոցեսի համար՝

$$C_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_p + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + P \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p : \quad (7.8)$$

Ջերմունակությունների տարբերությունը, ըստ (7.6) –ի որոշվում է հետևյալ բանաձևով՝

$$C_p - C_v = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + P \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p : \quad (7.9)$$

Հաշվենք $C_p - C_v$ -ն 1 մոլ իդեալական գազի համար: Իդեալական գազի ներքին էներգիան, փոխազդեցության բացակայության պատճառով, կախված չէ ծավալից՝

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = 0; \text{ իդեալական գազի վիճակի հավասարումից (1մոլ գազի համար)} \quad \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{R}{P}: \text{ Հետևաբար՝}$$

$$c_{\mu p} - c_{\mu v} = R, \quad (7.10)$$

որը կոչվում է Մայերի հավասարում: Ինչպես տեսնում ենք, $c_{\mu p} > c_{\mu v}$, որն ունի պարզ ֆիզիկական իմաստ. իդեալական գազը իզոբար եղանակով տաքացնելիս անհրաժեշտ է լրացուցիչ ջերմաքանակ ծախսել նրա ընդարձակման վրա:

Ջերմադինամիկական հետազոտություններում, ջերմունակությունից բացի, կարևոր նշանակություն ունի *թաքնված ջերմությունը*: Դա այն ջերմաքանակն է, որն անհրաժեշտ է կամայական a_i արտաքին պարամետրը մեկ միավորով փոփոխելու համար, եթե մնացած արտաքին պարամետրերը և ջերմաստիճանը մնում են հաստատուն: Համաձայն սահմանման՝

$$\ell_i = \left(\frac{\partial Q}{\partial a_i} \right)_{T, \vec{a}_i'} \quad (7.11)$$

(ℓ_i -ն թաքնված ջերմությունն է): Այժմ, (6.6) և (7.11) բանաձևերից կունենանք՝

$$\ell_i = \left(\frac{\partial U}{\partial a_i} \right)_{T, \vec{a}_i} + A_i; \quad (7.12)$$

Օգտվելով այս առնչությունից, ջերմադինամիկայի առաջին օրենքն արտահայտող (6.6) հավասարումը կարելի է բերել հետևյալ տեսքի՝

$$\delta Q = c_{\vec{a}_n} dT + \sum_{i=1}^n \ell_i da_i; \quad (7.13)$$

$T, a_1, a_2, \dots, a_n$ պարամետրերի լրիվ դիֆերենցիալներով արտահայտվող այս գծային ձևը կոչվում է *Պֆաֆի ձև*: Պֆաֆի ձևերի կարևոր առանձնահատկության հետ կծանոթանանք §9-ում:

§8. Պոլիտրոպ պրոցես

Պոլիտրոպ կոչվում է այն պրոցեսը, որի ընթացքում համակարգի ջերմունակությունը չի փոխվում ($C = \text{const}$): Օգտվելով ջերմադինամիկայի առաջին օրենքից, ստանանք այդ պրոցեսը նկարագրող հավասարումը: Դիտարկենք պարզ համակարգ, որը բնութագրվում է a արտաքին պարամետրով: Պարզ համակարգի ջերմունակությունը, համաձայն (7.1) և (6.6) բանաձևերի, հավասար է

$$C = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_a + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial a} \right)_T + A \right] \frac{da}{dT}, \quad (8.1)$$

որտեղ $C = \text{const}$: Այստեղ $\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_a = C_a$, ուստի՝

$$C - C_a = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial a} \right)_T + A \right] \frac{da}{dT}; \quad (8.2)$$

$A = \text{const}$ ընդհանրացված ուժի դեպքում (8.2) հավասարումը կընդունի հետևյալ տեսքը՝

$$C_A - C_a = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial a} \right)_T + A \right] \left(\frac{\partial a}{\partial T} \right)_A : \quad (8.3)$$

Բաժանելով (8.3) –ը (8.2)-ի վրա ($C \neq C_a$) կստանանք՝

$$dT - \frac{C_A - C_a}{C - C_a} \left(\frac{\partial T}{\partial a} \right)_A da = 0 : \quad (8.4)$$

Այս հավասարումը պոլիտրոպ պրոցեսի դիֆերենցիալ հավասարումն է T և a փոփոխականներով; $(\partial T / \partial a)_A$ ածանցյալը կարելի է հաշվել, եթե հայտնի է վիճակի ջերմային հավասարումը՝ $A = A(a, T)$: Իրոք, դիֆերենցելով վերջինս, $dA = 0$ պայմանից կստանանք՝

$$\left(\frac{\partial T}{\partial a} \right)_A = - \frac{\left(\frac{\partial A}{\partial a} \right)_T}{\left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_a}, \quad (8.5)$$

որը կախված է a -ից և T -ից:

Դիցուք՝ $a = V$ և $A = P$: Այդ դեպքում (8.4) հավասարումը կարելի է գրել հետևյալ տեսքով՝

$$dT + (n-1) \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_P dV = 0, \quad (8.6)$$

որտեղ

$$n = \frac{C - C_p}{C - C_v} \quad (8.7)$$

մեծությունը կոչվում է պոլիտրոպի ցուցիչ: (8.6) արտահայտությունը կարելի է իստեգրել, եթե հայտնի է վիճակի ջերմային հավասարումը՝ $P = P(V, T)$:

* C_a և C_A ջերմունակությունները հաշվելու համար անհրաժեշտ է իմանալ նաև վիճակի կալորական հավասարումը՝ $U = U(a, T)$:

Դիտարկենք իդեալական գազ: Այդ դեպքում (5.4) հավասարումից և (8.5) առնչությունից կստանանք՝ $(\partial T / \partial V)_p = T / V$: Այժմ (8.6) հավասարումը կընդունի հետևյալ տեսքը՝

$$\frac{dT}{T} + (n-1) \frac{dV}{V} = 0 : \quad (8.8)$$

Իստեգրելով (8.8)-ը, կստանանք պոլիտրոպի հավասարումը T, V փոփոխականներով՝

$$TV^{n-1} = const : \quad (8.9)$$

Եթե օգտվենք (5.4) բանաձևից, ապա պոլիտրոպի հավասարումը կարելի է ներկայացնել նաև P, V և P, T փոխականներով՝

$$PV^n = const , \quad (8.10)$$

$$\frac{P^{n-1}}{T^n} = const : \quad (8.11)$$

Դիտարկենք մի շարք մասնավոր դեպքեր:

Իզոբար պրոցես: Ունենք $C = C_p$, $n = 0$, ուստի (8.9) -ից և (8.10)-ից կստանանք $P = const$, $V / T = const$ (Գեյ-Լյուսակի օրենք):

Իզոթերմ պրոցես: Այդ դեպքում $C = \pm\infty$, $n = 1$: Այսպիսով՝ $T = const$, $P \cdot V = const$ (Բոյլ-Մարիոտի օրենք):

Իզոխոր պրոցես: Այժմ $C = C_v$, $n \rightarrow \pm\infty$: Բարձրացնելով (8.10) և (8.11) հավասարումները n^{-1} աստիճան և կատարելով սահմանային անցում, կստանանք Շառլի օրենքը՝ $V = const$, $P / T = const$:

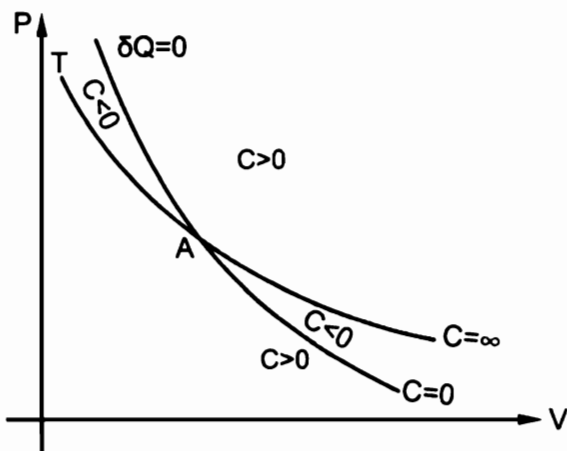
Ադիաբատ պրոցես: Այդ պրոցեսում $\delta Q = 0$, $C = 0$, $n = \gamma = C_p / C_v$, ուստի (8.9)-(8.11) բանաձևերից կստանանք՝

$$TV^{\gamma-1} = const, \frac{P^{\gamma-1}}{T^\gamma} = const, PV^\gamma = const : \quad (8.12)$$

Այս բանաձևերից վերջինը հայտնի է որպես Պուասոնի հավասարում, γ -ն կոչվում է ադիաբատի ցուցիչ:

Բերենք նշված պրոցեսների գրաֆիկները PV հարթության մեջ (նկ. 4): Նկարից երևում է, որ ադիաբատ պրոցեսում ծավալի մեծացման հետ ձնշումն ավելի արագ է ընկնում, քան իզոթերմ պրոցեսում: Մաթեմատիկորեն կորի այդպիսի վարքը պայմանավորված է նրանով, որ Պուասոնի հավասարման մեջ $\gamma > 1$: Վերջավոր ցուցիչ ունեցող պոլիտրոպ պրոցեսների գրաֆիկները ընկած են իզոթերմ և ադիաբատ պրոցեսները նկարագրող կորերի միջև:

Պոլիտրոպի հավասարումները մեծ կիրառություն ունեն, մասնավորապես, աստղաֆիզիկայում: Նրանք նկարագրում են նյութի վիճակը աստղերի ընդերքում, ինչպես նաև օգտագործվում են աստղային մոդելներ կառուցելիս:



նկ.4

§ 9. Ջերմադինամիկայի երկրորդ օրենքը

Աշխատանքի և ջերմության փոխադարձ կերպափոխումների բազմամյա ուսումնասիրությունները ցույց են տվել, որ էներգիայի փոխանցման այս երկու ձևերը իրար համարժեք չեն: Եթե աշխատանքը ամբողջությամբ կարող է վերածվել ջերմության, փոխելով միայն ջերմություն կլանող մարմնի վիճակը, ապա հաղորդված ջերմաքանակը հավասար չէ կատարված աշխատանքին, քանի որ այդ պրոցեսում փոփոխություններ են տեղի ունենում ինչպես "բանող մարմնում", այնպես էլ՝ նրա շրջապատում: Այտեղից հետևում է մի շարք պրոցեսների անհնարիությունը, որոնք, եթե տեղի ունենային, չէին հակասի ջերմադինամիկայի առաջին օրենքին: Ջերմադինամի-

կայի երկրորդ օրենքը, փաստորեն, նման երևույթների անհնարինության պնդումն է: Գոյություն ունեն այս օրենքի մի շարք ձևակերպումներ, որոնք, իհարկե, համարժեք են իրար: Բերենք այդ ձևակերպումներից ամենահայտնիները.

I. Անհնար է ստեղծել պարբերաբար գործող մեքենա, որն աշխատանք կատարեր շրջապատից կլանած ջերմության հաշվին, համակարգում չառաջացնելով այլ փոփոխություններ (Թոմսոն և Պլանկ):

Այս պնդումը ժխտում է այսպես կոչված երկրորդ կարգի հավերժական շարժիչների գոյությունը: Այդպիսի շարժիչ ստեղծելու անհաջող փորձը կարելի է համարել ջերմադինամիկայի երկրորդ օրենքի փորձնական ապացույցը:

II. Համասեռ ջերմաստիճան ունեցող համակարգի կամայական հավասարակշիռ վիճակի համար գոյություն ունի նրանից անվերջ փոքրով տարբերվող մեկ այլ վիճակ, որին երբեք չի կարելի հասնել ադիաբատ պրոցեսով (Կարաթեոդորիի սկզբունք):

III. Ջերմությունը ինքնաբերաբար չի կարող սառը մարմնից անցնել տաք մարմնին, եթե համակարգում այլ փոփոխություններ տեղի չեն ունենում (Կլաուզիուս): Այս ձևակերպումը թույլ է տալիս տարբեր ջերմաստիճանի երկու մարմիններ իրար հետ համեմատելով պարզել, թե նրանցից որի ջերմաստիճանն է ավելի բարձր:

Ապացուցենք I և II ձևակերպումների համարժեքությունը, մյուսներինը թողնելով ընթերցողին: Ապացուցումը կատարենք հակասող ենթադրության եղանակով. ընդունենք որ Կարաթեոդորիի սկզբունքը սխալ է: Այդ դեպքում, նախօրոք ընտրված հավասարակշիռ վիճակին մոտ ինչպիսի երկրորդ վիճակ էլ վերցնենք, նրանց միջև հնարավոր է անցում ադիաբատ պրոցեսով: Դիցուք, համակարգը 1 վիճակից 2-ին անցնում է իզոթերմ պրոցեսով՝ կլանելով Q_{12} ջերմաքանակ և կատարելով W_{12} աշխատանք: Այժմ, համակարգը ադիաբատ պրոցեսով 2 վիճակից տեղափոխենք 1 վիճակ: Համաձայն ջերմադինամիկայի առաջին օրենքի $1 \rightarrow 2$ անցման համար կարող ենք գրել

$$Q_{12} = U_2 - U_1 + W_{12}, \quad (9.1)$$

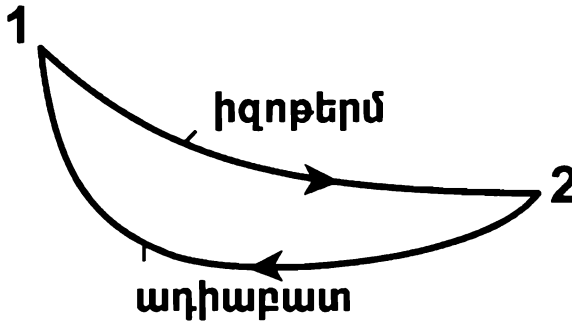
իսկ $2 \rightarrow 1$ անցման համար՝

$$0 = U_1 - U_2 + W_{21} : \quad (9.2)$$

Իրար գումարելով (9.1) և (9.2) բանաձևերը, կստանանք՝

$$Q_{12} = W_{12} + W_{21} > 0 : \quad (9.3)$$

Այդպիսով, առաջարկվեց ցիկլ (նկ.5), որի միակ արդյունքը եղավ այն, որ շրջապատից կլանած Q_{12} ջերմաքանակը ամբողջությամբ վերածվեց աշխատանքի, որը հակասում է ջերմադինամիկայի երկրորդ օրենքի I ձևակերպմանը: Հետևաբար, մնում է ընդունել, որ Կարաթեոդորիի սկզբունքը ճիշտ է :



նկ. 5

Անցնենք ջերմադինամիկայի երկրորդ օրենքի մաթեմատիկական ձևակերպմանը շրջելի պրոցեսների համար: Ինչպես §6-ում տեսանք, ջերմադինամիկայի առաջին օրենքով ներմուծվեց վիճակի ֆունկցիա՝ ներքին էներգիան: Ցույց տանք, որ ջերմադինամիկայի երկրորդ օրենքը բերում է վիճակի մեկ այլ ֆունկցիայի՝ էնտրոպիայի սահմանմանը: Օգտվելով (4.2), (4.15), (4.16) բանաձևերից, կամայական շրջելի պրոցեսի ընթացքում կատարված աշխատանքի համար կստանանք՝

$$\delta W = -dF + \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{\vec{a}_n} dT , \quad (9.4)$$

որտեղ

$$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{\tilde{a}_n} dT + \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial F}{\partial a_i} \right)_{T, \tilde{a}_i} da_i : \quad (9.5)$$

Տեղադրելով (9.4)-ը (6.1)-ում, ջերմադինամիկայի առաջին օրենքը կարելի է ներկայացնել

$$\delta Q = dU - dF + \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{\tilde{a}_n} dT \quad (9.6)$$

տեսքով: Կատարենք հետևյալ նշանակումները՝

$$G = U - F, \quad \sigma = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{\tilde{a}_n} \quad (9.7)$$

(G -ն երբեմն անվանում են կապված էներգիա): Այստեղից, (9.6)-ի փոխարեն կունենանք՝

$$\delta Q = dG - \sigma dT : \quad (9.8)$$

Ինչպես արդեն նշել ենք, δQ -ն լրիվ դիֆերենցիալ չէ: Սակայն կարելի է ապացուցել, որ այն ունի ինտեգրող բազմապատկիչ, այսինքն՝ մի $\mu(T)$ ֆունկցիա, որը բազմապատկվելով δQ -ով, տալիս է որոշ S ֆունկցիայի լրիվ դիֆերենցիալ.

$$\mu(T)\delta Q = dS : \quad (9.9)$$

Դրա համար, նախ, ցույց տանք, որ G , σ և T մեծությունները իրարից անկախ չեն: Իրոք, եթե ընդունենք, որ G -ն և σ -ն իրարից անկախ են, ապա թույլատրելի է, որ $G = g(T)$, որտեղ $g(T)$ -ն կամայական ֆունկցիա է: Դիտարկենք ադիաբատ պրոցես: Այս դեպքում, (9.8)-ից՝

$$dG - \sigma dT = 0 : \quad (9.10)$$

Այստեղից հետևում է որ $\sigma = g'(T)$: $G = g(T)$ և $\sigma = g'(T)$ հավասարումները G , σ , T տարածության մեջ պատկերում են մի կոր, որը

նկարագրում է ադիաբատ պրոցես: Համակարգի յուրաքանչյուր վիճակին համապատասխանում է որոշ (G, T) կետ, որի շարժման ուղղությունը որոշվում է $g'(T) = \frac{dG}{dT}$ ածանցյալով:

Քանի որ $g(T)$ ֆունկցիան կամայական է, ապա G, T հարթության մեջ միշտ կարելի է տանել մի գիծ, որն անցնում է նրա ցանկացած երկու կետով: Բայց դա նշանակում է. որ կամայական երկու վիճակներ իրար կարող են անցնել ադիաբատ պրոցեսով, որը հակասում է Կարաթեոդորիի սկզբունքին: Այսպիսով, մնում է ընդունել, որ G, σ, T փոփոխականները կախված են իրարից, այսինքն՝

$$G = g(\sigma, T) : \quad (9.11)$$

Այդ դեպքում (9.8)-ը բերվում է երկու անկախ փոփոխականներից կախված արտահայտության՝

$$\delta Q = \left(\frac{\partial g(\sigma, T)}{\partial \sigma} \right)_T d\sigma + \left[\left(\frac{\partial g(\sigma, T)}{\partial T} \right)_\sigma - \sigma \right] dT : \quad (9.12)$$

Ստացված բանաձևը իրենից ներկայացնում է σ և T փոփոխականների լրիվ դիֆերենցիալներով արտահայտված երկրորդ կարգի գծային ձև (Պֆաֆի ձև), որը միշտ ունի $\mu(T)$ ինտեգրող բազմապատկիչ: Գտնենք այդ ֆունկցիան: Դրա համար դիտարկենք երկու մասից բաղկացած հավասարակշիռ համակարգ: Համաձայն ջերմադինամիկայի երկրորդ կանխադրույթի (ադիտիվության սկզբունք) համակարգի ներքին և ազատ էներգիաները կարելի է ներկայացնել նրա առանձին մասերի էներգիաների գումարների տեսքով՝

$$U = U_1 + U_2, \quad F = F_1 + F_2, \quad (9.13)$$

ընդ որում, քանի որ $\sigma = -\left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{\tilde{a}_n}$, ապա

$$\sigma = \sigma_1 + \sigma_2 : \quad (9.14)$$

Համաձայն (9.7) սահմանման, ադիտիվությամբ օժտված է նաև $G = g(\sigma, T)$ ֆունկցիան, հետևաբար

$$g(\sigma_1 + \sigma_2, T) = g_1(\sigma_1, T) + g_2(\sigma_2, T): \quad (9.15)$$

Այս արտահայտությունը իրենից ներկայացնում է ֆունկցիոնալ հավասարում, որի լուծումը գտնելու համար այն ածանցենք նախ ըստ σ_1 -ի, ապա՝ σ_2 -ի: Կստանանք՝

$$g'(\sigma_1 + \sigma_2, T) = g'_2(\sigma_2, T); \quad g'(\sigma_1 + \sigma_2, T) = g'_1(\sigma_1, T): \quad (9.16)$$

Այսպիսով՝ $g'_2(\sigma_2, T) = g'_1(\sigma_1, T)$: Քանի որ σ_1 -ը և σ_2 -ը կամայական են, ապա վերջին հավասարությունը հնարավոր է միայն այն դեպքում, եթե g'_2 և g'_1 ֆունկցիաները ընդհանրապես կախված չեն σ_1 , σ_2 փոփոխականներից: Հետևաբար, կարող ենք գրել՝

$$g'_1(\sigma_1, T) = g'_2(\sigma_2, T) = g'(\sigma_1 + \sigma_2, T) = \alpha(T), \quad (9.17)$$

որտեղ $\alpha(T)$ -ն ջերմաստիճանից կախված ունիվերսալ ֆունկցիա է, այսինքն՝ նույնն է համակարգի բոլոր մասերի համար: Ինտեգրելով (9.17)-ը, կստանանք

$$g(\sigma, T) = \alpha(T)\sigma + \beta(T): \quad (9.18)$$

Այժմ (9.18)-ից որոշենք σ -ն և տեղադրենք (9.8)-ում .

$$\delta Q = dG - \frac{G - \beta(T)}{\alpha(T)} dT: \quad (9.19)$$

$\alpha(T)$ և $\beta(T)$ ֆունկցիաների տեսքը կախված է ջերմաստիճանային սանդղակի ընտրությունից: Եթե ջերմաստիճանը չափենք Կելվինի սանդղակով, ապա կարելի է ընտրել

$$\alpha(T) = T, \quad \beta(T) = 0: \quad (9.20)$$

Հաշվի առնելով վերջինս, (9.19)-ից կստանանք՝

$$\delta Q = dG - \frac{G}{T} dT: \quad (9.21)$$

Բաժանելով (9.21) հավասարման երկու մասն էլ T -ի վրա, դժվար չէ նկատել, որ

$$\frac{\delta Q}{T} = \frac{dG}{T} - \frac{G}{T^2} dT = d\left(\frac{G}{T}\right) = dS: \quad (9.22)$$

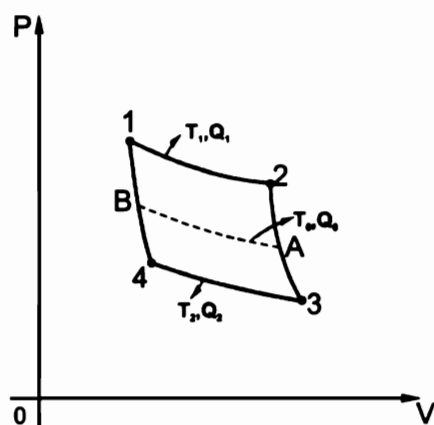
Այսպիսով, ցույց տվեցինք, որ δQ -ն ունի $\mu(T)=1/T$ ինտեգրող բազմապատկիչ, այնպես որ

$$\delta Q = TdS : \quad (9.23)$$

S -ը կոչվում է էնտրոպիա: Հաշվի առնելով, որ համաձայն (9.7) բանաձևի $S = (U - F)/T$, կարող ենք ասել, որ հավասարակշիռ համակարգերի համար էնտրոպիան $\tilde{a}_n$ արտաքին պարամետրերից և ջերմաստիճանից կախված մի նոր վիճակի ֆունկցիա է:

§10. Ջերմադինամիկայի երկրորդ օրենքը և Կառնոյի ցիկլը

Ջերմադինամիկայի երկրորդ օրենքից բխում է, որ իզոթերմ և ադիաբատ պրոցեսների գրաֆիկները կարող են հատվել միայն մի կետում: Հետևաբար, հնարավոր չէ կառուցել այնպիսի ցիկլ, որը բաղկացած լինի մեկ իզոթերմից և մեկ ադիաբատից: Պարզագույն փակ շրջելի պրոցեսը, որը հնարավոր է իրականացնել, բաղկացած է առնվազն երկու իզոթերմ և երկու ադիաբատ պրոցեսներից^{*}: Այդպիսի ցիկլը կոչվում է Կառնոյի ցիկլ (նկ.6):



նկ.6

^{*} Իզոթերմ պրոցեսները ջերմափոխանակմամբ ուղեկցվող միակ պրոցեսներն են, որոնք կատարվում են շրջելի եղանակով: Ադիաբատ պրոցեսները շրջելի են, եթե ընթանում են չափազանց դանդաղ, այսինքն քվազիստատիկ կերպով: Ցանկացած այլ պրոցեսում բանող մարմնի ջերմաստիճանը փոփոխվում է, ուստի, համաձայն ջերմադինամիկայի երկրորդ օրենքի, ջերմափոխանակումը մարմնի և ջերմային ռեզերվուարի միջև չի կարող շրջելի լինել:

Ցիկլի սկզբում բանող մարմինը 1 վիճակում Q_1 ջերմաքանակ է ստանում T_1 ջերմաստիճանով ջերմային ռեզերվուարից (ջեռուցից) և իզոթերմ կերպով ընդարձակվում է մինչև 2 վիճակը, արտաքին ծնշման ուժերի դեմ կատարելով W_{12} դրական աշխատանք: Այնուհետև, համակարգը ջերմամեկուսացնում են և ստիպում 23 ադիաբատով ընդարձակվել, որի հետևանքով բանող մարմինը սեփական ներքին էներգիայի հաշվին W_{23} աշխատանք է կատարում և սառչում մինչև T_2 ջերմաստիճանը: 3 վիճակում բանող մարմինը հպում են T_2 ջերմաստիճանով երկրորդ ջերմային ռեզերվուարին (սառնարանին) և իզոթերմ կերպով սեղմում մինչև 4 վիճակը, որի ընթացքում սառնարանին է անցնում Q_2 ջերմաքանակ, իսկ մարմինը կատարում է $-W_{34}$ բացասական աշխատանք: 4 վիճակը այնպես է ընտրվում, որպեսզի հետագա սեղմման ընթացքում բանող մարմինը 41 ադիաբատով վերադառնա սկզբնական վիճակին (այդ պրոցեսում համակարգը կատարում է $-W_{41}$ աշխատանք):

Կառնոյի ցիկլի ընթացքում կատարված աշխատանքը, համաձայն ջերմադինամիկայի առաջին օրենքի, հավասար է

$$W = W_{12} + W_{23} - W_{34} - W_{41} = Q_1 - |Q_2| ; \quad (10.1)$$

ցիկլի օգտակար գործողության գործակիցը (ՕԳԳ)՝

$$\eta = \frac{W}{Q_1} = \frac{Q_1 - |Q_2|}{Q_1} = 1 - \frac{|Q_2|}{Q_1} ; \quad (10.2)$$

Ապացուցենք հետևյալ թեորեմը. Կառնոյի ցիկլով աշխատող ջերմային մեքենայի ՕԳԳ-ն կախված է միայն ջեռուցչի T_1 և սառնարանի T_2 բացարձակ ջերմաստիճաններից և կախված չէ բանող նյութի տեսակից (Կառնոյի թեորեմ): Դրա համար դիտարկենք երկու ջերմային մեքենաներ, որոնք ունեն T_1 ջերմաստիճանով ընդհանուր ջեռուցիչ և T_2 ջերմաստիճանով ընդհանուր սառնարան: Դիցուք, մեքենաներից մեկի աշխատանքն ընթանում է 12341 ուղիղ ցիկլով և, հետևաբար նրա ՕԳԳ-ն որոշվում է (10.2) բանաձևով, իսկ մյուսը գործում է այլ բանող նյութով և 14321 հակառակ ցիկլով՝ երկու

* Այդպիսի մեքենան աշխատում է որպես սառեցնող մեքենա:

դեպքում էլ ցիկլի մակերեսը նույնն է, ուստի մեքենաների օգտակար աշխատանքները թվապես հավասար են իրար: Ընդ որում, սառեցնող մեքենան սառնարանից խլում է Q_2' ջերմաքանակ, իսկ ջեռուցչին հաղորդում Q_1' -ը: Այսպիսով, սառեցնող մեքենայի ՕԳԳ-ն հավասար է

$$\eta' = \frac{|W|}{Q_1'}: \quad (10.3)$$

Այժմ ենթադրենք, թե $\eta > \eta'$: Այդ դեպքում (10.2)-ից և (10.3)-ից կհետևի, որ $Q_1 < Q_1'$: Եթե այդ երկու մեքենաները գործեն միաժամանակ, այնպես որ ջերմային մեքենայից ստացված աշխատանքը ծախսվի սառեցնող մեքենան աշխատեցնելու վրա, ապա մի ցիկլից հետո բանող մարմինը կհայտնվի սկզբնական վիճակում, իսկ միջավայրի վիճակը կմնա անփոփոխ: Միակ արդյունքը կլինի այն, որ $\Delta Q = Q_1' - Q_1$ ջերմաքանակ սառնարանից կփոխանցվի ջեռուցչին: Բայց սա հակասում է ջերմադինամիկայի երկրորդ օրենքին, ուստի մեր արած այն ենթադրությունը, որ $\eta > \eta'$, սխալ է: Ճիշտ նույն ձևով, սխալ կլիներ ենթադրել, որ $\eta < \eta'$: Փոխելով առաջին և երկրորդ մեքենաների դերերը, կարելի է ապացուցել, որ η -ն փոքր չէ η' -ից: Մնում է ընդունել, որ $\eta = \eta'$: Դա նշանակում է, որ η -ն կախված է միայն ջերմաստիճանից, այսինքն՝

$$\frac{Q_1}{|Q_2|} = \alpha(T_1, T_2): \quad (10.4)$$

Այստեղ α -ն ունիվերսալ ֆունկցիա է, որը կախված չէ բանող նյութի տեսակից, ինչպես նաև մեքենայի կառուցվածքից:

Երկու ջերմային ռեզերվուարներին ավելացնենք երրորդը, որի T_0 ջերմաստիճանը ընկած է T_1 և T_2 ջերմաստիճանների միջև՝ $T_1 > T_0 > T_2$: Կառնոյի ցիկլը բաժանենք երկու ենթացիկլերի: Բոլոր սկզբում T_1 ջերմաստիճանով ջեռուցչից վերցված Q_1 ջերմաքանակի Q_0 մասը հաղորդվի միջանկյալ ռեզերվուարին՝ (12AB1 ցիկլը, տես նկ. 6): Հաջորդ քայլով, միջանկյալ ռեզերվուարը դիտելով որպես ջեռուցիչ (T_0 ջերմաստիճանում),

* Միջանկյալ ռեզերվուարը ծառայում է որպես սառնարան :

նրա ստացած Q_0 ջերմաքանակը հաղորդենք բանոց մարմնին, այնպես որ կատարվի BA34B, ցիկլը: Այդ ցիկլում T_2 ջերմաստիճան ունեցող ռեզերվուարին կհաղորդվի Q_2 ջերմաքանակ: Համաձայն (10.4) բանաձևի, այս երկու ենթացիկների համար կարող ենք գրել

$$\frac{Q_1}{|Q_0|} = \alpha(T_1, T_0), \quad \frac{Q_0}{|Q_2|} = \alpha(T_0, T_2), \quad (10.5)$$

կամ բազմապատկելով իրար՝

$$\frac{Q_1}{|Q_2|} = \alpha(T_1, T_0)\alpha(T_0, T_2): \quad (10.6)$$

Համեմատելով (10.4)-ը և (10.6)-ը, կստանանք՝

$$\alpha(T_1, T_2) = \alpha(T_1, T_0)\alpha(T_0, T_2): \quad (10.7)$$

Այստեղից, տեղադրելով $T_1 = T_2$ և հաշվի առնելով, որ $\alpha(T_1, T_1) = 1$, կստանանք $\alpha(T_1, T_0) = \alpha^{-1}(T_0, T_1)$: Այժմ (10.6) բանաձևը կներկայացվի հետևյալ տեսքով՝

$$\frac{Q_1}{|Q_2|} = \frac{\alpha(T_1, T_0)}{\alpha(T_2, T_0)}: \quad (10.8)$$

(T_1, T_2) միջակայքում T_0 -ն կարող է ընդունել ցանկացած արժեք, ուստի (10.8) առնչությունից հետևում է որ α -ն կախված չէ T_0 -ից: Հետևաբար՝

$$\frac{Q_1}{|Q_2|} = \frac{\alpha(T_1)}{\alpha(T_2)}: \quad (10.9)$$

Այսպիսով, (10.9)-ից և (9.20)-ից կհետևի, որ

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0: \quad (10.10)$$

Այս բանաձևը համարժեք է (9.23) բանաձևին: Իրոք, կիրառելով վերջինս Կառնոյի ցիկլի 123 և 341 պրոցեսների նկատմամբ, համապատասխանաբար, կունենանք՝

$$\frac{Q_1}{T_1} = S_3 - S_1, \quad \frac{Q_2}{T_2} = S_1 - S_3: \quad (10.11)$$

Գումարելով այս արտահայտություններն իրար, կստանանք (10.10) բանաձևը:

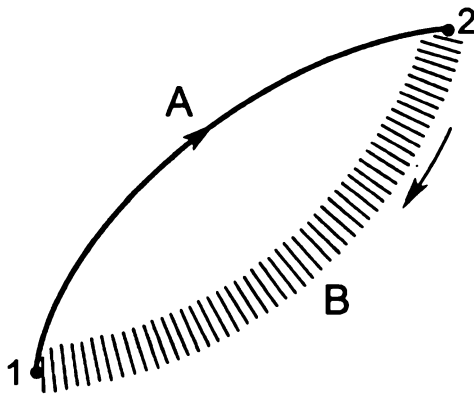
Օգտվելով (10.10) առնչությունից, կարող ենք հաշվել Կառնոյի ցիկլի ՕԳԳ-ն՝

$$\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}: \quad (10.12)$$

Քանի որ օգտակար աշխատանք ստանալու համար տարբեր ջերմաստիճանի երկու ջերմային ռեզերվուարների առկայությունը պարտադիր է, ապա $\eta < 1$: Այս արդյունքը կարելի է համարել շրջելի պրոցեսների համար ջերմադինամիկայի երկրորդ օրենքի նոր ձևակերպում:

§ 11. Ջերմադինամիկայի երկրորդ օրենքը ոչ շրջելի պրոցեսների համար

Քննարկենք ջերմադինամիկական համակարգի երկու իրար անվերջ մոտ հավասարակշիռ վիճակներ: Այդ վիճակների միջև անցումը կարող է կատարվել տարբեր պրոցեսներով: Դիտարկենք 1A2 և 1B2 պրոցեսները (նկ. 7), որոնցից առաջինը քվադիստատիկ է և, հետևաբար, շրջելի, իսկ երկրորդը՝ ոչ շրջելի: Դիցուք, շրջելի պրոցեսում համակարգը թերմոստատից ստանում է δQ ջերմաքանակ և կատարում է δW աշխատանք, իսկ ոչ շրջելի պրոցեսում՝ $\delta Q'$ ջերմաքանակ և կատարում է $\delta W'$ աշխատանք:



նկ. 7

Ջերմադինամիկայի առաջին օրենքը այս երկու պրոցեսների համար կարելի է արտահայտել հետևյալ բանաձևերով՝

$$\delta Q = dU + \delta W, \delta Q' = dU + \delta W' : \quad (11.1)$$

Դիտարկենք 1B2A1 բարդ ցիկլը, որը բաղկացած է 1B2 ոչ շրջելի և 2A1 շրջելի օղակներից: Այդ ցիկլի համար (11.1) հավասարումներից կստանանք

$$\delta Q' - \delta Q = \delta W' - \delta W : \quad (11.2)$$

Պարզենք այս արտահայտության աջ կամ ձախ մասերի նշանը: Հեշտ է նկատել, որ այն դրական չէ, քանի որ այդ դեպքում մենք կստանայինք մի շրջանային պրոցես, որում $\delta Q' - \delta Q$ ջերմաքանակը ամբողջությամբ վերածվում է $\delta W' - \delta W$ աշխատանքի, համակարգում չառաջացնելով ոչ մի փոփոխություն: Դա կհակասեր ջերմադինամիկայի երկրորդ օրենքին: (11.2) հավասարությունը չի կարող նաև զրո լինել: Վերջինս կնշանակեր, որ 1B2 պրոցեսը շրջելի է: Այսպիսով, մնում է եզրակացնել, որ (11.2) բանաձևի երկու կողմն էլ փոքր են զրոյից, այսինքն՝

$$\delta Q' < \delta Q : \quad (11.3)$$

Այս անհավասարությունը չի հակասում ջերմադինամիկայի երկրորդ օրենքին, որովհետև ստացվում է, որ համակարգի վրա կատարված աշխատանքը ամբողջությամբ վերածվել է ջերմության: Քանի որ (11.3)-ի աջ մասում գրված է շրջելի պրոցեսում ծախսված ջերմաքանակը, ապա այն կարելի է հաշվել (9.23) բանաձևով: Տեղադրելով (9.23)-ը (11.3)-ում, կստանանք՝

$$dS > \frac{\delta Q'}{T} : \quad (11.4)$$

Եթե 1 և 2 վիճակները իրարից տարբերվում են վերջավոր չափով, ապա էնտրոպիայի փոփոխությունը կստանանք, ինտեգրելով (11.4)-ը՝

$$S_2 - S_1 > \int_1^2 \frac{\delta Q'}{T}, \quad (11.5)$$

որտեղ S_1 -ը և S_2 -ը համակարգի էնտրոպիան է, համապատասխանաբար, 1 և 2 վիճակներում: (11.5) բանաձևը կարելի է կիրառել բարդ համակարգի նկատմամբ, որի տարբեր մասերի միջև տեղի ունի ոչ շրջելի ջերմափոխա-

նակում: Այդ դեպքում $\delta Q'$ -ը բաղկացած է երկու գումարելուց՝ $\delta Q' = \delta Q'_i + \delta Q'_n$, որտեղ $\delta Q'_i$ թերմոստատից ստացված ջերմաքանակն է, իսկ $\delta Q'_n$ -ը՝ այն ջերմաքանակը, որը համակարգը ստանում է ներքին ոչ շրջելի պրոցեսների հաշվին (ընդ որում, միշտ $\delta Q'_n > 0$): Եթե համակարգը ջերմամեկուսացված է ($\delta Q'_i = 0$), ապա

$$S_1 - S_2 > \sum_i \int_1^2 \frac{\delta Q'_{ni}}{T} > 0, \quad (11.6)$$

որտեղ գումարումը կատարվում է ըստ ներքին ոչ շրջելի պրոցեսներում հաղորդված ջերմաքանակների: (11.6) բանաձևից հետևում է, որ ադիաբատ մեկուսացված համակարգի էնտրոպիան աճում է: Այսպիսով, ջերմադիսամիկայի երկրորդ օրենքը պնդում է, որ ջերմային պրոցեսները ընթանում են որոշակի ուղղությամբ: Դրանով նրանք տարբերվում են մեխանիկական շարժումներից, որոնք միշտ շրջելի են:

(11.2) արտահայտության բացասական նշանը բերում է ևս մեկ կարևոր արդյունքի՝

$$\delta W > \delta W', \quad (11.7)$$

այսինքն՝ երկու վիճակների միջև շրջելի պրոցեսով կատարված աշխատանքն ավելի մեծ է, քան՝ ոչ շրջելի պրոցեսով կատարվածը: Սրանից, մասնավորապես, հետևում է, որ շրջելի և ոչ շրջելի ցիկլերը համեմատելիս ամենամեծ ՕԳԳ կունենա Կառնոյի շրջելի ցիկլը: Իրոք, եթե ոչ շրջելի ցիկլով աշխատող ջերմային մեքենան ստանում է նույնքան Q_1 ջերմաքանակ, որքան շրջելի մեքենան, ապա $\eta_{շրջ.} = W/Q_1$, $\eta_{ոչ\ շրջ.} = W'/Q_1$: Համաձայն (11.7) պայմանի՝ $W > W'$, ուստի

$$\eta_{շրջ.} > \eta_{ոչ\ շրջ.}, \quad (11.8)$$

$$1 - \eta_{շրջ.} < 1 - \eta_{ոչ\ շրջ.}: \quad (11.9)$$

Մյուս կողմից, համաձայն (10.2) և (10.12) բանաձևերի՝

$$1 - \eta_{շրջ.} = \frac{|Q'_2|}{Q_1} = \frac{T_2}{T_1}, \quad 1 - \eta_{ոչ\ շրջ.} = \frac{|Q_2|}{Q_1}, \quad (11.10)$$

որտեղ Q'_2 -ը և Q_2 -ը շրջելի և ոչ շրջելի ցիկլերում սառնարանի ստացած ջերմաքանակներն են: Հաշվի առնելով (11.9)-ը և (11.10)-ը, Կառնոյի ոչ շրջելի ցիկլի համար կստանանք՝

$$\frac{|Q_2|}{T_2} > \frac{Q_1}{T_1}, \quad (11.11)$$

կամ քանի որ $Q_2 < 0$,

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} < 0 : \quad (11.12)$$

Նկատենք, որ Կառնոյի շրջելի ցիկլի համար (11.12) անհավասարության փոխարեն տեղի ունի (10.10) հավասարությունը:

Որոշենք այն առավելագույն աշխատանքը, որը կատարվել է համակարգի կողմից ոչ շրջելի պրոցեսի ընթացքում: Շրջելի պրոցեսում կատարված աշխատանքը, համաձայն ջերմադինամիկայի առաջին և երկրորդ օրենքների, հավասար է՝

$$\delta W = TdS - dU - PdV, \quad (11.12)$$

որտեղ δW -ն մարմնի կատարած լրացուցիչ աշխատանքն է, չհաշված ծավալի փոփոխությամբ պայմանավորված PdV աշխատանքը: Տեղադրելով (11.12)-ը (11.7)-ում, կստանանք՝

$$\delta W_{\max} = TdS - dU - PdV \geq \delta W' : \quad (11.13)$$

Այսպիսով, այն աշխատանքը, որը համակարգը ոչ շրջելի պրոցեսում կատարում է միջավայրի նկատմամբ, միշտ փոքր է $\delta W_{\max}$ -ից և կհավասարվի նրան միայն այն դեպքում, եթե համակարգի S , U , V պարամետրերի փոփոխությունը կատարվում է շրջելի պրոցեսով:

§12. Էնտրոպիա: Ջերմադինամիկայի երրորդ օրենքը

Ջերմադինամիկայի առաջին և երկրորդ օրենքները ընդհանուր դեպքում կարելի է ներկայացնել հետևյալ բանաձևով՝

$$TdS \geq dU + \sum_{i=1}^n A_i da_i, \quad (12.1)$$

որտեղ հավասարության նշանը վերաբերում է շրջելի, իսկ անհավասարության նշանը՝ ոչ շրջելի պրոցեսներին: (12.1) բանաձևին անվանում են ջերմադինամիկայի հիմնական հավասարում: Այդ հավասարումից կարող ենք որոշել համակարգի ցանկացած A հավասարակշիռ վիճակի էնտրոպիան՝

$$S(A) - S_0 \geq \int_0^A \frac{\delta Q}{T} = \int_0^A \frac{dU + \sum_i A_i da_i}{T}, \quad (12.2)$$

որտեղ S_0 -ն նախորդ ընտրված O հավասարակշիռ վիճակի էնտրոպիան է: Ինչպես տեսնում ենք, էնտրոպիան որոշվում է ադիտիվ հաստատունի ճշտությամբ: Ֆիքսված O վիճակի դեպքում $S(A)$ -ն իրենից ներկայացնում է A վիճակի ֆունկցիա և, հետևաբար, կախված է այդ վիճակը նկարագրող a_i արտաքին պարամետրերից և ջերմաստիճանից:

(12.2) առնչությունից, ինչպես նաև նախորդ պարագրաֆում ստացված (11.6) բանաձևից բխում է, որ եթե ջերմամեկուսացված համակարգի ներսում տեղի է ունենում ոչ շրջելի ջերմափոխանակում, ապա էնտրոպիան աճում է, իսկ եթե պրոցեսները շրջելի են՝ էնտրոպիան մնում է հաստատուն: Մեկ անգամ էլ ընդգծենք, որ էնտրոպիայի աճ նկատվում է միայն ադիաբատ մեկուսացված համակարգում: Թերմոստատի ազդեցությամբ համակարգի էնտրոպիան կարող է փոքրանալ, սակայն թերմոստատի և համակարգի էնտրոպիաների գումարը մնում է անփոփոխ:

Դիցուք, ունենք ոչ լրիվ հավասարակշռված մեկուսացված համակարգ: Բաժանենք այն հավասարակշռության մեջ գտնվող փոքր մասերի: Ամբողջ համակարգի էնտրոպիա ասելով կհասկանանք նրա առանձին մասերի էնտրոպիաների գումարը՝

$$S = \sum_a S_a, \quad (12.3)$$

որտեղ S_a -ն a -րդ մասի էնտրոպիան է: Եթե համակարգը թողնված է ինքն իրեն, ապա նրա առանձին մասերի միջև տեղի կունենա շրջելի ջերմափոխանակում, որը կբերի այդ մասերի ջերմաստիճանների հավասարեցման: Նշված պրոցեսի ընթացքում համակարգի էնտրոպիան կաճի և լրիվ հավասարակշռված վիճակում կընդունի իր հնարավոր առավելագույն արժեքը: Նկատենք, որ այս պրոցեսում նրա առանձին մասերի էնտրոպիաները կարող են ինչպես աճել, այնպես էլ՝ նվազել: Օրինակ, ենթադրենք, թե համակարգը բաղկացած է ընդամենը երկու մասից, որոնցից մեկի ջերմաստիճանը T_1 է, իսկ մյուսինը՝ T_2 , ընդ որում $T_1 > T_2$: Ջերմային հպման պայմաններում

որոշ Q ջերմաքանակ առաջին մարմնից (մասից) կհաղորդվի երկրորդին, այնպես որ նրա էնտրոպիան կպակասի Q/T_1 -ով, իսկ երկրորդինը կավելանա Q/T_2 -ով: Էնտրոպիայի ընդհանուր փոփոխությունը՝ $\frac{Q}{T_2} - \frac{Q}{T_1}$, կլինի դրական (քանի որ $T_1 > T_2$), նշանակում է՝ ամբողջ համակարգի էնտրոպիան կաճի:

Վերադառնանք (12.2) բանաձևին: Որպեսզի համակարգի էնտրոպիան որոշվի միարժեքորեն, անհրաժեշտ է իմանալ նրա S_0 արժեքը որևէ հավասարակշիռ վիճակում: Այդպիսի տեղեկություն տալիս է Նեոնստի ջերմային թեորեմը, կամ, այլ կերպ, *ջերմադինամիկայի երրորդ օրենքը*: Այդ օրենքը, ի տարբերություն մյուս երկու օրենքների, վիճակի նոր ֆունկցիա չի սահմանում, սակայն ջերմադինամիկական համակարգերի հավասարակշիռ վիճակը բնութագրող ֆունկցիաների արժեքները դարձնում է որոշակի: Ջերմադինամիկայի երրորդ օրենքը պնդում է, որ բացարձակ զրո ջերմաստիճանում համակարգի էնտրոպիան դառնում է զրո: Իրականում այս ձևակերպումը պատկանում է ոչ թե Նեոնստին, այլ Պլանկին: Նեոնստը ցույց է տվել, որ շատ ցածր ջերմաստիճաններում մի շարք կոնդենսացված մարմինների ներքին և ազատ էներգիաների փոփոխությունները՝ $\Delta U, \Delta F$, իրար շատ մոտ են: Այդ հանգամանքը, ինչպես նշում է Նեոնստը "... բերեց ինձ այն մտքին, որ այստեղ մենք գործ ունենք ինչ-որ սահմանային օրենքի հետ, որի համաձայն ΔF -ը և ΔU -ն ոչ միայն բացարձակ զրոյում իրար հավասար են, այլև ասիմպտոտորեն ձգտում են իրար, երբ $T \rightarrow 0$: Հետևաբար՝

$$\lim_{T \rightarrow 0} \frac{\partial}{\partial T} (\Delta F) = \lim_{T \rightarrow 0} \frac{\partial}{\partial T} (\Delta U) = 0, \text{ երբ } T = 0":$$

Այստեղից մասնավորապես, հետևում է, որ ΔF -ը և ΔU -ն ձգտում են զրոյի $T^{\alpha+1}$ օրենքով ($\alpha > 0$), ուստի կարող ենք գրել՝

$$\Delta S = \frac{\Delta F - \Delta U}{T} \sim T^{\alpha}: \quad (12.4)$$

Սա նշանակում է, որ երբ $T \rightarrow 0$, $S \rightarrow S_0$, որտեղ S_0 -ն հաստատուն է: Հետևելով Պլանկին, կարելի է ընդունել $S_0 = 0$: Ելնելով դրանից, կարող

* $S_0 = 0$ պայմանը նշանակում է, որ $T = 0$ ջերմաստիճանն անհասանելի է. նրան կարելի է միայն ասիմպտոտորեն մոտենալ: Երբեմն հենց այս պնդումն են անվանում ջերմադինամիկայի երրորդ օրենք:

ենք (12.2) բանաձևում S_0 մեծության տակ հասկանալ համակարգի էնտրոպիան $T = 0$ ջերմաստիճանում, հետևաբար, (12.2)-ից կստանանք՝

$$S(A) \geq \int_0^A \frac{dU + \sum_i A_i da_i}{T} : \quad (12.5)$$

Այսպիսով, էնտրոպիան A հավասարակշիռ վիճակում որոշելու համար անհրաժեշտ է շրջելի պրոցեսով $T = 0$ վիճակից անցնել A վիճակին: Այդ դեպքում (12.5) բանաձևի աջ մասը հավասար կլինի $S(A)$ -ին:

Ամփոփելով, կարող ենք ասել, որ ջերմադինամիկայի առաջին և երկրորդ օրենքների հետևանքը երկու կարևոր վիճակի ֆունկցիաների՝ էներգիայի և էնտրոպիայի գոյության հայտնաբերումն է: Եթե ներքին էներգիայի փոփոխությունը ցույց է տալիս ջերմադինամիկական պրոցեսի ընթացքում համակարգի ձեռք բերած կամ կորցրած էներգիայի քանակը, ապա էնտրոպիայի փոփոխությունը մատնանշում է, թե ինչ եղանակով և որ ուղղությամբ է ընթանում պրոցեսը: Նշելով ջերմադինամիկայի երկրորդ օրենքի բացառիկ կարևորությունը ջերմային պրոցեսները հասկանալու համար, շվեյցարացի ֆիզիկոս Էմիլենը շատ պատկերավոր ասել է. "Բնական պրոցեսների ահռելի գործարանում էնտրոպիայի սկզբունքը զբաղեցնում է տնօրենի պաշտոնը, որը կանխանշում է բոլոր գործարքների ձևը և ընթացքը: Էներգիայի պահպանման օրենքը կատարում է զուտ հաշվապահի դեր, որը հավասարակշռության է բերում պարտքն ու պահանջը":

§13. Ջերմադինամիկայի հիմնական հավասարումը փոփոխական թվով մասնիկներից բաղկացած համակարգերի համար: Ջերմադինամիկական պոտենցիալներ

Ջերմադինամիկայի հիմնական հավասարումը ((12.1) բանաձև) քվազիստատիկ պրոցեսների համար կարելի է գրել հետևյալ տեսքով՝

$$dU = TdS - \sum_{i=1}^n A_i da_i : \quad (13.1)$$

Ընդհանրացնենք այս հավասարումը փոփոխական թվով մասնիկներից կազմված համակարգերի համար^{*}:

Փոփոխական թվով մասնիկներից կազմված համակարգի հավասարակշիռ վիճակը, բացի $\tilde{a}_n$ արտաքին պարամետրերից և T ջերմաստիճանից, բնութագրվում է k տարբեր տեսակի մասնիկների $N_1, N_2, \dots, N_k$ թվերով: Պարզ է, որ այդ դեպքում համակարգի ներքին էներգիան կփոխվի ոչ միայն հաղորդված ջերմության և կատարած աշխատանքի հաշվին, այլև՝ մասնիկների թվի փոփոխման հետևանքով: Ուստի, (13.1) փոխարեն կարող ենք գրել

$$dU = TdS - \sum_{i=1}^n A_i da_i + \sum_{j=1}^k \mu_j dN_j, \quad (13.2)$$

որտեղ

$$\mu_j = \left(\frac{\partial U}{\partial N_j} \right)_{S, \tilde{a}_n, \tilde{N}'_j}, \quad (13.3)$$

մեծությունը կոչվում է j -րդ տեսակի մասնիկների քիմիական պոտենցիալ, $\tilde{N}'_j = (N_1, N_2, \dots, N_{j-1}, N_{j+1}, \dots, N_k)$:

Ինչպես երևում է (13.3) սահմանումից, μ_j քիմիական պոտենցիալը ներքին էներգիայի փոփոխությունն է ադիաբատ պրոցեսներում, եթե $\tilde{a}_n$, $\tilde{N}_j$ հաստատուն արտաքին պարամետրերի դեպքում j -րդ տեսակի մասնիկների թիվը փոխվում է մեկով:

Հիմնվելով (13.2) հավասարման վրա, կարելի է ներմուծել անկախ ջերմադինամիկական պարամետրերից կախված ֆունկցիաներ (ջերմադինամիկական պոտենցիալներ), որոնց փոփոխությունը անկախ պարամետրերի փոփոխման դեպքում, լրիվ դիֆերենցիալ է: Օգտվելով լրիվ դիֆերենցիալի հատկություններից, ջերմադինամիկական պոտենցիալների ածանցման միջոցով կարելի է գտնել համակարգի վիճակը բնութագրող մնացած պարամետրերը, ինչպես նաև կապեր հաստատել այդ պարամետրերի միջև (ջերմադինամիկական հավասարումներ): Անցնենք առավել հայտնի ջերմա-

* Ադախի համակարգի օրինակ է հագեցած գոլորշին, որը հավասարակշռության մեջ է իր հեղուկի հետ: Մասնիկների թիվը փոփոխվում է քիմիական և միջուկային ռեակցիաներում, ֆազային անցումներում և այլ երևույթներում:

դիսամիկական պոտենցիալների սահմանմանը: Պարզության համար դիտարկենք համակարգեր, որտեղ $a_i = V$ և $A_i = P$:

Ներքին էներգիա: Եթե ներքին էներգիան դիտենք որպես $S, V, \tilde{N}_k$ փոփոխականներից կախված ֆունկցիա ($\tilde{N}_k \equiv (N_1, N_2, \dots, N_k)$), ապա (13.2) հավասարումը պարզ համակարգի համար նրա U ֆունկցիայի լրիվ դիֆերենցիալի արտահայտությունն է՝

$$dU = TdS - PdV + \sum_{j=1}^k \mu_j dN_j : \quad (13.4)$$

$S, V, \tilde{N}_k$ պարամետրերը կոչվում են *բնական անկախ փոփոխականներ* ներքին էներգիայի համար: Հաջվի առնելով, որ U -ի կազմում անկախ փոփոխականների դիֆերենցիալների բազմապատկիչները նրա նկատմամբ մասնակի ածանցյալներ են, (13.4) հավասարումից կստանանք՝

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, \tilde{N}_k}, \quad P = - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, \tilde{N}_k} : \quad (13.5)$$

Այս առնչություններից առաջինը վիճակի կալորական հավասարումն է, իսկ երկրորդը՝ ջերմայինը: Ներքին էներգիայի երկրորդ կարգի ածանցյալները որոշում են իզոխոր ջերմունակությունը (C_V) և ադիաբատ ծավալային առաձգականության մոդուլ K_s -ը՝

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2} \right)_{V, \tilde{N}_k} = \left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_{V, \tilde{N}_k} = \frac{T}{C_V}, \quad (13.6)$$

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2} \right)_{S, \tilde{N}_k} = - \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_{S, \tilde{N}_k} = \frac{K_s}{V} : \quad (13.7)$$

Հավասարեցնելով ներքին էներգիայի խառն ածանցյալներն ըստ S և V փոփոխականների, որը U ֆունկցիայի լրիվ դիֆերենցիալի գոյության անհրաժեշտ պայմանն է, կստանանք ջերմադինամիկական հավասարումներից (Մաքսվելի առնչություններ) առաջինը՝

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_{S, \tilde{N}_k} = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_{V, \tilde{N}_k} : \quad (13.8)$$

Դիտարկենք ջերմամեկուսացված համակարգի կամայական փոփոխություն, որի ընթացքում աշխատանք չի կատարվում ($dV = 0$) և նյութափոխանակություն չկա ($dN_j = 0$): Այդ դեպքում, համաձայն (12.1)-ի՝

$$dU \leq 0 , \quad (13.9)$$

այսինքն՝ նշված պայմաններում համակարգի փոփոխությունները բերում են ներքին էներգիայի նվազման: Հետևաբար, հավասարակշիռ վիճակում U -ն ընդունում է հնարավոր փոքրագույն արժեք:

Ազատ էներգիա: Ներմուծենք

$$F = U - TS \quad (13.10)$$

ֆունկցիան, որը կոչվում է ազատ էներգիա (տես նաև §4): Դիֆերենցելով (13.10)-ը և տեղադրելով dU -ի արժեքը (13.4)-ից, կստանանք՝

$$dF = -SdT - PdV + \sum_{j=1}^k \mu_j dN_j : \quad (13.11)$$

Այս հավասարումը ազատ էներգիայի լրիվ դիֆերենցիալի արտահայտությունն է, եթե այդ ֆունկցիան կախված է $T, V, \tilde{N}_k$ բնական փոփոխականներից: F -ի առաջին կարգի ածանցյալներն ըստ այդ փոփոխականների կտան, համապատասխանաբար, համակարգի կալորական, ջերմային հավասարումները և j -րդ տեսակի մասնիկների քիմիական պոտենցիալը՝

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V, \tilde{N}_k} , \quad P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T, \tilde{N}_k} , \quad \mu_j = \left(\frac{\partial F}{\partial N_j}\right)_{T, V, \tilde{N}_j} : \quad (13.12)$$

F -ի երկրորդ կարգի ածանցյալները որոշում են C_V ջերմունակությունն ու սեղմելիությունը (β_T)

$$\left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2}\right)_{V, \tilde{N}_k} = -\frac{C_V}{T}, \quad \left(\frac{\partial^2 F}{\partial V^2}\right)_{T, \tilde{N}_k} = -\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_{T, \tilde{N}_k}^{-1} = \frac{1}{V\beta_T}, \quad (13.13)$$

Իսկ խառն ածանցյալների հավասարության պայմանից կստանանք Մաքսվելի հետևյալ առնչությունը՝

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T, \tilde{N}_k} = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{V, \tilde{N}_k} : \quad (13.14)$$

Վերցնենք թերմոստատի հետ հպման մեջ գտնվող ջերմադինամիկական համակարգ ($T = const$), որի վրա աշխատանք չի կատարվում և բացակայում է նյութափոխանակությունը Համաձայն ջերմադինամիկայի երկրորդ օրենքի, այդպիսի համակարգի ցանկացած այլ փոփոխության դեպքում

$$\Delta F \leq 0, \quad (13.15)$$

այսինքն՝ նշված սահմանափակումների դեպքում ջերմադինամիկական պարամետրերի յուրաքանչյուր փոփոխություն բերում է համակարգի ազատ էներգիայի փոքրացման Դա նշանակում է, որ հավասարակշիռ վիճակում ազատ էներգիան ընդունում է մինիմալ արժեք: Եթե (13.11) բանաձևում ընդունենք, որ

$T = const, \quad \tilde{N}_k = const$, ապա կստանանք՝

$$(-dF)_{T, \tilde{N}_k} = PdV = dW : \quad (13.16)$$

Այստեղից երևում է, որ շրջելի իզոթերմ պրոցեսի ընթացքում կատարված աշխատանքը հավասար է ազատ էներգիայի փոփոխությանը՝ հակառակ նշանով:

Ջերմային ֆունկցիա (էնթալպիա): Ներմուծենք

$$H = U + PV \quad (13.17)$$

ջերմադինամիկական պոտենցիալը, որը կոչվում է ջերմային ֆունկցիա կամ էնթալպիա: Նրա լրիվ դիֆերենցիալը, (13.4) բանաձևի հաշվառմամբ, հավասար է՝

$$dH = TdS + VdP + \sum_{j=1}^k \mu_j dN_j : \quad (13.18)$$

Այստեղից երևում, որ էնթալպիայի բնական անկախ փոփոխականներն են $S, P, \tilde{N}_k$ պարամետրերը՝ Նրա առաջին կարգի ածանցյալներից կստանանք՝

$$T = \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_{P, \tilde{N}_k}, \quad V = \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_{S, \tilde{N}_k}, \quad \mu_j = \left(\frac{\partial H}{\partial N_j} \right)_{S, P, \tilde{N}_j'} : \quad (13.19)$$

Երկրորդ կարգի ածանցյալներն ըստ S -ի և P -ի տալիս են՝

$$\left(\frac{\partial^2 H}{\partial S^2} \right)_{P, \tilde{N}_k} = \frac{T}{C_p}, \quad \left(\frac{\partial^2 H}{\partial P^2} \right)_{S, \tilde{N}_k} = \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_{S, \tilde{N}_k} = -V\beta_s \quad (13.20)$$

որտեղ C_p -ն իզոբար ջերմունակությունն է, իսկ β_s -ը՝ ադիաբատ սեղմելիությունը:

Խառն ածանցյալների հավասարությունից կստանանք Մաքսվելի հետևյալ առնչությունը՝

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_{S, \tilde{N}_k} = \left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_{P, \tilde{N}_k} : \quad (13.21)$$

Էնթալպիայի փոփոխությունն արտահայտող (13.18) հավասարումից, մասնավորապես, բխում է, որ շրջելի իզոբար պրոցեսներում էնթալպիայի փոփոխությունը հավասար է համակարգի կլանած ջերմաքանակին: Դա է պատճառը, որ Նրան անվանում են Նա ջերմային ֆունկցիա Դիտարկենք ջերմամեկուսացված համակարգ ($S = const$), որտեղ $P = const$, $\tilde{N}_k = const$: Այդ դեպքում, ջերմադինամիկայի երկրորդ օրենքից՝

$$\Delta H \leq 0: \quad (13.22)$$

Այսպիսով, նշված պայմանների դեպքում, հավասարակշիռ վիճակում $H = H_{\min}$:

Գիբսի ջերմադինամիկական պոտենցիալ: Այդ պոտենցիալը սահմանենք այսպես՝

$$\Phi = F + PV: \quad (13.23)$$

Դիֆերենցելով այն և օգտվելով (13.11) արտահայտությունից, կունենանք՝

$$d\Phi = -SdT + VdP + \sum_{j=1} \mu_j dN_j: \quad (13.24)$$

Գիբսի ջերմադինամիկական պոտենցիալի բնական անկախ փոփոխականներն են $T, P, \tilde{N}_k$ պարամետրերը: Նրա առաջին կարգի ածանցյալներից կստանանք վիճակի կալորական, ջերմային հավասարումներն ու քիմիական պոտենցիալները՝

$$S = -\left(\frac{\partial \Phi}{\partial T}\right)_{P, \tilde{N}_k}, \quad V = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial P}\right)_{T, \tilde{N}_k}, \quad \mu_j = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial N_j}\right)_{P, T, \tilde{N}_j}, \quad (13.25)$$

իսկ երկրորդ կարգի ածանցյալներից՝ C_p ջերմունակությունն ու β_T սեղմելիությունը.

$$\left(\frac{\partial^2 \Phi}{\partial T^2}\right)_{P, \tilde{N}_k} = -\frac{C_p}{T}, \quad \left(\frac{\partial^2 \Phi}{\partial P^2}\right)_{T, \tilde{N}_k} = \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_{T, \tilde{N}_k} = -V\beta_T: \quad (13.26)$$

Խառն ածանցյալների հավասարության պայմանից կստանանք Մաքսվելի հերթական առնչությունը՝

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_{T, \tilde{N}_k} = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{P, \tilde{N}_k}: \quad (13.27)$$

Եթե համակարգի ձևովը հաստատուն է և այն հպման մեջ է թերմոստատի հետ ($T = \text{const}$), սակայն նյութափոխանակում չկա, ապա

$$\Delta\Phi \leq 0: \quad (13.28)$$

Նշված սահմանափակումների դեպքում համակարգի այլ պարամետրերի փոփոխությունը բերում է Գիբսի ջերմադինամիկական պոտենցիալի նվազման, այնպես որ հավասարակշռության վիճակում $\Phi = \Phi_{\min}$:

Գիբսի ջերմադինամիկական պոտենցիալը, ինչպես մյուս ջերմադինամիկական պոտենցիալները, մասնիկների թվից կախված առաջին աստիճանի համասեռ ֆունկցիա է, այսինքն՝

$$\Phi(P, T, \alpha N_1, \dots, \alpha N_k) = \alpha \Phi(P, T, \tilde{N}_k), \quad (13.29)$$

Ածանցելով (13.29)–ը ըստ α –ի և տեղադրելով $\alpha = 1$, կստանանք՝

$$\sum_j N_j \left(\frac{\partial \Phi}{\partial N_j} \right)_{T, P, \tilde{N}_j'} = \Phi(P, T, \tilde{N}_k), \quad (13.30)$$

որը համասեռ ֆունկցիաների վերաբերյալ էյլերի հայտնի թեորեմի դրսևորումն է Հաշվի առնելով (13.25) բանաձևերից վերջինը, (13.30)–ը կարելի է ներկայացնել հետևյալ տեսքով՝

$$\Phi = \sum_j N_j \mu_j: \quad (13.31)$$

Այստեղից հետևում է, որ μ_j -ն j –րդ տեսակի մեկ մասնիկին ընկնող Գիբսի ջերմադինամիկական պոտենցիալն է:

Տեղադրենք (13.29) բանաձևում $\alpha = 1/N_i$: Այդ դեպքում՝

$$\Phi(P, T, C_{1/i}, \dots, C_{i-1/i}, C_{i+1/i}, \dots, C_{k/i}) = \frac{1}{N_i} \Phi(P, T, \tilde{N}_k), \quad (13.32)$$

որտեղ $C_{j/i} = N_j/N_i$: Ածանցելով (13.32)–ը ըստ N_i փոփոխականի, կստանանք՝

$$\left(\frac{\partial \Phi}{\partial N_i}\right)_{P,T,\tilde{N}_i'} = \mu_i = \Phi(P,T,\tilde{C}_{k/i}'), \quad (13.33)$$

որտեղ $\tilde{C}_{k/i}' \equiv (C_{1/i}, \dots, C_{i-1/i}, C_{i+1/i}, \dots, C_{k/i})$: Այս բանաձևից երևում է, որ i -րդ տեսակի մասնիկների քիմիական պոտենցիալը կախված է ճնշումից, ջերմաստիճանից և խառնուրդի $\tilde{C}_{k/i}'$ հարաբերական կոնցենտրացիաներից: *Մեծ պոտենցիալ*: Մեծ պոտենցիալ է կոչվում հետևյալ ֆունկցիան՝

$$\Omega = F - \Phi : \quad (13.34)$$

Դիֆերենցելով (13.34)-ը, (13.31) բանաձևի հաշվառմամբ կունենանք՝

$$d\Omega = dF - \sum_j \mu_j dN_j - \sum_j N_j d\mu_j : \quad (13.35)$$

Տեղադրելով այստեղ dF -ի համար ստացված (13.11) արտահայտությունը, կստանանք՝

$$d\Omega = -SdT - PdV - \sum_j N_j d\mu_j : \quad (13.36)$$

Այս բանաձևից երևում է, որ Ω -պոտենցիալի բնական անկախ փոփոխականներն են T, V և $\tilde{\mu}_k \equiv (\mu_1, \dots, \mu_k)$ պարամետրերը: Նրա առաջին կարգի ածանցյալներն ըստ այդ փոփոխականների տալիս են համակարգի կալորական և ջերմային հավասարումները, ինչպես նաև j -րդ տեսակի մասնիկների թիվը.

$$S = -\left(\frac{\partial \Omega}{\partial T}\right)_{V, \tilde{\mu}_k}, \quad P = -\left(\frac{\partial \Omega}{\partial V}\right)_{V, \tilde{\mu}_k}, \quad N_j = \left(\frac{\partial \Omega}{\partial \mu_j}\right)_{V, T, \tilde{\mu}_j'} \quad (13.37)$$

($\tilde{\mu}_j' = (\mu_1, \dots, \mu_{j-1}, \mu_{j+1}, \dots, \mu_k)$): Նկատենք, որ Ω պոտենցիալը կարելի է բերել պարզ տեսքի: Հաշվի առնելով (13.34), (13.10) և (13.23) սահմանումները, կստանանք՝

$$\Omega = -PV, \quad (13.38)$$

այսինքն՝ միավոր ծավալին բաժին ընկնող մեծ պոտենցիալը հավասար է համակարգի ճնշմանը՝ հակառակ նշանով: Եթե փոփոխական թվով մաս-

նիկներից կազմված համակարգում $T = const$, $V = const$, $\mu_k = const$, ապա ջերմադինամիկական հավասարակշռության վիճակում $\Omega = \Omega_{\min}$:

Ամփոփելով, թվարկենք ջերմադինամիկական պոտենցիալների հիմնական հատկությունները Բոլոր պոտենցիալներն էլ վիճակի ադիտիվ և միարժեք ֆունկցիաներ են Որոշակի սահմանափակումների դեպքում հավասարակշիռ վիճակում նրանք ընդունում են մինիմալ արժեք: Եթե այդ վիճակից շեղումները փոքր են (ի հաշիվ որոշ a_i պարամետրերի փոքր փոփոխության), ապա բնական անկախ փոփոխականների հաստատուն լինելու դեպքում այդ շեղումներն իրար հավասար են.

$$(\Delta U)_{S,V,\tilde{N}} = (\Delta F)_{T,V,\tilde{N}} = (\Delta H)_{P,S,\tilde{N}} = (\Delta \Phi)_{P,T,\tilde{N}} = (\Delta \Omega)_{V,T,\tilde{\mu}}: (13.39)$$

Բոլոր պոտենցիալներն իրար հետ կապված են որոշակի առնչություններով. իմանալով նրանցից մեկը, կարելի է ստանալ նաև մյուսները: Բայց անհրաժեշտ է ընդգծել, որ ջերմադինամիկայի սահմաններում պոտենցիալների բացահայտ կախումը բնական անկախ փոփոխականներից անհնար է ստանալ: Այդ խնդիրը լուծվում է կամ փորձառական եղանակով, կամ էլ վիճակագրական ֆիզիկայի մեթոդներով:

Գլուխ 2. Ջերմադինամիկական համակարգերի հավասարակշռությունը և կայունությունը

§14. Համասեռ համակարգի հավասարակշռության և կայունության պայմանները

Համասեռ են կոչվում այն ջերմադինամիկական համակարգերը, որոնց քիմիական բաղադրությունը և հատկությունները անընդհատորեն են փոխվում: Սովորաբար, համասեռ համակարգերը նույնացվում են հավասար ծավալներում միատեսակ ֆիզիկական հատկություններ ունեցող համասեռ մարմինների հետ: Բացի մաքուր նյութերից, համասեռ կարող են համարվել գազային խառնուրդները, պինդ կամ հեղուկ լուծույթները և այլն: Այդպիսի համակարգերում նրանց բաղադրամասերի միջև հնարավոր են քիմիական ռեակցիաներ, գազի կամ լուծված նյութի դիսոցու, իոնացում, պոլիմերացում և այլ երևույթներ: Այդ պրոցեսների հետևանքով սկզբնական նյութերի և վերջնական արգասիքների միջև հավասարակշռություն է հաստատվում, որի պայմանների ուսումնասիրությունը ջերմադինամիկայի կարևորագույն խնդիրներից մեկն է:

Ջերմադինամիկական հավասարակշռության ընդհանուր տեսությունը կառուցվում է մեխանիկական համակարգերի հավասարակշռության տեսության համանմանությամբ, ընդհանրացնելով վիրտուալ տեղափոխությունների հայտնի սկզբունքը: Ջերմադինամիկական համակարգի շեղումը հավասարակշիռ վիճակից դիտելով որպես ներքին պարամետրերի վիրտուալ փոփոխման հետևանք և օգտվելով հիմնական ջերմադինամիկական հավասարումից ((12.1) բանաձև), կարելի է ստանալ ջերմադինամիկական համակարգերի հավասարակշռության ընդհանուր պայմանը: Ընդ որում, քանի որ ջերմադինամիկական համակարգը բնութագրվում է ոչ միայն մեխանիկական, այլև զուտ ջերմադինամիկական պարամետրերով (ջերմաստիճան, էնտրոպիա և այլն), ապա, ի տարբերություն մեխանիկական հավասարակշռության համար ստացվող մեկ ընդհանուր պայմանի, ջերմադինամիկայում ստացվում են մի քանի պայմաններ, որոնց թիվը կախված է հետազոտվող համակարգի բնույթից (ադիաբատ համակարգ, իզոթերմ համակարգ և այլն): Ստացված հավասարումների համատեղ լուծումից կարելի է գտնել ջերմադին-

նամիկական համակարգերի ոչ միայն հավասարակշռության, այլև կայունության պայմանները:

Դիտարկենք մեկուսացված համասեռ համակարգ: Համակարգը պայմանականորեն բաժանենք երկու մասի, որոնցից յուրաքանչյուրի ներքին էներգիան, էնտրոպիան, ծավալը, մասնիկների թիվը և քիմիական պոտենցիալը նշանակենք, համապատասխանաբար $U_1, S_1, V_1, N_1, \mu_1$ և $U_2, S_2, V_2, N_2, \mu_2$ տառերով: Քանի որ, ըստ ենթադրության, համակարգը մեկուսացված է, ապա

$$U_1 + U_2 = const, V_1 + V_2 = const, N_1 + N_2 = const: \quad (14.1)$$

Համակարգի էնտրոպիան՝ $S = S_1 + S_2$, ջերմադինամիկական հավասարակշռության վիճակում առավելագույնն է: Դա նշանակում է, որ նրա վարիացիան հավասար է զրոյի՝

$$\delta S = \delta S_1 + \delta S_2 = 0, \quad (14.2)$$

որտեղ δS_1 -ը և δS_2 -ը համակարգի առանձին մասերի էնտրոպիաների վարիացիաներն են: Հաշվի առնելով, որ $S = S(U, V, N)$, այդ վարիացիաները կարելի է հաշվել հետևյալ բանաձևով՝

$$\delta S = \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_{V,N} \delta U + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{U,N} \delta V + \left(\frac{\partial S}{\partial N} \right)_{U,V} \delta N, \quad (14.3)$$

որտեղ δU , δV , δN մեծությունները U , V , N ներքին պարամետրերի վիրտուալ փոփոխություններն են: Նրանց գործակիցները գտնելու համար հաշվի առնենք, որ հիմնական ջերմադինամիկական հավասարումից

$$\delta S = \frac{1}{T} \delta U + \frac{P}{T} \delta V - \frac{\mu}{T} \delta N, \quad (14.4)$$

հետևաբար՝

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_{V,N} = \frac{1}{T}, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{U,N} = \frac{P}{T}, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial N} \right)_{U,V} = -\frac{\mu}{T}: \quad (14.5)$$

Այժմ, (14.3) և (14.5) բանաձևերից կստանանք՝

$$\delta S_1 = \frac{1}{T_1} \delta U_1 + \frac{P_1}{T_1} \delta V_1 - \frac{\mu_1}{T_1} \delta N_1 \quad (14.6)$$

և

$$\delta S_2 = \frac{1}{T_2} \delta U_2 + \frac{P_2}{T_2} \delta V_2 - \frac{\mu_2}{T_2} \delta N_2, \quad (14.7)$$

որտեղ P_i, T_i ($i=1,2$) պարամետրերը համակարգի երկու մասերի ճնշումներն ու ջերմաստիճաններն են:

Համաձայն (14.1)-ի՝

$$\delta U_1 = -\delta U_2, \quad \delta V_1 = -\delta V_2, \quad \delta N_1 = -\delta N_2: \quad (14.8)$$

Որպես անկախ ներքին պարամետրեր ընտրելով U_1 , V_1 և N_1 մեծությունները, (14.2), (14.6), (14.7) և (14.8) բանաձևերից կստանանք՝

$$\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \delta U_1 + \left(\frac{P_1}{T_1} - \frac{P_2}{T_2} \right) \delta V_1 - \left(\frac{\mu_1}{T_1} - \frac{\mu_2}{T_2} \right) \delta N_1 = 0: \quad (14.9)$$

Քանի որ δU_1 , δV_1 , δN_1 վարիացիաներն իրարից անկախ են, ապա (14.9) հավասարությունը տեղի կունենա միայն այն դեպքում, եթե

$$T_1 = T_2, \quad P_1 = P_2, \quad \mu_1 = \mu_2: \quad (14.10)$$

Ինդուցցիայի մեթոդով այս պայմանները կարելի է ընդհանրացնել ցանկացած թվով մակրոսկոպական մասերի բաժանված ջերմադինամիկական համակարգի համար: Այսպիսով, կարելի է պնդել, որ հավասարակշիռ վիճակում մեկուսացված համակարգի բոլոր մասերի ջերմաստիճանները, ճնշումները և քիմիական պոտենցիալները նույնն են: Այստեղից, մասնավորապես, բխում է, որ եթե դիտարկվող մարմինը թերմոստատի հետ կազմում է մեկուսացված համակարգ, ապա հավասարակշիռ վիճակում

$$T = T^{(i)} = const, \quad P = P^{(i)} = const, \quad \mu = \mu^{(i)} = const, \quad (14.11)$$

որտեղ T, P, μ և $T^{(i)}, P^{(i)}, \mu^{(i)}$ պարամետրերը բնութագրում են, համապատասխանաբար, մարմինը և թերմոստատը: (14.11) պայմանները ունեն պարզ ֆիզիկական իմաստ: Ջերմաստիճանների հավասարությունը նշանակում է, որ մարմնի և թերմոստատի միջև բացակայում է ջերմափոխանակումը, ճնշումների հավասարությունը մեխանիկական հավասարակշռության պայմանն է, իսկ քիմիական պոտենցիալների հավասարությունից հետևում է, որ թերմոստատը և մարմինը հավասարակշիռ նյութափոխանակման մեջ են (դինամիկ հավասարակշռություն):

Իհարկե, պետք է հաշվի առնել, որ $\delta S = 0$ պայմանը էնտրոպիայի մաքսիմումի անհրաժեշտ, բայց ոչ բավարար պայմանն է: Ինչպես հայտնի է, մաքսիմումի բավարար պայմանը ստանալու համար պետք է պահանջել, որ $\delta^2 S < 0$, որտեղ $\delta^2 S$ -ը էնտրոպիայի երկրորդ վարիացիան է: Ցույց տանք, որ այդ պայմանի փոխարեն ավելի հարմար է օգտվել դրան համարժեք մեկ այլ պայմանից, որը սահմանափակում է դնում ներքին էներգիայի երկրորդ կարգի մասնակի ածանցյալների վրա:

Քննարկենք թերմոստատի հետ հավասարակշռության մեջ գտնվող համակարգում տեղի ունեցող վիրտուալ պրոցես, որը բնութագրվում է նրա պարամետրերի $\delta U, \delta S, \delta V$ և δN_j վարիացիաներով: Ջերմադինամիկայի առաջին օրենքը այդ պրոցեսի համար, հաշվի առնելով (14.11)-ը, կարելի է գրել հետևյալ տեսքով՝

$$\delta Q = \delta U + P^{(i)} \delta V - \sum_{j=1}^k \mu_j^{(i)} \delta N_j, \quad (14.12)$$

որտեղ δQ -ն թերմոստատից համակարգին հաղորդված անվերջ փոքր ջերմաքանակն է: Քանի որ հավասարակշիռ վիճակում էնտրոպիան առավելագույնն է, ապա նշված վիրտուալ փոփոխության դեպքում հնարավոր է միայն մեկուսացված համակարգի (թերմոստատ+մարմին) էնտրոպիայի նվազում: Այդ պնդումը համարժեք է հետևյալ անհավասարությանը՝

$$T^{(i)} \delta S < \delta Q: \quad (14.13)$$

Իրոք, եթե $\delta S^{(i)} + \delta S < 0$ ($\delta S^{(i)}$ -ն թերմոստատի էնտրոպիայի վարիացիան է), ապա $\delta S < -\delta S^{(i)} < -\delta Q^{(i)} / T^{(i)}$, որտեղ $\delta Q^{(i)}$ -ն թերմոստատի ստացած

ջերմաքանակն է: Այստեղից, հաշվի առնելով, որ $\delta Q + \delta Q^{(i)} = 0$, կստանանք (14.13)-ը: Այժմ, (14.12) և (14.13) բանաձևերից հետևում է, որ

$$\delta U - T^{(i)} \delta S + P^{(i)} \delta V - \sum_{j=1}^k \mu_j^{(i)} \delta N_j > 0: \quad (14.14)$$

(14.14)-ը ջերմադինամիկական համակարգի հավասարակշռության ընդհանուր պայմանն է, որը փաստորեն արգելում է վիրտուալ փոփոխությունները դիտարկվող համակարգում:

Պարզենք, թե ինչ կոնկրետ հետևանքների կարող է բերել (14.14) պայմանի կիրառումը: Դրա համար, նախ, ներքին էներգիայի փոփոխությունը, երկրորդ կարգի վարիացիաների ճշտությամբ, արտահայտենք էնտրոպիայի, ծավալի և մասնիկների թվի փոփոխությամբ՝

$$\begin{aligned} \delta U = & \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, \tilde{N}_k} \delta S + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, \tilde{N}_k} \delta V + \left(\frac{\partial U}{\partial N_j} \right)_{S, V, \tilde{N}_j'} \delta N_j + \\ & + \frac{1}{2} \left[\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2} \right)_{V, \tilde{N}_k} \delta S^2 + \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2} \right)_{S, \tilde{N}_k} \delta V^2 + \left(\frac{\partial^2 U}{\partial N_j^2} \right)_{S, V, \tilde{N}_j'} \delta N_j^2 + \right. \\ & \left. + 2 \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} \right)_{\tilde{N}_k} \delta S \delta V + 2 \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial N_j} \right)_{V, \tilde{N}_j'} \delta S \delta N_j + 2 \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V \partial N_j} \right)_{S, \tilde{N}_j'} \delta V \delta N_j \right] \end{aligned} \quad (14.15)$$

Այս արտահայտության մեջ ըստ կրկնվող j ցուցիչի կատարվում է գումարում ($j = 1 \div k$): Տեղադրելով (14.15)-ը (14.14)-ի մեջ և հաշվի առնելով, որ

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, \tilde{N}_k} = T = T^{(i)}, \quad - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, \tilde{N}_k} = P = P^{(i)}, \quad \left(\frac{\partial U}{\partial N_j} \right)_{S, V, \tilde{N}_j'} = \mu_j = \mu_j^{(i)}, \quad (14.16)$$

կստանանք՝

$$\begin{aligned} & \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2} \right)_{V, \tilde{N}_k} \delta S^2 + \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2} \right)_{S, \tilde{N}_k} \delta V^2 + \left(\frac{\partial^2 U}{\partial N_j^2} \right)_{S, V, \tilde{N}_j'} \delta N_j^2 + \\ & + 2 \left[\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} \right)_{\tilde{N}_k} \delta S \delta V + \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial N_j} \right)_{V, \tilde{N}_j'} \delta S \delta N_j + \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V \partial N_j} \right)_{S, \tilde{N}_j'} \delta V \delta N_j \right] > 0 \end{aligned} \quad (14.17)$$

Ստացված քառակուսային ձևի գործակիցներից կազմենք հետևյալ մատրիցը՝

$$D = \begin{pmatrix} \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}\right)_{V, \tilde{N}_k} & \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V}\right)_{\tilde{N}_k} & \cdots & \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial N_k}\right)_{V, \tilde{N}_k'} \\ \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V \partial S}\right)_{\tilde{N}_k} & \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2}\right)_{S, \tilde{N}_k} & \cdots & \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V \partial N_k}\right)_{S, \tilde{N}_k'} \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ \left(\frac{\partial^2 U}{\partial N_k \partial S}\right)_{V, \tilde{N}_k'} & \cdots & \cdots & \left(\frac{\partial^2 U}{\partial N_k^2}\right)_{S, V, \tilde{N}_k'} \end{pmatrix} \quad (14.18)$$

Որպեսզի (14.17) քառակուսային ձևը մեծ լինի զրոյից, անհրաժեշտ է, որ (14.18) մատրիցի բոլոր "անկյունագծային միտրոները" մեծ լինեն զրոյից (Սիլվեստրի հայտանիշ): Անկյունագծային տարրերի վրա դրվող պահանջները բերում են հետևյալ անհավասարություններին՝

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}\right)_{V, \tilde{N}_k} = \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_{V, \tilde{N}_k} = \frac{T}{C_V} > 0, \text{ կամ } C_V > 0,$$

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2}\right)_{S, \tilde{N}_k} = -\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{S, \tilde{N}_k} = \frac{K_S}{V} > 0, \text{ կամ } K_S > 0, \quad (14.19)$$

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial N_j^2}\right)_{S, V, \tilde{N}_j'} = \left(\frac{\partial \mu_j}{\partial N_j}\right)_{S, V, \tilde{N}_j'} > 0, \quad j = 1 \div k:$$

Երկրորդ կարգի միտրոների վրա դրվող սահմանափակումները կբերեն լրացուցիչ պայմանների: Դիտարկենք դրանցից մեկը՝

$$D_1 = \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}\right)_{V, \tilde{N}_k} \cdot \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2}\right)_{S, \tilde{N}_k} - \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V}\right)_{\tilde{N}_k}^2 > 0: \quad (14.20)$$

Այս արտահայտությունը հարմար է ձևափոխել, օգտվելով յակոբիանի հայտ-
նի հատկություններից՝

$$D_1 = \frac{\partial \left(\left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, \tilde{N}_k}, \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, \tilde{N}_k} \right)}{\partial(S, V)} = - \frac{\partial(T, P)}{\partial(S, V)} > 0 :$$

Անցնելով T և V փոփոխականներին, կստանանք՝

$$\frac{\partial(T, P)}{\partial(S, V)} = \frac{\frac{\partial(T, P)}{\partial(T, V)}}{\frac{\partial(S, V)}{\partial(T, V)}} = \frac{\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T}{\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V} = \frac{T}{C_V} \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T < 0 :$$

Այսինքն՝ $D_1 > 0$ պայմանը համարժեք է

$$-\frac{T}{C_V} \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T > 0, \text{ կամ } \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T < 0 \quad (14.21)$$

պայմանին: Ընթերցողին ենք թողնում ստանալ այն հետևանքները, որոնք
բխում են մնացած միևնույնի վրա դրվող սահմանափակումներից:

Ծանոթանալով մի քանի կարևոր առնչությունների հետ, որոնք
հայտնի են որպես ջերմադինամիկական անհավասարություններ: Պարզու-
թյան համար անտեսենք ջերմադինամիկական մեծությունների կախումը
մասնիկների թվից, ենթադրելով, որ այն հաստատուն է: Ձևափոխենք
 $(\partial T / \partial S)_V$ մեծությունը, օգտվելով յակոբիանի հատկություններից՝

* Յակոբիան են անվանում

$$\frac{\partial(u, v)}{\partial(x, y)} = \begin{vmatrix} \frac{\partial u}{\partial x} & \frac{\partial u}{\partial y} \\ \frac{\partial v}{\partial x} & \frac{\partial v}{\partial y} \end{vmatrix}.$$

որոշիչը: Այն օժտված է հետևյալ պարզ հատկություններով՝

$$\frac{\partial(v, u)}{\partial(x, y)} = - \frac{\partial(u, v)}{\partial(x, y)}, \quad \frac{\partial(u, y)}{\partial(x, y)} = \left(\frac{\partial u}{\partial x} \right)_y, \quad \frac{\partial(u, v)}{\partial(x, y)} = \frac{\partial(u, v)}{\partial(t, s)} \frac{\partial(t, s)}{\partial(x, y)} :$$

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V &= \frac{\partial(T,V)}{\partial(S,V)} = \frac{\partial(T,V)}{\partial(S,P)} \frac{\partial(S,P)}{\partial(S,V)} = \\ &= \frac{\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_P \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S - \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P}{\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S} = \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_P - \frac{\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S^2}{\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S}, \end{aligned} \quad (14.22)$$

որտեղ հաշվի է առնվում Մաքսվելի (13.21) առնչությունը: Քանի որ (14.19)-ից $(\partial V/\partial P)_S < 0$, հետևաբար, համաձայն (14.22) առնչության՝

$$\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V > \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_P, \text{ կամ } \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P > \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V: \quad (14.23)$$

Բայց, $T(\partial S/\partial T)_V = C_V$ և $T(\partial S/\partial T)_P = C_P$, հետևաբար, (14.23)-ից բխում է, որ բոլոր ջերմաստիճաններում (բացի $T = 0$ կետից)՝

$$C_P > C_V: \quad (14.24)$$

Նման եղանակով կարելի է ցույց տալ, որ

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S > \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T, \text{ կամ } K_T > K_S: \quad (14.25)$$

Այսպիսով, հիմնվելով էնտրոպիայի մաքսիմումի սկզբունքի վրա, կարելի է ստանալ ջերմադինամիկական համակարգերի ինչպես հավասարակշռության, այնպես էլ կայունության պայմանները:

§15. Ֆազերի հավասարակշռության պայմանները: Ֆազերի կանոնը

Այժմ ուսումնասիրենք բազմաբաղադրիչ համակարգեր, որոնք կազմված են բաղադրությամբ և ֆիզիկական հատկություններով իրարից տարբերվող համասեռ մարմիններից: Այդպիսի համակարգերը կոչվում են տարասեռ: Որպես տարասեռ համակարգի օրինակներ կարող են ծառայել սառույցը՝ ջրի մեջ, ջուրը և ջրային գոլորշին, հեղուկ մետաղական ձուլվածքը պինդ լուծույթում և այլն: Այդպիսի համակարգերի հավասարակշռության պայմաններն ուսումնասիրելիս կարևոր է պարզաբանել բաղադրիչի գաղափարը: Ընդունված է անկախ բաղադրիչ անվանել համակարգի այն բաղկացուցիչ մասը, որի պարունակությունը համակարգում կախված չէ այլ բաղադրիչ նյութերի պարունակությունից: Եթե խառնուրդում առկա է կայուն միացություն, ապա այն հանդես է գալիս որպես մեկ բաղադրիչ, չնայած կարող է կազմված լինել մի քանի քիմիական տարրերից: Եթե միացությունը այս կամ այն պատճառով տրոհվում է մի քանի տարրերի, ապա անկախ բաղադրիչների թիվը հավասարվում է տրոհված տարրերի թվին: Օրինակ, եթե ունենք գազային խառնուրդ, որը բաղկացած է ջրածնի (H_2), թթվածնի (O_2) և ջրի (H_2O) մոլեկուլներից, ապա նորմալ պայմաններում ջրի մոլեկուլի դիսոցում գրեթե չի ընթանա: Այդ դեպքում խառնուրդը կունենա երեք բաղադրիչ, չնայած քիմիական տարրերի թիվը երկուսն է՝ ջրածին և թթվածին: Բավականաչափ բարձր ջերմաստիճաններում ջրային գոլորշին ամբողջությամբ դիսոցվում է. ունենք երկու անկախ բաղադրիչ (H_2 և O_2): Եվ, վերջապես, եթե ունենք միայն ջրային գոլորշի, ապա համակարգը բաղկացած է մեկ բաղադրիչից (H_2O):

Տարասեռ համակարգի կազմում եղած յուրաքանչյուր համասեռ մարմին իրենից ներկայացնում է *ֆազ*, որն իր ֆիզիկական հատկություններով տարբերվում է մնացած մարմիններից: Հավասարակշռության խախտման դեպքում ֆազն ընդունակ է իր բաղադրիչ մասերով փոխանակվել տարասեռ համակարգի այլ մարմինների հետ: Ֆազի բնութագրական հատկությունը նրա անջատման հնարավորությունն է մնացած ֆազերից մեխանիկական եղանակով: Վերջինս ենթադրում է ֆազերի միջև *բաժանման սահմանի* առկայություն: Պարզաբանենք այն օրինակներով: Տարբեր տեսակի գազերի խառնուրդում առանձին գազերը իրարից մեխանիկական ճանապարհով անհնար է անջատել, ուստի այդ համակարգը միաֆազ է: Միաֆազ համա-

կարգի օրինակ է նաև սպիրտի ջրային լուծույթը, որովհետև ջուրը և սպիրտը ամբողջությամբ խառնվում են: Սակայն, եթե այդ լուծույթին ավելացնենք սնդիկ, ապա կստանանք երկֆազ համակարգ, որովհետև սնդիկը չի խառնվում ջրին և սպիրտին: Հաշվի առնելով նաև ջրի, սպիրտի և սնդիկի գոլորշիների առկայությունը լուծույթի ազատ մակերևույթի մոտ, մենք կունենանք եռաֆազ համակարգ, քանի որ գոլորշիները խառնվելով իրար, առաջացնում են մեկ՝ գազային ֆազ:

Անհրաժեշտ է ընդգծել, որ ֆազը չի կարելի նույնացնել նյութի ագրեգատային վիճակի հետ: Այսպես, համակարգը կարող է լինել պինդ ագրեգատային վիճակում, սակայն բաղկացած լինել տարբեր համաչափություն ունեցող մի քանի բյուրեղական ֆազերից: Այդ դեպքում ֆազերի թիվը հավասար է համաչափությամբ իրարից տարբերվող բյուրեղային ցանցերի թվին: Մեկ այլ օրինակ. ցածր ջերմաստիճաններում հեղուկ հելիումը նորմալ և գերհոսելի ֆազերի խառնուրդ է:

Ֆազը բնութագրող բոլոր ջերմադինամիկական մեծությունները կախված են ջերմաստիճանից, ճնշումից և ֆազի կազմության մեջ մտնող անկախ բաղադրիչների կոնցենտրացիաներից: Տարասեռ համակարգերի ջերմադինամիկայի հիմնական հարցերից մեկը տված ջերմաստիճանի և ճնշման պայմաններում ֆազերի անկախ բաղադրիչների կոնցենտրացիաների որոշումն է: Այդ խնդրի լուծման համար որպես հիմք են ծառայում տարասեռ համակարգերի հավասարակշռության պայմաններից բխող հավասարումները: Եթե համակարգում տեղի են ունենում նաև քիմիական ռեակցիաներ, ապա ռեակցիայի մեջ մտած բաղադրիչների կոնցենտրացիաները որոշվում են լրացուցիչ պայմաններից (քիմիական ռեակցիայի հավասարակշռության պայմաններ):

Դիտարկենք տարասեռ համակարգ, որը բաղկացած է k անկախ բաղադրիչներից և f ֆազից: Կամայական j -րդ անկախ բաղադրիչի մասնիկների թիվը i -րդ ֆազում նշանակենք N_{ij} -ով: Եթե i -րդ ֆազի Գիբսի ջերմադինամիկական պոտենցիալն է $\Phi_i(P, T, N_{i1}, N_{i2}, \dots, N_{ik})$, ապա համաձայն ջերմադինամիկական պոտենցիալների ադիտիվության հատկության, տարասեռ համակարգի Գիբսի ջերմադինամիկական պոտենցիալի համար կստանանք՝

$$\Phi = \sum_{i=1}^f \Phi_i(P, T, \tilde{N}_{ik}), \quad (15.1)$$

որտեղ $\tilde{N}_{ik} \equiv (N_{i1}, N_{i2}, \dots, N_{ik})$: Տարբեր ֆազերում մասնիկների կոնցենտրացիաները որոշվում են հետևյալ ձևով՝

$$c_{ij} = \frac{N_{ij}}{\sum_{j=1}^k N_{ij}}, \quad (15.2)$$

որտեղ c_{ij} -ն i -րդ ֆազում j -րդ բաղադրիչի կոնցենտրացիան է, իսկ $\sum_{j=1}^k N_{ij}$ -ն՝ i -րդ ֆազում մասնիկների լրիվ թիվը: Ինչպես երևում է (15.2)

սահմանումից, c_{ij} մեծություններն իրար հետ կապված են

$$\sum_{j=1}^k c_{ij} = 1 \quad (15.3)$$

առնչությամբ, ուստի յուրաքանչյուր ֆազում անկախ կոնցենտրացիաների թիվը $k-1$ է: Համաձայն սահմանման, j -րդ բաղադրիչի քիմիական պոտենցիալը i -րդ ֆազում կորոշվի այսպես՝

$$\mu_{ij} = \left(\frac{\partial \Phi_i}{\partial N_{ij}} \right)_{P, T, \tilde{N}'_{ij}}, \quad (15.4)$$

որտեղ $\tilde{N}'_{ij} \equiv (N_{i1}, \dots, N_{ij-1}, N_{ij+1}, \dots, N_{ik})$: Այսպիսով, i -րդ ֆազի μ_{ij} քիմիական պոտենցիալը կախված է P -ից, T -ից և $k-1$ անկախ կոնցենտրացիաներից:

Դիտարկենք $P = const$ և $T = const$ պայմաններում տեղի ունեցող այնպիսի անվերջ փոքր վիրտուալ փոփոխություն, որի ընթացքում i -րդ ֆազի j -րդ բաղադրիչի δN_{ij} մասը անցնում է l -րդ ֆազ, այնտեղ առաջացնելով նույն բաղադրիչի δN_{lj} փոփոխություն, ընդ որում մասնիկների թիվը մնացած ֆազերում մնում է անփոփոխ: Այդ պրոցեսում Գիբսի ջերմադինամիկական պոտենցիալի փոփոխությունը որոշվում է

$$\delta\Phi = \left(\frac{\partial\Phi}{\partial N_{ij}} \right)_{P,T,\tilde{N}'_{ij}} \delta N_{ij} + \left(\frac{\partial\Phi}{\partial N_{lj}} \right)_{P,T,\tilde{N}'_{lj}} \delta N_{lj} \quad (15.5)$$

բանաձևով: Քանի որ մասնիկների ընդհանուր թիվն ամբողջ համակարգում չի փոխվում, ապա

$$\delta N_{ij} = -\delta N_{ji} : \quad (15.6)$$

Հաշվի առնելով (15.4) և (15.6) առնչությունները, (15.5) բանաձևը կարելի է ներկայացնել այսպիսի տեսքով՝

$$\delta\Phi = (\mu_{ij} - \mu_{ji})\delta N_{ij}: \quad (15.7)$$

Ինչպես հայտնի է, $P = const$ և $T = const$ պայմաններում Գիբսի ջերմադինամիկական պոտենցիալը հավասարակշռության վիճակում ընդունում է փոքրագույն արժեք, հետևապես՝

$$\frac{\delta \Phi}{\delta N_{ij}} = 0: \quad (15.8)$$

Այստեղից, համաձայն (15.7) բանաձևի, կստանանք

$$\mu_{ij} = \mu_{lj}: \quad (15.9)$$

(15.9) պայմանը տեղի ունի i, l, j ցուցիչների բոլոր թույլատրելի արժեքների համար, ուստի կիրառելով այն ցանկացած երկու Φ ազդի և յուրաքանչյուր բաղադրիչի նկատմամբ, կստանանք հավասարումների հետևյալ համակարգը՝

$$\begin{aligned} \mu_{11} &= \mu_{21} = \dots = \mu_{f1}, \\ \mu_{12} &= \mu_{22} = \dots = \mu_{f2}, \\ &\dots\dots\dots \\ \mu_{1k} &= \mu_{2k} = \dots = \mu_{fk} : \end{aligned} \tag{15.10}$$

(15.0) հավասարումները տարասեռ համակարգի f ֆազերում k անկախ բաղադրիչների հավասարակշռության պայմաններն են: Իրականում (15.10)-ը բաղկացած է $k(f-1)$ հավասարումներից, որովհետև յուրաքանչյուր տողում ունենք $f-1$ հավասարում, իսկ տողերի թիվը k է: Պարզենք անհայտների թիվը: Քանի որ յուրաքանչյուր ֆազում բաղադրիչների քիմիական պոտենցիալները կախված են $k-1$ կոնցենտրացիաներից, ապա անհայտ կոնցենտրացիաների ընդհանուր թիվն է $f(k-1)$: Այս թվին ավելացնելով P և T անհայտները, կստանանք $f(k-1)+2$: Այսպիսով, $f(k-1)+2$ անհայտները որոշվում են $k(f-1)$ հավասարումներից: Եթե ϑ -ով նշանակենք անհայտների և հավասարումների թվերի տարբերությունը, ապա

$$\vartheta = k + 2 - f, \quad (15.11)$$

որտեղ ϑ -ն կոչվում է ջերմադինամիկական ազատության աստիճանների թիվ: Դրանք այն անկախ պարամետրերն են, որոնք փոփոխելիս համակարգի հավասարակշռությունը չի խախտվի: Նկատենք, որ $\vartheta \geq 0$ քանի որ հակառակ դեպքում (15.10) համակարգը լուծում չեր ունենա: Այսպիսով, (15.11) բանաձևերից և $\vartheta \geq 0$ պայմանից կստանանք՝

$$f \leq k + 2: \quad (15.12)$$

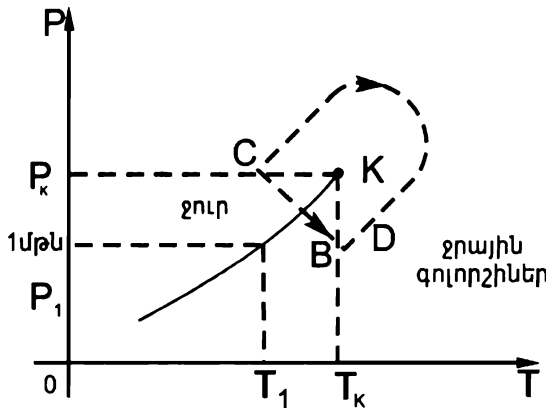
Այս պայմանը կոչվում է Գիբսի ֆազերի կանոն:

Ֆազերի կանոնը լուսաբանենք օրինակներով: Դիցուք, ունենք համասեռ մարմին, որը բաղկացած է մեկ բաղադրիչից՝ $f=1$, $k=1$: Այդ դեպքում $\vartheta=2$: Այդպիսի համակարգում, առանց խախտելու հավասարակշռությունը, կարելի է փոփոխել նրա ջերմաստիճանը և ծնշումը: Այժմ դիտարկենք համասեռ համակարգ, որը կազմված է երկու նյութերի խառնուրդից, այսինքն՝ $f=1$, $k=2$: Այս համակարգի ջերմադինամիկական ազատության աստիճանների թիվը երեք է: Հետևաբար, չխախտելով հավասարակշռությունը, կարող ենք փոփոխել ջերմաստիճանը, ծնշումը, և երկու նյութերի կոնցենտրացիաների հարաբերությունը:

Ավելի մանրամասն քննարկենք երկու ֆազերի հավասարակշռության պայմանը միաբաղադրիչ համակարգի համար ($f=2$, $k=1$): Այդ դեպքում $\vartheta=1$: Այդպիսի համակարգի օրինակ է ջուրը և նրա հետ հավասարակշռության մեջ գտնվող ջրային գոլորշին: Ջրի և գոլորշու քիմիական պոտենցիալների հավասարությունից կստանանք՝

$$\mu_1(P, T) = \mu_2(P, T): \quad (15.13)$$

Լուծելով այս հավասարումը P -ի նկատմամբ, կստանանք $P = P(T)$ ֆունկցիան, որը տալիս է հազեցած գոլորշու ճնշման կախումը ջերմաստիճանից: Ինչպես տեսնում ենք, այստեղ որպես անկախ պարամետր հանդես է գալիս ջերմաստիճանը, իսկ ճնշումը որոշվում է (15.13) հավասարումից: Եթե $P = P(T)$ ֆունկցիայի կախումը ջերմաստիճանից պատկերենք գրաֆիկորեն, ապա կստանանք հեղուկի և նրա հազեցած գոլորշու հավասարակշռության կորը (նկ.8): Այդ կորից վեր հեղուկն է, կորից վար՝ գոլորշին: Երկֆազ համակարգը կարող է գոյություն ունենալ միայն



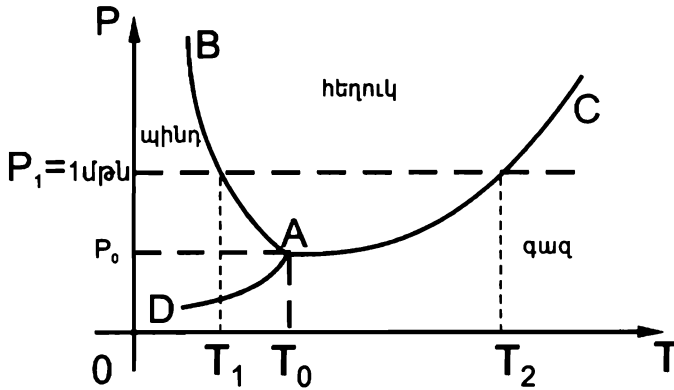
նկ. 8

$P = P(T)$ հավասարակշռության կորի երկայնքով: Ջրի համար այդ կորը տալիս է նրա եռման ջերմաստիճանի կախումը ճնշումից: Եթե տանենք $P_1 = 1$ մթն. հորիզոնականը, ապա կորի հետ նրա հատման կետի աբսցիսը պետք է հավասար լինի $T_1 = 373K$ ($t_1 = 100^\circ C$), որը ջրի եռման ջերմաստիճանն է նորմալ պայմաններում:

Վերջապես, դիտարկենք միաբաղադրիչ նյութի երեք ֆազերի հավասարակշռությունը (օրինակ, սառույց - ջուր - ջրային գոլորշի): Այդ դեպքում $f = 3$, $k = 1$, $\mathcal{G} = 0$, այսինքն՝ համակարգը չունի ոչ մի ազատության աստիճան: Ուստի բավական է փոխել ջերմաստիճանը կամ ճնշումը, որպեսզի երեք ֆազերի հավասարակշռությունն էլ խախտվի և ֆազերից մեկը կամ միանգամից երկուսը վերանան: Գրենք հավասարակշռության պայմանները այդպիսի համակարգի համար.

$$\mu_1(P,T) = \mu_2(P,T) = \mu_3(P,T): \quad (15.14)$$

(15.14)-ը իրենից ներկայացնում է երկու հավասարումների համակարգ, որի լուծումը PT - հարթության մեջ կարելի է պատկերել $A(P_0, T_0)$ կետով (տես նկ.9): Այդ կետում



նկ. 9

հատվում են հեղուկ-գազ, հեղուկ-պինդ մարմին և գազ-պինդ մարմին հավասարակշռության կորերը, որի համար էլ A -ն կոչվում է *եռակի կետ*: BAD կորից ձախ ընկած տիրույթում գոյություն ունի միայն պինդ ֆազը, BAC կորից վեր նյութը գտնվում է հեղուկ, իսկ DAC կորից վար՝ գազային ֆազերում: AB -ն, AD -ն և AC -ն, համապատասխանաբար, պինդ մարմին-հեղուկ, պինդ մարմին-գազ և հեղուկ-գազ ֆազային հավասարակշռության կորերն են: Ջրի համար եռակի կետի պարամետրերն են $P_0 = 0.00602$ մթն, $t_0 = 0.0075^\circ\text{C}$: Այդ պատճառով, եթե տանենք $P_1 = 1$ մթն հորիզոնականը, այն կհատի սառույց-ջուր և ջուր-գոլորշի հավասարակշռության կորերը: Հատման կետերից առաջինը կտա սառցագոյացման կետը ($t_1 = 0^\circ\text{C}$), իսկ երկրորդը՝ ջրի եռման կետը ($t_2 = 100^\circ\text{C}$) նորմալ պայմաններում:

Որոշ նյութերի համար եռակի կետն ընկած է $P_1 = 1$ մթն հորիզոնականից վերև: Այդ դեպքում հորիզոնականը կհատվի միայն պինդ մարմին-գազ հավասարակշռության կորի հետ: Դա նշանակում է, որ նորմալ պայ-

մաններում այդպիսի նյութերը պիստ վիճակից միանգամից անցնում են գազային՝ շրջանցելով հեղուկ ֆազը: Այս երևույթը կոչվում է *սուբլիմում* (ցնդում): Անցումը պիստ մարմնից հեղուկին կարելի է իրականացնել միայն բարձր ճնշման տակ ($P > P_0$):

§16. Վան դեր Վաալսի իզոթերմը: Առաջին կարգի ֆազային անցումներ

Ուսումնասիրենք նյութի անցումը մի ֆազից մյուսը, սահմանափակվելով միաբաղադրիչ համակարգերով: Դիտարկումը կատարենք "հեղուկ-գազ" ֆազային անցման օրինակով: Դրա համար օգտվենք վան դեր Վաալսի վիճակի հավասարումից, որը ոչ միայն բավականաչափ ճշտորեն տալիս է իրական գազի վարքը, այլև նկարագրում է "գազ-հեղուկ" անցման երևույթը: Բայց, մինչ այդ հավասարմանը դիմելը, ստանանք արտահայտություն միաբաղադրիչ համակարգի μ քիմիական պոտենցիալի լրիվ դիֆերենցիալի համար:

Գիբսի ջերմադինամիկական պոտենցիալի լրիվ դիֆերենցիալը միաբաղադրիչ համակարգի համար հետևյալն է (տես (13.24) բանաձևը)՝

$$d\Phi = -SdT + VdP + \mu dN : \quad (16.1)$$

Բաժանելով (16.1)-ը համակարգի մասնիկների N թվի վրա և հաշվի առնելով, որ $\Phi = \mu N$, կստանանք՝

$$d\mu = -sdT + vdP , \quad (16.2)$$

որտեղ $s = S/N$ և $v = V/N$ մեծությունները մեկ մասնիկին բաժին ընկնող էնտրոպիան և ծավալն են: (16.2)-ից, մասնավորապես, հետևում է, որ

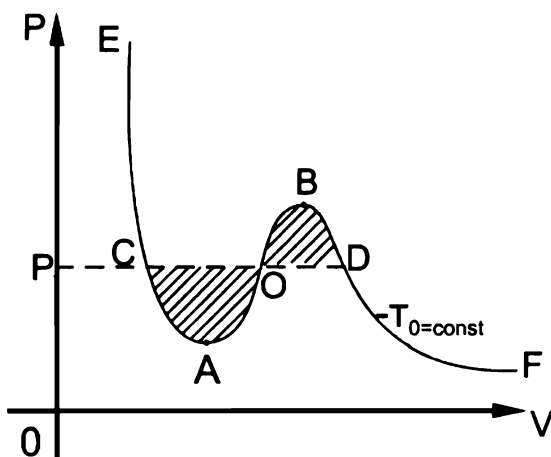
$$s = -\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_P, \quad v = \left(\frac{\partial \mu}{\partial P}\right)_T : \quad (16.3)$$

Այժմ դիտարկենք պրոցես, որի ընթացքում իրական գազի ջերմաստիճանը պահպանվում է հաստատուն ($T = T_0 = const$), իսկ ճնշումը փո-

փոխվում է: Այդ դեպքում համակարգի վիճակը նկարագրվում է Վան դեր Վաալսի իզոթերմով՝

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = \text{const}, \quad (16.4)$$

որի գրաֆիկը PV հարթության վրա ներկայացնում է **EAOF** կորը (նկ.10): Այդ կորն



նկ.10

ունի երկու էքստրեմալ կետեր՝ **A** և **B**, որոնք ստացվում են $(\partial P / \partial V)_T = 0$ պայմանից: Ինչպես գիտենք, համասեռ համակարգի կայուն հավասարակշռության համար անհրաժեշտ է, որպեսզի $(\partial P / \partial V)_T < 0$: Այս պայմանը բավարարվում է իզոթերմի **EA** և **FB** տեղամասերում: Հետևաբար, կորի այդ հատվածները նկարագրում են տարբեր կայուն ֆազեր. **EA** տեղամասը նկարագրում է նյութի հեղուկ ֆազը, իսկ **BF**-ը՝ գազայինը: Կորի **AOB** տեղամասում ծավալի մեծացման հետ ճնշումն աճում է, այսինքն՝ $(\partial P / \partial V)_T > 0$: Դա նշանակում է, որ կորի այդ կետերին համապատասխանում են նյութի անկայուն վիճակներ, որոնք գործնականում իրականացնելն կարող:

Բնականաբար, հարց է ծագում, թե **EAOF** կորի որ կետում է տեղի ունենում ֆազային անցումը և արդյո՞ք երկու ֆազերի համատեղ գոյության տիրույթն ավելի լայն չէ, քան **AOB** տեղամասը: Փաստորեն, հայտնի է համակարգի T_0 ջերմաստիճանը և անհրաժեշտ է որոշել այն ճնշումը, որի

դեպքում տեղի է ունենում ֆազային անցումը, կամ երկրաչափորեն, անհրաժեշտ է գտնել այն CD հորիզոնական հատվածը, որը համապատասխանում է "հեղուկ-գազ" երկֆազ վիճակին: Ինչպես գիտենք, $P = P(T)$ կախումը որոշվում է (15.13) պայմանից: Այդ հավասարումից գտնենք T_0 ջերմաստիճանին համապատասխանող P_0 կետը Վան դեր Վաալսի իզոթերմի վրա: Քանի որ $T = const$, ապա (16.2)-ից հետևում է, որ

$$d\mu = v dP : \quad (16.5)$$

Ինտեգրենք (16.5)-ը Վան դեր Վաալսի իզոթերմի երկայնքով C կետից մինչև D -ն: Կստանանք՝

$$\mu_D - \mu_C = \int_C^D v dP : \quad (16.6)$$

D և C կետերը պատկանում են, համապատասխանաբար, գազային և հեղուկ ֆազերին: Այդ ֆազերի համատեղ գոյության համար անհրաժեշտ է, որպեսզի $\mu_D = \mu_C$, այսինքն՝

$$\int_C^D v dP = 0 : \quad (16.7)$$

Հեշտ է տեսնել, որ այս պայմանը բավարարելու համար CD հորիզոնականը պետք է տանել այնպես, որ $sl.10$ -ում բերված գրաֆիկի նրբագծված մասերի մակերեսները իրար հավասար լինեն: Այդ հորիզոնականը որոշում է T_0 ջերմաստիճանին համապատասխանող այն P_0 ճնշումը, որի դեպքում հնարավոր է հեղուկ և գազային ֆազերի հավասարակշռություն: Այսպիսով, երկու ֆազերի հավասարակշռության տիրույթն ընկած է C և D կետերի միջև:

Իսկ ի՞նչ են իրենցից ներկայացնում AC և BD տիրույթները: Կորի այդ տեղամասերը նկարագրում են համասեռ համակարգի *մետաստաբիլ վիճակներ*, որոնցում ճնշումը տարբերվում է նույն ջերմաստիճանում հագեցած գոլորշու ճնշումից: Այդ վիճակները կայուն են համակարգի պարամետրերի անվերջ փոքր փոփոխությունների (բնական ֆլուկտուա-

ցիաների) նկատմամբ, սակայն կորցնում են իրենց կայունությունը P, V պարամետրերի վերջավոր փոփոխության դեպքում: AC տիրույթում մենք ունենք, այսպես կոչված, *գերտաքացած հեղուկ*, իսկ BD տիրույթում *գերսառած գոլորշի*: Այդպիսի վիճակներ կարող են գոյություն ունենալ այնքան ժամանակ, քանի դեռ նրանցում նոր ֆազի սաղմեր չեն առաջացել: Այդպիսի սաղմերի առաջացման հետ մետաստաբիլ վիճակներն անկայուն են դառնում և գերսառած գազը վերածվում է հեղուկի, իսկ գերտաքացած հեղուկը՝ հազեցած գոլորշու:

Փորձնական պայմաններում անցումը մի ֆազից մյուսին տեղի է ունենում C և D կետերում: Ինչպես նշեցինք, այդ կետերի օրդինատը որոշում է հազեցած գոլորշիների ճնշումը, իսկ աբսցիսները տալիս են, համապատասխանաբար, հեղուկ և գազային ֆազերի մոլային ծավալները: Ինչպես տեսնում ենք, "հեղուկ-գազ" ֆազային անցման պրոցեսում մոլային, հետևաբար և մեկ մասնիկին բաժին ընկնող ծավալները թռիչքաձև փոխվում են: Թռիչքաձև է փոխվում նաև մեկ մասնիկին բաժին ընկնող էնտրոպիան: Դա նշանակում է, որ ֆազային անցման ժամանակ կլանվում կամ անջատվում է ջերմություն: Այսպես, հեղուկ ֆազից գազային ֆազ հաստատուն ջերմաստիճանում նյութի մեկ մոլեկուլի անցման համար անհրաժեշտ է ծախսել

$$q = T(s_2 - s_1) \quad (16.8)$$

ջերմաքանակ, որտեղ $(s_2 - s_1)$ -ը ֆազային անցման ջերմաստիճանում մեկ մասնիկին բաժին ընկնող էնտրոպիայի թռիչքն է: q -ն կոչվում է ֆազային անցման տեսակարար (մեկ մասնիկին բաժին ընկնող) ջերմություն:

Ստանանք հավասարում, որը կապ է հաստատում երկֆազ հավասարակշիռ համակարգի ճնշման և ֆազային անցման ջերմաստիճանի միջև: Դիմենք ֆազերի հավասարակշռության պայմանին.

$$\mu_1(P, T) = \mu_2(P, T): \quad (16.9)$$

Այս հավասարման երկու մասերն էլ ածանցենք ըստ T -ի, հիշելով, որ P -ն ոչ թե անկախ փոփոխական է, այլ կախված է T -ից: Այդ դեպքում

* Մետաստաբիլ վիճակներ կարելի է ստանալ, եթե համակարգը բավականաչափ մաքուր է: Գործնականում նոր ֆազի սաղմերի դերը կատարում են զանազան աղտոտություններ՝ փոշու հատիկներ, իոններ և այլն:

$$\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial T}\right)_P + \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial P}\right)_T \frac{dP}{dT} = \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial T}\right)_P + \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial P}\right)_T \frac{dP}{dT} : \quad (16.10)$$

Քանի որ $(\partial \mu / \partial T)_P = -s$, $(\partial \mu / \partial P)_T = v$, ապա (16.10) հավասարումից (16.8)-ի հաշվառմամբ, կստանանք

$$\frac{dP}{dT} = \frac{s_2 - s_1}{T(v_2 - v_1)} = \frac{q}{T(v_2 - v_1)} : \quad (16.11)$$

Այս բանաձևը հայտնի է որպես *Կլապեյրոն-Կլաուզիուսի հավասարում*: Այն թույլ է տալիս ստանալ ֆազերի հավասարակշռության կորի տեսքը, եթե հայտնի է q , v_1 , v_2 մեծությունների կախումը ջերմաստիճանից:

Կիրառենք (16.11) բանաձևը հեղուկի (կամ պինդ մարմնի) հետ հավասարակշռության մեջ գտնվող գոլորշու նկատմամբ: Այդ դեպքում (16.11) հավասարումը կարելի է ինտեգրել: Գազի մեկ մոլեկուլին բաժին ընկնող ծավալը նորմալ պայմաններում զգալիորեն մեծ է հեղուկի կամ պինդ մարմնի համապատասխան ծավալից՝ $v_2 \gg v_1$, հետևաբար՝ (16.11)-ը կընդունի $dP/dT = q/Tv_2$ տեսքը: Գոլորշին դիտելով իբրև իդեալական գազ, կարող ենք գրել $v_2 = \chi T/P$ (χ -ն Բոլցմանի հաստատունն է), ուստի $dP/dT = qP/\chi T^2$, կամ

$$\frac{d(\ln P)}{dT} = \frac{q}{\chi T^2} : \quad (16.13)$$

Այստեղից, ընդունելով, որ q -ն ջերմաստիճանից կախված չէ, կստանանք $P \sim e^{-q/\chi T}$:

Կլապեյրոն-Կլաուզիուսի հավասարումից որոշ ընդհանուր եզրակացություններ կարելի է անել, անգամ չինտեգրելով այն: Այսպես, "հեղուկ-գոլորշի" անցման դեպքում միշտ $v_2 > v_1$, $q > 0$, ուստի $dP/dT > 0$, այսինքն՝ ճնշումը մեծացնելիս հեղուկի եռման ջերմաստիճանը բարձրանում է: Միաժամանակ, "պինդ մարմին-հեղուկ" անցման դեպքում հալման ջերմաստիճանը, ճնշման մեծացմանը կարող է ինչպես բարձրանալ, այնպես էլ իջ-

նել, կախված այն բանից, թե հալվելիս ինչպես է փոխվում մարմնի տեսակարար ծավալը^{*}:

Ամփոփելով, կարելի է ասել, որ միշտ ֆազային անցումը ուղեկցվում է որոշ մեծությունների թռիչքաձև փոփոխությամբ: Ֆազային անցման ջերմաստիճանում քիմիական պոտենցիալը (կամ միավոր զանգվածին ընկնող Գիբսի ջերմադինամիկական պոտենցիալը) անընդհատորեն է փոխվում, բայց նրա ածանցյալները կարող են խզվել: Այն ֆազային անցումները, որոնց դեպքում ջերմադինամիկական պոտենցիալի առաջին կարգի ածանցյալները ֆազային անցման ջերմաստիճանում թռիչքաձև փոխվում են, կոչվում են *առաջին կարգի ֆազային անցումներ*: (16.3) բանաձևերից երևում է, որ առաջին կարգի անցումների դեպքում թռիչքաձև փոխվում են տեսակարար էնտրոպիան (s) և տեսակարար ծավալը (v): Տեսակարար էնտրոպիայի փոփոխությունը նշանակում է, որ առաջին կարգի ֆազային անցումը ուղեկցվում է ջերմության կլանմամբ կամ անջատմամբ: Դրանց թվին են պատկանում արդեն հիշատակված շոգեգոյացումը, խտացումը, հալումը, բյուրեղացումը, ինչպես նաև անցումները բյուրեղական տարբեր ձևափոխությունների միջև (պոլիմորֆ անցումներ) և այլն: Դրա հետ մեկտեղ հնարավոր են այնպիսի ֆազային անցումներ, որոնց դեպքում s -ը և v -ն ֆազային անցման կետում անընդհատորեն են փոխվում, սակայն խզումներ են կրում քիմիական պոտենցիալի երկրորդ կարգի ածանցյալները՝ տեսակարար ջերմունակությունը, ջերմային ընդարձակման գործակիցը, սեղմելիությունը: Այդպիսի անցումները, ի տարբերություն առաջին կարգի անցումների, չեն ուղեկցվում ջերմության կլանմամբ կամ անջատմամբ և կոչվում են *երկրորդ կարգի ֆազային անցումներ* (տես §18):

§17. Կրիտիկական կետ: Համապատասխան վիճակների օրենքը

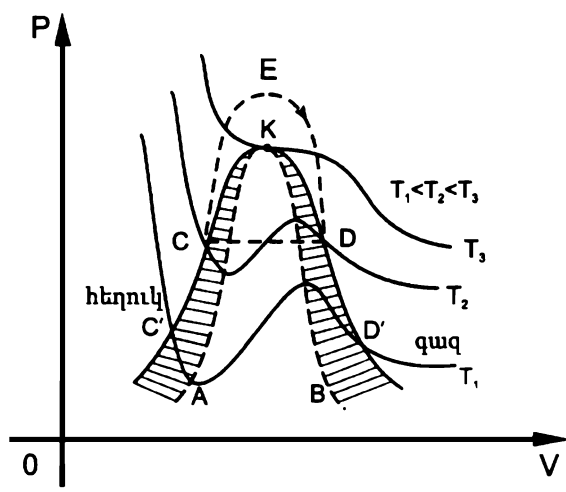
Ինչպես ցույց է տալիս փորձը, հեղուկ-գազ ֆազային հավասարակշռության կորը վերջանում է K կետով, որին անվանում են *կրիտիկական կետ* (տես նկ.8): Կրիտիկական կետի գոյությունը նշանակում է, որ անցումը հեղուկ ֆազից գազայինին հնարավոր է ոչ միայն CB պրոցեսով, այսինքն՝ թռիչքաձև, այլև անընդհատորեն, շրջանցելով K կետը (օրինակ, CDB

^{*} Յուրահատուկ վարք է ցուցաբերում պինդ հեղուկը (He^3), որի հալման տեսակարար ջերմությունը ջերմաստիճանների որոշ միջակայքում բացասական է:

կորով): Վերջին դեպքում ֆազային անցումը կատարվում է առանց ջերմության կլանման կամ անջատման:

Պարզ է, որ կրիտիկական կետ կարող է գոյություն ունենալ միայն այնպիսի ֆազերի համար, որոնց տարբերությունը ավելի շուտ քանակական է, քան թե որակական: Այդպիսիք են հեղուկը և գազը, որոնք փաստորեն իրարից տարբերվում են միայն մոլեկուլների ուժեղ կամ թույլ փոխազդեցությամբ: Այդ հանգամանքը թույլ է տալիս հասկանալ կրիտիկական կետի բացակայությունը, օրինակ, պինդ մարմին-հեղուկ հավասարակշռության կորի վրա, քանի որ հեղուկ և բյուրեղային համակարգերն իրարից տարբերվում են ներքին համաչափությամբ:

Կրիտիկական կետի պարամետրերը որոշելու համար ստանանք ֆազերի հավասարակշռության կորը PV հարթության վրա: Դրա համար դիտարկենք վան դեր Վաալսի իզոթերմերը տարբեր հաստատուն ջերմաստիճանների դեպքում (նկ.11): Ինչպես երևում է բերված գրաֆիկներից, ջերմաստիճանի մեծացման հետ կորերի



Նկ.11

մինիմումները և մաքսիմումները մոտենում են իրար, վերածվելով շրջման կետի (K): Տարբեր իզոթերմերի հեղուկ և գազային վիճակներին համապատասխանող $C, C', \wedge$ և $D, D', \wedge$ սահմանային կետերը միացնելով իրար, կստանանք հեղուկ-գազ ֆազային հավասարակշռության $C'K D'$ կորը: $K C'$ -ից ձախ ընկած է հեղուկ ֆազը, իսկ $K D'$ -ից աջ՝ գազայինը: $C'K D'$ կորի տակ ընկած են հեղուկ-գազ երկֆազ վիճակները:

Եթե տանենք $P = const$ հորիզոնականներ, ապա ֆազերի հավասարակշռության կորի հետ նրանց հատման կետերի արագիսները կտան հեղուկ և գազային ֆազերի մոլային զանգվածները ֆազային անցման տիրույթում: Գծագրից երևում է, որ K կետին մոտենալիս հեղուկի և գազի մոլային ծավալները աստիճանաբար հավասարվում են իրար: Եթե ֆազային անցումը կատարվում է այնպիսի ճանապարհով (ասենք, CE կորով), որը շրջանցում է K կետը վերևից, ապա համակարգը անցման ողջ պրոցեսի ընթացքում մնում է համասեռ, չտրոհվելով ֆազերի: Հակառակ դեպքում, եթե անցումը կատարվում է K կետից ներքև ընկած ճանապարհով (CD ուղիղը), համակարգը տրոհվում է երկու ֆազերի, այնպես որ այդ տիրույթում ունենք հեղուկ և գազային ֆազերի հավասարակշռված վիճակ:

Իրար միացնենք տարբեր իզոթերմների միևնույնի և մաքսիմումի կետերը: Ստացված կորը նույնպես կանցնի K կետով (AKB կորը): $C'KD'$ և AKB կորերի միջև (սրբագծված տիրույթներ) K կետից ձախ ընկած են գերտաքացած հեղուկին, իսկ K կետից աջ՝ գերսառած գազին համապատասխանող մետաստաբիլ վիճակները: Ինչ վերաբերում է AKB կորի ներսում ընկած տիրույթին, ապա այնտեղ ընդհանրապես անհնար է համասեռ ֆազի գոյությունը, քանի որ այդ դեպքում խախտվում է համակարգի կայունության համար անհրաժեշտ $(\partial P / \partial V)_T \leq 0$ պայմանը:

Այժմ անցնենք կրիտիկական կետի T_k , P_k և V_k պարամետրերի որոշմանը: Օգտվենք այն բանից, որ կրիտիկական իզոթերմի համար ($T_k = const$) K -ն շրջման կետ է: Ինչպես հայտնի է, ֆունկցիայի շրջման կետում նրա առաջին և երկրորդ ածանցյալները դառնում են զրո, ուստի կարող ենք գրել՝

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T = 0, \quad \left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2} \right)_T = 0: \quad (17.1)$$

Այս հավասարումներն անհրաժեշտ է լուծել վան դեր Վաալսի հավասարման հետ համատեղ: Եթե վան դեր Վաալսի հավասարումը գրենք հետևյալ տեսքով՝

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V^2}, \quad (17.2)$$

ապա (17.1) և (17.2) հավասարումներից կրիտիկական կետի համար կստանանք՝

$$\frac{RT_k}{(V_k - b)^2} = \frac{2a}{V_k^3}, \quad \frac{RT_k}{(V_k - b)^3} = \frac{3a}{V_k^4} : \quad (17.3)$$

Լուծելով (17.3) հավասարումները V_k և T_k անհայտների նկատմամբ, կստանանք կրիտիկական կետի ջերմաստիճանը և մոլային ծավալը՝

$$V_k = 3b, \quad T_k = \frac{8a}{27Rb} : \quad (17.4)$$

Տեղադրելով (17.4) առնչությունները (17.2) բանաձևում, կստանանք

$$P_k = \frac{a}{27b^2} : \quad (17.5)$$

Այսպիսով, "հեղուկ-գազ" անցման կրիտիկական կետի պարամետրերն արտահայտվում են վան դեր Վաալսի հավասարման a, b և R հաստատուններով՝

Ներմուծենք ճնշման, ծավալի և ջերմաստիճանի π, ν և τ բերված արժեքները՝

$$\pi = \frac{P}{P_k}, \quad \nu = \frac{V}{V_k}, \quad \tau = \frac{T}{T_k} : \quad (17.6)$$

Այդ դեպքում վան դեր Վաալսի հավասարումը, (17.4)-(17.6) արտահայտությունների հաշվառմամբ, կարելի է ներկայացնել հետևյալ տեսքով՝

$$\left(\pi + \frac{3}{\nu^2} \right) (3\nu - 1) = 8\pi : \quad (17.7)$$

* Հակադարձ խնդրում a -ն, b -ն և R -ը անհայտներ են և որոշվում են փորձից հայտնի T_k, P_k, V_k պարամետրերով:

Այս հավասարումը կոչվում է վան դեր Վաալսի բերված տեսքի հավասարում: Նրա մեջ նյութը բնութագրող ոչ մի հաստատուն չի մտնում: Հետևաբար, (17.7) հավասարումը նույնն է բոլոր նյութերի համար: Եթե երկու մարմինների վիճակը նկարագրվում է միևնույն π, ν, τ պարամետրերով, ապա այդպիսի վիճակները կոչվում են համապատասխան վիճակներ: Այդ դեպքում (17.7) հավասարումն արտահայտում է համապատասխան վիճակների օրենքը. եթե երկու տարբեր մարմինների բերված պարամետրերից երկուսը համընկնում են, ապա համընկնում է նաև երրորդը:

Վերջում ստանանք կրիտիկական վիճակի կայունության պայմանը: Օգտվենք հավասարակշիռ համակարգերի կայունության ընդհանուր պայմանից, ենթադրելով, որ $\delta N = 0$: Այդ դեպքում (14.14)-(14.17) բանաձևերից կստանանք՝

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}\right)_\nu (\delta S)^2 + 2\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} \delta S \delta V + \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2}\right)_s (\delta V)^2 > 0: \quad (17.8)$$

Հեշտ է համոզվել, որ այս արտահայտությունը կարելի է գրել հետևյալ տեսքով՝

$$\left[\delta S \delta \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_\nu + \delta V \delta \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_s\right] = (\delta S \delta T - \delta V \delta P) > 0: \quad (17.9)$$

Վերջինս լիովին համարժեք է (17.8) պայմանին, բայց ավելի հարմար է կրիտիկական վիճակի ուսումնասիրման համար:

Դիտարկենք երկու վիճակ, որոնցից մեկը համընկնում է կրիտիկականի հետ, իսկ մյուսն այդ կետով անցնող իզոթերմի վրա է: Դիցուք, այդ վիճակներն անվերջ մոտ են իրար: Իզոթերմի երկայնքով կրիտիկական վիճակի անվերջ փոքր շեղման դեպքում $\delta T = 0$, ուստի (17.9) պայմանը կընդունի հետևյալ տեսքը՝

$$\delta P \delta V < 0: \quad (17.10)$$

Հաշվենք երկու վիճակների ճնշումների տարբերությունը՝

$$\delta P = \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \delta V + \frac{1}{2!} \left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2} \right)_T (\delta V)^2 + \frac{1}{3!} \left(\frac{\partial^3 P}{\partial V^3} \right)_T (\delta V)^3 + \dots: (17.11)$$

Տեղադրելով (17.11)-ը (17.10)-ում, կստանանք՝

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T (\delta V)^2 + \frac{1}{2!} \left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2} \right)_T (\delta V)^3 + \frac{1}{3!} \left(\frac{\partial^3 P}{\partial V^3} \right)_T (\delta V)^4 + \dots < 0: (17.12)$$

Քանի որ կրիտիկական կետում $(\partial P / \partial V)_T = 0$, իսկ δV -ի նշանը կամական է, ապա (17.12) պայմանը կբավարարվի, եթե

$$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2} \right)_T = 0 \text{ և } \left(\frac{\partial^3 P}{\partial V^3} \right)_T < 0: (17.13)$$

Նշենք, որ այս պայմաններից առաջինը համընկնում է այն պնդման հետ, որ կրիտիկական կետը շրջման կետ է վան դեր Վաալսի կրիտիկական իզոթերմի համար: Ավելացնենք, որ եթե ինչ-որ համակարգի համար ծնշման երրորդ կարգի ածանցյալը դառնում է զրո, ապա (17.12) պայմանից հետևում է, որ 4-րդ կարգի ածանցյալը նույնպես պետք է զրո լինի, իսկ 5-րդ կարգի ածանցյալը՝ բացասական: Այս դատողությունները կարելի է տարածել ավելի բարձր կարգի ածանցյալների վրա, պահանջելով, որ կրիտիկական կետում ծնշման առաջին ոչ զրոյական կենտ կարգի ածանցյալը փոքր լինի զրոյից:

§18. Երկրորդ կարգի ֆազային անցումների ջերմադինամիկական տեսությունը

Ինչպես արդեն նշել ենք, երկրորդ կարգի ֆազային անցման դեպքում քիմիական պոտենցիալը և նրա առաջին կարգի ածանցյալները՝ տեսակարար էնտրոպիան և տեսակարար ծավալը անընդհատորեն են փոխվում, իսկ երկրորդ կարգի ածանցյալները՝

$$\left(\frac{\partial^2 \mu}{\partial T^2}\right)_p = -\frac{C_p}{T}, \left(\frac{\partial^2 \mu}{\partial P^2}\right)_T = \left(\frac{\partial v}{\partial P}\right)_T, \frac{\partial^2 \mu}{\partial P \partial T} = \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p, \quad (18.1)$$

խզումներ են կրում: Այստեղից երևում է, որ երկրորդ կարգի ֆազային անցումներն ուղեկցվում են C_p տեսակարար ջերմունակության, $\gamma = -1/v \cdot (\partial v / \partial P)_T$ սեղմելիության և $\alpha = 1/v \cdot (\partial v / \partial T)_p$ ջերմային ընդարձակման գործակցի թռիչքաձև փոփոխությամբ:

Երկրորդ կարգի ֆազային անցումների գերակշիռ մասը կապված է մարմինների ինչ-որ համաչափության հատկությունների փոփոխման հետ: Այսպես, եթե ծավալակենտրոնացված խորանարդային ցանցով բյուրեղը սառեցնելիս որոշ T_c ջերմաստիճանում տեղի է ունենում տարրական բջիջների կենտրոնական ատոմների թեկուզ փոքր շեղում (ինչպես, օրինակ, $BaTiO_3$ բյուրեղում), ապա ցանցի համաչափությունը թռիչքաձև փոխվում է: Մեկ այլ օրինակ. կարգավորվող $CuZn$ համաձուլվածքում պղնձի (կամ ցինկի) ատոմները բյուրեղական ցանցում կարող են զբաղեցնել երկու տիպի հանգույցներ՝ "սեփական" (որտեղ Cu -ի ատոմի գտնվելու հավանականությունը մեծ է $1/2$ -ից) և "օտար" (որտեղ նույն ատոմի գտնվելու հավանականությունը փոքր է $1/2$ -ից): Բյուրեղը տաքացնելիս տարբեր հանգույցներում ատոմների գտնվելու հավանականությունները փոխվում են և ֆազային անցման T_c կետում հավասարվում իրար: Այդ պահին ցանցի հաստատունը թռիչքաձև փոքրանում է և, հետևաբար, թռիչքաձև փոխվում է բյուրեղի համաչափությունը: "Ֆեռոմագնիս-պարամագնիս" անցումներում բյուրեղական ցանցը չի փոխակերպվում, սակայն ջերմաստիճանը բարձրացնելիս ֆազային անցման կետում (Կյուրիի կետ) թռիչքաձև վերանում է հեռակա մագնիսական կարգը: Որոշ ֆազային անցումներում համաչափության փոփոխությունը արտահայտվում է քողարկված ձևով: Օրինակ, նորմալ մետաղի անցումը գերհաղորդիչ վիճակի (առանց արտաքին մագնիսական դաշտի), ուղեկցվում է գրադիենտային ձևափոխությունների խմբի համաչափության խախտմամբ:

Ֆազային անցման կետում համաչափության փոփոխությունը նկարագրելու համար յուրաքանչյուր դեպքում կարելի է ներմուծել η կարգավորման պարամետր, որը ցածր համաչափությամբ ֆազում (հետագայում կանվանենք ոչ համաչափ ֆազ) զրոյից տարբեր է, իսկ համաչափ ֆազում

դառնում է զրո՝: Ինչպես ցույց է տվել Լանդաուն, այդ հանգամանքը թույլ է տալիս նկարագրել ջերմադինամիկական մեծությունների կախումը ջերմաստիճանից՝ երկրորդ կարգի ֆազային անցման T_c կետի շրջակայքում: Համաձայն այդ տեսության, ոչ համաչափ ֆազի Գիբսի ջերմադինամիկական պոտենցիալը կախված է P, T և η պարամետրերից: Քանի որ η -ն անընդհատորեն է փոխվում և անցման կետում դառնում է զրո, ապա այդ կետի շրջակայքում այն բավարարում է $|\eta| \ll 1$ պայմանին: Հետևապես, դիտարկելով անցման կետի շրջակայքը, $\Phi(P, T, \eta)$ ֆունկցիան կարելի է վերլուծել շարքի ըստ η -ի աստիճանների, սահմանափակվելով η^4 -ին համեմատական անդամներով՝

$$\Phi(P, T, \eta) = \Phi_0(P, T) + \alpha(P, T)\eta + A(P, T)\eta^2 + B(P, T)\eta^3 + C(P, T)\eta^4, \quad (18.2)$$

որտեղ Φ_0 - և Գիբսի ջերմադինամիկական պոտենցիալն է համաչափ ֆազում, α, A, B, C ֆունկցիաները վերլուծության գործակիցներն են: Կարելի է ցույց տալ, որ շարքի գծային անդամի առկայությունը արգելում է անցումը համաչափ ֆազին, ուստի պետք է պահանջել, որ $\alpha(P, T) \equiv 0$: Բացի դրանից, մի շարք բյուրեղներում $B(P, T)$ գործակիցը նույնպես նույնաբար դառնում է զրո: Օրինակ, իզոտրոպ ֆեռոմագնիսում մագնիսական մոմենտի նշանը փոխելիս ջերմադինամիկական պոտենցիալը չի փոխվի՝ $\Phi(\eta) = \Phi(-\eta)$, հետևաբար, այդ դեպքում (18.2) վերլուծության մեջ կբացակայեն η -ի կենտ աստիճաններ պարունակող անդամները: Դիտարկելով այդպիսի համակարգեր, (18.2)-ից կստանանք՝

$$\Phi(P, T, \eta) = \Phi_0(P, T) + A(P, T)\eta^2 + C(P, T)\eta^4: \quad (18.3)$$

* Օրինակ, $BaTiO_3$ -ի տիպի բյուրեղներում η -ի տակ կարելի է հասկանալ ատոմների շեղման չափը համաչափ ֆազում ունեցած դիրքերից, $CuZn$ համաձուլվածքում $\eta = (P_{Cu} - P_{Zn}) / (P_{Cu} + P_{Zn})$ մեծությունը (P_{Cu} և P_{Zn} -ը բյուրեղային ցանցի ինչ-որ հանգույցում Cu և Zn ատոմների գտնվելու հավանականություններն են), "մագնիսական նյութերում" միավոր ծավալին ընկնող մագնիսական մոմենտը: "Հեղուկ-գազ" կրիտիկական անցման դեպքում, որն ընդհանուր գծերով նման է երկրորդ կարգի ֆազային անցմանը, η պարամետրի դերը խաղում է հեղուկի և գազի խտությունների տարբերությունը, որը վերանում է կրիտիկական կետում:

Կարգավորման պարամետրի հավասարակշիռ արժեքը հայտնի P և T պարամետրերի դեպքում որոշվում է $\Phi(P, T, \eta)$ պոտենցիալի մինիմումի պայմանից՝

$$\frac{\partial \Phi}{\partial \eta} = 2A\eta + 4C\eta^3 = 0, \quad (18.4)$$

$$\frac{\partial^2 \Phi}{\partial \eta^2} = 2A + 12C\eta^2 > 0: \quad (18.5)$$

(18.4) հավասարումն ունի երկու լուծում՝

$$\eta = 0 \text{ և } \eta^2 = -\frac{A}{2C}, \quad (18.6)$$

որոնցից առաջինը նկարագրում է մարմնի համաչափ, իսկ երկրորդը՝ ոչ համաչափ ֆազերը: Պարզելու համար, թե այս լուծումներից որն է համապատասխանում ջերմադինամիկական պոտենցիալի մինիմումին, անհրաժեշտ է (18.6) լուծումները տեղադրել (18.5) պայմանում: Տեղադրելով $\eta = 0$, կստանանք $A > 0$, որը համապատասխանում է համաչափ ֆազին; ոչ համաչափ ֆազի համար կստանանք $A < 0$: Այսպիսով, մի ֆազից մյուսին անցնելիս A գործակիցը փոխում է իր նշանը, հետևաբար, ֆազային անցման կետում

$$A(P_c, T_c) = 0: \quad (18.7)$$

Բացի դրանից, եթե $A < 0$, ապա (18.6)-ից հետևում է, որ ոչ համաչափ ֆազում

$$C(P, T) > 0: \quad (18.8)$$

(18.7) հավասարումը կապ է հաստատում P_c և T_c պարամետրերի միջև: Դա նշանակում է, որ ֆազային անցումը տեղի է ունենում $P_c = P_c(T_c)$ ֆունկցիայով նկարագրվող գծի վրա:

Եթե $B(P, T) \neq 0$, ապա ֆազային անցման կետում մարմնի կայուն հավասարակշռության պայմանից կարելի է ստանալ հետևյալ հավասարումը՝

$$B(P_c, T_c) = 0: \quad (18.9)$$

Այստեղից հետևում է, որ $B(P, T)$ գործակցի հաշվառման դեպքում երկրորդ կարգի ֆազային անցում հնարավոր է միայն ճնշման և ջերմաստիճանի որոշակի արժեքների դեպքում, որոնք ստացվում են (18.7) և (18.9) հավասարումների համատեղ լուծումից: Այդ դեպքում ասում են, որ 2-րդ կարգի ֆազային անցումը կատարվում է մեկուսացված կետում: Այդպիսի կետեր առայժմ չեն հայտնաբերվել, ուստի հետագա հաշվարկներում մենք կհենվենք (18.3) վերլուծության վրա:

Քանի որ ֆազային անցման կետում A գործակիցը 0 է, ապա T_c -ին մոտ ջերմաստիճաններում այն կարելի է ներկայացնել հետևյալ տեսքով՝

$$A(P, T) = a(P)(T - T_c), \quad (18.10)$$

որտեղ $a(P) > 0$: Տեղադրելով (18.10)-ը (18.6)-ում, կստանանք՝

$$\eta^2 = \frac{a(P)}{2C}(T_c - T): \quad (18.11)$$

Հաշվի առնելով, որ կոնդենսացված մարմինների ջերմային հատկությունները ճնշումից թույլ են կախված, կարելի է համարել, որ անցման տիրույթում a -ն և C -ն հաստատուն են: Այդ պատճառով կարգավորման պարամետրը 2-րդ կարգի ֆազային անցման կետի շրջակայքում համեմատական է $\sqrt{T - T_c}$ -ին և ձգտում է զրոյի, երբ $T \rightarrow T_c$:

Տեղադրելով (18.11)-ը (18.3)-ում, Գիբսի ջերմադինամիկական պոտենցիալի համար կստանանք՝

$$\Phi(P, T) = \Phi_0 - \frac{a^2}{4C}(T_c - T)^2: \quad (18.12)$$

Այստեղից երևում է, որ ֆազային անցման կետում Φ ֆունկցիան անընդ-
հատորեն է փոխվում $\Phi = \Phi_0$: Անընդհատորեն է փոխվում նաև համակարգի
էնտրոպիան: Իսկապես, հաշվի առնելով, որ $S = -(\partial\Phi/\partial T)_p$, (18.12)-ից
կստանանք՝

$$S = S_0 - \frac{a^2}{2C}(T_c - T), \quad (18.13)$$

(S_0 -ն էնտրոպիան է համաչափ ֆազում): Այս բանաձևից երևում է, որ երբ
 $T \rightarrow T_c$, $S \rightarrow S_0$:

Վերջապես, հաշվենք $C_p = T(\partial S/\partial T)_p$ ջերմունակությունը: Օգտվե-
լով (18.13)-ից, կստանաք

$$C_p = C_{p0} + \frac{a^2 T_c}{2C}, \quad (18.14)$$

որտեղ C_{p0} -ն համաչափ ֆազի ջերմունակությունն է: Ինչպես տեսնում ենք
(18.14) բանաձևից, ջերմունակությունը T_c կետում կրում է թռիչքաձև փոփո-
խություն, որը հավասար է

$$\Delta C_p = \frac{a^2 T_c}{2C}: \quad (18.15)$$

Քանի որ C -ն մեծ է զրոյից ((18.8) բանաձև), ապա ֆազային անցման կե-
տում, համաչափ ֆազից ոչ համաչափ ֆազին անցնելիս ջերմունակությունն
աճում է:

Օգտվելով (18.12), (18.13) բանաձևերից, ինչպես նաև $\Delta C_p > 0$ պայ-
մանից, կարելի է ցույց տալ, որ ֆազային անցման կետում թռիչքաձև
փոփոխվում են նաև α և γ գործակիցները: Դժվար չէ այդ մեծությունների,
ինչպես նաև ջերմունակության թռիչքները կապել իրար հետ: Իրոք, քանի որ
2-րդ կարգի ֆազային անցման կետում էնտրոպիան և ծավալն անընդհատ
են, ապա

$$\Delta S = 0, \quad \Delta V = 0. \quad (18.16)$$

Ածանցելով (18.16) բանաձևերը ըստ T -ի և հաշվի առնելով, որ $P = P(T)$, կստանանք՝

$$\Delta\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P + \Delta\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T \frac{dP}{dT} = \frac{\Delta C_P}{T} - \frac{dP}{dT} \Delta\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = 0, \quad (18.17)$$

$$\Delta\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P + \Delta\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \frac{dP}{dT} = \Delta\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P + \frac{dP}{dT} \Delta\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = 0 \quad (18.18)$$

(քանի որ $(\partial S/\partial P)_T = -(\partial V/\partial T)_P$): Այստեղից՝

$$\Delta C_P = -T \left(\frac{dP}{dT}\right)^2 \Delta\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T, \quad (18.19)$$

$$\Delta\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = -\frac{dP}{dT} \Delta\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T : \quad (18.20)$$

Միաժամանակ, կարելի է գրել՝

$$\Delta S = 0, \quad \Delta P = 0 \quad (18.21)$$

(ճնշումը ֆազային անցման կետում չի փոխվում): Այժմ, ըստ T -ի ածանցելով (18.21) բանաձևերը, բայց ենթադրելով, որ ֆազերի հավասարակշռության կորը տրված է $V = V(T)$ տեսքով, կստանանք՝

$$\Delta C_V = T \left(\frac{dV}{dT}\right)^2 \Delta\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T^{-1}, \quad (18.22)$$

$$\Delta\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = -\frac{dV}{dT} \Delta\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T : \quad (18.23)$$

(18.19)-(18.23) առնչությունները հայտնի են որպես *Էրենֆեստի հավասարումներ*: Երկրորդ կարգի ֆազային անցումներում նրանք փոխարինում են Կլապեյրոն-Կլաուզիուսի հավասարմանը:

Վերջում, որպես երկրորդ կարգի ֆազային անցման օրինակ, դիտարկենք հաղորդչի անցումը նորմալ (n) վիճակից գերհաղորդչի (s) վիճակի: Ինչպես հայտնի է, գերհաղորդականությամբ օժտված մետաղներում այս անցումը տեղի է ունենում ինչպես մագնիսական դաշտի առկայությամբ, $T < T_c$ ջերմաստիճաններում, այնպես էլ առանց մագնիսական դաշտի՝ $T = T_c$ կետում: Ցույց տանք, որ առաջին դեպքում ֆազային անցումը առաջին կարգի է, իսկ երկրորդ դեպքում՝ երկրորդ կարգի:

Նորմալ և գերհաղորդչի ֆազերի Գիբսի ջերմադինամիկական պոտենցիալները $s \rightarrow n$ անցման ամեն մի $T \leq T_c$ կետում հավասար են իրար՝

$$\Phi_n(T) = \Phi_s(T, H_c), \quad (18.24)$$

որտեղ

$$\Phi_s(T, H_c) = \Phi_s(T, 0) + \frac{H_c^2(T)}{8\pi} V, \quad (18.25)$$

$H_c(T)$ -մագնիսական դաշտի այն լարվածությունն է, որի դեպքում գերհաղորդականությունը վերանում է, $\Phi_n(T)$ -ն և $\Phi_s(T, H_c)$ -ն, համապատասխանաբար, նորմալ և գերհաղորդչի ֆազերի ջերմադինամիկական պոտենցիալներն են՝ V -ն գերհաղորդչի ծավալն է: $H_c(T)$ կրիտիկական դաշտի արժեքը ջերմաստիճանից կախված փոփոխվում է հետևյալ օրենքով՝

$$H_c(T) = H_c(0) \left(1 - (T/T_c)^2\right), \quad (18.26)$$

որտեղ $H_c(0)$ -ն կրիտիկական դաշտի լարվածությունն է $T = 0K$ ջերմաստճանում: Բանաձևից երևում է, որ մագնիսական դաշտի առկայությամբ $s \rightarrow n$ անցումը տեղի է ունենում $T < T_c$ ջերմաստիճանում; $T = T_c$ կետում $H_c(T_c) = 0$: Տեղադրելով (18.25)-ը (18.24)-ում և ստացված արտահայտությունն ածանցելով ըստ T -ի, կստանանք էնտրոպիայի թռիչքը ֆազային անցման կետում.

$$S_s - S_n = \frac{V H_c}{4\pi} \frac{dH_c}{dT}: \quad (18.27)$$

* Նորմալ մետաղի թույլ պարա- կամ դիամագնիսական հատկությունների շնորհիվ նրա ջերմադինամիկական պոտենցիալի կախումը մագնիսական դաշտից կարելի է անտեսել:

Այս բանաձևից երևում է, որ եթե հաղորդչի անցումը նորմալ վիճակից գերհաղորդիչ վիճակի տեղի է ունենում մագնիսական դաշտի առկայությամբ, ապա այն ուղեկցվում է էնտրոպիայի թռիչքաձև փոփոխմամբ, այսինքն՝ ֆազային անցումը առաջին կարգի է: (18.27) բանաձևի աջ և ձախ մասերը բազմապատկելով T -ով, կստանանք անցման ջերմաքանակը՝

$$Q = T(S_s - S_n) = \frac{VH_c T}{4\pi} \frac{dH_c}{dT}: \quad (18.28)$$

Քանի որ $H_c(T)$ ֆունկցիան մոնոտոն նվազող է, ապա $Q < 0$: Հետևաբար, գերհաղորդիչ ֆազից նորմալ ֆազին անցնելիս ջերմություն է կլանվում: Հակառակ անցման դեպքում նույնքան ջերմաքանակ անջատվում է: Այս երևույթն օգտագործում են գերհաղորդիչ նմուշը սառեցնելու համար:

Եթե $s \rightarrow n$ (կամ $n \rightarrow s$) անցումը կատարվում է մագնիսական դաշտի բացակայությամբ, ապա $T = T_c$ և $H_c = 0$: Այդ դեպքում, ինչպես երևում է (18.27) և (18.28) բանաձևերից, $S_s = S_n$, $Q = 0$, այսինքն՝ ֆազային անցումը երկրորդ կարգի է:

Գտնենք ջերմունակության թռիչքը: Ածանցելով (18.27)-ը ըստ T -ի և ստացված արտահայտությունը բազմապատկելով T -ով, կստանանք՝

$$C_s - C_n = \frac{VT}{4\pi} \left[H_c \frac{d^2 H_c}{dT^2} + \left(\frac{dH_c}{dT} \right)^2 \right]: \quad (18.29)$$

Եթե $T = T_c$ ($H_c = 0$), ապա (18.29) բանաձևից կհետևի՝

$$C_s - C_n = \frac{VT_c}{4\pi} \left(\frac{dH_c}{dT} \right)^2: \quad (18.30)$$

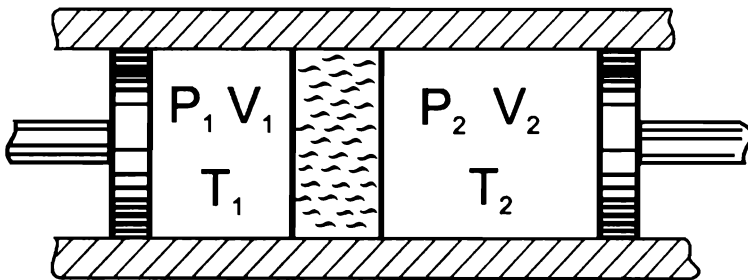
Այստեղից, մասնավորապես, երևում է, որ երկրորդ կարգի ֆազային անցման դեպքում $C_s > C_n$: Ջերմաստիճանն իջեցնելիս $C_s - C_n$ տարբերությունը փոքրանում է, փոխելով իր նշանը $0 < T < T_c$ տիրույթում: Ջերմաստիճանը բացարձակ զրոյին ձգտեցնելիս էնտրոպիայի, ինչպես նաև ջերմունակության թռիչքները ձգտում են զրոյի:

Գլուխ 3. Ջերմադինամիկայի որոշ կիրառություններ

§19. Ջոուլ-Թոմսոնի պրոցես

Գազը հեղուկացնելու համար պետք է այն հասցնել կրիտիկականից ավելի ցածր ջերմաստիճանի (տես §17): Հայտնի է գազերի սառեցման մի քանի եղանակ: Ամենատարածված եղանակներից մեկը գազի դանդաղ ընդարձակումն է ոչ շրջելի ադիաբատ պրոցեսում (Ջոուլ-Թոմսոնի պրոցես): Ընդարձակման համար անհրաժեշտ աշխատանքը ադիաբատ պրոցեսում կատարվում է ի հաշիվ գազի ներքին էներգիայի նվազման, որը կարող է բերել ջերմաստիճանի անկման:

Ջոուլ-Թոմսոնի պրոցես կարելի է ստանալ հետևյալ սխեմայով. ծակոտկեն միջևորմով բաժանված ջերմամեկուսացված գազատար գլանի ձախ և աջ մասերը շարժական մխոցների շնորհիվ P_1 և P_2 հաստատուն ճնշումների տակ են ($P_2 - P_1 = \Delta P < 0$, $|\Delta P| \ll P_1$) (սկ. 12): Ճնշումների փոքր տարբերության հետևանքով առաջանում է գազի դանդաղ ստացիոնար հոսք ձախից դեպի աջ, որի արդյունքում միջևորմի աջ մասում տեղի է ունենում գազի ընդարձակում և ջերմաստիճանի $\Delta T = T_2 - T_1$ փոփոխություն (Ջոուլ-Թոմսոնի էֆեկտ): Հաշվենք այդ էֆեկտը բնութագրող $M = \Delta T / \Delta P$ գործակիցը:



սկ.12

Եթե դիտարկվող պրոցեսը ադիաբատ է, ապա համաձայն ջերմադինամիկայի առաջին օրենքի, ներքին էներգիայի փոփոխությունը հավասար է

գազի վրա կատարված աշխատանքին^{*}: Այդ աշխատանքը հաշվելու համար միջնորմից ձախ մտքով անջատենք որոշ V_1 ծավալով գազ, որը դեպի աջ արտամղվելիս գրավում է V_2 ծավալ: Ձախակողմյան մասում գազի վրա կատարվում է $P_1 V_1$ աշխատանք, իսկ աջ մասում գազը ընդարձակվելով, կատարում է $P_2 V_2$ աշխատանք: Ուստի, ամբողջ պրոցեսի ընթացքում գազի վրա կատարվում է $P_1 V_1 - P_2 V_2$ աշխատանք: Այսպիսով, կարող ենք գրել

$$U_2 - U_1 = P_1 V_1 - P_2 V_2, \quad (19.1)$$

կամ

$$U_1 + P_1 V_1 = U_2 + P_2 V_2 \quad (19.2)$$

Որտեղ U_1 -ը և U_2 -ը գազի ներքին էներգիան է գլանի ձախ և աջ մասերում: Այս բանաձևից երևում է, որ Ջոուլ-Թոմսոնի պրոցեսում գազի էնթալպիան՝ $H = U + PV$, մնում է հաստատուն՝

$$\Delta H = 0: \quad (19.3)$$

Դիտարկելով H -ը որպես P, T փոփոխականներից կախված ֆունկցիա, (19.3) պայմանը ներկայացնենք այսպես՝

$$\Delta H = \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T \Delta P + \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_T \Delta T = 0, \quad (19.4)$$

որտեղից

$$M = \frac{\Delta T}{\Delta P} = - \frac{(\partial H / \partial P)_T}{(\partial H / \partial T)_p}: \quad (19.5)$$

Ձևափոխենք վերջին արտահայտության համարիչն ու հայտարարը: Քանի որ $dH = TdS + VdP$, ապա

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T + V: \quad (19.6)$$

^{*} Գազի փոքր արագությունների դեպքում նրա շարժման կինետիկ էներգիան, ինչպես նաև միջնորմի հետ գազի շփման հետևանքով առաջացած ջերմային կորուստները կարելի է արհամարհել :

Հաշվի առնելով նաև Մաքսվելի (13.27) առնչությունը, կունենանք՝

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P : \quad (19.7)$$

Ինչ վերաբերում է (19.5) բանաձևի հայտարարին, ապա այն հավասար է

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = C_P : \quad (19.8)$$

Այսպիսով, (19.5) բանաձևը, (19.7) և (19.8) արտահայտությունների հաշվառմամբ, բերվում է հետևյալ տեսքի՝

$$M = \frac{1}{C_P} \left[T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P - V \right] : \quad (19.9)$$

Դիտարկվող պրոցեսում $\Delta P < 0$, ուստի, եթե $M > 0$, ապա $\Delta T < 0$ (գազը սառչում է), իսկ եթե $M < 0$ ($\Delta T > 0$)՝ գազը տաքանում է: (19.9) բանաձևից երևում է, որ M գործակցի նշանը կախված է գազի վիճակի հավասարումից $V = V(P, T)$: Մասնավորապես, իդեալական գազի համար ($V = RT/P$) $M = 0$, այսինքն՝ այդ դեպքում Ջոուլ-Թոմսոնի էֆեկտը բացակայում է: Այս արդյունքը պայմանավորված է նրանով, որ իդեալական գազի ներքին էներգիան կախված չէ ծավալից:

Դիտարկենք իրական գազ, որը ենթարկվում է վան դեր Վաալսի հավասարմանը ((5.6) հավասարում): Այդ դեպքում, ածանցելով (5.6)-ը ըստ T -ի (հաստատուն պահելով ճնշումը), կստանանք՝

$$-\frac{2a}{V^3} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P (V-b) + \left(P + \frac{a}{V^2}\right) \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = R,$$

որտեղից

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{(V-b)R}{RT - \frac{2a}{V^3}(V-b)^2} : \quad (19.10)$$

Նոսր գազերի դեպքում ($V \gg b, RTV \gg a$) (19.10) բանաձևը կարելի է պարզեցնել, բավարարվելով a և b հաստատունների նկատմամբ գծային անդամներով: Կստանանք՝

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \approx \frac{V}{T} \left(1 - \frac{b}{V} + \frac{2a}{RTV}\right): \quad (19.11)$$

Տեղադրելով (19.11) մոտավորությունը (19.9)-ում, M գործակցի համար ստանում ենք հետևյալ բանաձևը՝

$$M = \frac{\frac{2a}{RT} - b}{C_p}: \quad (19.12)$$

Այս բանաձևից երևում է, որ կախված ջերմաստիճանից, M -ը կարող է լինել ինչպես դրական, այնպես էլ՝ բացասական: Եթե $2a/RT > b$ ($T < 2a/Rb$), ապա $M > 0$ և ընդարձակվելիս գազը սառչում է: Այս արդյունքը պայմանավորված է նրանով, որ տվյալ դեպքում գազում գերիշխում են ձգողական ուժերը, ուստի ընդարձակվելիս մոլեկուլների ջերմային էներգիան ծախսվում է ձգողական ուժերը հաղթահարելու վրա: Հակառակ դեպքում, երբ $T > 2a/Rb$, $M < 0$ և գազը տաքանում է: Այժմ արդեն գազում գերիշխում են վանողական ուժերը, ուստի ընդարձակվելիս մոլեկուլների փոխազդեցության էներգիան նվազում է, մեծացնելով ջերմայինը, որն էլ բերում է ջերմաստիճանի աճման:

Այն ջերմաստիճանը, որի դեպքում M -ը փոխում է նշանը, կոչվում է ինվերսիայի ջերմաստիճան (T_i): T_i -ն որոշվում է $M = 0$ պայմանից և հավասար է

$$T_i = \frac{2a}{Rb}: \quad (19.13)$$

Գազերի մեծ մասի համար T_i -ն զգալիորեն գերազանցում է սենյակային ջերմաստիճանը, այդ պատճառով սովորական պայմաններում համարյա միշտ գործում է Ջոուլ-Թոմսոնի դրական էֆեկտը ($M > 0$)^{*}: Չմոռանանք, սակայն, որ (19.12), (19.13) բանաձևերը արդարացի են միայն նոսր գազերի

* Բացառություն են կազմում ջրածինը և հելիումը, որոնց ինվերսիայի ջերմաստիճանները շատ ցածր են, ուստի սենյակային ջերմաստիճաններում Ջոուլ-Թոմսոնի պրոցեսը բերում է գազի տաքացման: Այդ պատճառով, ջրածինը և հելիումը հեղուկացնելիս, այլ եղանակներով կատարվում է գազերի նախնական սառեցում:

համար: Եթե (19.11) բանաձևի փոխարեն օգտվենք (19.10) բանաձևից, ապա $M = 0$ պայմանից կհետևի, որ

$$T = \frac{2a}{Rb} \left(\frac{V-b}{V} \right)^2: \quad (19.14)$$

(19.14) բանաձևը ցույց է տալիս, որ իրականում մենք գործ ունենք ոչ թե ինվերսիայի կետի, այլ ինվերսիայի կորի հետ: Օգտվելով (19.14) բանաձևից և վան դեր Վաալսի հավասարումից, կարելի է գտնել նաև ինվերսիայի ջերմաստիճանի կախումը ճնշումից՝ $T = T(P)$: Այդ կորը PT -հարթության վրա տալիս է բոլոր այն վիճակները, որոնց դեպքում M գործակիցը փոխում է նշանը:

Գազի սառեցման նկարագրված սխեմայով կարելի է ստանալ ջերմաստիճանի փոքր անկումներ: Ջերմաստիճանի մեծ անկումներ ստանալու համար գազի հոսքը խթանում են ճնշումների մեծ տարբերությամբ (գազերի դրոսելացում): Այդ դեպքում ջերմաստիճանների տարբերության գումարային արդյունքը կորոշվի հետևյալ բանաձևով

$$T_2 - T_1 = \int_{P_1}^{P_2} M(P, T) dP = \int_{P_1}^{P_2} \frac{T(\partial V / \partial T)_P - V}{C_P} dP: \quad (19.15)$$

Սովորաբար P_2 վերջնական ճնշումը համընկնում է մթնոլորտային ճնշման հետ, իսկ T_1 ջերմաստիճանը որոշվում է գազի նախնական սառեցվածության աստիճանով: Այդ պատճառով ջերմաստիճանի անկումը հիմնականում կախված է սկզբնական P_1 ճնշումից: Պարզենք, թե սկզբնական ճնշման ինչ արժեքի դեպքում $|T_2 - T_1|$ -ը կլինի առավելագույնը: Ածանցելով (19.15) -ը ըստ P_1 -ի, $|T_2 - T_1|$ ֆունկցիայի մաքսիմումի պայմանից կստանանք

$$M(P_1, T_1) = 0: \quad (19.16)$$

Բայց (19.16) պայմանից հետևում է, որ գազի սկզբնական վիճակն ընկած է $T = T(P)$ ինվերսիայի կորի վրա: Այսպիսով, ընտրելով գազի նախնական T_1 ջերմաստիճանը, ինվերսիայի կորից կարող ենք որոշել այն օպտիմալ P_1

ձևումը, որի դեպքում $|T_2 - T_1|$ -ը առավելագույնն է: Օրինակ, ջրածնի համար ամենահարմար սկզբնական պայմաններն են $T_1 = 64.5 K$ և $P_1 = 160 \text{ մթն}$; հելիումի հեղուկացման համար անհրաժեշտ է այն նախօրոք սառեցնել մինչև $T_1 = 14 K$, իսկ $P_1 = 29 \text{ մթն}$:

Գազերի սառեցում հնարավոր է նաև շրջելի ադիաբատ ընդարձակման եղանակով: Հեշտ է գտնել ջերմաստիճանի փոփոխությունը այդ պրոցեսում:

Ջերմադինամիկայի առաջին օրենքից՝

$$\delta Q = dU + PdV = dH - VdP = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P dT + \left[\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T - V\right]dP = 0, (19.17)$$

որտեղից

$$M = \left(\frac{dT}{dP}\right)_S = \frac{\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T - V}{\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P} \quad (19.18)$$

Օգտվելով (19.7), (19.8) բանաձևերից, (19.18)-ը ներկայացնենք հետևյալ տեսքով՝

$$M = \frac{T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P}{C_P}: \quad (19.19)$$

Քանի որ գազեր համար $(\partial V / \partial T)_P > 0$, ապա ադիաբատ շրջելի պրոցեսում M գործակիցը, անկախ գազի վիճակի հավասարումից, միշտ դրական է: Դրանումն է կայանում ադիաբատ շրջելի պրոցեսի առավելությունը Ջոու-Թոմսոնի պրոցեսի նկատմամբ: Սակայն տեխնիկական դժվարությունների պատճառով ադիաբատ շրջելի պրոցեսը առայժմ լայն կիրառություն չունի:

§ 20. Ջերմադինամիկական համակարգը էլեկտրական և մագնիսական դաշտերում

Դիտարկենք համակարգեր, որոնք ձևումից զատ ենթարկվում են ոչ մեխանիկական ծագում ունեցող ուժերի, օրինակ, էլեկտրական կամ մագնիսական դաշտերի ազդեցությանը: Ընդհանուր դեպքում Գիբսի ջերմա-

դիսամիկական պոտենցիալի լրիվ դիֆերենցիալը կարելի է ներկայացնել հետևյալ տեսքով՝

$$d\Phi = -SdT + VdP + \sum_i \delta W'_i, \quad (20.1)$$

որտեղ վերջին գումարելին ոչ մեխանիկական ուժերի կատարած աշխատանքների գումարն է: Եթե ջերմադինամիկական համակարգը էլեկտրամագնիսական դաշտում է, ապա այն աշխատանքը, որը պետք է կատարել V ծավալում էլեկտրական և մագնիսական ինդուկցիաների $d\vec{D}$ և $d\vec{B}$ փոփոխություններ առաջացնելու համար, որոշվում է հետևյալ բանաձևերով (տես նաև (4.6), (4.9) բանաձևերը)՝

$$\delta W'_E = \frac{V}{4\pi} \vec{E} d\vec{D}, \quad \delta W'_H = \frac{V}{4\pi} \vec{H} d\vec{B}: \quad (20.2)$$

Տեղադրելով (20.2) բանաձևերը (20.1)-ում, կստանանք

$$d\Phi = -SdT + VdP + \frac{V}{4\pi} \vec{E} d\vec{D} + \frac{V}{4\pi} \vec{H} d\vec{B}, \quad (20.3)$$

որի համաձայն Φ -ն կախված է P , T , $\vec{D}$, $\vec{B}$ անկախ պարամետրերից: Երբեմն $\vec{D}$ և $\vec{B}$ վեկտորների փոխարեն հարմար է օգտվել միջավայրի $\vec{\mathcal{P}}$ և $\vec{\mathcal{M}}$ էլեկտրական ու մագնիսական մոմենտներից: Այդ դեպքում, դիմելով

$$\vec{D} = \vec{E} + \frac{4\pi}{V} \vec{\mathcal{P}}, \quad \vec{B} = \vec{H} + \frac{4\pi}{V} \vec{\mathcal{M}} \quad (20.4)$$

հայտնի առնչություններին, կստանանք՝

$$d\Phi' = SdT + VdP + \vec{E} d\vec{\mathcal{P}} + \vec{H} d\vec{\mathcal{M}}, \quad (20.5)$$

որտեղ $\Phi' = \Phi - V(E^2 + H^2)/8\pi$: Եթե անկախ պարամետրերի դերում հանդես են գալիս $\vec{E}$ և $\vec{H}$ լարվածությունները, ապա (20.5) -ից կստանանք

$$d\Phi'' = -SdT + VdP - \vec{\mathcal{P}} d\vec{E} - \vec{\mathcal{M}} d\vec{H}, \quad (20.6)$$

* Այստեղ և այս պարագրաֆի հետագա բանաձևերում մենք կընդունենք, որ $V = const$: Մասնավորապես, դա նշանակում է, որ հաշվի չեն առնվում էլեկտրա- և մագնիսաստորիկցիան, ինչպես նաև պիեզոէլեկտրական երևույթները:

որտեղ

$$\Phi'' = \Phi' - \vec{\mathcal{P}}\vec{E} - \vec{\mathcal{M}}\vec{H} :$$

(20.3), (20.5), (20.6) բանաձևերից հեշտ է ստանալ առնչություններ նաև մնացած ջերմադինամիկական պոտենցիալների համար: Այսպես, (20.5) բանաձևից և Գիբսի պոտենցիալի ու ներքին էներգիայի կապից ($\Phi = U - TS + PV$) հետևում է, որ

$$dU' = TdS - PdV + \vec{E}d\vec{\mathcal{P}} + \vec{H}d\vec{\mathcal{M}} \quad (20.7)$$

$$\left(U' = U - \frac{V}{8\pi}(E^2 + H^2) \right),$$

իսկ (20.6) և $\Phi = H - TS$ բանաձևերից (H -ը էնթալպիան է) կստանանք

$$dH'' = TdS + VdP - \vec{\mathcal{P}}d\vec{E} - \vec{\mathcal{M}}d\vec{H} \quad (20.8)$$

$$(H'' = H - \frac{V}{8\pi}(E^2 + H^2) - \vec{\mathcal{P}}\vec{E} - \vec{\mathcal{M}}\vec{H}):$$

Ստացված առնչությունները հիմք են ծառայում էլեկտրական և մագնիսական դաշտերում մակրոսկոպական մարմինների ջերմադինամիկական հատկությունների նկարագրության համար: Կիրառենք այդ բանաձևերը գործնական տեսակետից կարևոր երկու ջերմադինամիկական համակարգերի նկատմամբ:

ա. Իզոտրոպ պարամագնիսներ: Ինչպես հայտնի է, պարամագնիսական նյութը $\vec{H}$ լարվածությամբ համասեռ մագնիսական դաշտում տեղադրելիս նրա ատոմների մագնիսական մոմենտները դասավորվում են այնպես, որ նմուշի մագնիսական $\vec{\mathcal{M}}$ մոմենտը կողմնորոշվում է դաշտի ուղղությամբ ($\vec{\mathcal{M}} \parallel \vec{H}$): Դաշտի մեծացմանը և / կամ նմուշի սառեցմանը զուգընթաց $\vec{\mathcal{M}}$ -ը աճում է: Պարզենք, թե ինչպես են կապված իրար հետ $|\vec{\mathcal{M}}| = \mathcal{M}$, $|\vec{H}| = H$ և T պարամետրերը: Օգտվելով (20.7) հավասարումից ($\vec{V} = const$, $\vec{E} \equiv 0$)

պարամագնիսի "սեփական" ներքին էներգիայի լրիվ դիֆերենցիալի համար կստանանք՝

$$dU' = TdS + Hd\mathcal{M}, \quad (20.9)$$

որտեղից

$$dS = \frac{1}{T}dU' - \frac{H}{T}d\mathcal{M}: \quad (20.10)$$

Այս բանաձևը համեմատենք իդեալական գազի էնտրոպիայի լրիվ դիֆերենցիալի հետ՝

$$dS = \frac{1}{T}dU + \frac{P}{T}dV: \quad (20.11)$$

Համեմատությունից երևում է, որ իդեալական գազի P, V և իզոտրոպ պարամագնիսի $H, \mathcal{M}$ պարամետրերի միջև տեղի ունի հետևյալ համանմանությունը՝

$$P \leftrightarrow H, \quad V \leftrightarrow -\mathcal{M}: \quad (20.12)$$

Իդեալական գազի ներքին էներգիան կախված է միայն T -ից՝ $U = U(T)$, ուստի dU/T -ն լրիվ դիֆերենցիալ է: Այդ դեպքում PdV/T -ն նույնպես լրիվ դիֆերենցիալ է: Վերջինս հնարավոր է, եթե V -ն ֆունկցիա է P/T -ից: Այժմ, եթե իդեալական գազի նմանությամբ ենթադրենք, որ պարամագնիսի ներքին էներգիան նույնպես կախված է միայն T -ից՝ $U' = U'(T)$ (իդեալական պարամագնիս), ապա օգտվելով (20.12) համանմանությունից, կարող ենք գրել

$$\mathcal{M} = f\left(A\frac{H}{T}\right), \quad (f(0)=0), \quad (20.13)$$

որտեղ A ($A>0$) հաստատունը կախված է նյութի տեսակից: Փորձերը ցույց են տալիս, որ ներկայումս հասանելի մագնիսական դաշտերի և ջերմաստիճանների փոփոխման տիրույթում AH/T մեծությունը շատ փոքր է մեկից (բացառությամբ բացարձակ զրոյին շատ մոտ ջերմաստիճանների): Ուստի, վերածելով (20.13)-ը շարքի ըստ AH/T -ի աստիճանների, կարող ենք գրել

* $U' = U - VH^2/8\pi$ մեծությունը պարամագնիսի սեփական ներքին էներգիա անվանելը պայմանական է, քանի որ H -ը միջավայրի աղդեցությամբ փոփոխված մագնիսական դաշտի լարվածությունն է:

$$\mathcal{M} \approx A \frac{H}{T} = \chi_m H, \quad (20.14)$$

որտեղ

$$\chi_m = \frac{A}{T} \quad (20.15)$$

մեծությունը պարամագնիսի ընկալունակությունն է: Վերջին բանաձևը արտահայտում է Կյուրիի օրենքը, իսկ A -ն կոչվում է Կյուրիի հաստատուն:

Հաշվենք $(\partial T / \partial H)_S$ գործակիցը, որը նկարագրում է ադիաբատ մագնիսացման (կամ ապամագնիսացման) հետևանքով պարամագնիսի ջերմաստիճանի փոփոխությունը: Մաքսվելի (13.21) առնչությունում կատարելով (20.12) փոխարինումը, կստանանք՝

$$\left(\frac{\partial T}{\partial H} \right)_S = - \left(\frac{\partial \mathcal{M}}{\partial S} \right)_H = - \frac{(\partial \mathcal{M} / \partial T)_H}{(\partial S / \partial T)_H}: \quad (20.16)$$

Նկատենք, որ

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_H = \frac{1}{T} \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_H = \frac{C_H}{T}, \quad (20.17)$$

հետևաբար, (20.16) հավասարումը կընդունի հետևյալ տեսքը՝

$$\left(\frac{\partial T}{\partial H} \right)_S = - \frac{T}{C_H} \left(\frac{\partial \mathcal{M}}{\partial T} \right)_H: \quad (20.18)$$

Օգտվելով Կյուրիի օրենքից, կստանանք՝

$$\left(\frac{\partial \mathcal{M}}{\partial T} \right)_H = -A \frac{H}{T^2}: \quad (20.19)$$

Այժմ (20.18)-ը կարելի է ներկայացնել հետևյալ տեսքով՝

$$\left(\frac{\partial T}{\partial H} \right)_S = \frac{AH}{C_H T}: \quad (20.20)$$

Ցածր ջերմաստիճաններում պինդ մարմնի ջերմունակությունը համեմատական է T^3 -ին՝ $C_H = \alpha T^3$ ($\alpha > 0$), հետևապես

$$\left(\frac{\partial T}{\partial H}\right)_S = \frac{AH}{\alpha T^4} : \quad (20.21)$$

Այստեղից երևում է, որ $(\partial T / \partial H)_S > 0$: Կնշանակի, ադիաբատ ապամագնիսացման դեպքում տեղի կունենա ջերմաստիճանի անկում: Հաշվենք նմուշի վերջնական T_0 ջերմաստիճանը, եթե դաշտը անջատելուց առաջ նրա ջերմաստիճանն էր T : Կատարենք (20.21)-ում փոփոխականների անջատում՝

$$T^4 dT = \frac{A}{\alpha} H dH : \quad (20.22)$$

Ինտեգրելով (20.22)-ը, կստանանք

$$T_0 = T \left(1 - \frac{5AH^2}{2\alpha T^5}\right)^{1/5} : \quad (20.23)$$

Այսպիսով, որքան նմուշի սկզբնական ջերմաստիճանը ցածր է, իսկ մագնիսական դաշտը՝ մեծ, այնքան ջերմաստիճանի անկումը մեծ է: Սառեցման այս եղանակով կարելի է ստանալ մինչև $10^{-2} - 10^{-3} K$ ջերմաստիճաններ: Ավելի ցածր ջերմաստիճաններում (20.23) բանաձևը կիրառելի չէ, քանի որ դադարում է գործել Կյուրիի օրենքը:

բ. Գալվանական տարրի էլեկտրաշարժ ուժը: Ինչպես հայտնի է, գալվանական տարրի էլեկտրաշարժ ուժը (էլշու) կախված չէ նրա չափերից և որոշվում է էլեկտրոդների և էլեկտրոլիտի քիմիական հատկություններով, ինչպես նաև ջերմաստիճանով ու ճնշմամբ: Եթե շղթայի դիմադրությամբ պայմանավորված ջոուլյան կորուստները հաշվի չառնենք, ապա հոսանքի անցումը շղթայով կարելի է համարել շրջելի պրոցես: Եթե պրոցեսը ընթանում է $T = \text{const}$, $P = \text{const}$ պայմաններում, ապա ոչ մեխանիկական ուժերի աշխատանքը հաշվելու համար կարելի է օգտվել Գիբս-Հելմհոլցի հավասարումից՝

$$\Phi = H + T \left(\frac{\partial \Phi}{\partial T} \right)_P : \quad (20.24)$$

Եթե համակարգը 1 վիճակից անցնում է 2 վիճակին, ապա երկու վիճակների միջև Գիբսի ջերմադինամիկական պոտենցիալների տարբերությունը կորոշվի

$$\Phi_1 - \Phi_2 = H_1 - H_2 + T \left(\frac{\partial(\Phi_1 - \Phi_2)}{\partial T} \right)_P \quad (20.25)$$

բանաձևով: Համաձայն (20.1) բանաձևի, իզոթերմ-իզոբար պրոցեսում e լիցքը տեղափոխելու վրա համակարգի կատարած աշխատանքը հավասար է Գիբսի պոտենցիալի նվազմանը, այսինքն՝ $\Phi_1 - \Phi_2 = e \mathcal{E}$, որտեղ $\mathcal{E}$ -ն գալվանական տարրի էլշու-ն է: Մյուս կողմից, էնթալպիայի նվազումը $P = \text{const}$, $\bar{E} = \text{const}$ պայմաններում, համաձայն (20.8) բանաձևի, հավասար է էլշու-ն ապահովող ռեակցիայում անջատվող Q_P ջերմաքանակին (ջերմային արգասիք): Այսպիսով, (20.25) հավասարումը կարելի է գրել հետևյալ տեսքով՝

$$e \mathcal{E} = Q_P + e T \left(\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial T} \right)_P, \quad (20.26)$$

կամ

$$\mathcal{E} = q_P + T \left(\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial T} \right)_P, \quad (20.27)$$

որտեղ $q_P = Q_P / e$ -ն միավոր դրական լիցքի տեղափոխման դեպքում անջատվող ջերմաքանակն է: Անհրաժեշտ է նշել, որ գալվանական տարրում գործնականում բացակայում է գազային բաղադրիչը, ուստի $V = \text{const}$: Այդ դեպքում էնթալպիայի և ենթքին էներգիայի փոփոխությունները հավասար են իրար: Դրա համար էլ կարելի է պնդել, որ գալվանական տարրում տեղի ունեցող ռեակցիայի ջերմային արգասիքը հավասար է ենթքին էներգիայի նվազմանը: (20.27) հավասարումը կոչվում է Հելմհոլցի հավասարում գալվանական տարրի համար: Այդ հավասարումից երևում է, որ տարրի էլշու-ն՝ կախված $(\partial \mathcal{E} / \partial T)_P$ գործակցի նշանից, կարող է ինչպես փոքր, այնպես էլ մեծ լինել q_P ջերմաքանակից:

Եթե $(\partial \mathcal{E} / \partial T)_P > 0$, ապա գալվանական տարրը աշխատանք է կատարում ոչ միայն ենթքին էներգիայի նվազման, այլև արտաքին

միջավայրից կլանած $T(\partial\mathcal{E}/\partial T)_p$ ջերմաքանակի հաշվին: Այդ պատճառով, եթե գալվանական տարրը ջերմամեկուսացված է, ապա այն կսառչի: Հակառակ դեպքում, եթե $(\partial\mathcal{E}/\partial T)_p < 0$, ռեակցիայի ընթացքում անջատված ջերմության մի մասը վերածվում է աշխատանքի, իսկ մնացած մասը հաղորդվում է միջավայրին: Ջերմամեկուսացված տարրն այդ դեպքում տաքանում է:

Ինտեգրելով (20.27) հավասարումը, կարելի է ստանալ էլշու-ի կախումը ջերմաստիճանից: Դրա համար օգտվենք հետևյալ նույնությունից՝

$$\mathcal{E} - T \frac{d\mathcal{E}}{dT} = -T^2 \frac{d}{dT} \left(\frac{\mathcal{E}}{T} \right): \quad (20.28)$$

Այդ դեպքում (20.27) բանաձևը կարող ենք գրել հետևյալ տեսքով՝

$$\frac{d}{dT} \left(\frac{\mathcal{E}}{T} \right) = -\frac{q_P}{T^2}: \quad (20.29)$$

Վերջինս ինտեգրելով, կստանանք՝

$$\mathcal{E}(T) = \mathcal{E}(T_0) - T \int_{T_0}^T \frac{q_P(T) dT}{T^2} \quad (20.30)$$

Այս բանաձևով կարելի է հաշվել գալվանական տարրի էլշու-ն T ջերմաստիճանում, եթե հայտնի է նրա արժեքը T_0 ջերմաստիճանում, ինչպես նաև ռեակցիայի ջերմային արգասիքի կախումը ջերմաստիճանից:

§21. Գործող զանգվածների օրենքը

Տարասեռ համակարգերի հավասարակշռության պայմանները ստանալիս (§15) ենթադրեցինք, որ խառնուրդային նյութերի բաղադրիչների միջև քիմիական ռեակցիաներ տեղի չեն ունենում: Այժմ դիտարկենք այնպիսի խառնուրդներ, որոնցում հնարավոր են տրոհման կամ սինթեզի ռեակցիաներ: Անհրաժեշտ է ընդգծել, որ ջերմադինամիկական մոտեցման դեպքում կարևոր չէ, թե ինչպիսին է ռեակցիայի բնույթը: Կարելի է դիտարկել

քիմիական ռեակցիաներ մոլեկուլների միջև, իոնացման ռեակցիաներ ատոմներից, իոններից և էլեկտրոններից բաղկացած համակարգում, ռեակցիաներ ատոմական միջուկների կամ տարրական մասնիկների միջև և այլն: Ընդհանուրը այս պրոցեսներում այն է, որ ռեակցիայի հետևանքով համակարգը վերջիվերջո հայտնվում է ջերմադինամիկական հավասարակշռության վիճակում, որում ռեակցիային մասնակցող բաղադրիչ նյութերի քանակը այլևս չի փոխվում: Բանն այն է, որ ցանկացած ռեակցիա կարող է ընթանալ ինչպես ուղիղ, այպես էլ հակառակ ուղղություններով: Մինչև հավասարակշռության հաստատումը ռեակցիաներից մեկը գերակշռում է մյուսի նկատմամբ: Հավասարակշռության վիճակում ուղիղ և հակադարձ ռեակցիաների արագությունները հավասարվում են, այպես որ տարբեր տիպի մասնիկների կոնցենտրացիաները միջին հաշվով մնում են հաստատուն:

Մեր նպատակն է գտնել պայման, որը կապ է հաստատում խառնուրդի բաղադրության մեջ մտնող նյութերի կոնցենտրացիաների միջև, որոնք տվյալ ջերմաստիճանի և ճնշման դեպքում ապահովում են ռեակցիայի հավասարակշռությունը: Բայց, մինչև այդ, բերենք ռեակցիաների մի քանի օրինակ:

ա. Ամոնիակի սինթեզման քիմիական ռեակցիայում՝



ազոտի մոլեկուլը միանալով ջրածնի երեք մոլեկուլի՝ առաջացնում է ամոնիակի երկու մոլեկուլ: Այստեղ սլաքները ցույց են տալիս, որ ռեակցիան կարող է գնալ ինչպես ձախից աջ (ամոնիակի սինթեզում), այնպես էլ՝ աջից ձախ (ամոնիակի տրոհում): Ջերմաստիճանի և ճնշման որոշակի արժեքների դեպքում իրար հակադիր այս պրոցեսների միջև հաստատվում է դինամիկ հավասարակշռություն, այսինքն՝ միավոր ժամանակում ամոնիակի սինթեզված մոլեկուլների թիվը հավասար է տրոհված մոլեկուլների թվին: Ներկայացնենք (21.1)-ը այսպիսի տեսքով՝ $\nu_1 N_2 + \nu_2 H_2 + \nu_3 NH_3 = 0$, որտեղ $\nu_1 = 1$, $\nu_2 = 3$, $\nu_3 = -2$; ν_i ամբողջ թվերը կոչվում են ստեխիոմետրական գործակիցներ: Դրանք ցույց են տալիս, թե ռեակցիայի մեկ ակտի (տարրական ռեակցիայի) արդյունքում i տիպի քանի մոլեկուլ է առաջանում ($\nu_i < 0$) կամ վերանում ($\nu_i > 0$):

բ. Նեյտրոնային աստղի պարզագույն մոդելում աստղային նյութն իրենից ներկայացնում է նեյտրոնների (n), պրոտոնների (p), էլեկտրոնների (e^-) և

հականեյտրինոների ($\tilde{\nu}$) խառնուրդ: Այդ մասնիկներից բաղկացած համակարգում ընթանում է նեյտրոնների տրոհման և վերականգման ռեակցիա՝

$$n \rightleftharpoons p + e^- + \tilde{\nu}, \quad (21.2)$$

որի ստեխիոմետրական գործակիցներն են, $\nu_1(n) = 1$, $\nu_2(p) = \nu_3(e^-) = \nu_4(\tilde{\nu}) = -1$: Բերված օրինակների հիման վրա ռեակցիաները խորհրդանշանակորեն կարելի է ներկայացնել հետևյալ բա աձևով՝

$$\sum_i \nu_i A_i = 0, \quad (21.3)$$

որտեղ A_i -ն i տիպի մասնիկի սիմվոլն է:

Դիտարկենք ռեակցիա, որն ընթանում է հաստատուն ջերմաստիճանի և ճնշման տակ: Ռեակցիային մասնակցող տարբեր տիպի մոլեկուլների թիվը նշանակենք $N_1, N_2, \dots$ -ով, իսկ քիմիական պոտենցիալները՝ $\mu_1, \mu_2, \dots$ -ով: Ռեակցիայի հավասարակշռության դեպքում Գիբսի ջերմադինամիկական պոտենցիալը պետք է ընդունի նվազագույն արժեք, ուստի հավասարակշռության պայմանը կարելի է գրել հետևյալ տեսքով՝

$$d\Phi = -SdT + VdP + \sum_i \mu_i dN_i = 0: \quad (21.4)$$

Հաշվի առնելով, որ $T = \text{const}$, $P = \text{const}$, այստեղից կստանանք

$$\sum_i \mu_i dN_i = 0: \quad (21.5)$$

Ակներև է, որ N_i թվերի փոփոխությունները իրար հետ կապված են ռեակցիայի հավասարումով: Օրինակ, (21.1) հավասարումը պահանջում է, որ $dN_1/1 = dN_2/3 = -dN_3/2$: Ընդհանուր դեպքում կարելի է գրել

$$\frac{dN_1}{\nu_1} = \frac{dN_2}{\nu_2} = \dots = \frac{dN_i}{\nu_i} = \dots = d\alpha,$$

որտեղ $d\alpha$ -ն կամայական անվերջ փոքր մեծություն է: Հաշվի առնելով վերջինս, (21.5)-ի փոխարեն կունենանք՝

$$\sum_i \nu_i \mu_i = 0, \quad (21.6)$$

որն էլ ռեակցիայի հավասարակշռության պայմանն է: Ինչպես երևում է (21.3) և (21.6) բանաձևերի համեմատությունից, ռեակցիայի հավասարակշռության պայմանը ստանալու համար բավական է ռեակցիայի (21.3) հավասարման մեջ A_i սիմվոլները փոխարինել համապատասխան նյութերի μ_i քիմիական պոտենցիալներով:

Կիրառենք (21.6) -ը գազային ֆազում տեղի ունեցող ռեակցիաների նկատմամբ: Պարզության համար դիտարկենք իդեալական գազեր: Գազային խառնուրդի i -րդ բաղադրիչի քիմիական պոտենցիալը կարելի է հաշվել, եթե հայտնի է Φ_i ջերմադինամիկական պոտենցիալը՝

$$\mu_i = \frac{\Phi_i}{N_i} = \frac{1}{N_i} (U_i - TS_i + P_i V): \quad (21.7)$$

Այստեղ U_i -ն i -րդ գազի ներքին էներգիան է, S_i -ն՝ էնտրոպիան, P_i -ն՝ մասնական ծնշումը ($P_i = c_i P$, որտեղ c_i -ն i -րդ բաղադրիչի կոնցենտրացիան է): Իդեալական գազի կալորական և ջերմային հավասարումների համաձայն՝

$$U_i = C_{iV} T + U_{0i}, \quad P_i V = N_i \chi T \quad (21.8)$$

որտեղ C_{iV} -ն i -րդ գազի ջերմունակությունն է հաստատուն ծավալի դեպքում (միատոմ գազերում կախված չէ T -ից), U_{0i} -ն հաստատուն է: Մասնական էնտրոպիան կարելի է որոշել, ինտեգրելով (20.11) -ը ((21.8) բանաձևի հաշվառմամբ)՝

$$S_i = C_{Pi} \ln T - N_i \chi \ln P_i + S_{0i}, \quad (21.9)$$

որտեղ C_{Pi} - ն i -րդ գազի իզոբար ջերմունակությունն է ($C_{Pi} = C_{iV} + N_i \chi$), S_{0i} - ն՝ ինտեգրման հաստատուն: Տեղադրելով (21.8), (21.9) արտահայտությունները (21.7)-ում, կստանանք՝

$$\mu_i = \chi T \ln P_i + L_i(T) : \quad (21.10)$$

Այս բանաձևում

$$L_i(T) = \varepsilon_{0i} - c_{pi} T \ln T - \chi T \xi_i, \quad (21.11)$$

$\varepsilon_{0i} = U_{0i} / N_i$, $c_{pi} = C_{pi} / N_i$, ξ_i –ն i -րդ գազի քիմիական հաստատունն է: Տեղադրելով (21.10)-ը (21.6)-ում կունենանք՝

$$\sum_i \nu_i \ln P_i = -\frac{1}{\chi T} \sum_i \nu_i L_i(T) : \quad (21.12)$$

կատարենք նշանակում

$$K_p(T) = e^{-\frac{\sum_i \nu_i L_i(T)}{\chi T}} : \quad (21.13)$$

Այդ դեպքում (21.12) հավասարումը կընդունի հետևյալ տեսքը՝

$$\prod_i P_i^{\nu_i} = K_p(T) : \quad (21.14)$$

Հաշվի առնելով նաև, որ $P_i = c_i P$, (21.14) բանաձևը կարելի է գրել մեկ այլ տեսքով՝

$$\prod_i c_i^{\nu_i} = P^{-\sum_i \nu_i} \cdot K_p(T) = K_c(P, T) : \quad (21.15)$$

Վերջին բանաձևը արտահայտում է *գործող զանգվածների օրենքը*, ուրի համաձայն ունակցիայի մեջ մտած նյութերի հարաբերական քանակը բնութագրող $c_i^{\nu_i}$ մեծությունների արտադրյալը տրված P և T պարամետրերի դեպքում մնում է հաստատուն: Այդ պատճառով $K_p(T)$ կամ $K_c(P, T)$ ֆունկցիաներին անվանում են քիմիական հավասարակշռության հաստատուններ: Տեղադրելով (21.11)-ը (21.13)-ում, կստանանք $K_p(T)$ հաստատունի արժեքը իդեալական գազերի համար՝

$$K_p(T) = T^{-\frac{\sum_i \nu_i c_{pi}}{\chi}} \cdot e^{\sum_i \nu_i \xi_i} \cdot e^{-\frac{\sum_i \nu_i \varepsilon_{0i}}{\chi T}}, \quad (21.16)$$

որտեղ ε_{0i} , c_{pi} և ξ_i հաստատունները որոշվում են փորձից:

Գործող զանգվածների օրենքը կիրառելի է ոչ միայն իդեալական գազերի խառնուրդում, այլև թույլ լուծույթներում ընթացող ռեակցիաների նկատմամբ: Իրոք, ինչպես ցույց է տրված §24-ում, թույլ լուծույթում լուծված նյութերից յուրաքանչյուրի քիմիական պոտենցիալը որոշվում է հետևյալ բանաձևով՝

$$\mu_i = \chi T \ln c_i + \Psi_i(P, T), \quad (21.17)$$

որտեղ $c_i = n_i / n_0$; n_i -ն և n_0 -ն, համապատասխանաբար, i -րդ լուծված նյութի և լուծիչի մոլեկուլների թվերն են: Տեղադրելով (21.17)-ը (21.6)-ում, նույն եղանակով կստանանք՝

$$\prod_i c_i^{v_i} = K(P, T), \quad (21.18)$$

որտեղ

$$K(P, T) = e^{\frac{\sum_i v_i \Psi_i(P, T)}{\chi T}} \quad (21.19)$$

Նշենք, որ այստեղ, ի տարբերություն իդեալական գազի, հավասարակշռության հաստատունի կախումը ճնշումից մնում է անորոշ:

Եթե գազերից կամ լուծված նյութերից բացի ռեակցիային մասնակցում են նրանց հետ չխառնվող մաքուր նյութեր (օրինակ, պինդ մարմիններ), ապա ռեակցիայի հավասարակշռության պայմանից կրկին կստանանք գործող զանգվածների օրենքը: Միայն թե, քանի որ մաքուր նյութի քիմիական պոտենցիալը կախված է ջերմաստիճանից և ճնշումից, ապա (21.15) հավասարման ձախ մասը կախված չի լինի չխառնվող նյութի քանակից; կփոխվի միայն $K(P, T)$ ֆունկցիայի տեսքը: Նմանատիպ իրավիճակ է ստեղծվում նաև այն լուծույթներում, որոնցում ռեակցիային մասնակցում է լուծիչը: Թույլ լուծույթներում լուծիչի քիմիական պոտենցիալը գրեթե կախված չէ լուծված նյութերի կոնցենտրացիայից, այդ պատճառով լուծիչը կարող է ազդել միայն հավասարակշռության հաստատունի վրա:

* Օրինակ, կրաքարի քայքայման ռեակցիայում՝ $\text{CaCO}_3 = \text{CaO} + \text{CO}_2$, միակ գազային նյութը ածխաթթու գազն է, ուստի այդ ռեակցիայի համար գործող զանգվածների օրենքը ունի $P_{\text{CO}_2} = K_p(T)$ տեսքը:

Գործող զանգվածների օրենքն արտահայտող (21.15) կամ (21.18) հավասարումներից, եթե հայտնի է քիմիական հավասարակշռության $K(P, T)$ հաստատունը, կարելի է որոշել ռեակցիայի մեջ մտնող նյութերի կոնցենտրացիաների կախումը P և T պարամետրերից: Ջերմաստիճանի կամ ճնշման փոփոխման դեպքում $K(P, T)$ մեծության արժեքը կփոխվի և ռեակցիայի հավասարակշռությունը կխախտվի: Այդ դեպքում ռեակցիան կընթանա առավելապես մեկ ուղղությամբ, մինչև որ հավասարակշռությունը վերականգնվի: Գործող զանգվածների օրենքը թույլ է տալիս որոշել նաև ռեակցիայի ուղղությունը: Իրոք, եթե հաշվենք $\prod_i P_i^{\nu_i}$ արտադրյալը և համեմատելով այն ռեակցիայի $K_p(T)$ հաստատունի հետ պարզվի, որ, ասենք, $\prod_i P_i^{\nu_i} > K_p(T)$, ապա դա կնշանակի, որ ռեակցիան պետք է ընթանա այնպես, որ նվազեն դրական ցուցիչ ունեցող նյութերի (եւանյութերի) մասնական ճնշումները և աճեն՝ ռեակցիայի արգասիքներինը ($\nu_i < 0$), այսինքն՝ ռեակցիան գնա ձախից աջ: Այսպիսով, գործող զանգվածների օրենքը ոչ միայն որոշակի կապ է հաստատում ռեակցիայի մեջ մտած նյութերի կոնցենտրացիաների միջև, որն անհրաժեշտ է տվյալ ճնշման և ջերմաստիճանի դեպքում քիմիական հավասարակշռության գոյության համար, այլև հնարավորություն է տալիս ղեկավարել ռեակցիաների ուղղությունը՝ փոխելով միջավայրի ճնշումը և ջերմաստիճանը:

§22. Լե Շատելյեի սկզբունքը

Եթե ջերմաստիճանի կամ ճնշման փոփոխման հետևանքով ռեակցիայի հավասարակշռությունը խախտվում է, ապա (21.14), (21.15) կամ (21.18) հավասարությունները վերածվում են անհավասարությունների: Այդ դեպքում, ինչպես նշեցինք, համեմատելով գործող զանգվածների օրենքի աջ և ձախ մասերը, կարելի է կանխագուշակել հավասարակշռությունը վերականգնող ռեակցիայի ուղղությունը: Ցույց տանք, որ այդ խնդիրը ավելի հարմար է լուծել՝ ուսումնասիրելով ռեակցիայի հավասարակշռության հաստատունի ածանցյալների կախումը ջերմաստիճանից ու ճնշումից:

Քիմիական ռեակցիաները ընթանում են ջերմության անջատմամբ կամ կլանմամբ: Առաջին դեպքում ռեակցիան կոչվում է էկզոթերմային, իսկ երկրորդ դեպքում՝ էնդոթերմային: Հասկանալի է, որ եթե ռեակցիան մի ուղ-

դրությամբ էկզոթերմային է, ապա հակառակ ուղղությամբ կլիսի էնդոթերմային և, ընդհակառակը: Հաշվենք ռեակցիայի ընթացքում անջատված կամ կլանված ջերմության քանակը: Համաձայն Գիբս-Հելմհոլցի բանաձևի, իզոթերմ-իզոբար պրոցեսում քիմիական ռեակցիայի ջերմային արգասիքը (δQ_p) Գիբսի ջերմադինամիկական պոտենցիալի նվազման հետ կապված է

$$\delta Q_p = \delta \Phi - T \left(\frac{\partial \delta \Phi}{\partial T} \right)_p \quad (22.1)$$

բանաձևով (տես նաև(20.25)-ը): Կամ էլ՝

$$\delta Q_p = -T^2 \left(\frac{\partial}{\partial T} \frac{\delta \Phi}{T} \right)_p : \quad (22.2)$$

Եթե տարրական ռեակցիաների թիվը δn է, ապա Գիբսի ջերմադինամիկական պոտենցիալի փոփոխությունը կորոշվի

$$\delta \Phi = \sum_i \left(\frac{\partial \Phi}{\partial N_i} \right)_{P,T} \delta N_i = -\delta n \sum_i \nu_i \mu_i \quad (22.3)$$

բանաձևով, որտեղ հաշվի առանք, որ $\delta N_i = -\nu_i \delta n$: Նշենք, որ (22.3) –ը δn թվով տարրական ռեակցիաներ տեղի ունենալու համար անհրաժեշտ նվազագույն աշխատանքն է:

Եթե ռեակցիան ընթանում է իդեալական գազերի միջև, ապա (21.10)-(21.15) և (22.3) բանաձևերից հետևում է, որ

$$\delta \Phi = -\chi T \delta n \left[\sum_i \nu_i \ln c_i - \ln K_c(P, T) \right] : \quad (22.4)$$

Համանմանորեն, թույլ լուծույթների համար՝

$$\delta \Phi = -\chi T \delta n \left[\sum_i \nu_i \ln c_i - \ln K(P, T) \right] : \quad (22.5)$$

Այժմ կարող ենք հաշվել ռեակցիայի ջերմային արգասիքը: Գազային ռեակցիաների դեպքում (22.2), (22.4) բանաձևերից կստանանք՝

$$\delta Q_p = -\chi T^2 \delta n \left(\frac{\partial \ln K_c(P, T)}{\partial T} \right)_P : \quad (22.6)$$

Լուծույթների դեպքում

$$\delta Q_p = -\chi T^2 \delta n \left(\frac{\partial \ln K(P, T)}{\partial T} \right)_P : \quad (22.7)$$

Եթե $\delta Q_p < 0$, այսինքն՝ ռեակցիան էկզոթերմային է (այդպիսին է, օրինակ ամոնիակի սինթեզման ռեակցիան), ապա $\partial \ln K / \partial T > 0$: Հետևաբար, ջերմաստիճանը բարձրացնելիս K -ն աճում է: Բայց, այդ դեպքում, հավասարակշռությունը վերականգնող ռեակցիան ուղղված է աջից ձախ, այսինքն՝ այնպես, որպեսզի $\prod_i c_i^{\nu_i}$ արտադրյալը մեծանա: Ընդհակառակը,

ջերմաստիճանի իջեցումը բերում է K հաստատունի փոքրացմանը, ուստի գործող զանգվածների օրենքի համաձայն հավասարակշռությունը շեղվում է ձախից աջ: Ճիշտ նույն ձևով կարելի է համոզվել, որ եթե ուղիղ ռեակցիան էնդոթերմային է ($\delta Q_p > 0$), ապա համակարգը տաքացնելիս ռեակցիայի հավասարակշռությունը շեղվում է դեպի աջ, իսկ սառեցնելիս՝ հակառակ ուղղությամբ:

Այսպիսով, կարելի է եզրակացնել, որ ջերմաստիճանը բարձրացնելիս ակտիվանում է էնդոթերմային ռեակցիան, իսկ իջեցնելիս՝ էկզոթերմայինը: Երկու դեպքում էլ ռեակցիան ընթանում է այնպես, որ հակազդի ջերմաստիճանի փոփոխությանը: Պարզվում է, որ համակարգը հակազդում է ոչ միայն ջերմաստիճանի, այլև ջերմադինամիկական այլ պարամետրերի փոփոխմանը: Այս հատկությանը կարելի է տալ ընդհանուր ձևակերպում, որը կոչվում է *Լե Շատելյեի* սկզբունք: Համաձայն այդ սկզբունքի, ջերմադինամիկական համակարգը հավասարակշռությունից հանող արտաքին ազդեցությունը համակարգում առաջ է բերում այնպիսի պրոցեսներ, որոնք ձգտում են թուլացնել այդ ազդեցությունը:

Այս պնդման ճշտության մեջ կարող ենք համոզվել նաև ուսումնասիրելով ռեակցիայի հակազդեցությունը ճնշման փոփոխությունը՝ հաստատուն ջերմաստիճանի դեպքում: Դիտարկենք գազային ռեակցիա: Համաձայն

(21.15) բանաձևի, $K_c(P, T)$ ֆունկցիայի կախումը ձևումից որոշվում է $P^{-\sum \nu_i}$ արտադրիչով: Կախված $\sum \nu_i$ մեծությունից, կարելի է տարբերել երեք դեպք:

եթե $\sum \nu_i < 0$, ապա ռեակցիայի աջ մասում մոլեկուլների թիվն ավելի մեծ է, քան՝ ձախում: Ճնշման մեծացումը կբերի $K_c(P, T)$ ֆունկցիայի աճին, ուստի հավասարակշռությունը վերականգնող ռեակցիան կգնա աջից ձախ: Այդ դեպքում մոլեկուլների ընդհանուր թիվը և, հետևաբար, ձևումը, կփոքրանա: Ընդհակառակը, ձևումը փոքրացնելիս ռեակցիան կընթանա ձախից աջ, ինչը, մեծացնելով մոլեկուլների ընդհանուր թիվը, կհակազդի ձևման փոքրացմանը:

եթե $\sum \nu_i > 0$, ապա մոլեկուլների թիվը ավելի մեծ է ռեակցիայի ձախ մասում: Ճնշումը մեծացնելիս K_c -ն կփոքրանա, ուստի քիմիական հավասարակշռությունը կշեղվի դեպի աջ, որը կբերի մոլեկուլների ընդհանուր թվի և ձևման փոքրացման: Հակառակ դեպքում ռեակցիան կգնա աջից ձախ, մեծացնելով մոլեկուլների թիվը և գազի ձևումը:

եթե $\sum \nu_i = 0$, ապա մոլեկուլների թիվը ռեակցիայի ընթացքում չի փոխվում; K_c -ն կախված չէ P -ից:

Այսպիսով, կրկին գալիս ենք Լե Շատելյեի սկզբունքին. ձևման մեծացմամբ ակտիվանում են այն պրոցեսները, որոնք ուղղված են մոլեկուլների ընդհանուր թվի նվազեցմանը, իսկ ձևման փոքրացումը բերում է հակառակ պրոցեսին: Ուրիշ խոսքով, ձևման մեծացումը խթանում է սինթեզի ռեակցիաները, իսկ փոքրացումը՝ տրոհման ռեակցիաները:

Վերջապես, պարզենք, թե ինչպիսին է ձևման ազդեցությունը ծավալի վրա ($T = \text{const}$): Հաշվի առնելով, որ $\delta V = (\partial \Phi / \partial P)_T$, որտեղ δV -ն ռեակցիայով պայմանավորված ծավալի փոփոխությունն է, իդեալական գազերում կամ թույլ լուծույթներում ընթացող ռեակցիաների համար կստանանք՝

$$\delta V = \chi T \delta n \left(\frac{\partial \ln K(P, T)}{\partial P} \right)_T : \quad (22.8)$$

Այս բանաձևից երևում է, որ $\delta V(P)$ փոփոխությունը որոշվում է ռեակցիայի հաստատունի՝ ձևումից ունեցած կախվածությամբ: Սակայն, անգամ չիմանալով այդ կախվածությունը, Լե-Շատելյեի սկզբունքից ելնելով կարելի է անել որոշակի հետևություններ: Հաշվի առնելով, որ ծավալը համեմատա-

կան է մոլեկուլների թվին, վերը արված դատողությունների համանմանությամբ կարող ենք պնդել, որ ձնշման մեծացումը նպաստում է ծավալի փոքրացմամբ ուղեկցվող ռեակցիաներին, իսկ ձնշման փոքրացումը՝ ծավալի մեծացմամբ ընթացող ռեակցիաներին:

§ 23. Իոնացման հավասարակշռություն

Բավականաչափ բարձր ջերմաստիճաններում, երբ քիմիական միացություններն ամբողջությամբ դիսոցված են, նյութն իրենից ներկայացնում է միատոմ իդեալական գազ: Այդպիսի համակարգում, ջերմաստիճանի հետագա աճի դեպքում, սկսվում է ջերմային իոնացում, որի հետևանքով գազում հայտնվում են էլեկտրոններ և տարբեր աստիճանի իոնացված ատոմներ (իոններ): Միաժամանակ, սկսվում են գործել էլեկտրոնների և իոնների վերամիավորման պրոցեսներ: Այսպիսով, չեզոք ատոմներից, իոններից և էլեկտրոններից բաղկացած համակարգում հաստատվում է իոնացման և վերամիավորման ռեակցիաների դիսամիկ հավասարակշռություն:

Իոնացման ռեակցիաների հավասարումները կարելի է գրել հետևյալ տեսքով՝

$$A_0 \leftrightarrow A_1 + e^-, A_1 \leftrightarrow A_2 + e^-, \dots, A_{s-1} \leftrightarrow A_s + e^-, \quad (23.1)$$

որտեղ A_0 -ն նշանակում է չեզոք ատոմ, A_s -ը՝ s -ապատիկ իոնացված ատոմ, e^- -ը՝ էլեկտրոն: Կիրառելով գործող զանգվածների օրենքը (23.1) ռեակցիաների նկատմամբ, կստանանք հետևյալ հավասարումների համակարգը՝

$$\frac{c_{n-1}}{c_n \cdot c} = P \cdot K_p^{(n)}(T) \quad (n = 1, 2, \dots, s), \quad (23.2)$$

որտեղ c_0 , c_n և c մեծությունները, համապատասխանաբար, չեզոք ատոմների, իոնների և էլեկտրոնների կոնցենտրացիաներն են; $K_p^{(n)}(T)$ -ն n -րդ իոնացման ռեակցիայի հաստատունն է: (23. 2) հավասարումներին անհրաժեշտ է ավելացնել գազի էլեկտրաչեզոքության պայմանը՝

$$c = c_1 + 2c_2 + 3c_3 + \dots: \quad (23. 3)$$

Այսպիսով, (23. 2), (23. 3) հավասարումների համատեղ լուծումից կարելի է ստանալ իոնացված ատոմների և էլեկտրոնների կոնցենտրացիաները, եթե հայտնի են $K_p^{(n)}(T)$ հավասարակշռության հաստատունները: $K_p^{(n)}(T)$ մեծություններն առանց դժվարության կարելի է հաշվել վիճակագրական ֆիզիկայի մեթոդներով, քանի որ իոնացման ռեակցիաներին մասնակցող բոլոր մասնիկները (ատոմներ, իոններ, էլեկտրոններ) կազմում են իդեալական միատոմ գազեր, որոնց վիճակագրական հաշվարկը առանձնապես հեշտ է կատարել:

Օգտվենք միատոմ իդեալական գազերի համար §45-ում ստացած արդյունքներից: Միատոմ գազի մեկ մասնիկին բաժին ընկնող իզոբար ջերմունակությունն ու քիմիական հաստատունը որոշվում են, համապատասխանաբար, հետևյալ բանաձևերով՝

$$c_p = \frac{5}{2} \chi, \quad (23.4)$$

$$\zeta = \ln \left[g \left(\frac{m}{2 \cdot \pi \hbar^2} \right)^{3/2} \right], \quad (23.5)$$

որտեղ m -ը տվյալ գազի մասնիկի զանգվածն է, g -ն՝ սրա հիմնական վիճակի վիճակագրական կշիռը; էլեկտրոնի համար $g = 2$, իսկ ատոմների և իոնների համար՝ $g_n = (2L+1)(2S+1)$ (L -ը և S -ը մասնիկի ուղեծրային և սպինային քվանտային թվերն են): Տեղադրելով (23. 4), (23. 5) բանաձևերը (21. 16)-ում, կստանանք՝

$$K_p^{(n)}(T) = \frac{g_{n-1}}{2g_n} \left(\frac{2\pi}{m_e} \right)^{3/2} \frac{\hbar^3}{(\chi T)^{5/2}} e^{\frac{w_n}{\chi T}}: \quad (23. 6)$$

Այստեղ m_e -ն էլեկտրոնի զանգվածն է^{*}, W_n -ը՝ ատոմի n -րդ իոնացման էներգիան ($W_n = \varepsilon_{0n} - \varepsilon_{0n-1}$, որտեղ ε_{0n} -ը n -ապատիկ իոնացված ատոմի էլեկտրոնային թաղանթի հիմնական վիճակի էներգիան է):

Կիրառենք ստացված բանաձևերը ալկալիական մետաղների գոլորշիներում տեղի ունեցող ռեակցիաների նկատմամբ: Ալկալիական մետաղներում

* Միարժեք լուծում ստանալու համար անհրաժեշտ է հաշվի առնել նաև կոնցենտրացիաների նորմավորման պայմանը՝ $c_0 + c + \sum_{n=1}^{\infty} c_n = 1$:

** Ուշագրավ է, որ $K_p^{(n)}(T)$ -ն կախված չէ ատոմների կամ իոնների զանգվածներից: Դա պայմանավորված է նրանով, որ (23. 6) բանաձևը ստանալիս չեզոք ատոմի և իոնների զանգվածները ընդունվում են իրար հավասար:

առաջին՝ արժեքային էլեկտրոնի իոնացման էներգիան նկատելիորեն փոքր է W_n էներգիայի հաջորդող արժեքներից: Այդ պատճառով կարելի է ընդունել, որ ջերմաստիճանային որոշ տիրույթում գազում, բացի չեզոք ատոմներից, կան միայն միապատիկ իոնացված ատոմներ: Այլ կերպ ասած, դիտարկվող դեպքում (23. 1) ռեակցիաներից տեղի է ունենում միայն առաջինը՝



Գործող զանգվածների օրենքը (23. 7) ռեակցիայի համար ունի հետևյալ տեսքը՝

$$\frac{c_0}{c_1 \cdot c} = P \cdot K_p^{(1)}(T) : \quad (23. 8)$$

Նշանակենք N_0 , N_1 , N_e -ով համապատասխանաբար, չեզոք ատոմների, իոնների և էլեկտրոնների թիվը: Չեզոք ատոմների և իոնների կոնցենտրացիաներն են՝

$$c_0 = \frac{N_0}{N_0 + N_1 + N_e}, \quad c_1 = \frac{N_1}{N_0 + N_1 + N_e} : \quad (23. 9)$$

Էլեկտրաչեզոքության պայմանից հետևում է, որ իոնների և էլեկտրոնների կոնցենտրացիաները հավասար են իրար՝ $c_1 = c$: Ներմուծենք α իոնացման աստիճանը, որն իոնացված ատոմների թվի հարաբերությունն է ատոմների ընդհանուր թվին՝

$$\alpha = \frac{N_1}{N_0 + N_1} : \quad (23. 10)$$

Արտահայտենք c_0 , c_1 , c կոնցենտրացիաները α -ով՝

$$c_0 = \frac{1-\alpha}{1+\alpha}, \quad c_1 = c = \frac{\alpha}{1+\alpha} : \quad (23.11)$$

Տեղադրելով (23. 11)-ը (23. 8)-ում, կստանանք՝

$$\frac{1-\alpha^2}{\alpha^2} = PK_p^{(1)}(T), \quad (23.12)$$

որտեղից՝

$$\alpha = \frac{1}{\sqrt{1 + PK_p^{(1)}(T)}} : \quad (23. 13)$$

Այստեղ

$$K_p^{(1)}(T) = \frac{g_0}{2g_1} \left(\frac{2\pi}{m_e} \right)^{3/2} \frac{\hbar^3}{(\chi T)^{5/2}} e^{\frac{W_1}{\chi T}} : \quad (23. 14)$$

Տեղադրելով վերջին բանաձևը (23. 13)-ում, կստանանք՝

$$\alpha = \left[1 + \frac{aP}{(\chi T)^{5/2}} e^{\frac{W_1}{\chi T}} \right]^{-\frac{1}{2}}, \quad (23. 15)$$

որտեղ՝

$$a = \frac{g_0}{2g_1} \left(\frac{2\pi\hbar^2}{m_e} \right)^{3/2} :$$

(23. 15)-ը կոչվում է *Սահայի բանաձև*: Այն լայն կիրառություն է գտել աստղերի մթնոլորտի ֆիզիկայում: Սպեկտրային չափումներից որոշելով աստղի մթնոլորտում ալկալիական տարրերի (Na, K) գոլորշիների իոնացման աստիճանը, (23. 15) բանաձևից կարելի է գնահատել ճնշումն ու ջերմաստիճանը աստղի տարբեր շերտերում: Սահայի բանաձևից երևում է, որ T -ն մեծացնելիս α -ն աճում է: Էքսպոնենցիալ բազմապատկիչի առկայությունը թույլ է տալիս ենթադրել, որ եթե $\chi T \sim W_1$, ապա $\alpha \approx 1$: Իրականում գազը լրիվ իոնացվում է շատ ավելի ցածր ջերմաստիճանում, որը հետևանք է էքսպոնենցիալ բազմապատկիչի դիմաց գրված գործակցի չափազանց փոքր արժեքի: Իրոք, եթե գնահատենք

$$\frac{aP}{(\chi T)^{5/2}} \cong \frac{P}{\chi T} \left(\frac{\hbar^2}{m_e \chi T} \right)^{3/2} = \frac{N}{V} \left(\frac{\hbar^2}{m_e \chi T} \right)^{3/2}$$

մեծությունը, ապա հեշտ է համոզվել, որ $T \sim W_1/\chi$ ջերմաստիճաններում այն խիստ փոքր է 1-ից:

Սահայի բանաձևը բացատրում է առաջին հայացքից տարօրինակ թվացող այն փաստը, որ չնայած Արևի խորքում ջերմաստիճանը ավելի բարձր է, քան՝ մակերևույթի մոտ, սակայն կալիումի գոլորշիների իոնացման աստիճանը աստղի խորքում ավելի փոքր է, քան՝ վերին շերտերում: Այս երևույթը բացատրվում է նրանով, որ շնորհիվ α -ի՝ ճնշումից ունեցած կախվածության, ներքին շերտերում ճնշմամբ պայմանավորված α -ի փոքրացումը բացարձակ արժեքով գերազանցում է ջերմաստիճանի աճով պայմանավորված նրա մեծացմանը:

Եզրափակելով ռեակցիաների ջերմադինամիկական ուսումնասիրությունը, դիտարկենք (21. 6) հավասարակշռության պայմանի կիրառությունը նեյտրոնային աստղում տեղի ունեցող (21. 2) ռեակցիայի նկատմամբ: Այստեղ պետք է հաշվի առնել, որ Նյութի հետ անտիսեյտրինոյի փոխազդեցության բացակայության հետևանքով ծնվելուց հետո անտիսեյտրինոյին գազը չի պահվում աստղի կողմից և հեռանում է նրանից: Հետևաբար, այդ պրոցեսը աստիճանաբար պետք է բերի նեյտրոնային աստղի սառեցման: Այդպիսի համակարգում ջերմային հավասարակշռություն կարող է հաստատվել, խիստն ասած, միայն բացարձակ զրո ջերմաստիճանում: Սակայն, եթե սառեցումը շատ դանդաղ է կատարվում, ապա (21.2) ռեակցիայի նկատմամբ (21. 6) պայմանը կարելի է կիրառել, առանց հաշվի առնելու անտիսեյտրինոյին բաղադրիչը: Կստանանք՝

$$\mu_n = \mu_p + \mu_e, \quad (23. 16)$$

որտեղ μ_n , μ_p և μ_e մեծությունները նեյտրոնների, պրոտոնների և էլեկտրոնների քիմիական պոտենցիալներն են: Նեյտրոնային աստղում Նյութը գերխիտ վիճակում է: Այդ պատճառով, անգամ բարձր ջերմաստիճաններում, տարրական մասնիկներից կազմված գազը այլասերված է (տես. §49): Կարելի է ցույց տալ, որ այլասերված նեյտրոնային (պրոտոնային և

էլեկտրոնային) գազի քիմիական պոտենցիալը մեծ ճշտությամբ հավասար է նրա ֆերմիի էներգիային (§43), ուստի կարող ենք գրել

$$\mu_i = \frac{c_i^{2/3}}{2m_i} (3\pi^2 \hbar^3)^{2/3} \quad (i = n, p, e), \quad (23.17)$$

որտեղ m_i -ն i տիպի տարրական մասնիկի զանգվածն է, c_i -ն՝ կոնցենտրացիան $\left(c_i = \frac{N_i}{V}\right)$: Տեղադրելով (23.17)-ը (23.16)-ում, կստանանք՝

$$\frac{c_n^{2/3}}{m_n} = \frac{c_p^{2/3}}{m_p} + \frac{c_e^{2/3}}{m_e}: \quad (23.18)$$

Այս բանաձևին անհրաժեշտ է ավելացնել խառնուրդի էլեկտրաչեզոքության պայմանը՝

$$c_p = c_e: \quad (23.19)$$

Եթե նուկլոնների կոնցենտրացիան հայտնի է, ապա (23.18), (23.19) հավասարումներից կարելի է գտնել նեյտրոնների և պրոտոնների կոնցենտրացիանները՝ արտահայտված նուկլոնների կոնցենտրացիայով: Լուծումից ստացվում է, որ պրոտոնները կազմում են նուկլոնների թվի մի քանի տոկոսը:

§24. Լուծիչի և լուծված նյութերի քիմիական պոտենցիալը: Օսմոսային ձևում

Լուծույթը կանվանենք թույլ, եթե լուծված նյութի քանակը շատ փոքր է լուծիչի քանակից: Եթե $n_1, n_2 \dots n_k$ -ով նշանակենք $A_1, A_2 \dots A_k$ տիպի լուծված նյութերի մոլեկուլների, իսկ n_0 -ով՝ լուծիչի մոլեկուլների թիվը, ապա թույլ լուծույթներում

$$c_1 = \frac{n_1}{n_0} \ll 1, \quad c_2 = \frac{n_2}{n_0} \ll 1, \dots, c_k = \frac{n_k}{n_0} \ll 1, \quad (24.1)$$

որտեղ c_i -ն i -րդ լուծված կյուբի կոնցենտրացիան է:

Մեր նպատակն է ստանալ թույլ լուծույթի Գիբսի ջերմադինամիկական պոտենցիալը: Դրա համար, նախ, հաշվենք լուծույթի ներքին էներգիան, ծավալը, էնտրոպիան: Ներքին էներգիան կախված է ջերմաստիճանից, ձևշումից և լուծույթի բաղադրության մեջ մտնող մոլեկուլների թվից՝ $U = U(P, T, n_0, n_1, \dots, n_k)$: Ինչպես հայտնի է, համասեռ համակարգը բնութագրող էքստենսիվ մեծությունները առաջին կարգի համասեռ ֆունկցիա են էքստենսիվ փոփոխականներից: Հետևաբար, ներքին էներգիայի համար կարող ենք գրել՝

$$U = n_0 f\left(P, T, 1, \frac{n_1}{n_0}, \dots, \frac{n_k}{n_0}\right) \equiv n_0 u(P, T, 1, c_1, \dots, c_k), \quad (24.2)$$

որտեղ $u(\dots)$ ֆունկցիան լուծույթի տեսակարար (լուծիչի մեկ մասնիկին բաժին ընկնող) ներքին էներգիան է: Եթե լուծույթը թույլ է, այսինքն՝ տեղի ունեն (24.1) պայմանները, ապա (24.2)-ը կարող ենք վերլուծել շարքի ըստ c_i կոնցենտրացիաների և բավարարվել գծային անդամներով՝

$$U = n_0 u_0(P, T) + \sum_{i=1}^k n_i u_i(P, T), \quad (24.3)$$

որտեղ $u_0(P, T)$ -ն մաքուր լուծիչի տեսակարար ներքին էներգիան է՝

$$u_0(P, T) = u(P, T, c_1, \dots, c_k) \Big|_{c_i=0},$$

իսկ

$$u_i(P, T) = \left(\frac{\partial u}{\partial n_i} \right)_{P, T, n_j \neq n_i} \Big|_{c_i=0}$$

էքստենսիվ մեծություն է նաև լուծույթի ծավալը՝ $V = V(P, T, n_0, n_1, \dots, n_k)$: Կրկնելով նույն դատողությունները, (24.3) բանաձևի համանմանությանը կստանանք՝

$$V = n_0 v_0(P, T) + \sum_{i=1}^k n_i v_i(P, T), \quad (24.4)$$

որտեղ

$$v_0(P, T) = v(P, T, c_1, \dots, c_k)_{c_i=0}, \quad v_i(P, T) = \left(\frac{\partial v}{\partial n_i} \right)_{P, T, n_j \neq n_i} \bigg|_{c_i=0}$$

Հաշվենք լուծույթի էնտրոպիան: Ջերմադինամիկայի հիմնական հավասարումից

$$dS = \frac{1}{T}(dU + PdV): \quad (24.5)$$

Տեղադրելով (24.3) և (24.4) արտահայտությունները (24.5) բանաձևում, կստանանք՝

$$dS = \sum_{i=0}^k n_i \frac{du_i + Pd v_i}{T}: \quad (24.6)$$

(24.6) բանաձևը կարելի է ինտեգրել.

$$S = \sum_{i=0}^k n_i s_i(P, T) + S_0(n_0, n_1, \dots, n_k), \quad (24.7)$$

որտեղ S_0 -ն ինտեգրման հաստատունն է: Այն կախված է լուծիչի և լուծված նյութերի մասնիկների թվից, բայց կախված չէ P -ից և T -ից:

Հիմա կարող ենք հաշվել Գիբսի ջերմադինամիկական պոտենցիալը՝

$$\Phi = \sum_{i=0}^k n_i [u_i(P, T) + P v_i(P, T) - T s_i(P, T)] - T S_0(n_0, n_1, \dots, n_k): \quad (24.8)$$

Եթե կատարենք նշանակում.

$$\varphi_i(P, T) = u_i(P, T) + P v_i(P, T) - T s_i(P, T), \quad (24.9)$$

ապա

$$\Phi = \sum_{i=0}^k n_i \varphi_i(P, T) - TS_0(n_0, n_1, \dots, n_k): \quad (24.10)$$

Որոշենք ինտեգրման հաստատունը: Նախ, նկատենք, որ (24.10) արտահայտությունը արդարացի է կամայական ջերմաստիճանների և ծնշումների դեպքում: Ընդ որում, քանի որ S_0 -ն կախված չէ P , T պարամետրերից, ապա նրա արժեքը չի փոխվի, եթե լուծույթը այնքան տաքացնենք, որ այն գոլորշիանա և վերածվի $n_0, n_1, \dots$ թվով մասնիկներ պարունակող իդեալական գազերի խառնուրդի: Այդ դեպքում նրա Գիբսի ջերմադինամիկական պոտենցիալը կարելի է հաշվել $\Phi_{\text{հղ.}} = \sum_{i=0}^k n_i \mu_i$ բանաձևով, որտեղ μ_i -ն տրվում է (21.10) արտահայտությամբ: Օգտվելով նաև մաս-

նական ծնշման $P_i = \frac{n_i}{n_0} P$ բանաձևից, կստանանք

$$\Phi_{\text{հղ.}} = \sum_{i=0}^k n_i [\chi T \ln P + L_i(T)] + \chi T \sum_{i=0}^k n_i \ln \frac{n_i}{n_0}: \quad (24.11)$$

Այժմ, (24.10) և (24.11) արտահայտությունների համեմատությունից երևում է, որ

$$S_0(n_0, n_1, \dots, n_k) = -\chi \sum_{i=0}^k n_i \ln \frac{n_i}{n_0}: \quad (24.12)$$

Այսպիսով, թույլ լուծույթի Գիբսի ջերմադինամիկական պոտենցիալի համար վերջնականապես կստանանք՝

$$\Phi = \sum_{i=0}^k n_i [\varphi_i(P, T) + \chi T \ln \frac{n_i}{n_0}]: \quad (24.13)$$

Այս բանաձևից կարող ենք հաշվել ինչպես լուծույթի, այնպես էլ լուծված նյութերի քիմիական պոտենցիալները: Լուծիչի քիմիական պոտենցիալը հավասար է՝

$$\mu = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial n_0} \right)_{P, T, n_i \neq n_0} = \mu_0(P, T) - \frac{\chi T n}{n_0} \quad (24.14)$$

որտեղ $\mu_0(P, T) \equiv \varphi_0(P, T)$ -ն մաքուր լուծիչի քիմիական պոտենցիալն է, իսկ $n = \sum_{i=1}^k n_i$ -ն՝ բոլոր լուծված մոլեկուլների թիվը: Համապատասխանաբար, i -րդ լուծված կոմպոնենտի քիմիական պոտենցիալը կարելի է հաշվել

$$\mu_i = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial n_i} \right)_{P, T, n_j \neq n_i} = \varphi_i(P, T) + n_0 \chi T + \chi T \ln \frac{n_i}{n_0} \quad (24.15)$$

բանաձևով ($i = 1, 2, \dots, k$): Կատարենք նշանակում

$$\Psi_i(P, T) = \varphi_i(P, T) + n_0 \chi T : \quad (24.16)$$

Այդ դեպքում (24.15) բանաձևը կընդունի հետևյալ տեսքը՝

$$\mu_i(P, T, c_i) = \chi T \ln c_i + \Psi_i(P, T) : \quad (24.17)$$

Նշենք, որ չնայած $\mu_0(P, T)$ և $\Psi_i(P, T)$ ֆունկցիաների բացահայտ տեսքը հայտնի չէ (դրա համար անհրաժեշտ է դիմել լուծույթների վիճակագրական տեսությանը), սակայն (24.14), (24.17) բանաձևերը թույլ են տալիս ստանալ մի շարք կոնկրետ արդյունքներ:

Դիտարկենք (24.14) բանաձևի մի կարևոր կիրառություն: Դիցուք, լուծույթը և մաքուր լուծիչը իրարից բաժանված են կիսաթափանց միջնորմով: Միջնորմը բաց է թողնում միայն լուծիչի մոլեկուլները (այդպիսի հատկությամբ օժտված են բուսական և կենդանական ծագում ունեցող տարբեր թաղանթներ): Դրա շնորհիվ լուծիչի մոլեկուլների մի մասը ներթափանցում է լուծույթ, նոսրացնելով այն: Նույնպիսի երևույթ կոչվում է նաև այն դեպքում, երբ կիսաթափանց միջնորմով անջատված են տարբեր կոնցենտրացիայի միատեսակ լուծույթներ: Լուծիչի մոլեկուլների հոսքը կոդարի այն ժամանակ, երբ որ այն հավասարակշռվի հանդիպակաց ուղղությամբ առաջացող ճնշման գրադիենտով: Այդ ճնշմանն անվանում են *օսմոսային ճնշում*:

Հեշտ է հասկանալ օսմոսային ճնշման առաջացման պատճառը: Դիսամիկ հավասարակշռության դեպքում լուծիչի մոլեկուլների հարվածները միջնորմի հակադիր պատերին համակշռում են իրար, մինչդեռ լուծված նյութինը՝ ոչ, քանի որ լուծված մոլեկուլների թիվը միջնորմի հակառակ կողմերում տարբեր է:

Հաշվենք օսմոսային ճնշումը, եթե միջնորմի տարբեր կողմերում c և c' կոնցենտրացիաներով միատեսակ լուծույթներ են ($c < c'$): Հավասարակշռության վիճակում, բացի երկու լուծույթների ջերմաստիճանների հավասարությունից, անհրաժեշտ է պահանջել նաև լուծիչի քիմիական պոտենցիալների հավասարություն: Համաձայն (24.14) բանաձևի՝

$$\mu_0(P, T) - c\chi T = \mu_0(P + \Delta P, T) - c'\chi T: \quad (24.18)$$

Թույլ լուծույթներում օսմոսային ճնշումը փոքր է ($\Delta P/P \ll 1$): Հետևաբար՝ $\mu_0(P + \Delta P, T)$ ֆունկցիան կարելի է վերլուծել աստիճանային շարքի ըստ ΔP մեծության և բավարարվել շարքի առաջին երկու անդամներով՝

$$\mu_0(P + \Delta P, T) = \mu_0(P, T) + \left(\frac{\partial \mu_0}{\partial P} \right)_T \Delta P: \quad (24.19)$$

Այստեղ $(\partial \mu_0 / \partial P)_T$ -ն մաքուր լուծիչի տեսակարար ծավալն է (v_0): Տեղադրելով (24.19)-ը (24.18)-ում, կստանանք՝

$$\Delta P = (c' - c) \frac{\chi T}{v_0}: \quad (24.20)$$

Եթե միջնորմի մի կողմում մաքուր լուծիչ է ($c = 0$), իսկ մյուս կողմում լուծված են k տիպի նյութեր՝ $c' = \sum_{i=1}^k \frac{n_i}{n_0}$, ապա (24.20)-ից կհետևի՝

$$\Delta P = \frac{\chi T}{V} (n_1 + n_2 + \dots + n_k), \quad (24.21)$$

որտեղ V -ն լուծույթի ծավալն է*։ (24.21) բանաձևն անվանում են *Վանտ-Հոֆի բանաձև*։ Այն կարելի է կիրառել ցանկացած թույլ լուծույթի նկատմամբ՝ անկախ լուծված նյութերի և լուծիչի տեսակից։ Բացի դրանից, կարելի է պնդել, որ թույլ լուծույթի օսմոսային ճնշումը հավասար է այնպիսի իդեալական գազի ճնշմանը, որը լուծույթի ջերմաստիճանում գրավում է նրան հավասար ծավալ և պարունակում է լուծված նյութի մասնիկների թվին հավասար թվով մոլեկուլներ։ (24.21) բանաձևի նմանությունը իդեալական գազի վիճակի հավասարմանը նշանակում է, որ լուծված նյութի մասնիկների և իդեալական գազի մոլեկուլների՝ ըստ արագությունների բաշխումները համընկնում են։ Այլ խոսքերով, թույլ լուծույթներում լուծիչը, փաստորեն, չի ազդում լուծված նյութերի մասնիկների շարժման բնույթի վրա։

§25. Լուծույթներում ֆազերի հավասարակշռության մի քանի խնդիր

Լուծույթ պատրաստելիս լուծիչի գոլորշիների քանակը հեղուկի ազատ մակերևույթի վրա պակասում է։ Այդ պատճառով նրա հագեցած գոլորշիների ճնշումը ավելի փոքր կլինի, քան՝ մաքուր լուծիչի դեպքում։ Դրա հետևանքով կփոխվի նաև լուծույթի եռման ջերմաստիճանը։ Իրոք, ինչպես գիտենք, եռման ջերմաստիճանը այն կետն է, որում հեղուկի հագեցած գոլորշիների ճնշումը հավասարվում է արտաքին ճնշմանը։ Բայց, քանի որ լուծույթի հագեցած գոլորշիների ճնշումն ավելի ցածր է, քան՝ լուծիչինը, ապա լուծույթը պետք է տաքացնել մինչև ավելի բարձր ջերմաստիճան, որպեսզի գոլորշու ճնշումը հավասարվի արտաքինին։ Մաքուր լուծիչի համեմատ փոխվում է նաև լուծույթի պնդացման ջերմաստիճանը։ Ցույց տանք, որ ջերմաստիճանի և ճնշման արժեքների նշված տարբերությունները թույլ լուծույթներում համեմատական են լուծված նյութի կոնցենտրացիային։

Դիտարկենք լուծույթ, որը լուծիչի գոլորշիների հետ դիսամիկ հավասարակշռության մեջ է։ Գոլորշիների ճնշումը նշանակենք P -ով, իսկ այդ ճնշմանը համապատասխանող եռման կետի ջերմաստիճանը՝ T -ով։ Թույլ լուծույթներում կարելի է ընդունել, որ $T = T_0 + \Delta T$, որտեղ T_0 -ն մաքուր լուծիչի եռման ջերմաստիճանն է, իսկ ΔT -ն՝ լուծված նյութերով պայմանա-

* Այստեղ հաշվի առանք, որ թույլ լուծույթներում լուծույթի ծավալը մեծ ճշտությամբ համընկնում է լուծիչի $n_0 V_0$ ծավալի հետ։

վորված սրա աճը ($\Delta T \ll T_0$): Գրենք հավասարակշռության պայմանները լուծիչի երկու սահմանակցող ֆազերի համար: Բացի ջերմաստիճանների և ճնշումների հավասարությունից, տեղի ունի նաև քիմիական պոտենցիալների հավասարություն.

$$\mu_0^I(P, T) - c\chi T = \mu_0^{II}(P, T) \quad (25.1)$$

որտեղ μ_0^I և μ_0^{II} ֆունկցիաները մաքուր լուծիչի քիմիական պոտենցիալներն են I (հեղուկ) և II (գազային) ֆազերում, c -ն լուծված նյութի կոնցենտրացիան է:

Մաքուր լուծիչի և սրա հագեցած գոլորշու հավասարակշռության դեպքում տեղի կունենար

$$\mu_0^I(P, T) = \mu_0^{II}(P, T) \quad (25.2)$$

պայմանը:

Այժմ, (25.1) բանաձևում T -ն փոխարինելով $T_0 + \Delta T$ -ով, μ_0^I և μ_0^{II} պոտենցիալները վերլուծենք շարքի ըստ ΔT -ի աստիճանների: Պահպանելով շարքի միայն ΔT -ի նկատմամբ գծային անդամները, կստանանք՝

$$\mu_0^I(P, T_0) + \left(\frac{\partial \mu_0^I}{\partial T} \right)_P \Delta T - c\chi T = \mu_0^{II}(P, T_0) + \left(\frac{\partial \mu_0^{II}}{\partial T} \right)_P \Delta T : \quad (25.3)$$

Հաշվի առնելով (25.2) պայմանը, (25.3)-ը կարելի է ներկայացնել հետևյալ տեսքով՝

$$\Delta T \left[\left(\frac{\partial \mu_0^I}{\partial T} \right)_P - \left(\frac{\partial \mu_0^{II}}{\partial T} \right)_P \right] = c\chi T : \quad (25.4)$$

Այստեղ $\left(\frac{\partial \mu_0^I}{\partial T} \right)_P$ -ն և $\left(\frac{\partial \mu_0^{II}}{\partial T} \right)_P$ -ն, համապատասխանաբար, մաքուր լուծիչի

տեսակարար էնտրոպիան է հեղուկ և գազային ֆազերում, ուստի (16.8) բանաձևի հիման վրա կարող ենք գրել՝

$$\left(\frac{\partial \mu_0^I}{\partial T} \right)_P - \left(\frac{\partial \mu_0^{II}}{\partial T} \right)_P = s_0^{II} - s_0^I = \frac{q}{T_0}, \quad (25.5)$$

որտեղ q -ն լուծիչի մեկ մասնիկին բաժին ընկնող շոգեգոյացման ջերմությունն է: Այսպիսով (25.4), (25.5) բանաձևերից կստանանք

$$\Delta T = \frac{\chi T_0^2}{q} c : \quad (25.6)$$

Այստեղից երևում է, որ լուծույթի և մաքուր լուծիչի եռման ջերմաստիճանների տարբերությունը համեմատական է լուծված նյութի կոնցենտրացիային: Հեղուկից գազին անցնելիս $q > 0$, հետևաբար՝ $\Delta T > 0$, այսինքն՝ լուծույթի եռման ջերմաստիճանը ավելի բարձր է, քան՝ մաքուր լուծիչինը:

Վերջին (25.6) բանաձևը կարելի է կիրառել նաև լուծույթի և մաքուր լուծիչի բյուրեղացման ջերմաստիճանների տարբերությունը հաշվելու համար, եթե երկրորդ ֆազը պինդ լուծիչն է: Այդ դեպքում T_0 -ի տակ պետք է հասկանալ լուծիչի բյուրեղացման ջերմաստիճանը, իսկ q -ի տակ՝ լուծիչի մեկ մասնիկին բաժին ընկնող բյուրեղացման ջերմությունը: Հեղուկից պինդ մարմնին անցնելիս $q < 0$ և $\Delta T < 0$: Հետևաբար, լուծույթի բյուրեղացման (հալման) ջերմաստիճանը ավելի ցածր է, քան՝ մաքուր լուծիչինը:

Հաշվենք խառնուրդի ազդեցությունը հագեցած գոլորշիների ծնշման վրա, հաստատուն պահելով ջերմաստիճանը: Ենթադրենք, P_0 -ն մաքուր լուծիչի հագեցած գոլորշիների ծնշումն է T ջերմաստիճանում: P_0 -ն և T -ն իրար հետ կապված են (25.2) հավասարումով (եթե նրանում P -ն փոխարինենք P_0 -ով, իսկ T_0 -ն՝ T -ով): Լուծիչին փոքր քանակությամբ լուծվող նյութ ավելացնելիս հագեցած գոլորշու ծնշումը կդառնա $P = P_0 + \Delta P$, որտեղ $|\Delta P| \ll P_0$: T ջերմաստիճանում P և T պարամետրերը իրար հետ կապված են (25.1) հավասարումով: Այդ հավասարման մեջ մտնող ֆունկցիաները վերլուծելով շարքի ըստ ΔP փոքր մեծության և հաշվի առնելով (25.2) պայմանը, (25.4) բանաձևի նմանությամբ կստանանք՝

$$\Delta P \left[\left(\frac{\partial \mu_0^I}{\partial P} \right)_T - \left(\frac{\partial \mu_0^{II}}{\partial P} \right)_T \right] = c \chi T : \quad (25.7)$$

Բայց, $\left(\frac{\partial \mu_0}{\partial P}\right)_T = v_0$, ուստի հագեցած գոլորշիների ձևման փոփոխությունը՝

$$\Delta P = \frac{\chi T}{v_0^I - v_0^{II}} c, \quad (25.8)$$

որտեղ v_0^I և v_0^{II} , համապատասխանաբար, մաքուր լուծիչի մեկ մասնիկին բաժին ընկնող ծավալն է հեղուկ և գազային ֆազում: Քանի որ $v_0^I < v_0^{II}$, ապա $\Delta P < 0$: Այսպիսով, ցույց տվեցինք, որ լուծույթի հագեցած գոլորշիների ձևումը ավելի ցածր է, քան՝ մաքուր լուծիչին:

Նորմալ պայմաններում $v_0^{II} \gg v_0^I$, հետևապես (25.8) բանաձևում v_0^I -ը կարող ենք արհամարհել: Ենթադրելով նաև, որ հագեցած գոլորշին ենթարկվում է իդեալական գազի վիճակի հավասարմանը՝ $P_0 v_0^{II} = \chi T$, (25.8)-ից կստանանք՝

$$\frac{\Delta P}{P} = -c: \quad (25.9)$$

Այստեղից երևում է, որ հագեցած գոլորշիների ձևման հարաբերական նվազումը հավասար է լուծույթի կոնցենտրացիային: Այս պնդումը կոչվում է *Ռաուլի օրենք*:

Այժմ ուսումնասիրենք լուծված նյութի բաշխման օրինաչափությունները: Դիցուք, ունենք երկու իրար չխառնվող լուծիչ հեղուկներ (օրինակ՝ ջուր և եթեր), որոնք սահմանակցում են իրար: Երկու հեղուկներում էլ լուծենք միևնույն նյութը: Որոշ ժամանակ անց, լուծված նյութի վերաբաշխման հետևանքով, լուծույթների միջև կհաստատվի դինամիկ հավասարակշռություն: Ընդ որում, քանի որ լուծիչները իրար հետ չեն խառնվում, ապա հավասարակշռության վիճակում հավասարվում են լուծված նյութի քիմիական պոտենցիալները: Օգտվելով (24.17) բանաձևից, կստանանք՝

$$\chi T \ln c_1 + \Psi_1(P, T) = \chi T \ln c_2 + \Psi_2(P, T), \quad (25.10)$$

որտեղ c_1 -ը և c_2 -ը լուծված նյութի կոնցենտրացիաներն են առաջին և երկրորդ հեղուկներում: (25.10)-ից հեշտ է ստանալ, որ

$$\frac{c_1}{c_2} = e^{\frac{\Psi_2(P,T) - \Psi_1(P,T)}{\chi T}}; \quad (25.11)$$

Այս հավասարման աջ մասը կախված է միայն ջերմաստիճանից և ճնշումից, ուստի կարելի է ձևակերպել հետևյալ օրենքը. լուծված նյութը երկու լուծույթներում բաշխվում է այնպես, որ նրա կոնցենտրացիաների հարաբերությունը տրված P և T պարամետրերի դեպքում մնա հաստատուն: Ավելացնենք, որ այս օրենքը ճիշտ է նաև այն դեպքում, երբ լուծված նյութը բաշխված է միևնույն լուծիչի երկու սահմանակցող ֆազերի միջև:

Դիտարկենք վերջին դեպքը, որը նման է նախորդին. հեղուկ կամ պինդ լուծիչում լուծված գազը* լուծույթի ազատ մակերևույթի մոտ եղած գազի հետ հավասարակշռության մեջ է; անհրաժեշտ է կապ հաստատել լուծույթի կոնցենտրացիայի և գազի ճնշման միջև: Ենթադրենք, որ վերջինս իրենից ներկայացնում է իդեալական գազ: Գազի և լուծույթի հավասարակշռության պայմանը պահանջում է, որ այս երկու գազերի քիմիական պոտենցիալները հավասար լինեն իրար.

$$\chi T \ln c + \Psi(P, T) = \chi T \ln P + L(T): \quad (25.12)$$

(25.12) հավասարման ձախ մասում գրված է լուծված գազի քիմիական պոտենցիալը ((24.17) բանաձև), իսկ աջ մասում՝ իդեալական գազի քիմիական պոտենցիալը ((21.10) բանաձև), c -ն լուծված գազի կոնցենտրացիան է, P -ն՝ իդեալական գազի ճնշումը: Հավասարակշռության (25.12) պայմանից հետևում է, որ

$$\frac{c}{P} = e^{\frac{L(T) - \Psi(P, T)}{\chi T}}; \quad (25.13)$$

Կոնդենսացված վիճակում գտնվող լուծիչում $\Psi(P, T)$ ֆունկցիան փոքր ճնշումների դեպքում շատ թույլ է կախված P -ից, հետևաբար (25.13) հավասարման աջ մասը գործնականում կախված չէ ճնշումից: Այսպիսով, կարող ենք ասել, որ հաստատուն ջերմաստիճանում լուծված գազի կոնցենտրացիան համեմատական է լուծույթի վրա եղած գազի ճնշմանը (*Հենրիի օրենք*):

* Գազի լուծումը հեղուկ կամ պինդ մարմնում անվանում են *աբսորբում*:

Գլուխ 4. Մակերևութային երևույթներ

§ 26. Մակերևութային շերտի ջերմադինամիկան

Մինչ հիմա, ֆազերի հավասարակշռության պայմանները քննարկելիս, հաշվի չենք առել բաժանման մակերևութի դերը^{*}։ Տարասեռ համակարգի ազատ էներգիան կամ Գիբսի ջերմադինամիկական պոտենցիալը ներկայացվում էր որպես առանձին ֆազերի էներգիաների ադիտիվ գումար։ Այնինչ, մակերևութային շերտում ֆազերը փոխազդում են իրար հետ, որը կարող է խախտել ադիտիվությունը։ Քանի դեռ մակերևութին մոտ մոլեկուլների թիվը շատ փոքր է մոլեկուլների ընդհանուր թվից, փոխազդեցությունը կարելի է արհամարհել։ Սակայն, եթե նյութը մանրադիսպերս վիճակում է, ապա ֆազերի համան ընդհանուր մակերեսը, և, հետևաբար, մակերևութային շերտում մոլեկուլների թիվն այնքան է մեծանում, որ մակերևութային երևույթների անտեսումը կարող է բերել լուրջ սխալների։ Մակերևութային երևույթները հատկապես կարևոր են ֆազային անցումները ճիշտ հասկանալու համար։

Մակերևութային երևույթների ջերմադինամիկական տեսությունը զարգացրել է Գիբսը։ Համաձայն այդ տեսության անցումային շերտը կարելի է դիտել որպես հաստությունից զուրկ երկրաչափական մակերևույթ ("մակերևութային" ֆազ), որը սովորական ("ծավալային") ֆազերի հետ միասին կազմում է չփոխազդող մարմինների համակարգ։ Այդպիսի մոտեցումը թույլ է տալիս մակերևութային շերտի նկատմամբ կիրառել տարասեռ համակարգերի ջերմադինամիկայի ընդհանուր հավասարումները։

Դիտարկենք միևնույն նյութի երկու ֆազեր, որոնց բաժանման մակերևութի մակերեսը Σ է։ Σ -ն մեծացնելու համար անհրաժեշտ է կատարել աշխատանք, քանի որ նրա ածի հետևանքով որոշ թվով մոլեկուլներ ծավալային ֆազից կանցնեն մակերևույթ, ինչի համար պետք է հաղթահարել միջմոլեկուլային ձգողական ուժերը։ Նշանակենք f -ով Σ պարամետրին համալուծ ուժը; f -ը կոչվում է մակերևութային լարվածություն (f -ը

^{*} Իրականում հավող ֆազերը իրարից բաժանված են նեղ անցումային շերտով, որի հաստությունը միջմոլեկուլային փոխազդեցության շառավղի կարգի է (10^{-7} սմ) :

Σ -ի համար նույնն է, ինչ որ ձևափոխության համար): Ակներն է, որ համար մակերեսը $d\Sigma$ -ով մեծացնելիս կկատարվի

$$\delta W = -f d\Sigma \quad (26.1)$$

աշխատանք ($f \geq 0$): Կարևոր է ընդգծել, որ f -ը, ինչպես ցույց է տալիս փորձը, կախված չէ Σ -ից: Այժմ, ջերմադինամիկայի հիմնական հավասարումը երկֆազ համակարգի համար՝ բաժանման մակերևույթի հաշվառմամբ, կգրվի հետևյալ տեսքով՝

$$dU = TdS - P_1dV_1 - P_2dV_2 + \mu_1dN_1 + \mu_2dN_2 + fd\Sigma, \quad (26.2)$$

որտեղ U -ն, S -ը և T -ն վերաբերում են ամբողջ համակարգին, իսկ 1 և 2 ցուցիչները՝ երկու ծավալային ֆազերին; (26.2) բանաձևից, մասնավորապես, բխում է, որ

$$f = \left(\frac{\partial U}{\partial \Sigma} \right)_{S, V_i, N_i} : \quad (26.3)$$

Գրենք երկֆազ համակարգի ազատ էներգիայի լրիվ դիֆերենցիալը: Ինչպես հետևում է (26.2) հավասարումից՝

$$dF = -SdT - \sum_{i=1}^2 P_i dV_i + \sum_{i=1}^2 \mu_i dN_i + fd\Sigma : \quad (26.4)$$

Պարզ է, որ մակերևութային երևույթները հաշվի առնելիս F -ը հավասար չէ ծավալային ֆազերի F_1 և F_2 ազատ էներգիաների գումարին: Այդ տարբերությունը անվանում են մակերևութային ազատ էներգիա՝

$$F_\Sigma = F - \sum_{i=1}^2 F_i : \quad (26.5)$$

Հաշվենք F_Σ ֆունկցիայի լրիվ դիֆերենցիալը: Դիֆերենցելով (26.5)-ը և հաշվի առնելով

$$dF_i = -S_i dT - P_i dV_i + \mu_i dN_i \quad (i = 1, 2) \quad (26.6)$$

և (26.4) բանաձևերը, կստանանք՝

$$dF_\Sigma = -S_\Sigma dT + fd\Sigma, \quad (26.7)$$

որտեղ $S_{\Sigma} = S - S_1 - S_2$ -ը մակերևութային էնտրոպիան է: (26.7) բանաձևը մակերևութային ֆազը նկարագրող հիմնական հավասարումն է և ստացվել է Գիբսի կոդմից^{*}: Եթե F_{Σ} - և դիտենք որպես T, Σ պարամետրերից կախված ֆունկցիա, ապա (26.7)-ը իրենից կներկայացնի մակերևութային ազատ էներգիայի լրիվ դիֆերենցիալը: Հետևաբար, կարող ենք գրել՝

$$S_{\Sigma} = - \left(\frac{\partial F_{\Sigma}}{\partial T} \right)_{\Sigma}, \quad f = \left(\frac{\partial F_{\Sigma}}{\partial \Sigma} \right)_{T} \quad (26.8)$$

և

$$\left(\frac{\partial S_{\Sigma}}{\partial \Sigma} \right)_{T} = - \left(\frac{\partial f}{\partial T} \right)_{\Sigma} : \quad (26.9)$$

Մակերևութային ազատ էներգիան առաջին կարգի համասեռ ֆունկցիա է Σ էքստենսիվ փոփոխականից, ուստի $F_{\Sigma}(T, \alpha \Sigma) = \alpha F_{\Sigma}(T, \Sigma)$: Ածանցելով վերջինս ըստ α -ի և տեղադրելով $\alpha = 1$, կստանանք՝

$$F_{\Sigma} = \left(\frac{\partial F_{\Sigma}}{\partial \Sigma} \right)_{T} \Sigma, \quad (26.10)$$

կամ հաշվի առնելով (26.8) բանաձևերից երկրորդը, կունենանք՝

$$F_{\Sigma} = f \Sigma : \quad (26.11)$$

Այս պարզ առնչությունից հետևում է, որ մակերևութային լարվածությունը միավոր մակերեսին բաժին ընկնող մակերևութային ազատ էներգիան է: Տեղադրելով (26.11)-ը (26.8)-ի առաջին բանաձևում, կստանանք՝

^{*} (26.7) հավասարումը ստանալիս ընդունվում է, որ մակերևութային շերտում եղած հավելուրդային մոլեկուլների թիվը $N_{\Sigma} = N - N_1 - N_2 = N - n_1(\mu, T)V_1 - n_2(\mu, T)V_2$, հավասար է զրոյի (n_1, n_2 -ը 1 և 2 ֆազերի մասնիկների թվի ծավալային կոնցենտրացիաներն են, N -ը ամբողջ համակարգի մասնիկների թիվն է): Այս պայմանը, $V = V_1 + V_2$ հավասարման հետ միասին (V -ն համակարգի ծավալն է) փաստորեն որոշում է բաժանման մակերևութի դիրքը երկու ֆազերի միջև:

$$S_{\Sigma} = - \left(\frac{\partial f}{\partial T} \right)_{\Sigma} : \quad (26.12)$$

Բայց ինչպես f -ը, այնպես էլ $(\partial f / \partial T)$ -ն կախված չեն Σ -ից, ուստի կարող ենք ասել, որ U_{Σ} մակերևութային ազատ էներգիան, S_{Σ} մակերևութային էնտրոպիան համեմատական են բաժանման մակերևութի մակերեսին:

Այժմ որոշենք մակերևութային ներքին էներգիան: Օգտվելով ներքին էներգիայի ընդհանուր սահմանումից, կ'որոշենք գրել՝

$$U_{\Sigma} = F_{\Sigma} + TS_{\Sigma} : \quad (26.13)$$

Տեղադրելով (26.11), (26.12) բանաձևերը (26.13)-ում, կստանանք՝

$$U_{\Sigma} = \left(f - T \frac{df}{dT} \right) \Sigma, \quad (26.14)$$

այսինքն՝ բաժանման մակերևութի միավոր մակերեսին ընկնում է $f - T(df/dT)$ ներքին էներգիա: Դիֆերենցելով (26.13)-ը և հաշվի առնելով (26.7)-ը, կստանանք մակերևութային ներքին էներգիայի լրիվ դիֆերենցիալ՝

$$dU_{\Sigma} = TdS_{\Sigma} + fd\Sigma : \quad (26.15)$$

Այստեղից կարելի է որոշել մակերևութային ջերմունակությունը հաստատուն մակերեսի դեպքում.

$$C_{\Sigma} = \left(\frac{\partial U_{\Sigma}}{\partial T} \right)_{\Sigma} = -T \frac{d^2 f}{dT^2} \Sigma : \quad (26.16)$$

Ինչպես տեսնում ենք, C_{Σ} -ն, մյուս էքստենսիվ մակերևութային ֆունկցիաների նման, համեմատական է Σ -ին:

Ստացված բանաձևերից պարզ է դառնում, որ բոլոր այն մեծությունները, որոնք բնութագրում են մակերևութային շերտի ջերմադինամիկական հատկությունները, կախված են f -ից կամ նրա ածանցյալներից (ըստ T -ի):

Մակերևութային լարվածության կախումը ջերմաստիճանից կարելի է ստանալ տեսականորեն՝ վիճակագրական՝ ֆիզիկայի մեթոդներով: Նման հաշվարկներ կատարվել են ցածր ջերմաստիճաններում, քվանտային հեղուկների համար (հեղուկ հելիում-II): Սակայն, բարձր ջերմաստիճաններում, մակերևութային շերտի մոլեկուլների ջերմային շարժումը հնարավոր չէ անջատել ծավալային ֆազերում առկա մոլեկուլների շարժումից: Այդ պատճառով այստեղ վիճակագրական հաշվարկները վստահելի արդյունքներ չեն տալիս:

§ 27. Ֆազերի հավասարակշռության պայմանները մակերևութային երևույթների հաշվառմամբ

Ստանանք երկֆազ համակարգի հավասարակշռության պայմանները բաժանման մակերևույթի հաշվառմամբ: Կոնկրետության համար դիտարկենք հեղուկ՝ իր գոլորշու հետ: Համակարգի էնտրոպիան, մակերևութային երևույթների հաշվառմամբ, հավասար է՝

$$S = S_1 + S_2 + S_\Sigma, \quad (27.1)$$

որտեղ 1 և 2 ցուցիչները բնութագրում են, համապատասխանաբար, հեղուկը և գոլորշին: Նույն ձևով ներկայացվում է ներքին էներգիան՝

$$U = U_1 + U_2 + U_\Sigma: \quad (27.2)$$

Ծավալի և մասնիկների թվի համար ունենք.

$$V = V_1 + V_2, \quad N = N_1 + N_2: \quad (27.3)$$

Եթե համակարգը մեկուսացված է, ապա ջերմադինամիկական հավասարակշռության վիճակում էնտրոպիան առավելագույնն է՝

$$S = S_{\max}: \quad (27.4)$$

Բացի դրանից, տեղի ունեն հետևյալ լրացուցիչ պայմանները՝

$$U_1 + U_2 + U_\Sigma = \text{const}, \quad V_1 + V_2 = \text{const}, \quad N_1 + N_2 = \text{const}: \quad (27.5)$$

(27.4) պայմանից բխում է, որ էնտրոպիայի վարիացիան հավասար է զրոյի՝

$$\delta S_1 + \delta S_2 + \delta S_\Sigma = 0 \quad , \quad (27.6)$$

որտեղ δS_1 , δS_2 վարիացիաները տրվում են (14.6), (14.7) բանաձևերով, իսկ δS_Σ -ն որոշվում է (26.15) բանաձևից՝

$$\delta S_\Sigma = \frac{1}{T} \delta U_\Sigma - \frac{f}{T} \delta \Sigma \quad (27.7)$$

(T -ն մակերևութային ֆազի ջերմաստիճանն է): Տեղադրելով (14.6), (27.7) բանաձևերը (27.6) –ում և հաշվի առնելով, որ

$$\delta U_\Sigma = -\delta U_1 - \delta U_2, \quad \delta V_1 = -\delta V_2, \quad \delta N_1 = -\delta N_2, \quad (27.8)$$

կստանանք՝

$$\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T} \right) \delta U_1 + \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T} \right) \delta U_2 + \left(\frac{P_1}{T_1} - \frac{P_2}{T_2} - \frac{f}{T} \frac{d\Sigma}{dV_1} \right) \delta V_1 + \left(\frac{\mu_2}{T_2} - \frac{\mu_1}{T_1} \right) \delta N_1 = 0: \quad (27.9)$$

Այստեղ օգտվեցինք $\delta \Sigma = (d\Sigma/dV_1) \delta V_1$ կապից, որտեղ $d\Sigma/dV_1$ -ը բնութագրում է բաժանման մակերևույթի կորությունը: Հաշվի առնելով, որ δU_1 , δU_2 , δV_1 , δN_1 վարիացիաները իրարից անկախ են, (27.9)-ից կստանանք՝

$$T_1 = T_2 = T, \quad \mu_1(P_1, T) = \mu_2(P_2, T), \quad P_1 = P_2 + f \frac{d\Sigma}{dV_1}: \quad (27.10)$$

Ինչպես գիտենք, երկու ֆազերի հավասարակշռության պայմանները, առանց մակերևույթի հաշվառման, ունեն հետևյալ տեսքը՝

$$T_1 = T_2, \quad \mu_1(P, T) = \mu_2(P, T), \quad P_1 = P_2: \quad (27.11)$$

Համեմատելով (27.10) և (27.11) բանաձևերը, հեշտ է նկատել, որ մակերևութային երևույթները հաշվի առնելիս անհրաժեշտ է ֆազերի մեխանիկական հավասարակշռությունն արտահայտող $P_1 = P_2$ պայմանը փոխարինել

$$P_1 = P_2 + f \frac{d\Sigma}{dV_1} \quad (27.12)$$

արտահայտությամբ, որտեղ $f d\Sigma/dV_1$ լրացուցիչ ծնշումը պայմանավորված է մակերևութային լարվածության ուժով: Եթե ընդունենք, որ հեղուկ ֆազն ունի R շառավղով գնդաձև կաթիլի տեսք, ապա

$$\frac{d\Sigma}{dV_1} = \frac{d(4\pi R^2)}{d\left(\frac{4\pi}{3} R^3\right)} = \frac{2}{R}: \quad (27.13)$$

Կամայական մակերևույթի դեպքում

$$\frac{d\Sigma}{dV_1} = \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}, \quad (27.14)$$

որտեղ R_1 -ը և R_2 -ը մակերևույթի գլխավոր կորության շառավիղներն են: Տեղադրելով (27.14)-ը (27.12)-ում, կստանանք՝

$$P_1 = P_2 + f \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right): \quad (27.15)$$

$f \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right)$ կամ $\frac{2f}{R}$ (գնդային մակերևույթի դեպքում) մեծությունը կոչվում

է *մակերևութային ծնշում* կամ *Լապլասի ծնշում*: (27.15) բանաձևից երևում է, որ ծնշումը երկու ֆազերի բաժանման սահմանի վրա թռիչք ունի, որը հավասար է մակերևութային ծնշմանը: Եթե ֆազերի բաժանման մակերևույթը հարթ է ($R_1 = R_2 = R = \infty$), ապա $P_1 = P_2$: Այսպիսով, մակերևութային երևույթները կարևոր են դառնում այն դեպքում, երբ գործ ունենք մակերևույթի փոքր կորության շառավիղներ ունեցող համակարգերի հետ:

Վերջում նկատենք, որ (27.12) բանաձևը կարելի է ներկայացնել հետևյալ տեսքով՝

$$(P_1 - P_2)dV_1 = f d\Sigma : \quad (27.16)$$

Եթե հեղուկի ծավալը չի փոխվում ($dV_1 = 0$) և $f \neq 0$, ապա $d\Sigma = 0$, որը Σ -ի միևնույնի պայմանն է: Այսինքն՝ եթե հեղուկը միայն մակերևութային ուժերի ազդեցության տակ է, ապա տված ծավալի դեպքում նրա մակերևութի մակերեսը կծգտի ընդունել փոքրագույն արժեք: Այդ պայմանին բավարարում են հեղուկի գնդաձև կաթիլները:

§ 28. Մակերևութային լարվածության դերը առաջին կարգի ֆազային անցումներում

Ինչպես հայտնի է, փոշուց և լիցքակիր մասնիկներից լավ մաքրած հեղուկը անփոփոխ ճնշման պայմաններում կարող է գոյություն ունենալ եռման ջերմաստիճանից ավելի բարձր ջերմաստիճաններում (գերտաքացած հեղուկ): Նման երևույթներ դիտվում են նաև առաջին կարգի այլ ֆազային անցումների դեպքում. մաքուր գոլորշին ֆազային անցման ջերմաստիճանում չի խտանում (գերսառած գազ), մաքուր հեղուկը կամ լուծույթը պնդացման կետում չեն բյուրեղանում (գերսառած հեղուկ) և այլն: Նյութի այդպիսի գերհագեցած վիճակները P և T պարամետրերի փոփոխման որոշակի տիրույթում մետաստաբիլ են, այսինքն՝ չեն համապատասխանում Գիբսի ջերմադինամիկական պոտենցիալի բացարձակ միևնույնի: Բարենպաստ պայմանների դեպքում մետաստաբիլ ֆազը ինքնաբերաբար կարող է անցնել կայուն հավասարակշռության՝ կերպափոխվել նոր ֆազի: Դրա համար, սակայն, անհրաժեշտ է հաղթահարել որոշ պոտենցիալային արգելք, որը պայմանավորված է մակերևութային երևույթներով: Այդ հարցը քննարկենք ավելի մանրամասն:

Մետաստաբիլ համասեռ ֆազում ֆլուկտուացիաների շնորհիվ առաջանում են նոր ֆազի միկրոգոյացումներ, որոնք իրենցից ներկայացնում են երկու, երեք և ավելի մոլեկուլներից կազմված միացություններ: Վերջավոր չափի ֆլուկտուացիաներ առաջացնելու համար պետք է աշխատանք կատարել, որը մեծացնում է ֆազերի բաժանման մակերևութի էներգիան: Նրա աճը համեմատական է միացության գծային չափի քառակուսուն: Միաժամա-

նակ, մետաստաբիլ վիճակից կայուն վիճակի անցնելիս նվազում է Գիբսի ջերմադինամիկական պոտենցիալի ծավալային բաղադրիչը, որը համեմատական է նշված չափի խորանարդին: Ֆլուկտուացիաների փոքր մասշտաբի դեպքում մակերևութային էներգիայի աճը կգերազանցի ծավալային էներգիայի նվազմանը, ուստի անցումը նոր ֆազին ջերմադինամիկորեն ձեռնտու չի լինի և չի՝ իրականացվի: Ընդհակառակը, համեմատաբար խոշոր չափի գոյացումները ձեռնտու են, որովհետև նրանց աճով ծավալային անդամը ավելի արագ է նվազում, քան՝ մեծանում է մակերևութայինը: Արդյունքում լրիվ ջերմադինամիկական պոտենցիալը կնվազի, որը կայուն ֆազին անցնելու անհրաժեշտ պայմանն է:

Այսպիսով, յուրաքանչյուր մետաստաբիլ ֆազի համար գոյություն ունեն նվազագույն (կրիտիկական) չափի ֆլուկտուացիաներ, որոնցից ավելի փոքր միկրոգոյացումների դեպքում ֆազային անցում հնարավոր չէ: Կրիտիկական չափը գերազանցող ֆլուկտուացիաներին անվանում են նոր ֆազի սաղմեր: Կարելի է ասել, որ պոտենցիալային արգելքի նվազագույն բարձրությունը հավասար է կրիտիկական չափի սաղմ առաջացնելու համար անհրաժեշտ Գիբսի ջերմադինամիկական պոտենցիալի փոփոխությանը:

Պարզենք, թե ինչ պարամետրերից է կախված կրիտիկական սաղմերի չափը գոլորշու խտացման պրոցեսում: Դիցուք՝ ունենք ինչ-որ հեղուկի գոլորշի, որի ջերմաստիճանը հաստատուն պահելով, մեծացնում ենք արտաքին ճնշումը: Եթե գոլորշին հասցնենք գերհագեցած վիճակի, ապա նրանում կարող են առաջանալ հեղուկ ֆազի գնդաձև կաթիլներ (եթե ծանրության ուժը փոքր է): Հաշվենք համակարգի՝ կաթիլի առաջացմամբ պայմանավորված Գիբսի ջերմադինամիկական պոտենցիալի փոփոխությունը: Ենթադրենք, գազի մոլեկուլների ընդհանուր թիվը N_0 է: Այդ դեպքում նրա ջերմադինամիկական պոտենցիալը հավասար է $\Phi_0 = \mu_1 N_0$ (μ_1 -ը գերհագեցած գոլորշու քիմիական պոտենցիալն է): Եթե ֆլուկտուացիաների հետևանքով N թվով մոլեկուլներ անցել են հեղուկ ֆազ, ապա համակարգի ջերմադինամիկական պոտենցիալը, ֆազերի բաժանման մակերևույթի հաշվառմամբ, կլինի՝

$$\Phi = \mu_1(N_0 - N) + \mu_2 N + f\Sigma, \quad (28.1)$$

որտեղ μ_2 -ը հեղուկի քիմիական պոտենցիալն է, Σ -ն՝ կաթիլի մակերևույթի մակերեսը: Գիբսի ջերմադինամիկական պոտենցիալի փոփոխությունը որոշվում է

$$\Delta\Phi = \Phi - \Phi_0 = (\mu_2 - \mu_1)N + f\Sigma \quad (28.2)$$

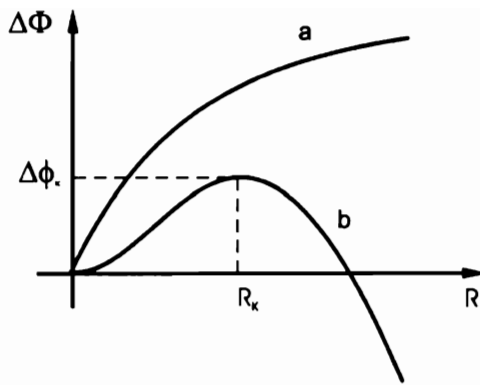
բանաձևով, որտեղ պետք է տեղադրել

$$\Sigma = 4\pi R^2, \quad N = \frac{4\pi}{3} \frac{R^3}{v_2}: \quad (28.3)$$

Վերջին բանաձևերում v_2 -ը հեղուկի մեկ մասնիկին բաժին ընկնող ծավալն է, R -ը՝ կաթիլի շառավիղը: Տեղադրելով (28.3)-ը (28.2)-ում, կստանանք՝

$$\Delta\Phi = \frac{4\pi}{3v_2}(\mu_2 - \mu_1)R^3 + 4\pi fR^2: \quad (28.4)$$

Այստեղից երևում է, որ հնարավոր է երկու դեպք: 1) Ենթադրենք՝ $\mu_2 > \mu_1$: Այս դեպքում նոր ֆազի քիմիական պոտենցիալը մեծ է հնից, ուստի, ինչպիսին էլ լինի R -ը, $\Delta\Phi > 0$ (տես նկ.13.a): Դա նշանակում է, որ գոլորշին կայուն է կամայական չափի ֆլուկտուացիաների նկատմամբ: Եթե անգամ գազում առաջանում են հեղուկի կաթիլներ, նրանք արագորեն գոլորշիանում են: 2) $\mu_2 < \mu_1$: Այս դեպքում (28.4) արտահայտության առաջին անդամը բացասական է, իսկ երկրորդը՝ դրական: Այժմ, $\Delta\Phi$ ֆունկցիան, կախված R -ից՝ անցնում է մաքսիմումով (նկ.13.b): Գրաֆիկից երևում է, որ շատ փոքր չափի կաթիլների դեպքում գազը կայուն է ֆլուկտուացիաների նկատմամբ: Սակայն, սկսած շառավղի որոշ $R = R_k$ կրիտիկական արժեքից, $\Delta\Phi$ -ն սկսում է փոքրանալ, այսինքն՝ սկսում է կայունանալ հեղուկ ֆազը: Հեշտ է նկատել,



Նկ.13

որ $R = R_k$ կետը որոշվում է հետևյալ հավասարման լուծումից՝

$$\mu_1(P) = \mu_2\left(P + \frac{2f}{R_k}\right), \quad (28.5)$$

որտեղ P -ն գոլորշու ծնշումն է (μ_i ֆունկցիաների կախումը T -ից չի նշված): Միաժամանակ, (28.5) հավասարումը R_k շառավղով կաթիլի և նրա մակերևույթի մոտ գերիագեցած գոլորշիների հավասարակշռության պայմանն է: Եթե $R < R_k$, ապա ծնշումը կաթիլի ներսում կմեծանա և այն կգոլորշիանա; ընդ որում գոլորշիանալիս R -ը փոքրանում է և պրոցեսն ավելի է արագանում: Այսպիսով, կարելի է ասել, որ R_k -ն կաթիլի անկայուն հավասարակշռության վերին սահմանն է: Նույն եզրակացությանը կգանք, ուսումնասիրելով $\Delta\Phi$ ֆունկցիայի կախումը R -ից. $\Delta\Phi$ ֆունկցիայի մաքսիմումի $R = R_{max}$ կետը պետք է համընկնի R_k -ի հետ: Իրոք, $\Delta\Phi$ ֆունկցիայի մաքսիմումի $\partial(\Delta\Phi)/\partial R|_{R=R_{max}} = 0$ պայմանից կստանանք

$$R_{max} = \frac{2fv_2}{\mu_1 - \mu_2}; \quad (28.6)$$

Հաշվի առնելով, որ կրիտիկական չափի կաթիլի համար մակերևութային ծնշումը բավականաչափ փոքր է գոլորշու ծնշումից, (28.5) հավասարման

աջ մասը կարելի է վերլուծել շարքի ըստ $2f/R_k$ մեծության աստիճանների և բավարարվել գծային մոտավորությամբ.

$$\mu_2\left(P + \frac{2f}{R_k}\right) = \mu_2(P) + \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial P}\right)_T \frac{2f}{R_k}, \quad (28.7)$$

որտեղ $(\partial \mu_2 / \partial P)_T = v_2$: Այսպիսով, (28.5), (28.7) բանաձևերից կստանանք՝

$$\mu_1(P) - \mu_2(P) = \frac{2f}{R_k} v_2: \quad (28.8)$$

Տեղադրելով (28.8)–ը (28.6)–ում կհամոզվենք, որ $R_{max} = R_k$:

Կապ հաստատենք R_k կրիտիկական շառավղի և T ջերմաստիճանում գերհագեցած գոլորշու P ճնշման, ինչպես նաև նույն ջերմաստիճանում հագեցած գոլորշու ունեցած P_0 ճնշման միջև: Հագեցած գոլորշու ճնշման P_0 արժեքը T ջերմաստիճանում որոշվում է ֆազերի հավասարակշռության պայմանից՝

$$\mu_1(T, P_0) = \mu_2(T, P_0), \quad (28.9)$$

որտեղ μ_1 –ը և μ_2 –ը, համապատասխանաբար, գազի և հեղուկի քիմիական պոտենցիալներն են ֆազերի բաժանման հարթ մակերևույթի դեպքում: (28.5) բանաձևից հանելով (28.9) բանաձևը, կստանանք՝

$$\mu_2\left(P + \frac{2f}{R_k}\right) - \mu_2(P_0) = \mu_1(P) - \mu_1(P_0), \quad (28.10)$$

որտեղ, հակիրճության համար, նշված չէ քիմիական պոտենցիալների կախումը T -ից: Գոլորշին դիտելով որպես իդեալական գազ և օգտվելով այդ գազի քիմիական պոտենցիալի համար ստացված (21.10) բանաձևից, (28.10) հավասարումը կարող ենք ներկայացնել հետևյալ տեսքով՝

$$\mu_2\left(P + \frac{2f}{R_k}\right) - \mu_2(P_0) = \chi T \ln \frac{P}{P_0} : \quad (28.11)$$

Հեղուկի փոքր սեղմելիության պատճառով ճնշումների

$$\Delta P = P + \frac{2f}{R_k} - P_0 \quad (28.12)$$

տարբերությունը փոքր է, ուստի (28.11) հավասարման ձախ մասը, (28.7) առնչության նմանությամբ, կարտահայտվի հետևյալ բանաձևով՝

$$\mu_2(P_0 + \Delta P) - \mu_2(P_0) = \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial P}\right) \Delta P = v_2 \Delta P : \quad (28.13)$$

Տեղադրելով (28.13)–ը (28.11)–ում, կստանանք՝

$$v_2 \Delta P = \chi T \ln \frac{P}{P_0} : \quad (28.14)$$

Այժմ, (28.12) և (28.14) հավասարումների համատեղ լուծումից կունենանք

$$R_k = \frac{2f}{\frac{\chi T}{v_2} \ln \frac{P}{P_0} - (P - P_0)} : \quad (28.15)$$

Այս բանաձևից, նախ, երևում է, որ կրիտիկական շառավիղը համեմատական է մակերևութային լարվածությանը: Հեշտ է նկատել, որ եթե $P \rightarrow P_0$, ապա $R_k \rightarrow \infty$, այսինքն՝ հագեցած գոլորշում առաջացող հեղուկ ֆազի սաղմերը միշտ անկայուն են: Ձևափոխենք (28.15)–ը, օգտվելով իդեալական գազի վիճակի հավասարումից՝ $P_0 v_1 = \chi T$ (v_1 -ը հագեցած գոլորշու մեկ մոլեկուլին բաժին ընկնող ծավալն է): Կստանանք՝

$$R_k = \frac{2f/P_0}{\frac{v_1}{v_2} \ln \frac{P}{P_0} - \left(\frac{P}{P_0} - 1 \right)} : \quad (28.16)$$

Գոլորշու փոքր գերհագեցվածության դեպքում $\ln(P/P_0) \cong (P/P_0 - 1)$, իսկ $v_1 \gg v_2$, այդ դեպքում (28.16) արտահայտության հայտարարի երկրորդ գումարելին կարելի է անտեսել: Այսպիսով

$$R_k = \frac{2fv_2}{P_0 v_1 \ln \frac{P}{P_0}} = \frac{2fv_2}{\chi T \ln \frac{P}{P_0}} : \quad (28.17)$$

Այս բանաձևից երևում է, որ ինչքան գոլորշին գերհագեցած է, այնքան ավելի փոքր է R_k -ն և, հետևաբար, գազի խտացումը ավելի շուտ տեղի կունենա: Լուծելով (28.17) հավասարումը P -ի նկատմամբ, կստանանք՝

$$P = P_0 e^{\frac{2v_2 f}{\chi T R_k}} : \quad (28.18)$$

Վերջին բանաձևը որոշում է գերհագեցած գոլորշու ծնշման այն արժեքը, որի դեպքում $R \leq R_k$ շառավիղներով կաթիլներն անկայուն են: Միաժամանակ, եթե փորձից հայտնի է R -ը, ապա (28.18) բանաձևում R_k -ն փոխարինելով R -ով, կարելի է հաշվել այն սահմանային ծնշումը, որից ավելի մեծ ծնշումների դեպքում գազը կխտանա:

Վերջում ավելացնենք, որ համանման պայմաններ տեղի ունեն նաև առաջին կարգի մյուս ֆազային անցումների դեպքում: Շոգեգոյացման պրոցեսում նոր ֆազի սաղմերի դերը կատարում են գոլորշու պղպջակները, հեղուկի պնդացման դեպքում՝ բյուրեղիկները:

§ 29. Աղսորդիա

Հայտնի է, որ բազմաբաղադրիչ համակարգերում, "հեղուկ-գազ" ֆազերի բաժանման մակերևույթի մոտ նկատվում է բաղադրիչ նյութերի կոնցենտրացիաների փոփոխություն Հեղուկում լուծված նյութերի մի մասը

ձգտում է կուտակվել մակերևութային շերտում; այլ բաղադրիչներ, ընդհակառակը, աշխատում են հեռանալ մակերևութային շերտից՝ Նման երևույթ դիտվում է նաև "գազ-պինդ մարմին" ֆազերի սահմանում: Կոնցենտրացիաների տարբերությունը ծավալային և մակերևութային տիրույթներում պայմանավորված է նրանով, որ լուծված նյութերի մոլեկուլները սահմանի վրա վերաբաշխվում են այնպես, որպեսզի փոքրացնեն մակերևութային ազատ էներգիան:

Կոնցենտրացիաների փոփոխությունը մակերևութային շերտում կոչվում է *ադսորբցիա*: Ադսորբցիան կանվանենք դրական, եթե տվյալ նյութի կոնցենտրացիան սահմանի վրա ավելի մեծ է, քան լուծույթում, և, բացասական՝ եթե հակառակն է: Կապ հաստատենք ադսորբցիան բնութագրող մեծությունների և մակերևութային լարվածության միջև: Մակերևութային փուլում i -րդ բաղադրիչի հավելուրդային մասնիկների թիվը N_i -ով: Այժմ, մակերևութային ազատ էներգիան կախված է T, Σ, N_i ($i = 1, 2, \dots$) փոփոխականներից՝ Հաշվի առնելով վերջինս, (26.7) բանաձևի փոխարեն կունենանք՝

$$dF_{\Sigma} = -S_{\Sigma}dT + fd\Sigma + \sum_i \mu_i dN_i, \quad (29.1)$$

որտեղ μ_i -ն i -րդ բաղադրիչի քիմիական պոտենցիալն է: Ներմուծենք նոր մակերևութային պոտենցիալ՝

$$\Omega_{\Sigma} = F_{\Sigma} - \sum_i N_i d\mu_i: \quad (29.2)$$

Նրա լրիվ դիֆերենցիալը, համաձայն (29.1), (29.2) բանաձևերի, կներկայացվի հետևյալ տեսքով՝

$$d\Omega_{\Sigma} = -S_{\Sigma}dT + fd\Sigma - \sum_i N_i d\mu_i: \quad (29.3)$$

Այստեղից, մասնավորապես, կստանանք, որ

$$N_i = \left(\frac{\partial \Omega_{\Sigma}}{\partial \mu_i} \right)_{T, \Sigma}: \quad (29.4)$$

Այս բանաձևը թույլ է տալիս հաշվել i -րդ բաղադրիչի հավելուրդային մաս-
նիկների թիվը մակերևութային ֆազում: Դրանից բացի, քանի որ $d\Omega_\Sigma$ -ն
լրիվ դիֆերենցիալ է, ապա

$$\left(\frac{\partial N_i}{\partial \Sigma}\right)_{T,V,\mu} = -\left(\frac{\partial f}{\partial \mu_i}\right)_\Sigma : \quad (29.5)$$

Հետևելով Գիբսին, i -րդ բաղադրիչի ադսորբցիան բնութագրենք հետևյալ
մեծությամբ՝

$$\Gamma_i = \left(\frac{\partial N_i}{\partial \Sigma}\right)_{T,V,\mu} = \frac{N_i}{\Sigma}, \quad (29.6)$$

որը հավասար է բաժանման մակերևույթի միավոր մակերեսին բաժին
ընկնող i -րդ բաղադրիչի հավելուրդային մասնիկների թվին: Համեմատելով
(29.5) և (29.6) բանաձևերը, կստանանք՝

$$\Gamma_i = \left(\frac{\partial f}{\partial \mu_i}\right)_\Sigma : \quad (29.7)$$

(29.7) բանաձևը i -րդ բաղադրիչի ադսորբցիայի մեծությունը կապում է
մակերևութային լարվածության մասնակի ածանցյալի հետ՝ ըստ նույնանուն
բաղադրիչի քիմիական պոտենցիալի: Այն հայտնի է որպես *Գիբսի հավա-
սարում ադսորբցիայի համար*:

Թույլ լուծույթներում i -րդ լուծված նյութի քիմիական պոտենցիալը
որոշվում է

$$\mu_i = \chi T \ln c_i + \psi_i(P, T) \quad (29.8)$$

բանաձևով (տես § 24), որտեղից՝

$$\frac{d\mu_i}{dc_i} = \frac{\chi T}{c_i} : \quad (29.9)$$

Այժմ, եթե Գիբսի հավասարումը ներկայացնենք հետևյալ տեսքով՝

$$\Gamma_i = \left(\frac{\partial f}{\partial c_i} \right)_{\Sigma} \frac{dc_i}{d\mu_i}, \quad (29.10)$$

ապա (29.9), (29.10) բանաձևերից վերջնականապես կստանանք՝

$$\Gamma_i = -\frac{c_i}{\chi T} \left(\frac{\partial f}{\partial c_i} \right)_{\Sigma} : \quad (29.11)$$

Այստեղից երևում է, որ մակերևութային շերտում կկուտակվեն այն նյութերը, որոնք փոքրացնում են մակերևութային լարվածությունը Իրոք, այդ դեպքում $\partial f / \partial c_i < 0$ և $\Gamma_i > 0$ (դրական ադսորբցիա): Ճիշտ նույն ձևով, այն նյութերը, որոնց առկայությունը մեծացնում է մակերևութային լարվածությունը ($\partial f / \partial c_i > 0$), կձգտեն հեռանալ մակերևութային շերտից, քանի որ այդ դեպքում $\Gamma_i < 0$ (բացասական ադսորբցիա):

Ադսորբցիայի երևույթը լայնորեն կիրառվում է տեխնիկայում: Օգտագործելով հատուկ նյութեր*, կարելի է մեծացնել կամ փոքրացնել բաժանման սահմանի մակերևութային լարվածությունը, որն, իր հերթին, կտրուկ փոխում է մարմնի ֆիզիկական հատկությունները: Օրինակ, մետաղին ավելացնելով անևշան խառնուրդներ (ՄԱՆ), կարելի է մեծացնել նրա ամրությունը Կամ, հաշվի առնելով, որ էլեկտրոնների ելքի աշխատանքը կախված է մետաղի մակերևութային լարվածությունից, ՄԱՆ-երով կարելի է փոքրացնել ելքի աշխատանքը, որը հատկապես կարևոր է ֆոտոէֆեկտի տեխնիկական կիրառություններում:

* Այդպիսի նյութերը կոչվում են մակերևութային-ակտիվ նյութեր (ՄԱՆ):

Մաս Բ. Վիճակագրական ֆիզիկա

Գլուխ 5. Վիճակագրական ֆիզիկայի հիմնական գաղափարները

§ 30. Դասական վիճակագրական բաշխում

Վիճակագրական ֆիզիկան, ինչպես և ջերմադինամիկան, ուսումնասիրում է մակրոսկոպական համակարգերի, այսինքն՝ շատ մեծ թվով ատոմներից կամ մոլեկուլներից կազմված մարմինների հատկությունները: Սակայն այն, ի տարբերություն ջերմադինամիկայի, մակրոհամակարգերի բնութագրերը (ջերմադինամիկական պոտենցիալները, վիճակի հավասարումները և այլն) արտահայտում է միկրոմասնիկների շարժումը, ինչպես նաև փոխազդեցությունը բնութագրող մեծություններով:

Թող N ($N \gg 1$) փոխազդող միկրոմասնիկներից բաղկացած համակարգը մեխանիկական շարժում է կատարում: Կախված ֆիզիկական պայմաններից, առանձին ատոմի կամ մոլեկուլի շարժումը կարող է ենթարկվել դասական կամ քվանտային մեխանիկայի օրենքներին: Վիճակագրական խնդրի ձևակերպման համար այս հանգամանքը խիստ կարևոր է, ուստի սկզբում ընդունենք, որ մասնիկների շարժումը նկարագրվում է դասական մեխանիկայի հավասարումներով: Դասական մեխանիկայում համակարգի վիճակը կամ, ինչպես վիճակագրական ֆիզիկայում ընդունված է ասել, միկրովիճակը, ժամանակի t պահին որոշված է, եթե այդ պահին հայտնի են բոլոր մասնիկների կոորդինատներն ու իմպուլսները: Համակարգի վիճակը հետագա պահերին գտնելու համար անհրաժեշտ է լուծել Համիլտոնի կանոնական հավասարումների համակարգը՝

$$\dot{q}_k = \frac{\partial H}{\partial p_k}, \quad \dot{p}_k = -\frac{\partial H}{\partial q_k} \quad (k=1,2,\dots,3N), \quad (30.1)$$

որտեղ q_k -ն և p_k -ն, համապատասխանաբար, k -րդ մասնիկի ընդհանրացված կոորդինատն ու իմպուլսն են, $\dot{q}_k$ -ն և $\dot{p}_k$ -ն՝ նրանց ժամանակային

ածանցյալները, H -ը Համիլտոնի ֆունկցիան է, որը հավասար է համակարգի լրիվ մեխանիկական էներգիային՝ արտահայտված ընդհանրացված իմպուլսներով և կոորդինատներով: Եթե հայտնի են խնդրի սկզբնական պայմանները, այսինքն բոլոր մասնիկների q_k^0 կոորդինատները և p_k^0 իմպուլսները ժամանակի $t=0$ պահին, ապա ինտեգրելով (30.1) համակարգը, կստանանք $q_k(t)$ և $p_k(t)$ ֆունկցիաների կախումը ժամանակից՝

$$\begin{aligned} q_k &= q_k(t, q_1^0, \dots, q_{3N}^0, p_1^0, \dots, p_{3N}^0), \\ p_k &= p_k(t, q_1^0, \dots, q_{3N}^0, p_1^0, \dots, p_{3N}^0), \quad (k=1, 2, \dots, 3N): \end{aligned} \quad (30.2)$$

Այս լուծումը տալիս է համակարգի միկրովիճակը ժամանակի ցանկացած պահին: Սակայն, ինչպես արդեն նշեցինք, ֆիզիկական մարմինները բաղկացած են շատ մեծ թվով մասնիկներից ($N \sim 10^{23}$), այնպես որ դժվար չէ հասկանալ, թե հաշվողական ինչպիսի բարդ խնդիր է իրենից ներկայացնում այդքան մեծ թվով հավասարումների ինտեգրումը:

Այուս սկզբունքային դժվարությունը կայանում է նրանում, որ նախօրոք հայտնի չեն խնդրի սկզբնական պայմանները, այսինքն՝ տրված չեն ինտեգրման $6N$ հաստատունները: Այս ամենը նշանակում է, որ գործնականում հնարավոր չէ լուծել մեծ թվով առումներից կամ մոլեկուլներից կազմված համակարգերի մեխանիկական շարժման խնդիրը՝

Առաջին հայացքից թվում է, որ դրությունն անելանելի է. եթե հնարավոր չէ որոշել մակրոհամակարգի վիճակների ժամանակային վարքը, ապա չի կարելի գտնել նաև համակարգը նկարագրող ֆիզիկական մեծությունների արժեքները: Սակայն պարզվում է, որ մեծ թվով մասնիկներից կազմված համակարգերում առաջանում են նոր, յուրահատուկ օրինաչափություններ: Որոշակի պայմաններում մակրոհամակարգը ձեռք է բերում միկրովիճակների ընտրողականության հատկություն: Ընդ որում, այդ պայմաններում համակարգը ժամանակի մեծ մասի ընթացքում գտնվում է իրար այնքան մոտ միկրովիճակներում, որ հնարավոր է կատարել նրա ֆիզիկական հատկությունների հետազոտություն: Այս օրինաչափությունները վիճակագրական բնույթի են, ուստի կարող ենք ասել, որ վիճակագրական ֆիզիկայի

* Շարժման հավասարումների լուծման եղանակով կարելի է գնահատել ոչ մեծ թվով մասնիկներից (մի քանի 100-ից մինչև մի քանի 1000) կազմված համակարգերի մակրոսկոպական պարամետրերը (մոլեկուլային դինամիկայի եղանակ): Այս եղանակը ներկայումս լայն տարածում է ստացել, չնայած որ հաշվարկները, որպես կանոն, վերաբերում են համեմատաբար պարզ համակարգերին:

առարկան շատ մեծ թվով մասնիկներից բաղկացած համակարգերում առաջացող վիճակագրական օրինաչափությունների ուսումնասիրումն է:

Վիճակագրական ֆիզիկայի հիմնական խնդիրը ձևակերպելու համար ներմուծենք ֆազային տարածության գաղափարը: Այն $q_1, \dots, q_{3N}$ և $p_1, \dots, p_{3N}$ առանցքներով կազմված $6N$ -չափանի տարածություն է^{*}: Այդ տարածության յուրաքանչյուր կետ (“ֆազային կետ”) կրնորոշվի $6N$ “կոորդինատներով” և, հետևաբար, կնկարագրի համակարգի որոշակի միկրովիճակ: Ժամանակի ընթացքում կփոխվեն համակարգի մասնիկների կոորդինատները և իմպուլսները՝ այսինքն համակարգի միկրովիճակները: Ֆազային կետի դիրքը տարածության մեջ նույնպես կփոխվի: Այդ փոփոխությունը կարտահայտվի ֆազային կետի շարժումով որոշ գծով (“ֆազային հետագիծ”):

Դժվար է պատկերել անգամ մի քանի մասնիկներից կազմված իրական համակարգի ֆազային հետագիծը: Գրաֆիկորեն հնարավոր է կառուցել այն միայն մեկ ազատության աստիճան ունեցող համակարգի համար: Այդպիսի համակարգ է օրինակ, գծային ներդաշնակ տատանակը (օսցիլյատոր): Նրա վիճակը նկարագրվում է հավասարակշռության դիրքից q շեղմամբ (կոորդինատով) և $p = m\dot{q}$ իմպուլսով: Համիլտոնի ֆունկցիան տատանակի կինետիկ և պոտենցիալ էներգիաների գումարն է՝

$$H = \frac{p^2}{2m} + \frac{kq^2}{2} \quad (30.3)$$

(k -ն քվադրիկոշտությունն է): Հավասարումների (30.1) համակարգի լուծումը տալիս է

$$\begin{aligned} q &= q_0 \sin(\omega t + \alpha), \\ p &= p_0 \cos(\omega t + \alpha), \end{aligned} \quad (30.4)$$

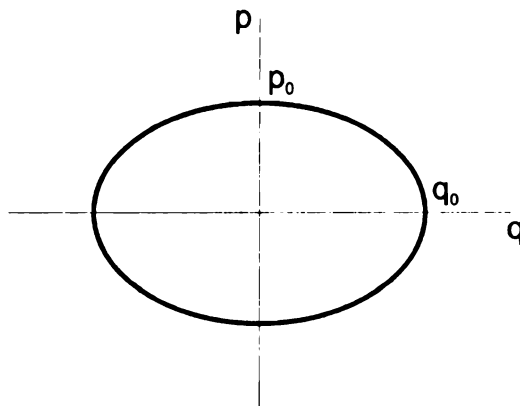
որտեղ $\omega^2 = k/m$, իսկ q_0 , $p_0 = m\omega q_0$ և α հաստատունները արտահայտվում են տրված սկզբնական պայմաններով: Արտաքսելով (30.4) բանաձևից t -ն կստանանք

^{*} Եթե համակարգը կապված է, կամ էլ ունի ներքին ազատության աստիճաններ, ապա ֆազային տարածությունը $2s$ - չափանի է, որտեղ s -ը համակարգի ազատության աստիճանների թիվն է:

$$\left(\frac{q}{q_0}\right)^2 + \left(\frac{p}{p_0}\right)^2 = 1, \quad (30.5)$$

որը էլիպսի հավասարումն է: Այսպիսով, գծային ներդաշնակ տատանակի ֆազային հետագիծը p_0 և q_0 կիսաառանցքներով էլիպս է (նկ. 14): Տատանակի վիճակը պատկերվում է էլիպսի կետով, որը ժամանակի ընթացքում տեղափոխվում է կորի երկայնքով:

Անհրաժեշտ է նշել, որ բերված օրինակում (ինչպես և դասական օրենքներով շարժվող ցանկացած այլ համակարգում) կոորդինատի և իմպուլսի վրա որևէ սահմանափակում չի դրվում (չհաշված սկզբնական պայմանները), հետևաբար, ֆազային հետագիծը կարող է անցնել ֆազային



Նկ. 14

տարածության ցանկացած կետով: Սա էլ, իր հերթին, նշանակում է, որ դասական համակարգի ֆազային ծավալը, էներգիան և այլ մեծություններ կարող են ընդունել ցանկացած թվային արժեք:

Այժմ դիտարկենք ինչ-որ մակրոսկոպական մարմին կամ մարմինների համակարգ: Ենթադրենք, թե այդ համակարգը մեկուսացված է, այսինքն՝ չի փոխազդում այլ մարմինների հետ: Համակարգից մտովի անջատենք որոշ մաս, որն ամբողջ համակարգից շատ փոքր է, սակայն դեռևս պարունակում է մեծ թվով մասնիկներ: Այդպիսի փոքր, բայց մակրոսկոպական չափեր ունեցող մասը անվանենք ենթահամակարգ: Ենթահամակարգը, ի տարբերություն մեկուսացված համակարգի, մնացած մասերի կողմից կրում է ամենատարբեր ազդեցություններ: Այդ պատճառով նրա վիճակը կփոփոխվի շատ բարդ և խճճված ձևով:

Ենթահամակարգի վիճակների ժամանակային վարքը նկարագրելու համար անհրաժեշտ է ինտեգրել համակարգի բոլոր մասնիկների շարժման հավասարումները, որը, ինչպես պարզեցինք, անհաղթահարելի խնդիր է: Բայց հենց այս բարդությունը թելադրում է խնդրի լուծման այլ մոտեցում: Դրա հիմքում ընկած է այն հանգամանքը, որ համակարգի առանձին մասերի հետ ունեցած բարդ փոխազդեցության հետևանքով ենթահամակարգը, եթե երկար ժամանակ հետևենք նրա շարժմանը, հասցնում է բավականաչափ շատ անգամ գտնվել բոլոր հնարավոր վիճակներում:

Այս իրավիճակը թույլ է տալիս ներմուծել ենթահամակարգի վիճակագրական նկարագրության համար կարևոր մեծություն: Առանձնացնենք ֆազային տարածության որոշ $\Delta p \Delta q$ փոքր ծավալ՝

$$\Delta p \Delta q = \Delta q_1 \dots \Delta q_{3N} \cdot \Delta p_1 \dots \Delta p_{3N} , \quad (30.6)$$

իսկը համապատասխանում է այն բանին, որ ենթահամակարգի մասնիկների կոորդինատներն ու իմպուլսները ընկած են $q_k, q_k + \Delta q_k; p_k, p_k + \Delta p_k$ ($k=1,2,\dots,3N$) միջակայքերում: Կարելի է պնդել, որ բավականաչափ մեծ T ժամանակահատվածում ֆազային կետը բազմաթիվ անգամ կհայտնվի $\Delta p \Delta q$ ծավալի ներսում: Եթե Δt -ով նշանակենք ենթահամակարգին հետևելու ընթացքում նրա $\Delta p \Delta q$ ֆազային ծավալում գտնվելու ժամանակամիջոցը, ապա

$$\Delta w = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{\Delta t}{T} \quad (30.7)$$

մեծությունը ցույց կտա, թե ինչ հավանականությամբ ենթահամակարգը կգտնվի կոորդինատների և իմպուլսների $q, q + \Delta q; p, p + \Delta p$ միջակայքում: Անցնելով ֆազային ծավալի անվերջ փոքր տարրին՝

$$dp dq = dq_1 \dots dq_{3N} \cdot dp_1 \dots dp_{3N} , \quad (30.9)$$

կարող ենք պնդել, որ այդ տարրում ենթահամակարգերի գտնվելու հավանականությունը կորոշվի

$$dw = \rho(q_1, \dots, q_{3N}; p_1, \dots, p_{3N}) dp dq , \quad (30.9)$$

բանաձևով, որտեղ $\rho(q_1, \dots, q_{3N}; p_1, \dots, p_{3N}) \equiv \rho(p, q)$ ֆունկցիան իրենից ներկայացնում է տվյալ մարմնի հավանականության բաշխման խտությունը

կամ, այլ կերպ ասած, վիճակագրական բաշխման ֆունկցիան: Ակներն է, որ բաշխման ֆունկցիան բավարարում է նորմավորման պայմանին

$$\int \rho(p, q) dp dq = 1 \quad (30.10)$$

(ինտեգրումը կատարվում է ողջ ֆազային ծավալով): Վերջինս արտահայտում է այն փաստը, որ բոլոր հնարավոր վիճակների հավանականությունների գումարը հավասար է 1-ի:

Վերին աստիճանի կարևոր է, որ $\rho(p, q)$ -ն կախված չէ ո՛չ համակարգի որևէ առանձին մասի սկզբնական վիճակից (քանի որ նրա ազդեցությունը արագորեն վերանում է մյուս մասերի ազդեցության տակ), ո՛չ էլ՝ ենթահամակարգի սկզբնական պայմաններից (երկարատև դիտարկման ընթացքում ենթահամակարգը հասցնում է բազմաթիվ անգամ գտնվել բոլոր հնարավոր վիճակներում, որոնցից յուրաքանչյուրն էլ կարելի է համարել սկզբնական): Դրա համար էլ, առանց լուծելու ողջ համակարգի մեխանիկական խնդիրը տրված սկզբնական պայմանների դեպքում, կարելի է գտնել ենթահամակարգի վիճակագրական բաշխումը:

Ցանկացած ենթահամակարգի վիճակագրական բաշխման ֆունկցիայի որոշումը վիճակագրական ֆիզիկայի հիմնական խնդիրն է: Եթե այն հայտնի է, ապա կարելի է հաշվել f ֆիզիկական մեծության հավանականային արժեքը՝ կախված ենթահամակարգի վիճակից (p և q փոփոխականներից): Կարելի է հաշվել նաև այդ մեծության միջին արժեքը՝

$$\bar{f} = \int f(p, q) \rho(p, q) dp dq, \quad (30.11)$$

որտեղ գծիկը f տառի վրա միջինի նշանն է՝

Այսպիսով, վիճակագրական եղանակը թույլ է տալիս ստանալ ֆիզիկական մեծությունների ոչ թե ճշգրիտ, այլ՝ միջին արժեքները: Այդ արժեք-

* Համաձայն հավանականության (30.7) սահմանման, f մեծության միջին արժեքը կարելի է հաշվել նաև

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

բանաձևով: Դրա համար, սակայն, անհրաժեշտ է իմանալ f ֆունկցիայի կախումը t -ից, որը, ինչպես բազմիցս նշվել է, անլուծելի խնդիր է: (30.11) բանաձևը թույլ է տալիս շրջանցել այդ չափազանց լուրջ դժվարությունը: Ժամանակային և ֆազային միջինացումների համարժեքության ապացույցը կազմում է քվադրոպոդիկ թեորեմի բովանդակությունը:

ներք մեծ ծշտությամբ համընկնում են փորձնական արդյունքների հետ: Դրա պատճառը, ինչպես կտեսնենք ավելի ուշ, կայանում է նրանում, որ մնայուն պայմաններում մակրոհամակարգը դիտման երկար ժամանակամիջոցի ընթացքում հայտնվում է այնպիսի վիճակում, ուր այն բնութագրող ֆիզիկական մեծությունները մնում են հաստատուն: Այդ դեպքում ասում են, որ համակարգը գտնվում է վիճակագրական հավասարակշռության մեջ: Սրանից հետևում է, որ եթե համակարգը ժամանակի ինչ-որ պահի գտնվում է ոչ-հավասարակշիռ վիճակում (ասենք, արտաքին ուժերի ազդեցության տակ դուրս էր բերվել հավասարակշռության վիճակից), ապա արտաքին ազդեցությունների վերացումից հետո դիտման ժամանակամիջոցի գերակշիռ մասի ընթացքում կգտնվի վիճակագրական հավասարակշռության պայմաններում: Այն ժամանակամիջոցը, որն անհրաժեշտ է հավասարակշռությունը վերականգնելու համար, կոչվում է ռելաքսացիայի տևողություն: Ակներև է, որ ցանկացած մարմնի համար ռելաքսացիայի տևողությունը նկատելիորեն փոքր է վիճակագրական հավասարակշռության մեջ նրա գտնվելու ժամանակամիջոցից:

Անհավասարակշիռ վիճակից հավասարակշռված վիճակի անցման տեսությունը կոչվում է *կինետիկա* (տես Գլ.11): Վիճակագրական ֆիզիկան սովորաբար ուսումնասիրում է հավասարակշռության մեջ գտնվող համակարգերի ֆիզիկական հատկությունները:

§ 31. Լիուվիլի թեորեմը

Ծանոթանանք $\rho(p, q)$ բաշխման ֆունկցիայի մի կարևոր հատկության հետ: Դիցուք, երկար ժամանակ հետևում ենք ենթահամակարգի շարժմանը: Բաժանենք դիտման ժամանակամիջոցը շատ մեծ թվով (սահմանային դեպքում՝ անվերջ մեծ թվով) փոքր միջակայքերի, որոնք իրարից անջատված են $t_1, t_2, \dots$ պահերով: Այդ պահերին ենթահամակարգը ֆազային տարածության մեջ կպատկերվի $A_1, A_2, \dots$ կետերով: Ստացված կետերի խտությունը, սահմանային դեպքում, համեմատական է տվյալ կետում $\rho(p, q)$ բաշխման ֆունկցիային՝ համաձայն վերջինիս սահմանման:

Ժամանակի տարբեր պահերին ենթահամակարգի վիճակները պատկերող ֆազային կետերի փոխարեն ձևականորեն կարելի է ներմուծել

ենթահամակարգի շատ մեծ թվով պատճեններ, որոնք միաժամանակ (ասենք, $t=0$ պահին) գտնվում են $A_1, A_2, \dots$ կետերով նկարագրվող վիճակներում: Հետևենք ֆազային կետերի հետագա շարժմանը այնպիսի ոչ շատ մեծ ժամանակահատվածներում, որոնց ընթացքում կարողանանք ենթահամակարգը գրեթե փակ համարել: Պարզ է, որ ինչպես $t=0$ պահին, այնպես էլ յուրաքանչյուր այլ պահի բոլոր ֆազային կետերի դասավորությունը համապատասխանում է $\rho(p, q)$ ֆունկցիայով նկարագրվող բաշխմանը: Այլ խոսքերով, ենթահամակարգի մասնիկների շարժման ընթացքում ֆազային կետերի խտությունը մնում է անփոփոխ և համեմատական է $\rho(p, q)$ -ին:

Մեխանիկական համակարգի շարժման ընթացքում ֆազային կետերի տեղափոխությունը կարելի է նմանեցնել "գազի" կայունացված շարժմանը $6N$ - չափանի տարածության մեջ: Այդպիսի "գազի" նկատմամբ կարելի է կիրառել հիդրոմեխանիկայից հայտնի անխզելիության հավասարումը, որն արտահայտում է մասնիկների (տվյալ դեպքում՝ ֆազային կետերի) պահպանման օրենքը: Անխզելիության հավասարումը սովորական դեպքում ունի հետևյալ տեսքը՝

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \operatorname{div}(\rho \vec{V}) = 0, \quad (31.1)$$

որտեղ ρ -ն գազի խտությունն է, $\vec{V}$ -ն՝ արագությունը: Կայունացված շարժման դեպքում $\partial \rho / \partial t = 0$, հետևապես՝

$$\operatorname{div}(\rho \vec{V}) = 0: \quad (31.2)$$

Այս արտահայտությունը կարելի է ընդհանրացնել $6N$ - չափանի տարածության համար՝

$$\sum_{i=1}^{6N} \left[\frac{\partial}{\partial x_i} (\rho V_i) \right] = 0, \quad (31.3)$$

* Միատեսակ չփոխազդող ենթահամակարգերից կազմված այդպիսի երևակայական միակցությունը կոչվում է վիճակագրական անսամբլ:

որտեղ $\rho = \rho(p, q)$; x_i "կոորդինատների" տակ պետք է հասկանալ բոլոր q_k և p_k փոփոխականները, $V_i = (\dot{p}_k, \dot{q}_k)$ ($k = 1 \dots 3N$): Այսպիսով, (31.3) հավասարումից

$$\sum_{k=1}^{3N} \left[\frac{\partial}{\partial q_k} (\rho \dot{q}_k) + \frac{\partial}{\partial p_k} (\rho \dot{p}_k) \right] = 0: \quad (31.4)$$

Կատարելով ածանցման գործողություններ, կստանանք

$$\sum_{k=1}^{3N} \left[\dot{q}_k \frac{\partial \rho}{\partial q_k} + \dot{p}_k \frac{\partial \rho}{\partial p_k} \right] + \rho \sum_{k=1}^{3N} \left[\frac{\partial \dot{q}_k}{\partial q_k} + \frac{\partial \dot{p}_k}{\partial p_k} \right] = 0: \quad (31.5)$$

Հաշվի առնելով (30.1) հավասարումները, կարելի է համոզվել, որ $\partial \dot{q}_k / \partial q_k = -\partial \dot{p}_k / \partial p_k$, ուստի (31.5) հավասարման ձախ մասում վերջին անդամը դառնում է 0, իսկ առաջին գումարելին $\rho(p, q)$ ֆունկցիայի լրիվ ածանցյալն է ըստ t -ի ($\partial \rho(p, q) / \partial t = 0$): Այսպիսով

$$\frac{d\rho}{dt} = \sum_{k=1}^{3N} \left(\frac{\partial \rho}{\partial q_k} \dot{q}_k + \frac{\partial \rho}{\partial p_k} \dot{p}_k \right) = 0: \quad (31.6)$$

Ստացանք, որ $\rho(p, q)$ բաշխման ֆունկցիան հաստատուն է ֆազային հետագծի երկայնքով, կամ, ինչպես ասում են, շարժման ինտեգրալ է: Հենց այս պնդումն էլ կոչվում է Լիուվիլի թեորեմ: Այստեղից, մասնավորապես, հետևում է, որ կոնսերվատիվ համակարգի համար էներգիայից կախված ցանկացած ֆունկցիա կարող է ծառայել որպես վիճակագրական բաշխման ֆունկցիա:

§ 32. Քվանտային վիճակագրական բաշխում

Ատոմները և մոլեկուլները, որոնցից կազմված են ֆիզիկական մարմինները, ընդհանրապես ասած, շարժվում են քվանտային մեխանիկայի օրենքներով: Այստեղից պարզ է, որ դասական բաշխումը, որի հիմքում ըն-

կած է դասական մեխանիկան, ունի սահմանափակ կիրառություններ: Պարզենք, թե մասնիկների քվանտամեխանիկական շարժման առանձնահատկությունները ինչպիսի ազդեցություն են թողնում մակրոհամակարգերի վիճակագրական հատկությունների վրա և ինչպես դրանք հաշվել:

Համաձայն Հայգենբերգի անորոշությունների առնչությունների, միկրոմասնիկի q_k կոորդինատը և նրան համալուծ p_k իմպուլսը միաժամանակ չունեն որոշակի արժեքներ: Նշանակում է, քվանտային համակարգի վիճակը ժամանակի տվյալ պահին, ի տարբերություն դասական դեպքի, չի կարելի նկարագրել մասնիկների կոորդինատների և իմպուլսների հավաքածուով: N մասնիկներից կազմված համակարգի վիճակը քվանտային մեխանիկայում տրվում է $\psi(q_1, q_2, \dots, q_{3N}, t)$ ալիքային ֆունկցիայով, որի մոդուլի քառակուսին համեմատական է տվյալ պահին համակարգի որոշակի փոխդասավորություն ունենալու հավանականությանը^{*}: Ալիքային ֆունկցիան որոշելու համար անհրաժեշտ է լուծել Շրեդինգերի հավասարումը: Սակայն, եթե անգամ հաջողվի գտնել հավասարման ընդհանուր լուծումը (որն ավելի բարդ խնդիր է, քան (30.1) հավասարումների համակարգի ինտեգրումը), անհնար է գրել այն մասնավոր լուծումը, որը բավարարում է հսկայական թվով սկզբնական և եզրային (ստանդարտ) պայմաններին: Ավելին, դրանց մասնակի կամ լրիվ բացակայության պատճառով մենք նույնիսկ չենք էլ կարող ձևակերպել այդ պայմանները: Այստեղ իրավիճակը շատ նման է դասական դեպքին, երբ սկզբնական պայմանների բացակայության պատճառով հնարավոր չէր որոշել համակարգի վիճակը ժամանակի հետագա պահերին: Իհարկե, քվանտային խնդրում ծագում են նոր, սկզբունքային դժվարություններ:

Նախ և առաջ նշենք, որ այս դեպքում ընդհանրապես պայմանական է դառնում մակրոսկոպական մարմնի մնայուն վիճակների հասկացությունը: Իրոք, պարզության համար դիտարկենք չփոխազդող մասնիկների փակ համակարգ: Յուրաքանչյուր մասնիկ ունի էներգիայի իր դիսկրետ սպեկտրը: Ամբողջ համակարգի էներգիական սպեկտրը ստացվում է բոլոր հնարավոր համակցություններով առանձին մասնիկների էներգիաների գումարումից ստացվող արժեքներից: Ակներև է, որ համակարգի էներգիական մակարդակների թիվը անհամեմատ ավելի մեծ է, քան առանձին մասնիկինը: Կարելի է ցույց տալ, որ մեծ թվով մասնիկների դեպքում սպեկտրի հարևան մակարդակների հեռավորությունը 10^{-N} թվի կարգի է (N -ը մասնիկների

* եթե համակարգը օժտված է ներքին ազատության աստիճաններով, օրինակ, կազմված է սպին ունեցող մասնիկներից, ապա ալիքային ֆունկցիան կախված է նաև համապատասխան քվանտային քվերից:

թվի՝ կարգի է)՝ Հասկանալի է, որ մակարդակների այսպիսի մեծ խտության դեպքում մարմինը չի կարող գտնվել խիստ որոշակի մնայուն վիճակում: Շրջապատի հետ համակարգի փոխազդեցության հաշվառումը բերում է յուրաքանչյուր մակարդակի ձեղքմանը մի շարք նոր մակարդակների, կամ, ինչպես ասում են, "մակարդակի լայնացման":

Բայց կա այս երևույթի առաջացման ևս մեկ, ավելի խոր պատճառ: Էներգիան որոշելու համար անհրաժեշտ է կատարել չափում, որը ենթադրում է քվանտային համակարգի փոխազդեցություն չափիչ սարքի հետ: Սարքի ազդեցությունը փոխում է համակարգի վիճակը և բերում նրա էներգիայի անորոշության, որն արտահայտվում է $\Delta E \Delta t \geq \hbar$ առնչությամբ (ΔE -ն էներգիայի չափման անձշտությունն է, Δt -ն՝ չափման ժամանակամիջոցը, $\hbar = h/2\pi$, h -ը Պլանկի հաստատունն է): Որպեսզի համակարգը դուրս չգա մնայուն վիճակից, անհրաժեշտ է, որ ΔE -ն լինի ավելի փոքր, քան միջմակարդակային հեռավորությունն է: Բայց, քանի որ այդ հեռավորությունը շատ փոքր է, ապա էներգիայի չափման համար կպահանջվի անչափ մեծ $\Delta t \sim \hbar/\Delta E$ ժամանակ, որը գործնականում իրագործելի չէ:

Այսպիսով, հնարավոր չէ սահմանափակվել միայն մնայուն վիճակների դիտարկմամբ: Անհրաժեշտ է մշակել եղանակ, որը թույլ տա նկարագրել փոխազդեցության հետևանքով փոփոխվող էներգիա ունեցող համակարգերի հատկությունները: Միաժամանակ, լրիվ քվանտամեխանիկական նկարագրության համար պետք է ունենալ ինչպես հետազոտվող համակարգի, այնպես էլ շրջապատող միջավայրի մասնիկների կոորդինատներից կախված ալիքային ֆունկցիա, որը, շրջապատի մասին եղած տվյալների պակասի պատճառով, հասանելի չէ:

Դասական բաշխումը դիտարկելիս, օգտվեցինք վիճակագրական անսամբլի գաղափարից, որն իրենից ներկայացնում էր միանման պայմաններում, բայց տարբեր միկրովիճակներում գտնվող ենթահամակարգերի միացություն: Վիճակագրական բաշխումը, ըստ տարբեր միկրովիճակների, տրվում էր $\rho(p, q)$ բաշխման ֆունկցիայով: Քվանտային դեպքում, համանման ձևով կարելի է գործածել քվանտային վիճակագրական անսամբլը: Տարբերությունն այն է, որ յուրաքանչյուր միկրոմասնիկ արդեն ենթարկվում է հավանականային օրենքներին, այնպես որ միջավայրով և մասնիկների ա-

* N թվի շատ մեծ լինելու պատճառով կարևոր չէ, թե ինչ միավորներով է չափվում էներգիան:

լիքային հատկություններով պայմանավորված վիճակագրական երևույթները վերադրվում են:

Քվանտային վիճակագրությունում $\rho(p, q)$ բաշխման ֆունկցիայի դերը կատարում է *խտության մատրիցը*: Խտության մատրիցի եղանակը հնարավորություն է տալիս ստանալ քվանտային համակարգը նկարագրող մեծությունները, ինչպես նաև հաշվել նրանց միջին արժեքները: Ցույց տանք, թե ինչպես կարելի է ստանալ խտության մատրիցը էներգիական պատկերացմամբ:

Դիտարկենք իդեալական քվանտային ենթահամակարգ, որը լիովին մեկուսացված է, այսինքն՝ կարող է գտնվել որոշակի մնայուն վիճակներում: Թող այդ վիճակները նկարագրվեն $\psi_n(q)$ ալիքային ֆունկցիաներով (q -ն և n -ը, համապատասխանաբար, ենթահամակարգի բոլոր կոորդինատների և քվանտային թվերի համախմբերն են): Մնայուն վիճակների էներգիաները նշանակենք E_n -ով:

Դիցուք, տվյալ պահին ենթահամակարգի վիճակը նկարագրվում է $\Psi(q)$ ալիքային ֆունկցիայով: Վերջինս կարելի է վերլուծել շարքի ըստ լրիվ դաս կազմող $\psi_n(q)$ ֆունկցիաների՝

$$\Psi = \sum_n c_n \psi_n : \quad (32.1)$$

Ցանկացած f մեծության քվանտամեխանիկական միջինը, ինչպես հայտնի է, արտահայտվում է (32.1) վերլուծության c_n գործակիցներով՝

$$\bar{f} = \sum_{n,m} c_n^* c_m f_{nm} , \quad (32.2)$$

որտեղ

$$f_{nm} = \int \psi_n^* \hat{f} \psi_m dq , \quad (32.3)$$

($\hat{f}$ -ը f մեծությանը համապատասխանող օպերատորն է):

Միջին արժեքի (32.2) բանաձևը կիրառելի է այն դեպքում, երբ ենթահամակարգի $\Psi(q)$ ալիքային ֆունկցիան լիովին հայտնի է, կամ, ինչպես ասում են, ենթահամակարգը գտնվում է մաքուր վիճակում:

Սակայն, եթե վերը նշված պատճառներով ենթահամակարգի վիճակի մասին եղած տվյալները լրիվ չեն, ապա ասում են, որ համակարգը գտնվում է խառը վիճակում: Խառը վիճակը կարելի է պատկերել որպես տարբեր W_i հավանականություններով իրականացվող $\Psi^{(i)}(q)$ մաքուր վիճակների խառնուրդ:

Պարզենք, թե ինչի է հավասար f մեծության միջին արժեքը, եթե ենթահամակարգի վիճակը լիովին հայտնի չէ:

Յուրաքանչյուր հնարավոր վիճակի $\Psi^{(i)}$ ալիքային ֆունկցիա վերլուծենք շարքի ըստ $\psi_n(q)$ ֆունկցիաների՝

$$\Psi^{(i)} = \sum_n c_n^{(i)} \psi_n ; \quad (32.4)$$

f մեծության քվանտամեխանիկական միջինը $\Psi^{(i)}$ վիճակում տրվում է

$$\bar{f}^{(i)} = \sum_{n,m} c_n^{(i)*} c_m^i f_{nm} \quad (32.5)$$

բանաձևով: Եթե ենթահամակարգը $\Psi^{(i)}$ վիճակում կարող է հայտնվել W_i հավանականությամբ, ապա f մեծության միջինի համար, որն արդեն փորձով չափելի է, կստանանք

$$\bar{f} = \sum_i W_i \bar{f}^{(i)} = \sum_i W_i \sum_{n,m} c_n^{(i)*} c_m^i f_{nm} : \quad (32.6)$$

Այստեղ

$$\sum_i W_i = 1 : \quad (32.7)$$

Կատարենք հետևյալ նշանակումը՝

$$w_{mn} = \sum_i W_i c_m^{(i)} c_n^{(i)*} : \quad (32.8)$$

Այժմ (32.6) բանաձևը կարող ենք գրել հետևյալ տեսքով՝

$$\bar{f} = \sum_{n,m} f_{nm} w_{mn} : \quad (32.9)$$

Ներմուծենք $\hat{w}$ օպերատորը (մատրիցը), որի

$$w_{mn} = \int \psi_m^*(q) \hat{w} \psi_n(q) dq \quad (32.10)$$

տարրերը համընկնում են (32.8) բանաձևով որոշվող մեծությունների հետ; $\hat{w}$ -ն կոչվում է խտության մատրից: Օգտվելով մատրիցների բազմապատկման կանոնից, (32.9)-ը կարելի է ներկայացնել

$$\bar{f} = \sum_n (\hat{f} \hat{w})_{nn} \quad (32.11)$$

տեսքով: Ստացանք, որ $\hat{f}$ օպերատորի միջին արժեքը հավասար է $\hat{f} \cdot \hat{w}$ մատրիցի անկյունագծային տարրերի գումարին (մատրիցի հետքին): Ինչպես հայտնի է, մատրիցի հետքը կախված չէ նրա պատկերացումից: Հետևապես՝

$$\bar{f} = Sp(\hat{f} \hat{w}) = Sp(\hat{w} \hat{f}) : \quad (32.12)$$

Ընդ որում, (32.7) պայմանից բխում է, որ

$$Sp \hat{w} = 1 : \quad (32.13)$$

Վերջին երկու բանաձևերը, համապատասխանաբար, (30.11) և (30.10) դասական արտահայտությունների նմանակներն են:

Այժմ պարզենք, թե ինչպես է փոփոխվում խտության մատրիցը ժամանակի ընթացքում: Համաձայն (32.8) բանաձևի, կարելի է գրել

$$w_{mn}(t) = \sum_i W_i c_m^{(i)}(t) c_n^{(i)*}(t): \quad (32.14)$$

Այս բանաձևից հետևում է, որ

$$\frac{\partial w_{nm}}{\partial t} = \sum_i W_i \left[\frac{\partial c_n^{(i)*}}{\partial t} c_m^{(i)} + c_n^{(i)*} \frac{\partial c_m^{(i)}}{\partial t} \right]: \quad (32.15)$$

$\partial c_n^{(i)}/\partial t$ ածանցյալները որոշելու համար տեղադրենք $\Psi^{(i)} = \sum_n c_n^{(i)}(t) \psi_n(q)$ վերլուծությունը Շրեդինգերի հավասարման մեջ՝

$$i\hbar \frac{\partial \Psi^{(i)}}{\partial t} = \hat{H} \Psi^{(i)}, \quad (32.16)$$

որտեղ $\hat{H}$ -ը ենթահամակարգի Համիլտոնի օպերատորն է: Ստացված արտահայտությունը բազմապատկելով $\psi_k^*(q)$ -ով և կատարելով ինտեգրում ըստ q փոփոխականների, կստանանք

$$i\hbar \frac{\partial c_k}{\partial t} = \sum_n H_{kn} c_n^{(i)}, \quad (32.17)$$

որտեղ $H_{kn} = \int \psi_k^*(q) \hat{H} \psi_n(q) dq$: Տեղադրելով (32.17)-ը (32.15)-ում և հաշվի առնելով, որ $\hat{H}$ -ը էրմիտյան օպերատոր է, կստանանք

$$i\hbar \frac{\partial w_{mn}}{\partial t} = \sum_l (H_{ml} w_{ln} - w_{ml} H_{ln}), \quad (32.18)$$

կամ, օպերատորական տեսքով՝

$$i\hbar \frac{\partial \hat{w}}{\partial t} = \hat{H} \hat{w} - \hat{w} \hat{H}: \quad (32.19)$$

Մնայուն վիճակում ($\partial \hat{w} / \partial t = 0$)

$$\hat{H}\hat{\omega} - \hat{\omega}\hat{H} = 0, \quad (32.20)$$

այսինքն $\hat{\omega}$ -ն կոմուտացված է $\hat{H}$ -ի հետ: Ինչպես հայտնի է, եթե t -ից բացահայտորեն չկախված օպերատորը կոմուտացված է համակարգի Համիլտոնի օպերատորի հետ, ապա համակարգի շարժման ընթացքում այն մնում է հաստատուն, կամ, շարժման քվանտային ինտեգրալ է: Այսպիսով, համակարգի մնայուն (հավասարակշիռ) վիճակում խտության օպերատորը շարժման քվանտային ինտեգրալ է: Այս պնդումը Լիուվիլի թեորեմի քվանտային նմանակն է:

§ 33. Էներգիայից կախված բաշխման ֆունկցիաներ

Լիուվիլի թեորեմից հետևում է, որ $\rho(p, q)$ բաշխման ֆունկցիան կախված է p , q փոփոխականների այնպիսի համակցություններից, որոնք փակ ենթահամակարգի շարժման ընթացքում մնում են հաստատուն: Դրանք շարժման ինտեգրալներն են, որոնց ընդհանուր թիվը N մասնիկներից կազմված համակարգում հավասար է $(6N - 1)$ -ի: Սակայն պարզվում է, որ եթե հաշվի առնենք բաշխման ֆունկցիայի որոշ հատկություններ, նրանում շարժման ինտեգրալների թիվը կարելի է խիստ կրճատել:

Դիտարկենք երկու իրար հետ չփոխազդող ենթահամակարգերից բաղկացած համակարգ, որի բաշխման ֆունկցիան է ρ_{12} : Նշանակենք ρ_1 -ով և ρ_2 -ով առաջին և երկրորդ ենթահամակարգերի բաշխման ֆունկցիաները: Համաձայն անկախ պատահարների հավանականությունների բազմապատկման կանոնի՝ $\rho_{12} = \rho_1 \cdot \rho_2$: Այստեղից հետևում է, որ

$$\ln \rho_{12} = \ln \rho_1 + \ln \rho_2, \quad (3.1)$$

այսինքն՝ բաշխման ֆունկցիայի լոգարիթմը ադիտիվ ֆունկցիա է: Սա էլ, իր հերթին, նշանակում է, որ բաշխման ֆունկցիայի լոգարիթմը կախված է շարժման ադիտիվ ինտեգրալներից:

Ինչպես հայտնի է մեխանիկայից, շարժման ադիտիվ ինտեգրալները 7-ն են՝ համակարգի էներգիան, իմպուլսի և իմպուլսի մոմենտի 3-ական բաղադրիչները: Նշանակենք այդ մեծությունները, համապատասխանաբար, $E(p, q)$, $\vec{P}(p, q)$ և $\vec{M}(p, q)$ տառերով: Այս մեծությունների միակ ադիտիվ

համակցությունը կամայական փակ ենթահամակարգի համար ներկայացվում է հետևյալ գծային արտահայտության տեսքով՝

$$\ln \rho_a = \alpha_a + \beta E_a(p, q) + \bar{\gamma} \cdot \bar{P}_a(p, q) + \bar{\delta} \cdot \bar{M}_a(p, q), \quad (33.2)$$

որտեղ a -ն ենթահամակարգի համարն է, α_a , β , $\bar{\gamma}$, $\bar{\delta}$ -ն հաստատուն գործակիցներ են:

Այսպիսով, ստացանք մեծ թվով մասնիկներից կազմված համակարգերի վիճակագրական նկարագրության համար շատ կարևոր արդյունք. շարժման 7 ադիտիվ ինտեգրալները փոխարինում են այն աներևակայելի մեծ թվով սկզբնական պայմաններին, որոնք անհրաժեշտ են մակրոհամակարգի շարժման մեխանիկական նկարագրության համար: Իրականում (33.2) բանաձևը կարելի է էլ ավելի պարզեցնել: Եթե հաշվի առնենք, որ $\bar{P}_a$ և $\bar{M}_a$ վեկտորները իրենցից ներկայացնում են որպես մեկ ամբողջություն շարժվող փակ ենթահամակարգի իմպուլսն ու իմպուլսի մոմենտը, ապա միշտ կարելի է ընտրել այնպիսի կոորդինատական համակարգ, որի նկատմամբ դիտարկվող ենթահամակարգը գտնվի դադարի վիճակում: Այդ դեպքում կստացվի, որ $\bar{P}_a = \bar{M}_a = 0$: Հետևաբար, (33.2)-ից կստանանք

$$\ln \rho_a = \alpha_a + \beta E_a(p, q): \quad (33.3)$$

Նկատենք, որ այստեղ α_a -ն որոշվում է բաշխման ֆունկցիայի նորմավորման պայմանից՝ $\int \rho_a dp^{(a)} dq^{(a)} = 1$, իսկ β -ն՝ էներգիայի պահպանման օրենքից: Այսպիսով, էներգիան ձեռք է բերում բացառիկ կարևոր դեր մակրոհամակարգերի վիճակագրական նկարագրության համար:

Համանման արդյունք է ստացվում նաև քվանտային մեխանիկային ենթարկվող մակրոհամակարգերի համար: Քանի որ մնայուն վիճակում խտության օպերատորը շարժման քվանտային ինտեգրալ է, ապա կարող ենք պնդել, որ այն, դասական բաշխման ֆունկցիայի նմանությամբ, կախված է միայն Համիլտոնի օպերատորից: Էներգիայի պատկերացմամբ Համիլտոնի օպերատորը ներկայացվում է անկյունագծային տեսքով:

Հետևաբար, անկյունագծային տեսքի է բերվում նաև խտության օպերատորը՝

$$w_{mn} = w_n \delta_{mn}, \quad (33.4)$$

($w_n \equiv w_{nn}$, δ_{mn} -ը Կրոնեկերի սիմվոլն է): Տեղադրելով (33.4)-ը (32.9)-ում, կստանանք

$$\bar{f} = \sum_n w_n f_n, \quad (33.5)$$

որտեղ $f_n \equiv f_{nn}$: Համեմատելով այս բանաձևը (30.11) արտահայտության հետ, մենք տեսնում ենք, որ w_n -ը հավասարակշիռ քվանտային համակարգերում խաղում է ρ դասական բաշխման ֆունկցիայի դերը: Այստեղից էլ, (33.3) բանաձևի համանմանությամբ, կստանանք

$$\ln w_n^{(a)} = \alpha^{(a)} + \beta E_n^{(a)}, \quad (33.6)$$

որտեղ $E_n^{(a)}$ -ն a ենթահամակարգի n -րդ միկրովիժակի էներգիան է, $w_n^{(a)}$ -ն՝ այդ միկրովիժակում հայտնվելու հավանականությունը:

Մինչև այժմ դիտարկում էինք հավասարակշռության մեջ գտնվող փակ համակարգեր: Ուրիշ խոսքով, ենթադրվում էր, որ դիտարկման ժամանակամիջոցը մեծ է ռելաքսացիայի տևողությունից: Հաճախ, սակայն, անհրաժեշտ է լինում համակարգին հետևել այնպիսի ժամանակահատվածների ընթացքում, որոնք ռելաքսացիայի տևողության կարգի և անգամ ավելի կարճ են: Մեծ համակարգերի դեպքում նման դիտարկում հնարավոր է, քանի որ բացի լրիվ հավասարակշռությունից, համակարգը կարող է գտնվել ոչ-լրիվ (մասնակի) հավասարակշռված վիճակներում:

Բանն այն է, որ ռելաքսացիայի տևողությունն աճում է համակարգի չափերի մեծացման հետ: Դրա համար էլ համակարգի առանձին վերցրած փոքր մասերը ավելի շուտ են հավասարակշռվում, քան թե հավասարակշռություն է հաստատվում նրա տարբեր մասերի միջև: Այստեղից հետևում է, որ համակարգի յուրաքանչյուր փոքր, բայց մակրոսկոպական մաս կարող է նկարագրվել իր ρ բաշխման ֆունկցիայով (տարբեր α , β , ... գործակիցներով): Այդ դեպքում ասում են, որ համակարգը գտնվում է ոչ-լրիվ հավասարակշռության մեջ: Իհարկե, ժամանակի ընթացքում համակարգը ոչ-լրիվ հավասարակշռությունից անցնում է լրիվ հավասարա-

կշռության և նրա տարբեր մասերի $\alpha, \beta, \dots$ գործակիցները աստիճանաբար հավասարվում են իրար:

Երբեմն հանդիպում է ոչ-լրիվ հավասարակշռության մեկ այլ տեսակ: Այն կապված է ոչ թե համակարգի և նրա առանձին մասերի ռելաքսացիաների տևողությունների տարբերության, այլ համակարգում միաժամանակ ընթացող բազմապիսի պրոցեսների արագությունների տարբերության հետ: Օրինակ, աստղերում ջերմամիջուկային ռեակցիաների դանդաղ ընթացքի պատճառով ջերմային հավասարակշռությունը ատոմների (կամ միջուկների) միջև ավելի արագ է հաստատվում, քան թե նյութը հասցնում է փոխակերպվել մի տեսակից մյուսը (ասենք, ջրածնից հելիումի): Վերջին հանգամանքը թույլ է տալիս խառնուրդի ոչ-լրիվ հավասարակշռությունը դիտել որպես տրված (իրականում ոչ-հավասարակշռված) քիմիական բաղադրությամբ լրիվ հավասարակշիռ վիճակ:

Ոչ-լրիվ հավասարակշռված համակարգերի առկայությունը վիճակագրական ֆիզիկայում բերում է *մակրոսկոպական վիճակների* հասկացությանը: Եթե դասական մեխանիկայում համակարգի միկրովիճակը որոշում են նրա մեջ մտնող բոլոր մասնիկների կոորդինատների և իմպուլսների հավաքածուով, ապա մակրոսկոպական վիճակը տրված է, եթե հայտնի են համակարգի փոքր, բայց մակրոսկոպական մասերը բնութագրող ֆիզիկական մեծությունների միջին արժեքները:

§ 34. Միկրոկանոնական բաշխում

Ստանանք մեկուսացված համակարգի $\rho(p, q)$ բաշխման ֆունկցիան: Այդ ֆունկցիան, համաձայն նախորդ պարագրաֆում ստացված արդյունքների, կախված պետք է լինի միայն էներգիայից և բավարարի Լիուվիլի թեորեմին: Իհարկե, անհրաժեշտ է հաշվի առնել, որ բնության մեջ լիովին մեկուսացված համակարգեր չկան: Ուստի, թույլատրելի է համարվում, որ համակարգի էներգիան կարող է գտնվել էներգիայի շատ նեղ՝ E_0 , $E_0 + \Delta E$ միջակայքում ($E_0 \gg \Delta E$, E_0 -ն մեկուսացված համակարգի էներգիան է): Այսպիսի համակարգի համար բաշխման ֆունկցիան հաստատուն է $E(p, q) = E_0$ և $E(p, q) = E_0 + \Delta E$ հավասարումներով որոշվող էներգիայի երկու հիպերմակերևույթների միջև ընկած նեղ շերտում;

Ֆազային տարածության մնացած կետերում $\rho(p, q) = 0$: Այդ դեպքում կարող ենք գրել

$$\rho = \begin{cases} const, & \text{եթե } E_0 \leq E(p, q) \leq E_0 + \Delta E, \\ 0, & \text{եթե } E(p, q) < E_0, E(p, q) > E_0 + \Delta E: \end{cases} \quad (34.1)$$

Այսինքն, ստացվում է, որ համակարգի բոլոր վիճակները ΔE նեղ էներգիական շերտում հավասարահնարավոր են, իսկ շերտից դուրս գտնվելու հավանականությունը զրո է: Այս բաշխումը կոչվում է *միկրոկանոնական բաշխում*:

Ավելի խիստ մոտեցման դեպքում անհրաժեշտ է ΔE -ն ձգտեցնել 0-ի: Այդ դեպքում $\rho(p, q)$ ֆունկցիան կարելի է ներկայացնել հետևյալ տեսքով՝

$$\rho(p, q) = const \cdot \delta[E(p, q) - E_0], \quad (34.2)$$

որտեղ $\delta(x)$ -ը Դիրակի δ -ֆունկցիան է, իսկ հաստատունը որոշվում է բաշխման ֆունկցիայի նորմավորման պայմանից՝

$$const = \left[\int \delta[E(p, q) - E_0] dp dq \right]^{-1}: \quad (34.3)$$

Այժմ ստանանք միկրոկանոնական բաշխումը քվանտային համակարգի համար, այսինքն՝ դիտարկենք մեկուսացված համակարգ, որի մասնիկները ենթարկվում են քվանտային մեխանիկայի օրենքներին: Այդ նպատակով ներմուծենք քվանտային վիճակների թվի գաղափարը: Ինչպես արդեն նշել ենք, մեծ թվով մասնիկներից կազմված համակարգի էներգիական սպեկտրը այնքան խիտ է, որ այն կարելի է համարել անընդհատ: Նշանակենք dT -ով այն վիճակների թիվը, որը բաժին է ընկնում էներգիայի $E_0, E_0 + dE$ շատ փոքր միջակայքին: Այստեղ dT -ն խաղում է նույն դերը, ինչը խաղում է ֆազային ծավալի $dp dq$ տարրը դասական մեխանիկայում:

Եթե պատկերացնենք, որ համակարգը կազմված է չփոխազդող ենթահամակարգերից, ապա համակարգի վիճակների թիվը կարելի է ներկայացնել ենթահամակարգերի dT_a վիճակների թվի արտադրյալի տեսքով՝

$$d\Gamma = \prod_a d\Gamma_a, \quad (34.4)$$

ընդ որում, ենթահամակարգերի գումարային էներգիան պետք է ընկած լինի E_0 , $E_0 + dE$ միջակայքում: Այժմ արդեն, (5.2) բանաձևի համանմանությամբ, կարող ենք գրել, որ համակարգի $d\Gamma$ վիճակներից որևէ մեկում գտնվելու հավանականությունը հավասար է

$$dw = \text{const} \cdot \delta(E - E_0) \prod_a d\Gamma_a : \quad (34.5)$$

Սա էլ միկրոկանոնական բաշխումն է քվանտային վիճակագրության դեպքում:

§ 35. Էնտրոպիա

Ուսումնասիրենք հավասարակշռության մեջ գտնվող փակ, ջերմամեկուսացված մակրոսկոպական համակարգ: Նախ, ընդունենք, որ այն ենթարկվում է քվանտային վիճակագրությանը: Համակարգը բաժանենք մեծ թվով մակրոսկոպական մասերի (ենթահամակարգերի) և դիտարկենք դրանցից մեկնումեկը: Թող $w_n = w(E_n)$ -ը ընտրված ենթահամակարգի բաշխման ֆունկցիան է; n ցուցիչը առայժմ բաց թողնենք: Բաշխման $w(E)$ ֆունկցիան, մասնավորապես, տալիս է ենթահամակարգի E էներգիայով վիճակում գտնվելու հավանականությունը:

Այժմ հաշվի առնենք, որ մակրոհամակարգի էներգիական սպեկտրը գրեթե անընդհատ է, ուստի կարելի է հաշվել ենթահամակարգի $E, E + dE$ միջակայքում գտնվելու $W(E)dE$ հավանականությունը ($W(E)$ -ն էներգիայի հավանականության խտությունն է): Դրա համար անհրաժեշտ է $w(E)$ ֆունկցիան բազմապատկել $E, E + dE$ միջակայքում եղած քվանտային վիճակների թվով (տես. (34.5) բանաձևը): Նշանակենք $\Gamma(E)$ -ով 0-ից E էներգիա ունեցող քվանտային վիճակների թիվը: Այդ դեպքում $E, E + dE$ միջակայքում ընկած քվանտային վիճակների թիվը կարելի է ներկայացնել

$[d\Gamma(E)/dE]dE$ տեսքով, իսկ էներգիայի հավանականության խտությունը կլինի

$$W(E) = \frac{d\Gamma(E)}{dE} \cdot w(E): \quad (35.1)$$

Ինտեգրելով (35.1)-ը E -ի փոփոխման ողջ տիրույթով, մենք կստանանք հնարավոր մակարդակներից որևէ մեկում ենթահամակարգի գտնվելու հավանականությունը, որնմն՝

$$\int W(E)dE = 1: \quad (35.2)$$

Այս պայմանը երկրաչափորեն նշանակում է, որ $W(E)$ կորի տակ ընկած պատկերի մակերեսը թվապես հավասար է մեկի:

Ինչպես նշել ենք (§30), հավասարակշռության մեջ գտնվող համակարգը բնութագրող ֆիզիկական մեծությունները մեծ ճշտությամբ համընկնում են վիճակագրական միջին արժեքների հետ: Սրանից հետևում է, որ $W(E)$ ֆունկցիան ունի խիստ սուր մաքսիմում էներգիայի $E = \bar{E}$ արժեքի դեպքում և զրոյից տարբեր է միայն այդ կետի շրջակայքում վերցված ΔE նեղ տիրույթում: Այդ դեպքում $W(E)$ կորով պարփակված պատկերը մեծ ճշտությամբ կարելի է փոխարինել $W(\bar{E})$ բարձրությամբ և ΔE լայնությամբ ուղղանկյունով, որի մակերեսը հավասար է 1-ի (տես. նկ.15): Հետևաբար, կարելի է գրել

$$W(\bar{E})\Delta E = 1: \quad (35.3)$$

Այժմ (35.1) և (35.3) բանաձևերից կստանանք

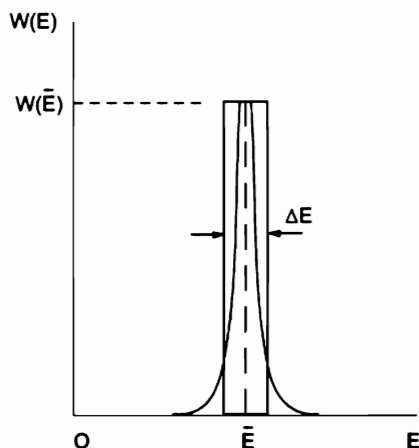
$$w(\bar{E})\Delta\Gamma = 1, \quad (35.4)$$

որտեղ

$$\Delta\Gamma = \frac{d\Gamma(\bar{E})}{dE} \Delta E \quad (35.5)$$

* $W(E)$ -ի մաքսիմումի գոյությունը բխում է նրանից, որ E -ի մեծացման հետ $d\Gamma(E)/dE$ -ն աճում է, իսկ $w(E)$ -ն՝ նվազում ($w(E) \sim e^{-\beta E}$):

մեծությունը ΔE միջակայքում եղած քվանտային վիճակների թիվն է: Եթե հաշվի առնենք, որ ΔE -ն փաստորեն ենթահամակարգի էներգիայի շեղումն է միջին արժեքից (ավելի ճիշտ, համեմատական է էներգիայի $\sqrt{(E - \bar{E})^2}$ ֆլուկտուացիային), ապա պարզ է դառնում, որ $\Delta \Gamma$ -ն իրենից ներկայացնում է միջին էներգիայի շուրջը գտնվող ֆլուկտուացիոն տիրույթում եղած քվանտային վիճակների թիվը:



Նկ.15

$\Delta \Gamma$ մեծությունը կոչվում է ենթահամակարգի մակրովիճակի վիճակագրական կշիռ, իսկ նրա լոգարիթմը՝ էնտրոպիա՝

$$\sigma = \ln \Delta \Gamma: \quad (35.6)$$

Այժմ էնտրոպիան հեշտ է սահմանել նաև դասական վիճակագրության դեպքում: Օգտվելով համանմանություններից, (35.4) բանաձևը փոխարինենք

$$\rho(\bar{E}) \Delta p \Delta q = 1 \quad (35.7)$$

* Նիստ ասած, σ -ն կոչվում է վիճակագրական էնտրոպիա: Այն, հաստատունի ճշտությամբ, համընկնում է ջերմադինամիկայում հայտնի S էնտրոպիայի հետ՝ $S = \chi \sigma$, որտեղ χ -ն Բոլցմանի հաստատունն է և որոշվում է փորձից:

արտահայտությամբ, որտեղ $\Delta p \Delta q$ -ն ֆազային ծավալի այն մասն է, որում ենթահամակարգը անցկացնում է ժամանակի գերակշիռ մասը:

Կապ հաստատենք ֆազային ծավալի $\Delta p \Delta q$ տարրի և այդ ծավալին համապատասխանող $\Delta \Gamma$ քվանտային վիճակների միջև: Քվազիդասական մոտավորությամբ, երբ $h \rightarrow 0$, կստանանք՝

$$\Delta \Gamma = \frac{\Delta p \Delta q}{(2\pi\hbar)^{3N}}: \quad (35.8)$$

Համապատասխանաբար, էնտրոպիան քվազիդասական մոտավորությամբ որոշվում է

$$\sigma = \ln \frac{\Delta p \Delta q}{(2\pi\hbar)^{3N}} \quad (35.9)$$

արտահայտությամբ:

Էնտրոպիայի (35.6) և (35.9) սահմանումներից երևում է, որ այն անչափս մեծություն է: Բացի դրանից, քանի որ $\Delta \Gamma$ -ն, ըստ սահմանման, 1-ից փոքր լինել չի կարող, ապա ստացվում է, որ $\sigma \geq 0$:

Տանք էնտրոպիայի մեկ այլ սահմանում, արտահայտելով այն բաշխման ֆունկցիայով: Համաձայն (33.6) բանաձևի

$$\ln w(E_n) = \alpha + \beta E_n \quad (35.10)$$

և

$$\ln w(\bar{E}) = \alpha + \beta \bar{E} \quad (35.11)$$

$(\bar{E} = \bar{E}_n)$: Միջինացնելով (35.10)-ը ըստ (33.5) բանաձևի և հաշվի առնելով (35.11)-ը, կստանանք

$$\overline{\ln w(E_n)} = \alpha + \beta \bar{E} = \ln w(\bar{E}): \quad (35.12)$$

* Հաշվի է առնվում, որ քվազիդասական մոտավորությամբ համակարգի յուրաքանչյուր վիճակին համապատասխանում է ոչ թե ֆազային կետ, այլ ֆազային տարածության որոշ $\Gamma_{\min}$ նվազագույն ծավալ: N մասնիկներից կազմված համակարգի համար $\Gamma_{\min} = h^{3N}$: Վերջին արդյունքը անմիջապես կանոնից հետևում է $3N$ կոորդինատների և իմպուլսների համար տեղի ունեցող անորոշությունների առնչություններից՝ $\Gamma = (\Delta p_1 \Delta q_1)(\Delta p_2 \Delta q_2) \dots (\Delta p_{3N} \Delta q_{3N}) \geq h^{3N}$:

Մյուս կողմից, ինչպես հետևում է (35.4) և (35.12) բանաձևերից՝

$$\sigma = -\overline{\ln w(E_n)} , \quad (35.13)$$

հետևաբար, (33.5) բանաձևից կստանանք

$$\sigma = -\sum_n w_n \ln w_n : \quad (35.14)$$

Համանման ձևով դասական վիճակագրության դեպքում՝

$$\sigma = -\overline{\ln[(2\pi\hbar)^{3N} \cdot \rho]} = -\int \rho \ln[(2\pi\hbar)^{3N} \cdot \rho] dp dq : \quad (35.15)$$

Վերադառնանք մեկուսացված համակարգին: Նշանակենք, $\Delta\Gamma_1, \Delta\Gamma_2, \dots$ -ով նրա կազմության մեջ մտնող ենթահամակարգերի վիճակագրական կշիռները: Եթե ենթահամակարգերից յուրաքանչյուրը կարող է գտնվել $\Delta\Gamma_a$ քվանտային վիճակներից որևէ մեկում, ապա ամբողջ համակարգի վիճակագրական կշիռը և էնտրոպիան կորոշվեն

$$\Delta\Gamma = \prod_a \Delta\Gamma_a \quad (35.16)$$

և

$$\sigma = \sum_a \sigma_a \quad (35.17)$$

բանաձևերով: Այսպիսով, էնտրոպիան ադիտիվ մեծություն է. համակարգի էնտրոպիան հավասար է նրա կազմության մեջ մտնող ենթահամակարգերի էնտրոպիաների գումարին:

Մինչև այժմ ենթադրում էինք, որ մեկուսացված համակարգում հաստատված է վիճակագրական հավասարակշռություն: Այժմ ստացված արդյունքները ընդհանրացնենք ոչ-լրիվ հավասարակշիռ համակարգի համար: Դրա համար, ինչպես §33-ում, համակարգը մտովի բաժանենք փոքր, բայց մակրոսկոպական մասերի և հետևենք նրան այնպիսի $\Delta\Gamma$ ժամանակամիջոցի ընթացքում, որը բավարարում է հետևյալ պայմանին՝

$$\max\{\tau_a\} \ll \Delta t \ll \tau_0,$$

որտեղ τ_a -ն և τ_0 -ն, համապատասխանաբար, a ենթահամակարգի և ամբողջ համակարգի ռելաքսացիայի տևողություններն են: Այդ դեպքում յուրաքանչյուր a ենթահամակարգ կարելի է համարել տեղայնորեն հավասարակշռված և վերը շարադրվածի համաձայն բնութագրել $\Delta\Gamma_a$ վիճակների թվով և σ_a էնտրոպիայով: Հասկանալի է, որ մեկուսացված ոչ-լրիվ հավասարակշիռ համակարգի վիճակագրական կշիռն ու էնտրոպիան կրկին կարելի է հաշվել, համապատասխանաբար, (35.16) և (35.17) բանաձևերով:

Այստեղ հարկ է նշել մի կարևոր հանգամանք: Էնտրոպիայի սահմանումից երևում է, որ այն բնութագրում է համակարգի միջինացված հատկությունները որոշ Δt ժամանակամիջոցի ընթացքում: Այդ ժամանակամիջոցը չի կարող շատ կարճ լինել, քանի որ հակառակ դեպքում մենք ստիպված կլինեինք համակարգը բաժանել այնքան փոքր մասերի, որ այլևս հնարավոր չէր լինի նրանց համարել մակրոսկոպական: Այսպիսով, էնտրոպիան կորցնում է իմաստը չափազանց կարճ ժամանակահատվածների համար: մասնավորապես չի կարելի խոսել նրա ակնթարթային արժեքի մասին:

Այժմ ծանոթանանք էնտրոպիայի կարևորագույն հատկությունների հետ: Օգտվենք քվանտային միկրոկանոնական բաշխումից ((34.5) բանաձև), որտեղ $d\Gamma_a$ -ն համարենք $\Gamma_a(E_a)$ ֆունկցիայի դիֆերենցիալը ($\Gamma_a(E_a)$ -ն E_a և E_a -ից փոքր էներգիայով քվանտային վիճակների թիվն է): Այդ դեպքում (34.5) բանաձևը կներկայացվի այսպես.

$$dw = \text{const} \cdot \delta(E - E_0) \prod_a \frac{d\Gamma_a}{dE_a} dE_a : \quad (35.18)$$

Ինչպես գիտենք, $\Delta\Gamma_a$ և σ_a մեծությունները ֆունկցիա են ենթահամակարգի էներգիայի միջին արժեքից ($\bar{E}_a$ -ից): Եթե ձևականորեն ընդունենք, որ նրանք կախված են ենթահամակարգի էներգիայի ճշգրիտ արժեքից (E_a -ից), ապա համաձայն (35.5) բանաձևի, $d\Gamma_a/dE_a$ -ն կարող ենք փոխարինել $\Delta\Gamma_a/\Delta E_a$ -ով: Բացի դրանից, $\Delta\Gamma_a$ -ն փոխարինենք $e^{\sigma_a(E_a)}$ -ով: Այսպիսով, կստանանք

$$dw = \text{const} \cdot \delta(E - E_0) e^{\sigma} \prod_a \frac{dE_a}{\Delta E_a}, \quad (35.19)$$

որտեղ $\sigma = \sum_a \sigma_a(E_a)$ -ն փակ համակարգի էնտրոպիան է: Էքսպոնենցիալ e^{σ} բազմապատկիչը E_a էներգիաներից կախված շատ արագ փոփոխվող ֆունկցիա է: Դրա հետ համեմատած, նույն էներգիաներից կախված $\prod_a (\Delta E_a)^{-1}$ արտադրյալի փոփոխությունը գրեթե աննշան է: Հետևաբար, մեծ ճշտությամբ, (35.19) բանաձևը կարող ենք փոխարինել

$$dw = \text{const} \cdot \delta(E - E_0) e^{\sigma} \prod_a dE_a \quad (35.20)$$

բանաձևով: Բայց այս բանաձևը ոչ այլ ինչ է, քան այն բանի հավանականությունը, որ ենթահամակարգերի էներգիաները ընկած են $E_a, E_a + dE_a$ միջակայքերում; $\delta(E - E_0)$ բազմապատկիչը պարզապես ապահովում է էներգիայի պահպանման օրենքը՝ $\sum_a E_a = E = E_0$: Այսպիսով, համակարգի էներգիայի հավանականային բաշխումը որոշվում է էնտրոպիայով: Էնտրոպիայի հենց այս հատկությունն էլ ընկած է նրա վիճակագրական կիրառությունների հիմքում:

Այժմ հիշենք, որ E_a էներգիաների ամենահավանական արժեքները նրանց $\bar{E}_a$ միջին արժեքներն են: Դա նշանակում է, որ $\sigma = \sum_a \sigma_a(E_a)$ ֆունկցիան $E_a = \bar{E}_a$ արժեքների դեպքում ($\sum_a E_a = E_0$ պայմանի հետ համատեղ), ընդունում է իր առավելագույն արժեքը: Բայց $E_a = \bar{E}_a$ պայմանների դեպքում ենթահամակարգերը (և, իհարկե, ամբողջ համակարգը) գտնվում են վիճակագրական հավասարակշռության մեջ: Այսպիսով, մենք գալիս ենք հետևյալ կարևոր եզրակացությանը. մեկուսացված հավասարակշիռ համակարգի էնտրոպիան առավելագույնն է:

Վերջապես, նշենք էնտրոպիայի ևս մեկ հատկություն: Եթե մեկուսացված համակարգը գտնվում է հավասարակշռության մեջ, ապա

նրա էնտրոպիան կարող է ներկայացվել ամբողջ համակարգի էներգիայից կախված $\sigma = \sigma(E)$ ֆունկցիայի տեսքով: Այդ դեպքում ΔE միջակայքում եղած վիճակների թիվը, համաձայն (35.6) սահմանման, կորոշվի $\Delta \Gamma = e^{\sigma(E)}$ բանաձևով: Բաժանելով ΔE -ն $\Delta \Gamma$ -ի վրա, կստանանք հարևան մակարդակների հեռավորությունը: Նշանակելով այն $D(E)$ -ով, կարող ենք գրել

$$D(E) = \Delta E \cdot e^{-\sigma(E)}: \quad (35.21)$$

Այսպիսով, էնտրոպիան որոշում է մակրոհամակարգի էներգիական սպեկտրի մակարդակների խտությունը: Քանի որ էնտրոպիան ադիտիվ ֆունկցիա է, ապա համակարգի չափերի (մասնիկների թվի) մեծացման հետ $\sigma(E)$ -ն աճում է, իսկ $D(E)$ -ն՝ նվազում: Վերջին բանաձևից երևում է, որ մակրոհամակարգի մեծացման հետ հարևան մակարդակների հեռավորությունը նվազում է շատ արագ՝ էքսպոնենցիալ տեսքով:

§ 36. Էնտրոպիայի աճման օրենքը

Դիցուք, մեկուսացված համակարգը գտնվում է ոչ-հավասարակշիռ վիճակում: Որոշ ժամանակ անց, որը հավասար է ռելաքսացիայի տևողությանը, համակարգը ոչ-հավասարակշիռ վիճակից կանցնի հավասարակշիռ վիճակի: Այդ անցումը կատարվում է շնորհիվ համակարգի առանձին մասերի միջև եղած թեկուզ թույլ, բայց մշտապես գործող փոխազդեցության: Զխորանալով անցման մեխանիզմի մեջ (որը կինետիկայի խնդիրն է), կարող ենք ասել, որ այդ աստիճանական պրոցեսը ընթանում է ըստ էներգիաների ավելի ու ավելի հավանական բաշխման ուղղությամբ: Հավանականության աճը, որը, համաձայն (35.20) բանաձևի, պայմանավորված է էնտրոպիայի մեծացմամբ, կտևի այնքան ժամանակ, մինչև որ համակարգը հայտնվի ամենահավանական, կամ, որը նույնն է, հավասարակշիռ վիճակում: Այդ վիճակում, ինչպես վերը նշվեց, համակարգի էնտրոպիան առավելագույնն է:

Այսպիսով, եթե մեկուսացված մակրոհամակարգը ժամանակի ինչ-որ պահի գտնվում է ոչ-հավասարակշիռ վիճակում, ապա հետագա պահերին նրա էնտրոպիան, ամենայն հավանականությամբ, կաճի: Այս պնդումը

էնտրոպիայի ածման օրենքն է, որը ջերմադինամիկայի երկրորդ օրենքի առավել ճշգրիտ ձևակերպումն է:

Խոսելով էնտրոպիայի ածման առավել հավանական ընթացքի մասին, մենք, նկատի ունենք, որ համակարգի էնտրոպիայի ածի հավանականությունը այնքան է գերակշռում նրա քիչ թե շատ նկատելի նվազման հավանականության նկատմամբ, որ բնության մեջ փաստորեն երբեք էնտրոպիայի փոքրացում չի կարող դիտվել: Ընդհակառակը, այն բանից հետո, երբ էնտրոպիան հասնում է իր առավելագույն արժեքին, գրեթե անհավանական է դառնում նրա նվազումը հետագայում: Հետևաբար, ընդհանուր դեպքում

$$\Delta\sigma \geq 0, \quad (36.1)$$

որտեղ $\Delta\sigma$ -ն էնտրոպիայի ածն է; հավասարության նշանը վերաբերում է հավասարակշիռ վիճակին:

Չնայած (36.1) բանաձևի ճշտությունը կասկածներ չի հարուցում և հաստատվում է ամենօրյա դիտումներով, սակայն այդ պնդման ավելի խորը քննարկումը առաջ է բերում որոշակի դժվարություններ:

Օրինակ, եթե այդ օրենքը կիրառենք տիեզերքի նկատմամբ, դիտարկելով այն որպես մեկուսացված համակարգ, ապա նախկինում արված դատողությունների հիման վրա կարելի է եզրակացնել, որ տիեզերքը, կամ էլ նրա առանձին մասերը որոշ վերջավոր, թեկուզ և բավականաչափ մեծ ժամանակից հետո կարող են հասնել վիճակագրական հավասարակշռության: Բայց այս տեսակետը, որը հայտնի է "տիեզերքի ջերմային մահվան վարկած" անունով, չի հաստատվում ժամանակակից աստղաֆիզիկայի տվյալներով:

Հարցի պատասխանը պետք է փնտրել ընդհանուր հարաբերակա-
նության տեսության շրջանակներում: Գրավիտացիոն դաշտերի հաշվառումը բերում է նրան, որ դիտարկվող համակարգը մեկուսացված չի կարելի համարել: Իրոք, ինչպես հայտնի է, գրավիտացիոն դաշտը բնութագրվում է g_{ik} մետրիկական տենզորով, որի բաղադրիչները կախված են t -ից: Այս-
պիսով, եթե գրավիտացիոն դաշտը դիտենք որպես "արտաքին պարա-
մետր", ապա համակարգը չի գտնվի մնայուն պայմաններում և, հետևաբար,

* Իհարկե, վիճակագրական ֆիզիկան չի ժխտում հավասարակշռության վիճակից կարճատև և չնչին շեղումների, կամ ֆլուկտուացիաների, մշտական առկայությունը: Հավասարակշռված վիճակում առաջացող փոքր ֆլուկտուացիաների տեսությունը շարադրված է 10-րդ գլխում:

նրա նկատմամբ չի կարելի կիրառել էնտրոպիայի ածման օրենքը: Ընդ որում, էական է, որ գրավիտացիոն դաշտը չի կարելի ընդգրկել փակ համակարգի կազմում, որովհետև այդ դեպքում նույնության կվերածվեն այն պահպանման օրենքները, որոնք կազմում են վիճակագրական մոտեցման հիմքը:

Մյուս խնդիրը մեխանիկական շարժման շրջելիության և մակրոպրոցեսների անշրջելիության հարցն է: Ինչպես հայտնի է, մեխանիկական շարժման շրջելիությունը կայանում է նրանում, որ ինչպես դասական, այնպես էլ քվանտային մեխանիկայի հավասարումները ինվարիանտ են $t \leftrightarrow -t$ ձևափոխության նկատմամբ: Դա նշանակում է, որ շարժման պայմանները փոխելիս ցանկացած միկրոպրոցես կարող է ընթանալ ինչպես ուղիղ, այնպես էլ հակառակ ուղղությամբ, անցնելով միևնույն միջանկյալ վիճակների վրայով: Մեխանիկական շարժման շրջելիությունից հետևում է Պուանկարեի վերադարձի թեորեմը, որի համաձայն շարժումը սկսելուց հետո փակ մեխանիկական համակարգը վերջավոր ժամանակամիջոցում անխուսափելիորեն վերադառնում է իր ելակետային վիճակին (ավելի ճիշտ, ինչքան ասեք մոտենում է դրան):

Հարց է առաջանում. կարելի՞ է արդյոք համատեղել վերադարձի թեորեմը (36.1) բանաձևի հետ: Վիճակագրական ֆիզիկան այդ հարցին տալիս է դրական պատասխան: Մեխանիկական համակարգը, համաձայն վերադարձի թեորեմի, կարող է ինքնաբերաբար մոտենալ ելակետային վիճակին; անցումը պետք է ուղեկցվի էնտրոպիայի նվազմամբ: Հարցը կայանում է նրանում, թե ինչքան հավանական է այդպիսի պրոցեսը: Շրջելիությունը այստեղ նշանակում է, որ եթե մենք երկար սպասենք, ապա համակարգը անպայման կհայտնվի ֆազային տարածության ցանկացած կետի շրջակայքում: Բայց մեծ թվով մասնիկներից կազմված համակարգի դեպքում "սպասումը" այնքան երկար է տևում, որ երբեք վրա չի հասնի:

Եվ, այնուամենայնիվ, այս հակասությունը մինչև վերջ հաղթահարված չէ և դրա հիմքերը պետք է փնտրել քվանտային մեխանիկայում: Չնայած Շրեդինգերի հավասարումը ինվարիանտ է ժամանակի շրջման նկատմամբ, սակայն քվանտային մեխանիկական ժամանակի երկու ուղղությունները տարբերում է իրարից: Վերջինս ակներև է դառնում, եթե քննարկենք քվանտային համակարգի փոխազդեցությունը դասական մարմնի (չափիչ սարքի) հետ: Դիցուք, քվանտային մարմինը հերթականորեն ենթարկվում է 2, ասենք, A և B , չափումների: Այդ դեպքում, քվանտային մեխանիկայում կատարվող այն պնդումը, թե B չափման ելքի հավանակա-

նությունը կախված է A չափման արդյունքից, ճիշտ կարելի է համարել միայն այն դեպքում, եթե A -ն B -ից ավելի շուտ է տեղի ունեցել:

Այսպիսով, ըստ քվանտային պատկերացումների, ժամանակի երկու ուղղությունները (անցյալը և ապագան) ֆիզիկապես համարժեք չեն իրար և էնտրոպիայի աճման օրենքը, սկզբունքորեն, կարող էր դրա հետևանքը լինել: Սակայն, այս հարցը մինչ օրս լիովին չի հետազոտված:

Ամփոփելով, ևս մեկ անգամ ձևակերպենք էնտրոպիայի աճման օրենքը. բնության մեջ գոյություն ունեցող բոլոր մեկուսացված համակարգերում էնտրոպիան չի նվազում. նա աճում է կամ մնում նույնը:

Գլուխ 6. Հավասարակշռված մարմինների բաշխման ֆունկցիաները

§ 37. Գիբսի կանոնական բաշխում

Նախորդ գլխում մենք տեսանք, որ մեկուսացված համակարգերի վիճակագրական վարքը նկարագրվում է միկրոկանոնական բաշխմամբ: Սակայն այդ համակարգերը վիճակագրական ֆիզիկայի համար մեծ հետաքրքրություն չեն ներկայացնում: Հետազոտման համար ավելի հարմար են այն մարմինները, որոնք մեծ համակարգի մաս են կազմում և նրա հետ փոխանակվում են ինչպես էներգիայով, այնպես էլ մասնիկներով: Հենց այդպիսի համակարգերի հետ գործ ունի ջերմադինամիկան, որը ուսումնասիրում է մարմինների ու միջավայրի հավասարակշռության պայմանները և նրանցում ընթացող փոխանակային պրոցեսները ղեկավարող օրենքները:

Դիտարկենք հավասարակշռության մեջ գտնվող մեկուսացված համակարգ, որը բաղկացած է մեզ հետաքրքրող մարմնից և նրան շրջապատող միջավայրից: Միջավայրը հետազայում անվանենք թերմոստատ: Սկզբում ենթադրենք, որ թերմոստատն ու մարմինը կարող են փոխանակվել միայն էներգիայով: Այդպիսի համակարգի միկրոկանոնական բաշխումը, համաձայն (34.5) բանաձևի, կունենա հետևյալ տեսքը՝

$$dw = \text{const} \cdot \delta(E + E' - E_0) d\Gamma d\Gamma', \quad (37.1)$$

որտեղ E , $d\Gamma$ և E' , $d\Gamma'$ մեծությունները վերաբերում են, համապատասխանաբար, մարմնին և թերմոստատին, իսկ E_0 -ն համակարգի էներգիան է, որը բավարարում է $E_0 = E + E'$ պայմանին՝

* Ընդհանրապես ասած, $E_0 = E + E' + V$, որտեղ V -ն մարմնի և թերմոստատի փոխազդեցության էներգիան է: Այստեղ մենք ենթադրում ենք, որ փոխազդեցությունը ոչ թե լիովին բացակայում է, այլ շատ թույլ է, այնպես որ հաշվարկներ կատարելիս V -ն կարելի է անտեսել): Կարելի է ցույց տալ, որ դա արդարացված է, եթե միջմոլեկուլային ուժերի գործողության շառավիղը շատ փոքր է մարմնի գծային չափերից: Հաշվի առնելով, որ միջմոլեկուլային ուժերը կարճազդեցության ուժեր են, կարելի է ասել, որ այդ պայմանը գործնականում միշտ էլ տեղի ունի:

Մեր նպատակն է գտնել մարմնի որոշակի միկրովիճակում (E_n էներգիայով) հայտնվելու w_n հավանականությունը, եթե թերմոստատը գտնվում է կամայական միկրովիճակում: Դիցուք, թերմոստատի վիճակագրական կշիռը $\Delta\Gamma'$ է, իսկ նրան համապատասխանող էներգիայի միջակայքը՝ $\Delta E'$: Մեզ հետաքրքրող հավանականությունը կստանանք, եթե (37.1) բանաձևում տեղադրենք $E = E_n$, $d\Gamma = 1$ և dw -ն ինտեգրենք ըստ $d\Gamma'$ -ի

$$w_n = \text{const} \cdot \int \delta(E_n + E' - E_0) d\Gamma': \quad (37.2)$$

Այժմ հաշվի առնելով, որ δ -ֆունկցիան կախված է միայն E' -ից, իսկ $d\Gamma'$ -ը կարելի է ներկայացնել

$$d\Gamma' = \frac{d\Gamma'(E')}{dE'} dE' \quad (37.3)$$

տեսքով, որտեղ $\Gamma'(E')$ -ը E' և E' -ից փոքր էներգիա ունեցող քվանտային վիճակների թիվն է: Մյուս կողմից, ինչպես գիտենք (տես §35)

$$\frac{d\Gamma'(E')}{dE'} = \frac{\Delta\Gamma'}{\Delta E'} = \frac{e^{\sigma'(E')}}{\Delta E'}, \quad (37.4)$$

(σ' -ը թերմոստատի էնտրոպիան է):

Այսպիսով՝

$$w_n = \text{const} \cdot \int \frac{e^{\sigma'}}{\Delta E'} \delta(E' + E_n - E_0) dE': \quad (37.5)$$

այս բանաձևում, δ -ֆունկցիայի առկայության շնորհիվ, ինտեգրումը բերվում է E' -ը $(E_0 - E_n)$ -ով փոխարինելուն, հետևաբար՝

$$w_n = \text{const} \cdot \left(\frac{e^{\sigma'}}{\Delta E'} \right)_{E'=E_0-E_n}: \quad (37.6)$$

Այստեղ հարկ է նշել, որ մարմինը ամբողջ համակարգի փոքր մասն է կազմում, այնպես որ նրա E_n էներգիան շատ փոքր է E_0 -ից: Դրա համար

էլ, եթե $\Delta E'(E')$ ֆունկցիայում տեղադրենք $E' = E_0$, այն շատ քիչ կփոխվի և կդառնա հաստատուն: Մինչդեռ $e^{\sigma'}$ արտադրիչը զգայուն է արգումենտի փոփոխության նկատմամբ, դրա համար էլ $\sigma'(E_0 - E_n)$ ֆունկցիան անհրաժեշտ է վերլուծել շարքի ըստ E_n -ի աստիճանների, պահելով նաև զծային անդամը.

$$\sigma'(E_0 - E_n) \approx \sigma'(E_0) - \frac{E_n}{\theta}, \quad (37.7)$$

որտեղ

$$\frac{1}{\theta} = \frac{d\sigma'(E_0)}{dE_0}: \quad (37.8)$$

θ -ն կոչվում է կանոնական բաշխման մոդուլ (այդ մեծությանը մենք կվերադառնանք ավելի ուշ): Տեղադրելով (37.7)-ը (37.6)-ում կունենանք՝

$$w_n = A e^{-\frac{E_n}{\theta}}: \quad (37.9)$$

w_n հավանականությունները ենթարկվում են նորմավորման պայմանին՝

$$\sum_n w_n = 1: \quad (37.10)$$

Այստեղից, մասնավորապես, երևում է, որ θ -ն էապես դրական մեծություն է, քանի որ միայն այդ դեպքում շատ մեծ էներգիայով վիճակների հավանականությունը կծգտեր 0-ի: Ինչ վերաբերում է A գործակցին, ապա (37.9) և (37.10) բանաձևերից կստանանք՝

$$A = \frac{1}{\sum e^{-\frac{E_n}{\theta}}}, \quad (37.11)$$

որտեղից էլ հետևում է w_n ֆունկցիայի վերջնական տեսքը՝

$$w_n = \frac{e^{\frac{E_n}{\theta}}}{\sum_n e^{\frac{E_n}{\theta}}} : \quad (37.12)$$

Այս արտահայտությունը վիճակագրական ֆիզիկայի ամենակարևոր բանաձևերից մեկն է: Այն տալիս է մեկուսացված համակարգի համեմատաբար փոքր մասը կազմող մակրոսկոպական մարմնի վիճակագրական բաշխումը և կոչվում է *Գիբսի կամ կանոնական բաշխում*^{*}: (37.12) արտահայտության հայտարարը, ինչպես պարզ կդառնա հետագայում, կարևոր դեր է խաղում վիճակագրական ֆիզիկայում: Նշանակենք այն Z -ով՝

$$Z = \sum_n e^{\frac{E_n}{\theta}} : \quad (37.13)$$

Z -ը կոչվում է վիճակագրական գումար և կախված է θ բաշխման մոդուլից, ինչպես նաև մարմնի V ծավալից ու մասնիկների N թվից^{**}:

Գիբսի բաշխման միջոցով կարելի է հաշվել մարմնի վիճակից կախված ցանկացած $f(E_n)$ մեծության միջին արժեքը: Տեղադրելով (37.12)-ը (32.5)-ում կստանանք

$$\bar{f} = \frac{\sum_n f_n e^{\frac{E_n}{\theta}}}{\sum_n e^{\frac{E_n}{\theta}}} : \quad (37.14)$$

Կառուցենք թերմոստատում տեղավորված մարմնի խտության մատրիցը: Ինչպես հետևում է (32.4) և (37.12) բանաձևերից՝

* Գիբսի բաշխումը փաստորեն դուրս էր բերվել դեռևս § 33-ում Լիլուվիի թեորեմից (տես (33.3) և (33.6) բանաձևեր): (33.6) բանաձևը կհամընկնի (37.12)-ի հետ, եթե նշանակենք $e^{-\alpha} = Z$, $\beta = -1/\theta$:

** V -ն և N -ը Z -ի մեջ մտնում են անբացահայտ կերպով E_n մեծությունների միջոցով: Որպեսզի ընդգծենք այդ կախվածությունը, կարող ենք գրել $E_n = E_n(a)$, որտեղ a -ն արտաքին պարամետրերի համախումբն է: Այստեղ մենք, պարզության համար, ենթադրում ենք, որ N -ը և V -ն մարմինը բնութագրող միակ արտաքին պարամետրերն են:

$$w_{mn} = Z^{-1} e^{-\frac{E_n}{\theta}} \delta_{mn} : \quad (37.15)$$

Այստեղ խտության մատրիցի տարրերը գրված են այն պատկերացմամբ, որում մարմնի Համիլտոնի օպերատորը ունի անկյունագծային տեսք: Օգտվելով նրանից, որ (37.15) բանաձևը պարզ տեսք ունի, կարելի է խտության մատրիցը գրել ցանկացած այլ պատկերացմամբ (որտեղ, իհարկե, $\hat{H}$ օպերատորն այլևս անկյունագծային չէ) .

$$\hat{w} = Z^{-1} \cdot e^{-\frac{\hat{H}}{\theta}} , \quad (37.16)$$

ընդ որում, Z -ը ներկայացվում է, հետևյալ տեսքով՝

$$Z = Sp \left(e^{-\frac{\hat{H}}{\theta}} \right) : \quad (37.17)$$

$\hat{f}$ օպերատորի միջին արժեքը, ցանկացած պատկերացմամբ, կտրվի

$$\bar{f} = Z^{-1} Sp \left(\hat{f} e^{-\frac{\hat{H}}{\theta}} \right) \quad (37.18)$$

բանաձևով: Գրության այս ձևը ունի այն առավելությունը, որ հետքը հաշվելիս կարելի է օգտվել ալիքային ֆունկցիաների ցանկացած լրիվ դասից:

Հիմա անցնենք դասական վիճակագրությանը: Այդ դեպքում (37.9) բանաձևի փոխարեն անհրաժեշտ է օգտվել

$$\rho(p, q) = A e^{-\frac{E(p, q)}{\theta}} \quad (37.19)$$

բանաձևից, որտեղ $E(p, q)$ -ն մարմնի լրիվ էներգիան է, իսկ A գործակիցը որոշվում է

$$\int A e^{-E(p, q)/\theta} dp dq = 1 \quad (37.20)$$

* Համաձայն օպերատորական հանրահաշվի կանոնների, $e^{-\hat{H}/\theta}$ օպերատորի սեփական ֆունկցիաները համընկնում են $\hat{H}$ օպերատորի սեփական ֆունկցիաների հետ, իսկ սեփական արժեքները հավասար են $e^{-E_n/\theta}$:

պայմանից՝ (37.19), (37.20) բանաձևերից կստանանք՝

$$\rho(p, q) Z_{\eta}^{-1} e^{-\frac{E(p, q)}{\theta}}, \quad (37.21)$$

որտեղ

$$Z_{\eta} = \int e^{-\frac{E(p, q)}{\theta}} dp dq : \quad (37.22)$$

Հեշտ է համոզվել, որ այս մեծությունը Z վիճակագրական գումարի լրիվ նմանակը չէ: Վիճակագրական գումարը անչափս մեծություն է, մինչդեռ Z_{η} -ն, ինչպես ֆազային ծավալը, ունի $[p \cdot q]^{3N}$ չափայնություն: Անչափս մեծություն ստանալու համար կարող ենք, ինչպես վարվեցինք էնտրոպիան քվադրդասական մոտավորությամբ հաշվելիս (տես §35), Z_{η} -ն բաժանել $(2\pi\hbar)^{3N}$ -ի վրա: Սակայն, կա ևս մեկ հանգամանք, որը անհրաժեշտ է հաշվի առնել: Քվանտային մեխանիկայի տեսակետից միկրոմասնիկները անզանազանելի են: Եթե, օրինակ, մարմնի երկու միատեսակ ատոմներ փոխանակենք տեղերով, ապա ֆազային կետի դիրքը կփոխվի, մինչդեռ նոր միկրովիճակ չի առաջանա: Ընդհանուր դեպքում, երբ մարմինը կազմված է N միատեսակ մասնիկներից, այդ մասնիկների միջև կարելի է կատարել $N!$ տեղափոխություններ և բոլոր փոխդասավորություններն էլ իրարից չեն տարբերվի (կդիտվեն որպես մեկ միկրովիճակ): Ընդհակառակը, (37.22) արտահայտությունը ըստ ֆազային ծավալի ինտեգրելիս ոչ մի սահմանափակում չի դրվում, այնպես որ անգամ $(2\pi\hbar)^{3N}$ -ի վրա բաժանելուց հետո էլ Z_{η} -ն $N!$ անգամ ավելի մեծ արժեք կունենա, քան թե դա կտար քվանտամեխանիկական հաշվարկը: Այսպիսով, մենք գալիս ենք քվադրդասական վիճակագրական գումարի (ավելի ճիշտ, վիճակագրական ինտեգրալի) հետևյալ սահմանմանը՝

* Թյորիմացություններից խուսափելու համար ընդգծենք, որ w_n (կամ ρ) ֆունկցիաները էներգիայից կախված մոնոտոն ֆունկցիաներ են և $E = \bar{E}$ կետում չպետք է ընդունեն առավելագույն արժեք: Այդ կետում մաքսիմում ունեն էներգիայի հավանականության խտությունը ($W(E)$ ֆունկցիան) կամ էլ նրա դասական նմանակը (§ 35):

$$Z = \frac{1}{N!} \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3N}} \int e^{-\frac{E(p,q)}{\theta}} dp dq : \quad (37.23)$$

Համապատասխանաբար, Գիբսի դասական բաշխումը նույնպես կարելի է արտահայտել Z -ով՝

$$\rho(p, q) = \frac{1}{N!} \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3N}} \cdot Z^{-1} e^{-\frac{E(p,q)}{\theta}} : \quad (37.24)$$

Այստեղից, $f(p, q)$ ֆունկցիայի միջին արժեքի համար կստանանք՝

$$\bar{f} = \frac{1}{N!} \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3N}} Z^{-1} \int f(p, q) e^{-\frac{E(p,q)}{\theta}} dp dq : \quad (37.25)$$

Գործնականում հաճախ է պատահում, երբ անհրաժեշտ է ուսումնասիրել այնպիսի համակարգեր, որոնց ազատության աստիճանների միայն մի մասն է համապատասխանում քվադրդասական շարժմանը, իսկ մնացած մասով շարժումը քվանտային է: Այդպիսի համակարգի օրինակ է բարձրջերմաստիճանային միատոմ իդեալական գազը, որի մոլեկուլների համընթաց շարժումը նկարագրվում է քվադրդասական մոտավորությամբ, իսկ ներատոմային շարժումը՝ քվանտային օրենքներով: Նման դեպքերում մարմնի էներգիայի մակարդակները կարելի է ներկայացնել $E_n = E_n(p, q)$ ֆունկցիաների տեսքով, որտեղ n քվանտային թվերի համախումբը նկարագրում է շարժման քվանտային մասը, իսկ p, q մեծությունները հանդես են գալիս որպես պարամետրեր: Նշված դեպքում (37.19) բաշխումը կարելի է գրել հետևյալ տեսքով՝

$$dw_n(p, q) = A e^{-\frac{E_n(p,q)}{\theta}} dp_n dq_n , \quad (37.26)$$

որտեղ $dp_n dq_n$ -ն քվադրդասական շարժմանը համապատասխանող ֆազային ծավալի տարրն է:

Կարևոր է ընդգծել, որ Գիբսի բաշխումը կիրառելի է նաև մեկուսացված համակարգերի նկատմամբ: Մարմնի ջերմադինամիկական մեծությունների արժեքները կամ արագությունների ու կոորդինատների հավանականային բաշխումները կախված չեն նրանից, արդյոք մենք մարմինը դիտարկելիս նրան մեկուսացված կհամարենք, թե՝ թերմոստատում տեղավորված: Տարբերությունը միայն կնկատվի մարմնի լրիվ էներգիայի ֆլուկտուացիաները հաշվելիս: Թերմոստատում տեղավորված մարմնի էներգիայի ֆլուկտուացիաները իրական են, մինչդեռ մեկուսացված մարմնի համար, որի էներգիան, համաձայն սահմանման, հաստատուն է, հաշվարկման ոչ-գրոյական արդյունքը իրականությանը չի համապատասխանում: Ավելացնենք, որ Գիբսի բաշխման կիրառության հնարավորությունը մեկուսացված համակարգերի նկատմամբ (նշված վերապահումով) պայմանավորված է նաև նրանով, որ, ըստ էության, միկրոկանոնական և կանոնական բաշխումները իրարից քիչ են տարբերվում (չհաշված այն, որ վերջինս շատ ավելի հարմար է հաշվարկներ կատարելու համար): Այդ բանը լավ է երևում $W(E)$ ֆունկցիայի կորերը համեմատելիս: Միկրոկանոնական բաշխման համար այն շատ նեղ աստիճանաձև կոր է; կանոնական բաշխման դեպքում կորը աննշան չափով "լողված" է էներգիայի փոքր միջակայքով: Լղոզման լայնությունը ծիշտ էներգիայի միջին ֆլուկտուացիայի կարգի է (համեմատել նկ. 15 հետ):

§ 38. Գիբսի բաշխումը և ջերմադինամիկան

Տիրապետելով Գիբսի բաշխման մեթոդին, կարելի է հետևողականորեն կառուցել նյութի ջերմային հատկությունների մոլեկուլային տեսությունը: Դրա համար անհրաժեշտ է կապ հաստատել հիմնական ջերմադինամիկական և վիճակագրական մեծությունների միջև: Նախ և առաջ նշենք, որ արտաքին ջերմադինամիկական պարամետրերը, ըստ սահմանման, չեն միջինացվում, քանի որ համարվում են նախօրոք ծճգրիտ հայտնի: Հետագա քայլերի հիմքում դնենք հետևյալ կանխադրույթը. մակրոսկոպական մարմնի ներքին էներգիան (U) համընկնում է նրա միջին էներգիայի ($\bar{E}$) հետ: Այս պնդումը (37.14) բանաձևի միջոցով ներկայացնենք այսպես.

* Այդ կանխադրույթը ներկայումս հաստատված է հսկայական թվով փորձերով

$$U(T, V, N) = \bar{E} = \sum_n E_n w_n = Z^{-1} \sum_n E_n e^{-\frac{E_n}{\theta}} : \quad (38.1)$$

(38.1) բանաձևից երևում է, որ միջին էներգիան (ներքին էներգիան) կախված է Գիբսի բաշխման մոդուլից, մարմնի ծավալից, ինչպես նաև մասնիկների թվից (որը տվյալ դեպքում հաստատուն է): Պարզենք բաշխման մոդուլի իմաստը:

Նախ ընդգծենք, որ θ պարամետրը բնութագրում է ոչ թե մարմնի, այլ ամբողջ մեծ համակարգի վիճակագրական հատկությունները: Իսկապես, (37.8) բանաձևում $d\sigma'/dE'$ ածանցյալի արժեքը տրվում է $E_n = 0$ կետում, այսինքն՝ $\theta = \theta(E_0)$: Բացի դրանից, բաշխման մոդուլը միարժեք, էապես դրական ֆունկցիա է՝

Ցույց տանք, որ θ -ն մակրոսկոպական համակարգի հավասարակշռական վիճակի բնութագիրն է: Դ՝ նշանակում է, որ եթե երկու հավասարակշռված մարմինների բաշխման մոդուլները իրար հավասար են, ապա մարմինները համանման մեջ գտնվում միասնական համակարգի հավասարակշռությունը չի խախտվի: Ապացույցի համար դիտարկենք երկու հավասարակշիռ մարմիններ, որոնց բաշխման մոդուլներն են θ_1 և θ_2 : Յուրաքանչյուր մարմնի վիճակի հավանականությունը կտրվի Գիբսի բաշխմամբ՝

$$w_i = Z_i^{-1} e^{-\frac{E_i}{\theta_i}}, \quad i = 1, 2 : \quad (38.2)$$

Մարմինները դնենք թույլ փոխազդեցության մեջ, այնպես որ նրանք փոխանակվեն էներգիայով: Փոխազդող մարմինները կազմում են միասնական համակարգ: Եթե վերջինս գտնվի հավասարակշռության մեջ, ապա նրա հավանականային բաշխումը նույնպես կտրվի (37.12) բանաձևով՝

$$w = Z^{-1} e^{-\frac{E}{\theta}} : \quad (38.3)$$

Այուս կողմից, քանի որ փոխազդեցությունը թույլ է, մարմինները կարելի է համարել իրարից գրեթե անկախ: Այդ դեպքում համակարգի վիճակի

* $\theta(E_0)$ ֆունկցիայի միարժեքությունը բխում է նրանից, որ էնտրոպիան, որպես վիճակների թվի լոգարիթմ, էներգիայից կախված միարժեք ֆունկցիա է:

հավանականությունը, համաձայն անկախ պատահարների բազմապատկման կանոնի, կարելի է գրել հետևյալ տեսքով՝

$$w = w_1 \cdot w_2 = \prod_{i=1}^2 Z_i^{-1} e^{-\frac{E_i}{\theta_i}} : \quad (38.4)$$

Որպեսզի (38.3) և (38.4) բաշխումները համընկնեն, անհրաժեշտ է, որ

$$\theta_1 = \theta_2 = \theta : \quad (38.5)$$

Ստացված արդյունքը կարելի է ընդհանրացնել և ներկայացնել այսպես. վիճակագրական հավասարակշռության մեջ գտնվող համակարգի բոլոր մասերում բաշխման մոդուլը ունի միևնույն արժեքը: Բայց, ջերմադինամիկայից գիտենք, որ ճիշտ նույն հատկությամբ օժտված է ջերմաստիճանը (T): Ուստի բնական է ընդունել, որ θ -ն կախված է միայն T -ից՝

$$\theta = \theta(T) : \quad (38.6)$$

Հիմա վերադառնանք (38.1) արտահայտությանը: Հաշվենք մարմնի միջին էներգիայի փոփոխությունը՝

$$d\bar{E} = \left(\sum_n E_n dw_n \right)_a + \left(\sum_n w_n dE_n \right)_{w_n} : \quad (38.7)$$

(38.7) բանաձևում առաջին գումարելիին թերմոստատի հետ փոխազդեցության մեջ գտնվող մարմնի միջին էներգիայի փոփոխության այն մասն է, որը կախված չէ արտաքին պարամետրերի փոփոխությունից: Էներգիայի փոփոխության այդ մասն անվանենք մարմնին հաղորդված *ջերմաքանակ*: Երկրորդ գումարելիին իրենից ներկայացնում է արտաքին պարամետրերի փոփոխմամբ պայմանավորված միջին էներգիայի փոփոխությունը: Ակներև է, որ այդ մասը արտահայտում է մարմնի վրա արտաքին ուժերի կողմից կատարած աշխատանքը: Այսպիսով, (38.7)-ը կարելի է ներկայացնել

$$d\bar{E} = \delta Q + \delta W \quad (38.8)$$

տեսքով, որտեղ δQ -ն մարմնին հաղորդված ջերմաքանակն է, δW -ն՝ աշխատանքը: (38.8) բանաձևը արտահայտում է ջերմադինամիկայի առաջին օրենքը:

Պարզենք δQ և δW մեծությունների վիճակագրական իմաստը: Քանի որ $E_n = E_n(a)$, ապա կարող ենք գրել

$$\delta W = \sum_n w_n dE_n = \sum_n w_n \frac{\partial E_n}{\partial a} da = -A da, \quad (38.9)$$

որտեղ $A = \sum_n w_n \partial E_n / \partial a = \overline{\partial E_n / \partial a}$ մեծությունը միջին ընդհանրացված ուժն է (հակառակ նշանով), a -ն՝ ընդհանրացված կոորդինատը: Մասնավոր դեպքում, երբ ընդհանրացված ուժը ձևական ուժն է, իսկ ընդհանրացված կոորդինատը՝ մարմնի գծային չափը, կստանանք $\delta W = -PdV$ (P -ն ճնշումն է, dV -ն՝ մարմնի ծավալի փոփոխությունը):

δQ ջերմաքանակը հաշվելու համար օգտվենք (38.7) և (38.8) բանաձևերից.

$$\delta Q = d\bar{E} - \sum_n w_n dE_n = d\bar{E} - Z^{-1} \sum_n e^{-\frac{E_n}{\theta}} dE_n : \quad (38.10)$$

Դիտարկենք հետևյալ նույնությունը՝

$$d\left(\sum_n e^{-\frac{E_n}{\theta}}\right) = \frac{d\theta}{\theta^2} \sum_n E_n e^{-\frac{E_n}{\theta}} - \frac{1}{\theta} \sum_n e^{-\frac{E_n}{\theta}} dE_n : \quad (38.11)$$

Այստեղից, հաշվի առնելով (38.1) բանաձևը, կստանանք

$$\sum_n e^{-\frac{E_n}{\theta}} dE_n = \bar{E} Z \frac{d\theta}{\theta} - \theta dZ : \quad (38.12)$$

Բաժանելով այս հավասարման երկու մասն էլ Z -ի վրա, (38.10) առնչությունը կարելի է ձևափոխել այսպես՝

$$dQ = \theta d\left(\frac{\bar{E}}{\theta} + \ln Z\right): \quad (38.13)$$

Ցույց տանք, որ (38.13) արտահայտության աջ մասում դիֆերենցիալի նշանի տակ գրված է մարմնի վիճակագրական էնտրոպիան: Հաշվի առնելով (37.12), (35.4) և (35.6) բանաձևերը, կարող ենք գրել

$$\frac{\bar{E}}{\theta} + \ln Z = -\ln\left(e^{-\frac{\bar{E}}{\theta}}/Z\right) = -\ln w(\bar{E}) = \ln \Delta\Gamma(\bar{E}) = \sigma(\bar{E}): \quad (38.14)$$

Այսպիսով, (38.7) բանաձևը վերջնականապես կարելի է ներկայացնել

$$d\bar{E} = \theta d\sigma - Ada \quad (38.15)$$

տեսքով: Այս բանաձևը անհրաժեշտ է համեմատել հիմնական ջերմադինամիկական հավասարության հետ ((12.1) բանաձև)

$$dU = TdS - Ada, \quad (38.16)$$

որը միավորում է ջերմադինամիկայի I -ին և II -րդ օրենքները: Կապ հաստատենք θ բաշխման մոդուլի և բացարձակ ջերմաստիճանի միջև: Եթե հաշվի առնենք, որ

$$S = \chi\sigma \quad (38.17)$$

(տես (35.6) բանաձևին նախորդող տողատակի ծանոթագրությունը), ապա (38.15) և (38.16) բանաձևերը կհամընկնեն, եթե

$$\theta = \chi T: \quad (38.18)$$

Այդ պատճառով θ -ն կոչվում է նաև *վիճակագրական ջերմաստիճան*:

Այժմ կարող ենք ձեռնամուխ լինել տարբեր ջերմադինամիկական մեծությունների վիճակագրական հաշվարկին: Առաջին հերթին հաշվենք

մարմնի ազատ էներգիան՝ $F = U - TS$: (38.1), (38.14), (38.17) և (38.18) բանաձևերից ազատ էներգիայի համար կստանանք

$$F(T, V, N) = U - \chi T \left(\frac{U}{\chi T} + \ln Z \right) = -\chi T \ln Z(T, V, N): \quad (38.19)$$

Այս բանաձևը պարզ կապ է հաստատում F ջերմադինամիկական պոտենցիալի և վիճակագրական գումարի միջև: Մեզ մնում է որոշել χ հաստատունի թվային արժեքը: Դրա համար անհրաժեշտ է դիմել փորձին: Եթե իդեալական գազի վիճակի փորձառական հավասարումը ((5.4) բանաձև) համեմատենք Գիբսի բաշխումից ստացված վիճակի հավասարման հետ (§44), ապա կստանանք, որ χ -ն ունիվերսալ գազային հաստատունի (R) և Ավոգադրոյի թվի (N_A) հարաբերությունն է՝

$$\chi = \frac{R}{N_A} = 1.38054 \cdot 10^{-23} \frac{\text{Ջ}}{\text{Կ}}; \quad (38.20)$$

χ -ն, ինչպես նշել ենք, կոչվում է Բոլցմանի հաստատուն:

(38.19), (38.20) բանաձևերը լուծում են մեր առջև դրված խնդիրը. իմանալով մակրոսկոպական մարմնի վիճակագրական գումարը, կարելի է հաշվել նրա ազատ էներգիան և, հետևաբար, ցանկացած այլ ջերմադինամիկական մեծություն: Ստացված արդյունքները ուժի մեջ են մնում նաև դասական վիճակագրական ֆիզիկայում: Միակ տարբերությունն այն է, որ դասական բանաձևերին անցնելիս (37.13) վիճակագրական գումարը անհրաժեշտ է փոխարինել (37.23) վիճակագրական ինտեգրալով:

§39. Մեծ կանոնական բաշխում

Գիբսի կանոնական բաշխումը ստանալիս ենթադրեցինք, որ մարմնի և թերմոստատի միջև միայն էներգափոխանակում է կատարվում: Այժմ անենք հաջորդ քայլը. ընդունենք, որ փոփոխվում է նաև մարմնի մասնիկների N թիվը ($V = \text{const}$): Այդ դեպքում, էներգիայի հետ մեկտեղ,

ֆիզիկոսների կենթարկվի և N -ը: Պարզենք, թե ինչպես կփոխվի վիճակագրական բաշխումը այդպիսի համակարգերում:

Դժվար չէ հասկանալ, որ եթե մասնիկների թիվը փոփոխական է, ապա բաշխման ֆունկցիան կախված կլինի ոչ միայն միկրովիճակների էներգիայից, այլև մասնիկների թվից: Ընդ որում էներգիայի մակարդակները նույնպես կախված կլինեն N -ից (նշանակենք E_{nN} -ով): Այսպիսով, w_n -ի փոխարեն անհրաժեշտ է որոշել մարմնի n -րդ միկրովիճակում գտնվելու և միաժամանակ N թվով մասնիկներ ունենալու w_{nN} հավանականությունը՝

w_{nN} ֆունկցիայի տեսքը ստանալու համար դիմենք §37 –ում զարգացված եղանակին: Հաշվի առնենք, որ միջավայրի էնտրոպիան կախված է ոչ միայն նրա E' էներգիայից, այլև մասնիկների N' թվից. $\sigma' = \sigma'(E', N')$: Եթե E_0 -ն մեկուսացված համակարգի էներգիան է, N_0 -ն՝ մասնիկների լրիվ թիվը, ապա կարող ենք գրել՝ $E' = E_0 - E_{nN}$, $N' = N_0 - N$: Բացի դրանից, հարմար է σ' -ը փոխարինել S' -ով՝ $\sigma' = S'/\chi$: Այսպիսով, (37.6) բանաձևի փոխարեն կունենանք՝

$$w_{nN} = \text{const} \cdot e^{S'(E_0 - E_{nN}, N_0 - N)/\chi} \quad (39.1)$$

($\Delta E'$ մեծությունը, ինչպես և §37-ում, համարում ենք հաստատուն): Քանի որ մարմինը մեկուսացված համակարգի փոքր մասն է կազմում, ապա $E_{nN} \ll E_0$ և $N \ll N_0$: Հետևաբար, (39.1) բանաձևում S' ֆունկցիան կարող ենք վերլուծել շարքի ըստ E_{nN} -ի և N -ի աստիճանների, բավարարվելով գծային անդամներով.

$$S'(E_0 - E_{nN}, N_0 - N) \approx S'(E_0, N_0) - \left(\frac{\partial S'}{\partial E_{nN}} \right)_{N=N_0=0} \cdot E_{nN} - \left(\frac{\partial S'}{\partial N} \right)_{N=E_{nN}=0} N : \quad (39.2)$$

Վերլուծության գործակիցները կարելի է որոշել փոփոխական թվով մասնիկներից կազմված համակարգերի համար ստացված հիմնական ջերմադինա-

* Ստորև բերված բանաձևերը ճիշտ են միատեսակ մասնիկներից կազմված մարմինների համար: Մի քանի տեսակի մասնիկներից կազմված համակարգերի դեպքում ստացված բանաձևերը հեշտությամբ կարելի է ընդհանրացնել

միկական հավասարությունից ((13.4) բանաձև), եթե այն ներկայացնենք այսպես.

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{P}{T} dV - \frac{\mu}{T} dN, \quad (39.3)$$

որտեղ μ -ն քիմիական պոտենցիալն է (μ -ն, ինչպես T -ն, հավասարակշռության մեջ գտնվող համակարգի բոլոր մասերում ունի միևնույն արժեքը): Վերջին բանաձևից երևում է, որ

$$\left(\frac{\partial S'}{\partial E_{nN}} \right)_{N=E_{nN}=0} = \frac{1}{T}, \quad \left(\frac{\partial S'}{\partial N} \right)_{N=E_{nN}=0} = -\frac{\mu}{T}, \quad (39.4)$$

հետևաբար՝

$$w_{nN} = A e^{\frac{\mu N - E_{nN}}{\chi T}}, \quad (39.5)$$

որտեղ A -ն նորմավորման հաստատունն է: Այն կարելի է արտահայտել ջերմադինամիկական մեծությունների միջոցով: Հաշվենք մարմնի էնտրոպիան՝

$$S = -\chi \overline{\ln w_{nN}} = -\chi \ln A - \frac{\mu}{T} \bar{N} + \frac{\bar{E}}{T}, \quad (39.6)$$

որտեղից

$$\chi T \ln A = \bar{E} - TS - \mu \bar{N}: \quad (39.7)$$

Բայց $\bar{E} - TS = F$, իսկ $(F - \mu N)$ -ը Ω ջերմադինամիկական պոտենցիալն է: Հետևաբար, $\chi T \ln A = \Omega$: Այստեղից (39.5) բանաձևը վերջնականապես կարելի է ներկայացնել

$$w_{nN} = e^{\frac{\Omega + \mu N - E_{nN}}{\chi T}} \quad (39.8)$$

տեսքով: Այս բանաձևը տալիս է Գիբսի բաշխումը փոփոխական թվով մասնիկներից կազմված համակարգերի համար և կոչվում է մեծ կանոնական բաշխում: w_{nN} ֆունկցիան ենթարկվում է

$$\sum_N \sum_n w_{nN} = 1 \quad (39.9)$$

նորմավորման պայմանին, որտեղ գումարումը, նախ, կատարվում է ըստ տված N -ին համապատասխանող բոլոր քվանտային վիճակների, ապա ըստ N -ի հնարավոր արժեքների: Տեղադրելով (39.8)-ը (39.9)-ում կստանանք՝

$$e^{\frac{\Omega}{\chi T}} \sum_N e^{\frac{\mu N}{\chi T}} \sum_n e^{\frac{E_{nN}}{\chi T}} = 1, \quad (39.10)$$

որտեղից

$$\Omega = -\chi T \ln \sum_N \left[e^{\mu N / \chi T} \sum_n e^{-E_{nN} / \chi T} \right]: \quad (39.11)$$

Այս բանաձևը, (38.19)-ի հետ մեկտեղ, հնարավորություն է տալիս հաշվել կոնկրետ մարմինների ջերմադինամիկական մեծությունները: (38.19)-ը տալիս է ազատ էներգիան, որը կախված է T, V և N պարամետրերից, իսկ (39.11)-ը՝ Ω -պոտենցիալը, որը ֆունկցիա է T, V, μ մեծություններից:

Դասական վիճակագրության դեպքում հավանականությունների բաշխումը կարելի է գրել հետևյալ տեսքով՝

$$dw_N(p, q) = \rho_N(p, q) dp^{(N)} dq^{(N)}, \quad (39.12)$$

որտեղ

$$\rho_N(p, q) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3N}} \cdot \frac{1}{N!} e^{\frac{\Omega + \mu N - E_N(p, q)}{\chi T}}: \quad (39.13)$$

Այստեղ $E_N(p, q)$ -ն N մասնիկներից կազմված համակարգի լրիվ մեխանիկական էներգիան է, ֆազային ծավալի $dp^{(N)} dq^{(N)}$ տարրում N -ը ցույց է տալիս, որ յուրաքանչյուր N թվին համապատասխանում է իր $6N$ չափանի տարածությունը: Համապատասխանաբար, Ω -պոտենցիալի համար, (39.11) բանաձևի փոխարեն կունենանք

$$\Omega = -\chi T \ln \left\{ \sum_N e^{\mu N / \chi T} \cdot \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3N}} \cdot \frac{1}{N!} \int e^{-E_N(p,q)/\chi T} dp^{(N)} dq^{(N)} \right\} \quad (39.14)$$

Այժմ կարող ենք ստացված վիճակագրական բաշխումները համեմատել իրար հետ: Պարզ է, որ եթե հաշվի չառնենք մարմնի մասնիկների թվի ֆլուկտուացիաները ($N = \bar{N} = \text{const}$), ապա $\Omega + \mu N = F$ և (39.8) բանաձևը կհամընկնի (37.12) բանաձևի հետ (նկատառվում է նաև (38.19)-ը): Այստեղ (37.12) և (39.8) բանաձևի կապը շատ նման է կանոնական և միկրոկանոնական բաշխումների միջև եղած կապին. ինչպես կանոնական բաշխումը էներգիայի ֆլուկտուացիաների անտեսմամբ համարժեք է միկրոկանոնական բաշխումը, այնպես էլ մեծ կանոնական բաշխումը, մասնիկների թվի ֆլուկտուացիաների անտեսմամբ, համարժեք է կանոնական բաշխմանը: Այսպիսով, եթե հաշվի չառնենք էներգիայի և մասնիկների թվի ֆլուկտուացիաները, բոլոր երեք բաշխումներն էլ կհամընկնեն իրար հետ: Սակայն, հաշվարկներ կատարելու տեսակետից, մեծ մասամբ, ամենից հարմարը մեծ կանոնական բաշխումն է; ամենից անհարմարը՝ միկրոկանոնականը:

Գլուխ 7. Իդեալական գազ

§ 40. Իդեալական գազի մոդելը

Այս և հետագա գլուխներում մենք կդիտարկենք ընդհանուր տեսության կիրառությունները կոնկրետ համակարգերի նկատմամբ: Առաջին հերթին քննարկենք իդեալական գազի մոդելը: Այն կարող է բացատրել որոշ իրական համակարգերի (նոսր գազ, էլեկտրոնները մետաղում և այլն) առանձին ֆիզիկական հատկությունները:

Իդեալական գազ կոչվում է այն գազը, որի մասնիկների միջև փոխազդեցությունն այնքան թույլ է, որ կարելի է արհամարհել: Իդեալական են համարվում, օրինակ, նոսր գազերը, քանի որ այդ դեպքում միջմասնիկային հեռավորությունները մի քանի անգամ մեծ են մոլեկուլների փոխազդեցության արդյունաբար տրամագծերից: Իդեալական գազի մոդելը կիրառելի է նաև բարձրջերմաստիճանային գազի նկատմամբ, երբ մասնիկների ջերմային շարժման միջին կինետիկ էներգիան շատ անգամ գերազանցում է նրանց փոխազդեցության պոտենցիալ էներգիան:

Կարևոր է ընդգծել, որ վիճակագրական խնդիրներում մասնիկների անգամ շատ թույլ փոխազդեցության դերը չի կարելի բոլորովին անտեսել: Հենց թույլ փոխազդեցությամբ է պայամանավորված մակրոհամակարգում մեծաթիվ միկրովիճակների առաջացումը, ջերմային հավասարակշռության հաստատումը և այլ կարևոր պրոցեսներ: Դրա համար էլ ենթադրվում է, որ իդեալական գազի յուրաքանչյուր մասնիկ շատ կարճատև ժամանակ փոխազդում է (բախվում է) այլ մասնիկների հետ, ընդ որում տվյալ պահին փոխազդող մասնիկների թիվը չափազանց փոքր է գազի մասնիկների ընդհանուր թվից:

Իդեալական գազի վիճակագրական-ջերմադինամիկական հատկությունները ուսումնասիրելիս գազի մասնիկների շարժումը, կախված խնդրի պայմաններից, կարելի է նկարագրել դասական կամ քվանտային մեխանիկայի հավասարումներով: Համապատասխանաբար, անհրաժեշտ է օգտվել Գիբսի դասական կամ քվանտային վիճակագրությունից: Ընդ որում, եթե առաջին դեպքում գազը կազմող մասնիկների իմպուլսների (կամ էներգիաների) վրա որևէ սահմանափակում չի դրվում, ապա երկրորդ դեպքում, բացի ֆիզիկական մեծությունների քվանտացման երևույթից, ահրաժեշտ է հաշվի առնել

միկրոմասնիկների նույնականությունը, ինչպես նաև նրանց սպինի գոյությունը:

Միկրոմասնիկների այս յուրահատկությունների հաշվառումը բերում է մի շարք նոր երևույթների, որոնք դասական վիճակագրությանը ենթարկվող գազում բացակայում են: Հետագայում այդպիսի իդեալական գազին կանվանենք քվանտային:

Գտնենք իդեալական գազի նկատմամբ դասական վիճակագրության կիրառելիության սահմանները: Որպեսզի առանձին մասնիկի շարժումը նկարագրվի դասական մեխանիկայի հավասարումներով, անհրաժեշտ է, որ նրա դե-Բրոյլի ալիքի երկարությունը՝ $\lambda = h/mv$ (m -ը և v -ն, համապատասխանաբար, մասնիկի զանգվածն ու արագությունն են) շատ փոքր լինի միջմասնիկային $a \sim (V/N)^{1/3}$ հեռավորություններից (V -ն գազի ծավալն է, N -ը՝ մասնիկների թիվը): Քանի որ գազի բացարձակ ջերմաստիճանը համեմատական է մասնիկների միջին կինետիկ

էներգիային՝ $\bar{v}^2 \sim v^2 \sim \chi T/m$, ապա $\lambda \ll a$ պայմանից արտաքսելով v -ն կստանանք

$$\frac{N}{V} \left(\frac{h^2}{m\chi T} \right)^{3/2} \ll 1: \quad (40.1)$$

Հակառակ դեպքում, եթե $\frac{N}{V} \left(\frac{h^2}{m\chi T} \right)^{3/2} \gtrsim 1$, գազը կհամարվի քվանտային:

Այժմ ձեռնամուխ լինենք քվանտային իդեալական գազի վիճակագրական-ջերմադինամիկական հատկությունների որոշման խնդրին: Դասական վիճակագրությանը ենթարկվող գազի համար բանաձևեր կարելի է ստանալ համապատասխան քվանտային բանաձևերից, եթե կիրառենք (40.1) պայմանը:

Հաշվարկների համար օգտվենք Գիբսի մեծ կանոնական բաշխումից: Դիցուք հայտնի է մասնիկների էներգիական սպեկտրը՝ $\{\varepsilon_k\}$, $k = 1, 2, 3, \dots$: Թող N նույնական մասնիկներից n_1 -ը գտնվեն ε_1 էներգիայով վիճակում, n_2 -ը՝ ε_2 էներգիայով վիճակում և այլն: Ակներև է, որ $\sum_k n_k = N$, n_k -ն կոչվում է k -րդ վիճակի լրացման թիվ:

Ցույց տանք, որ կամայական k -րդ վիճակում գտնվող մասնիկների համախումբը կազմում է փոփոխական թվով մասնիկների քվազիանկախ

ենթահամակարգ: Իսկապես, բախումների հետևանքով որոշ մասնիկներ ε_k էներգիայով վիճակից անցնում են այլ վիճակների և, ընդհակառակը, այլ էներգիաներով մասնիկներ ձեռք են բերում ε_k էներգիա: Գազում տեղի ունեցող պրոցեսներին զուգընթաց մասնիկների n_k լրացման թիվը անընդ- հատ փոփոխվում է: Եթե $n_k \ll N$ (որը ճիշտ է նոսր գազերի համար), ապա կարելի է համարել որ ենթահամակարգի փոխազդեցությունը թերմոս- տատի հետ թույլ է՝ ենթահամակարգի էներգիան որոշվում է

$$E_i = \varepsilon_k n_k \quad (40.2) \quad -$$

բանաձևով: Այստեղից երևում է, որ E_i -ն փոփոխվում է միայն մասնիկների թվի փոփոխման հաշվին: Վերջին պարագան զգալիորեն հեշտացնում է Գիբսի մեծ կանոնական բաշխման եղանակով միջին վիճակագրական մեծությունների հաշվման խնդիրը. ըստ մասնիկների թվի գումարում կատարելիս միաժամանակ գումարում է կատարվում ըստ ենթահամակարգի էներգիայի բոլոր հնարավոր արժեքների: Մասնավորապես, տեղադրելով (40.2)-ը (39.11)-ի մեջ, կստանանք գազի Ω ջերմադինամիկական պոտեն- ցիալը՝

$$\Omega = \sum_k \Omega_k, \quad (40.3)$$

որտեղ

$$\Omega_k = -\chi T \ln \sum_{n_k} \left(e^{\frac{\mu - \varepsilon_k}{\chi T}} \right)^{n_k} : \quad (40.4)$$

§41. Իդեալական գազի բաշխման ֆունկցիաները

Ջերմային հավասարակշռության մեջ գտնվող գազի ε_k էներգիայով մասնիկների թիվը որոշվում է $\bar{n}_k$ միջին լրացման թվով, որտեղ միջինացումը կատարվում է ըստ բաց ենթահամակարգի բաշխման

* Կրկին անգամ ընդգծենք, որ այստեղ "ենթահամակարգ" ասելով հասկանում ենք ոչ թե տարածա- կանորեն իրար հետ միավորված, այլ գազի տարբեր տեղերում գտնվող, սակայն միևնույն էներգիան ունեցող մասնիկների համախումբը:

ֆոնսկցիայի: Այն կարելի է հաշվել նաև $\bar{n}_k = -\frac{\partial \Omega_k}{\partial \mu}$ բանաձևով: Օգտվելով

(40.4) բանաձևից կստանանք

$$\bar{n}_k = \chi T \frac{\partial}{\partial \mu} \ln \sum_{n_k} \left(e^{\frac{\mu - \varepsilon_k}{\chi T}} \right)^{n_k} : \quad (41.1)$$

Ըստ n_k թվերի գումարում կատարելիս անհրաժեշտ է տարբերել երկու դեպք: Եթե մասնիկների սպինը կիսամբողջ է (էլեկտրոններ, պրոտոններ, He^3 -ի ատոմներ), ապա նրանք ենթարկվում են Պաուլիի սկզբունքին. յուրաքանչյուր քվանտային վիճակում չի կարող գտնվել մեկից ավելի մասնիկ: Մասնիկների ամբողջ թվով սպինի դեպքում (ֆոտոններ, ֆոնոններ, He^4 -ի ատոմներ) ցանկացած քվանտային վիճակում գտնվող մասնիկների թիվը անսահմանափակ է: Այդ պատճառով էլ (40.4) կամ (41.1) բանաձևերում գումարում կատարելիս, կախված մասնիկների սպինից, կստանանք երկու տարբեր բաշխումներ:

Պաուլիի սկզբունքին ենթարկվող մասնիկների համար ($n_k = 0,1$) (40.4) և (41.1) բանաձևերից կստանանք

$$\Omega_k = -\chi T \ln \left(1 + e^{\frac{\mu - \varepsilon_k}{\chi T}} \right), \quad (41.2)$$

և

$$\bar{n}_k = \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon_k - \mu}{\chi T}} + 1} : \quad (41.3)$$

Այս բաշխումը անվանում են *Ֆերմի-Դիրակի բաշխում*, իսկ այդ բաշխումով նկարագրվող մասնիկներին՝ *ֆերմիոններ*:

Եթե մասնիկները չեն ենթարկվում Պաուլիի սկզբունքին, ապա n_k -ն 0-ից N թվերի միջակայքում կարող է ընդունել ցանկացած ամբողջ արժեք ($n_k = 0,1,2,\dots,N$): Մենք կընդունենք, որ $N \rightarrow \infty$: Եթե $\mu \leq 0$, ապա (40.4) և (41.1) բանաձևերում հանդես եկող գումարը իրենից ներկայացնում է նվազող երկրաչափական պրոգրեսիա: Կատարելով գումարում, կստանանք

$$\Omega_k = \chi T \ln \left(1 - e^{\frac{\mu - \varepsilon_k}{\chi T}} \right), \quad (41.4)$$

$$\bar{n}_k = \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon_k - \mu}{\chi T}} - 1} : \quad (41.5)$$

Այս բաշխումն անվանում են *Բոզե-էյնշտեյնի բաշխում*, իսկ այդ բաշխմանը ենթարկվող մասնիկներին՝ *բոզոններ*:

Հաշվի առնելով (41.2) և (41.4), բանաձևերի նմանությունը, քվանտային իդեալական գազի Ω պոտենցիալը և մասնիկների N թիվը կարելի է ներկայացնել հետևյալ ընդհանուր բանաձևերով՝

$$\Omega = \mp \chi T \sum_k \ln \left(1 \pm e^{\frac{\mu - \varepsilon_k}{\chi T}} \right), \quad (41.6)$$

$$N = \sum_k \bar{n}_k = \sum_k \left(e^{\frac{\varepsilon_k - \mu}{\chi T}} \pm 1 \right)^{-1}, \quad (41.7)$$

որտեղ վերին նշանները վերաբերում են Ֆերմի-Դիրակի բաշխմանը, իսկ ստորին նշանները՝ Բոզե-էյնշտեյնի բաշխմանը:

Այժմ ստանանք համապատասխան բանաձևեր քվազիդասական մոտավորությամբ նկարագրվող գազի համար: Նախ, ցույց տանք, որ (40.1) պայմանը համարժեք է $\bar{n}_k \ll 1$ պայմանին: Համաձայն (41.7)-ի $\bar{n}_k \sim N/\gamma$, որտեղ քվազիդասական մոտավորությամբ $\gamma = \int d\vec{p} d\vec{q} / h^3 \sim V \cdot p^3 / h^3$: Քանի որ գազում մասնիկների գերակշռող մասի էներգիան χT -ի կարգի է, ապա $p \sim \sqrt{m\chi T}$: Օգտվելով այս գնահատականներից և (40.1) պայմանից,

կստանանք $\bar{n}_k \sim \frac{N}{V} \left(\frac{h^2}{m\chi T} \right)^{\frac{3}{2}} \ll 1$: Այսպիսով, մասնիկների միջին լրացման

թվերը քվազիդասական դեպքում ստանալու համար անհրաժեշտ է պահանջել, որ (41.3) և (41.5) բանաձևերում $\bar{n}_k \ll 1$: Երկու բանաձևն էլ բերում են միևնույն արդյունքին՝

$$\bar{n}_k = e^{\frac{\mu - \varepsilon_k}{\chi T}}, \quad (41.8)$$

որը հայտնի է Բոլցմանի բաշխում անունով:

Համապատասխանաբար, (41.6), (41.7) բանաձևերից կստանանք Բոլցմանի բաշխմանը ենթարկվող գազի Ω պոտենցիալն ու մասնիկների լրիվ թիվը.

$$\Omega = -\chi T \sum_k e^{\frac{\mu - \varepsilon_k}{\chi T}}, \quad (41.9)$$

$$N = \sum_k e^{\frac{\mu - \varepsilon_k}{\chi T}}: \quad (41.10)$$

Հարկ է նշել, որ (41.6) և (41.9) բանաձևերն արտահայտում են Ω պոտենցիալի պարամետրական կապը T, V, N մեծությունների հետ: Պարամետրի դերը կատարում է μ քիմիական պոտենցիալը, որը պետք է որոշվի (41.7) կամ (41.10) հավասարումներից: Քվանտային գազի համար այդ կապը չի հաջողվում բացահայտորեն ստանալ, մինչդեռ Բոլցմանի բաշխմանը ենթարկվող գազի համար (41.9), (41.10) բանաձևերից արտաքսելով μ -ն, կստանանք

$$\Omega = -\chi T N: \quad (41.11)$$

Մյուս կողմից, համաձայն սահմանաման, $\Omega = -PV$, ուստի (41.11)-ից անմիջապես հետևում է Մենդելեև-Կլապեյրոնի հայտնի հավասարումը:

§ 42. Իդեալական գազի էնտրոպիան

Իդեալական գազի բաշխումները կարելի է ստանալ մեկ այլ կոմբինատորական եղանակով: Այս եղանակի առավելությունը կայանում է նրանում, որ հնարավորություն է տալիս հաշվել ոչ-հավասարակշիռ իդեալական գազի էնտրոպիան:

Իդեալական գազի ցանկացած մակրովիժակ կարելի է բնութագրել հետևյալ կերպ: Գազի առանձին մասնիկի էներգիական սպեկտրը բաժանենք խմբերի, այնպես որ յուրաքանչյուր խումբ պարունակի իրար շատ մոտ էներգիայով վիժակներ: Նշանակենք ε_j -ով j -րդ խմբի էներգիան, իսկ D_j -ով և N_j -ով՝ ε_j էներգիայով վիժակների և նրանցում գտնվող մասնիկների թվերը: Այդ թվերը ենթադրվում են այնքան մեծ, որ առանձին խմբերը կարելի է դիտել որպես ամբողջ համակարգի մակրոսկոպական մասեր: Այդ դեպքում N_j թվերի համախումբը լիովին կբնութագրի գազի մակրովիժակը:

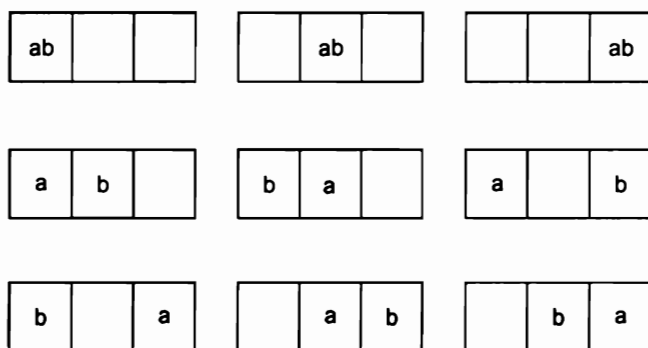
Գազի էնտրոպիան հաշվելու համար օգտվենք (35.6) բանաձևից: Ինչպես և §40-ում, N_j թվով մասնիկներից բաղկացած խումբը դիտենք որպես քվադրանկախ ենթահամակարգ: Ենթահամակարգի միկրովիժակների թիվը նշանակենք Γ_j -ով: Այդ դեպքում ամբողջ համակարգի միկրովիժակների թիվը հավասար կլինի

$$\Gamma_0 = \prod_j \Gamma_j : \quad (42.1)$$

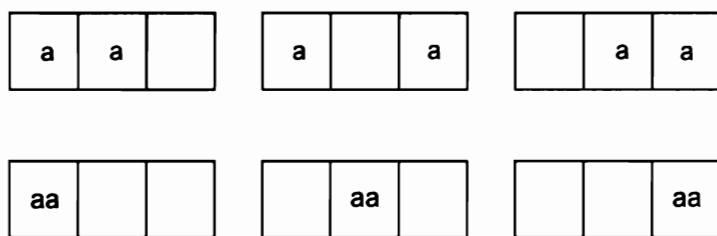
Այսպիսով, խնդիրը բերվում է j -րդ ենթահամակարգի միկրովիժակների թվի, կամ, որ նույնն է, N_j մասնիկները D_j վիժակների միջև բաշխելու հնարավոր եղանակների թվի հաշվմանը: Իհարկե, այստեղ պետք է հաշվի առնել ֆերմիոնների, բոզոնների և բուլցմանյան գազի մասնիկների վիժակագրական հատկությունների տարբերությունները . ա) բուլցմանյան գազի մասնիկները զանազանելի են, բ) ֆերմի- և բոզե-մասնիկները նույնական են (զանազանելի չեն), գ) ֆերմիոնները ենթարկվում են Պաուլիի սկզբունքին: Դրանց տարբերությունը $N_j = 2$, $D_j = 3$ խմբի օրինակով լուսաբանված է 16-18 նկարներում (վանդակները պատկերում են քվանտային վիժակները): Եթե մասնիկները զանազանելի են (a և b մասնիկներ), ապա հնարավոր է 9 միկրովիժակ (նկ. 16): Բոզոնների համար, նրանց նույնականության պատճառով ($a \equiv b$), հնարավոր է 6 միկրովիժակ

* Ավելի ճիշտ, D_j -ն $\varepsilon_j, \varepsilon_j + \Delta\varepsilon_j$ փոքր միջակայքում ընկած վիժակների թիվն է: Ընդ որում այդ վիժակները յուրաքանչյուր մասնիկի համար հավասարահավանական են:

(նկ. 17): Ֆերմիոնների համար, որպես Պաուլիի սկզբունքի հետևանք, հնարավոր է միայն 3 միկրովիժակ (նկ. 18):



նկ.16



նկ. 17



նկ. 18

Այս դատողություններից հետո անցնենք Γ_j մեծությունների հաշվարկին: Ֆերմիոններից կազմված համակարգում յուրաքանչյուր քվանտային վիճակում կարող է լինել ոչ ավելի, քան մեկ մասնիկ: D_j վանդակներից զբաղեցված են N_j -ն ($N_j \leq D_j$): Միկրովիժակների թիվը հավասար է D_j վիճակներից N_j -ն ընտրելու եղանակների թվին (D_j տարրերից N_j -ական զուգորդությունների թվին):

$$\Omega_j = \frac{D_j!}{N_j!(D_j - N_j)!} : \quad (42.2)$$

Բոզոններից կազմված համակարգում տված վիճակում գտնվող մասնիկների թիվը կամայական է: Միկրովիճակների թիվը հաշվելու համար յուրաքանչյուր միկրովիճակ ներկայացնենք N_j թվով կետերի և $D_j - 1$ հատ գծիկների հաջորդականությամբ: Կետերը պատկերում են մասնիկները, գծիկները՝ վանդակների միջև եղած միջնորմերը (տես նկ. 16-18): Ընդ որում, յուրաքանչյուր գծիկից ձախ ընկած տեղամասը իրենից ներկայացնում է որոշակի թվով մասնիկներով զբաղեցված վանդակ: Օրինակ, հետևյալ հաջորդականությունը՝

$$\bullet | \bullet \bullet \bullet || \bullet \bullet \bullet \bullet | \bullet \bullet$$

իրենից ներկայացնում է $N_j = 10$, $D_j = 5$ թվերով միկրովիճակ, որտեղ առաջին վանդակում տեղավորված է 1, երկրորդում՝ 3, երրորդում՝ 0, չորրորդում՝ 4, հինգերորդում՝ 2 մասնիկ: Կետերի և գծիկների ընդհանուր թիվը խմբում $D_j + N_j - 1$ է, բոլոր հնարավոր հաջորդականությունների թիվը հավասար է գծիկների և կետերի տեղափոխությունների թվին՝ $(D_j + N_j - 1)!$: Սակայն այդ հաջորդականություններից ոչ բոլորն են իրարից տարբեր: Միայն կետերի կամ միայն գծիկների միջև կատարված տեղափոխությունները նոր հաջորդականությունների չեն բերի: Հետևաբար, իրարից տարբերվող հաջորդականությունների թիվը կամ, այլ կերպ, միկրովիճակների Γ_j թիվը կորոշվի հետևյալ բանաձևով՝

$$\Gamma_j = \frac{(D_j + N_j - 1)!}{(D_j - 1)! N_j!} : \quad (42.3)$$

Բոլցմանյան գազի համար միկրովիճակների թիվը կարելի է ստանալ (42.2) կամ (42.3) բանաձևերից, եթե պահանջենք, որ $N_j \ll D_j$: Այդ դեպքում նշված բանաձևերի համարիչները կարելի է փոխարինել հետևյալ մոտավոր արտահայտություններով՝

$$D_j! \approx (D_j - N_j)! D_j^{N_j}, \quad (42.4)$$

* Դրա համար անհրաժեշտ է օգտվել Ստիռլինգի բանաձևից՝ $n! \approx n^n e^{-n} \sqrt{2\pi n}$ ($n \rightarrow \infty$):

$$(D_j + N_j - 1)! \approx (D_j - 1)! D_j^{N_j} :$$

Կստանանք

$$\Gamma_j = \frac{D_j^{N_j}}{N_j!} : \quad (42.5)$$

Քվանտային իդեալական գազի էնտրոպիան հաշվելու համար լոգարիթմներ (42.2), (42.3) արտահայտությունները և օգտվենք $\ln N! \approx N \ln(N/e)$ բանաձևից: Ֆերմի-գազի համար կստանանք

$$S = \chi \sum_j [D_j \ln D_j - N_j \ln N_j - (D_j - N_j) \ln (D_j - N_j)] : \quad (42.6)$$

բոզե-գազի դեպքում՝

$$S = -\chi \sum_j [D_j \ln D_j + N_j \ln N_j - (D_j + N_j) \ln (D_j + N_j)] : \quad (42.7)$$

Վերջին երկու արտահայտությունները կարելի է ներկայացնել մեկ ընդհանուր բանաձևով՝

$$S = -\chi \sum_j D_j [\bar{n}_j \ln \bar{n}_j \pm (1 \mp \bar{n}_j) \ln (1 \mp \bar{n}_j)] : \quad (42.8)$$

որտեղ $\bar{n}_j = N_j/D_j$ (վերին նշանները համապատասխանում են ֆերմի-գազին): Բոլցմանյան գազի համար (42.5) բանաձևից կստանանք

$$S = -\chi \sum_j D_j [\bar{n}_j \ln \bar{n}_j - \bar{n}_j] : \quad (42.9)$$

(42.8), (42.9) բանաձևերը արտահայտում են ոչ-հավասարակշիռ գազի էնտրոպիայի կախումը $\bar{n}_j$ լրացման թվերից: Ջերմային հավասարակշռության վիճակում էնտրոպիան առավելագույնն է: Այստեղից կարելի է ստանալ վիճակագրական հավասարակշռության մեջ գտնվող գազի մասնիկների ամենահավանական բաշխումը ըստ ε_j էներգիաների: Դրա համար անհրաժեշտ է գտնել այն $\bar{n}_j$ լրացման թվերը, որոնք

$$\sum_j N_j = \sum_j D_j \bar{n}_j = N \text{ և } \sum_j \varepsilon_j N_j = \sum_j \varepsilon_j D_j \bar{n}_j = U \quad (42.10)$$

լրացուցիչ պայմանների դեպքում (42.8) կամ (42.9) ֆունկցիաները դարձնում են էքստրեմալ (U -ն և N -ը համապատասխանաբար, փակ համակարգի ներքին էներգիան ու մասնիկների թիվն են):

Էնտրոպիայի էքստրեմումի անհրաժեշտ պայմանը, համաձայն Լագրանժի անորոշ գործակիցների մեթոդի, հետևյալն է՝

$$\frac{\partial}{\partial \bar{n}_j} (S + \alpha N + \beta U) = 0, \text{ (բոլոր } j\text{-երի համար),} \quad (42.11)$$

որտեղ α -ն և β -ն Լագրանժի անորոշ գործակիցներն են: Տեղադրելով (42.8), (42.10) բանաձևերը (42.11) -ում և լուծելով ստացված հավասարումը $\bar{n}_j$ -ի նկատմամբ, կստանանք

$$\bar{n}_j = \frac{1}{e^{\frac{\alpha + \beta \varepsilon_j}{T}} \pm 1}: \quad (42.12)$$

Բոլցմանյան գազի համար (42.9), (42.10) բանաձևերից, կամ էլ $\bar{n}_j \ll 1$ պայմանից հետևում է, որ

$$\bar{n}_j = e^{\frac{\alpha + \beta \varepsilon_j}{T}}: \quad (42.13)$$

Տեղադրելով (42.12)-ը (42.8)-ում, իսկ (42.13)-ը՝ (42.9)-ում, կստանանք վիճակագրական հավասարակշռության մեջ գտնվող գազի էնտրոպիան քվանտային և քվադիդասական դեպքերում: Այն կախված է միայն երկու՝ α և β պարամետրերից: Դրան հակառակ, ոչ-հավասարակշիռ գազի էնտրոպիան կախված է անվերջ թվով $\bar{n}_j$ կամայական ֆունկցիաներից: Հենց այդ պատճառով գազի հավասարակշիռ վիճակը ուսումնասիրելիս α և β պարամետրերը ձեռք են բերում բացառիկ նշանակություն: Նրանց ֆիզիկական իմաստը պարզելու համար բազմապատկենք (42.11)-ը $d\bar{n}_j$ -ով և գումարենք ըստ բոլոր j -երի: Կստանանք

$$dU = -\frac{1}{\beta} dS - \frac{\alpha}{\beta} dN : \quad (42.14)$$

Համեմատելով վերջինիս ներքին էներգիայի դիֆերենցիալի հետ (տես §13) կհամոզվենք, որ

$$\beta = -\frac{1}{T} ; \alpha = \frac{\mu}{T} : \quad (42.15)$$

Տեղադրելով α -ի և β -ի արժեքները (42.12) և (42.13) բանաձևերում, կստանանք արդեն մեզ հայտնի (41.3), (41.5) և (41.8) բաշխումները:

§43. Մաքսվել-Բուլցմանի բաշխումը

Եթե իդեալական գազի մասնիկների շարժումը ենթարկվում է դասական մեխանիկայի օրենքներին, ապա Բուլցմանի բաշխումից կարելի է ստանալ մասնիկների թիվը ֆազային տարածության ցանկացած ծավալում: Նշանակենք dN -ով մասնիկների միջին թիվը ֆազային ծավալի $d\vec{p}d\vec{q} = dp_1 \dots dp_s dq_1 \dots dq_s$ տարրում (s -ը մոլեկուլի ազատության աստիճանների թիվն է): Ներկայացնենք այն հետևյալ տեսքով`

$$dN = \bar{n}(\vec{p}, \vec{q}) \frac{d\vec{p}d\vec{q}}{(2\pi\hbar)^s}, \quad (43.1)$$

որտեղ

$$\bar{n}(\vec{p}, \vec{q}) = e^{\frac{\mu - \varepsilon(\vec{p}, \vec{q})}{kT}}, \quad (43.2)$$

$\varepsilon(\vec{p}, \vec{q})$ -ն մասնիկի էներգիան է: Այստեղ μ -ն որոշվում է մասնիկների թվի պահպանման օրենքից`

$$\int dN = N : \quad (43.3)$$

Տեղադրելով (43.2) բանաձևում μ -ի արժեքը, կստանանք

$$dN = N \frac{e^{-\frac{\varepsilon(\vec{p}, \vec{q})}{\chi T}} d\vec{p} d\vec{q}}{\int e^{-\frac{\varepsilon(\vec{p}, \vec{q})}{\chi T}} d\vec{p} d\vec{q}} : \quad (43.4)$$

Արտաքին ուժային դաշտում համընթաց շարժում կատարող մասնիկի էներգիան ներկայացվում է

$$\varepsilon(\vec{p}, \vec{q}) = -\frac{(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)}{2m} + U(x, y, z) \quad (43.5)$$

տեսքով, որտեղ առաջին անդամը մասնիկի կինետիկ էներգիան է, իսկ երկրորդը՝ պոտենցիալ էներգիան: Տեղադրելով (43.5)-ը (43.4)-ում, վերջինս կարելի է ներկայացնել հետևյալ տեսքով՝

$$dN = dN_{\vec{p}} \cdot dN_{\vec{q}}, \quad (43.6)$$

որտեղ

$$dN_{\vec{p}} = N \frac{e^{-\frac{(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)}{2m\chi T}} dp_x dp_y dp_z}{\int e^{-\frac{(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)}{2m\chi T}} dp_x dp_y dp_z}, \quad (43.7)$$

և

$$dN_{\vec{q}} = \frac{e^{-\frac{U(x, y, z)}{\chi T}} dx dy dz}{\int e^{-\frac{U(x, y, z)}{\chi T}} dx dy dz} : \quad (43.8)$$

(43.6)-(43.8) բանաձևերը միասին կոչվում են Մաքսվել-Բոլցմանի բաշխում: Այն արտահայտում է մասնիկների միաժամանակյա բաշխումը ըստ իմպուլսների և կորդինատների: Իմպուլսներից կախված բաշխումը $(dN_{\vec{p}})$ անվանում են Մաքսվելի, կորդինատներից կախվածը $(dN_{\vec{q}})$ ՝ Բոլցմանի բաշխում: Ուսումնասիրենք այդ բաշխումները առանձին-առանձին:

$$dN_{\vec{p}} = \frac{N}{(2\pi m \chi T)^{3/2}} e^{-\frac{(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)}{2m\chi T}} dp_x dp_y dp_z : \quad (43.9)$$

Այս բանաձևով որոշվում է այն մասնիկների թիվը, որոնց իմպուլսի բաղադրիչներն ընկած են $p_x, p_x + dp_x$; $p_y, p_y + dp_y$; $p_z, p_z + dp_z$ միջակայքերում: Անցնելով իմպուլսներից արագություններին, կստանանք այն մասնիկների թիվը, որոնց արագության բաղադրիչները փոխվում են $v_x, v_x + dv_x$; $v_y, v_y + dv_y$; $v_z, v_z + dv_z$ միջակայքերում:

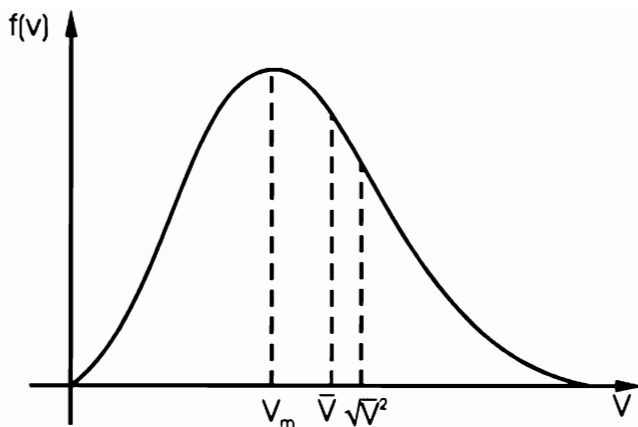
$$dN_{\vec{v}} = N \left(\frac{m}{2\pi \chi T} \right)^{3/2} \cdot e^{-\frac{(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)}{2m\chi T}} dv_x dv_y dv_z : \quad (43.10)$$

Այստեղից կարելի է գտնել մասնիկների բաշխումը ըստ արագության բացարձակ արժեքների: Դրա համար արագությունների տարածության ծավալի տարրը ներկայացնենք գնդային կորդինատներով՝ $dv_x dv_y dv_z = v^2 dv \sin \theta d\theta$ (v -ն արագության մոդուլն է) և իստեգրենք $\vec{v}$ վեկտորի բոլոր ուղղություններով (θ և φ անկյուններով): Կստանանք

$$dN_v = 4\pi N \left(\frac{m}{2\pi \chi T} \right)^{3/2} \cdot e^{-\frac{mv^2}{2\chi T}} v^2 dv , \quad (43.11)$$

որտեղ dN_v -ն v -ից մինչև $v + dv$ արագություններ ունեցող մասնիկների թիվն է:

Նշանակենք $f(v)$ -ով արագությունների վիճակագրական բաշխման ֆունկցիան, այսինքն արագությունների միավոր միջակայքում եղած մասնիկների հարաբերական թիվը՝ $\frac{1}{N} \frac{dN}{dv}$ -ն: Այդ ֆունկցիայի կախումը արագության մոդուլից պատկերված է նկ. 19-ում:



նկ. 19

Նկարից երևում է, որ արագությունների շատ փոքր և շատ մեծ արժեքների դեպքում $f(v) \approx 0$ ։ Այն առավելագույնն է արագության v_m արժեքի դեպքում, որը կոչվում է *ամենահավանական արագություն*։ Արագության այդ արժեքը որոշվում է $f(v)$ ֆունկցիայի էքստրեմումի պայմանից՝ $f'(v) = 0$ ։ Կստանանք

$$v_m = \sqrt{\frac{2\chi T}{m}} : \quad (43.12)$$

Կարելի է հաշվել նաև արագության միջին ($\bar{v}$) և միջին քառակուսային ($\overline{v^2}$) արժեքները՝

$$\bar{v} = \int_0^{\infty} v f(v) dv = \sqrt{\frac{8\chi T}{\pi m}} , \quad (43.13)$$

$$\overline{v^2} = \int_0^{\infty} v^2 f(v) dv = \frac{3\chi T}{m} : \quad (43.14)$$

Այստեղից մասնիկների համընթաց շարժման շարժման միջին կինետիկ էներգիայի համար կստանանք

$$\bar{E}_k = \frac{m \overline{v^2}}{2} = \frac{3}{2} \chi T , \quad (43.15)$$

ամբողջ գազի միջին (ներքին) էներգիան է

$$U = N\bar{E}_q = \frac{3}{2} N \chi T : \quad (43.16)$$

Մասնիկի միջին էներգիայի համար ստացված (43.15) բանաձևը կարելի է մեկնաբանել այսպես. համընթաց շարժում կատարող մասնիկը ունի 3 ազատության աստիճան, որը համապատասխանում է նրա միաժամանկյա շարժմանը երեք փոխուղղահայաց ուղղություններով: Այդ ուղղությունները հավասարազոր են, ուստի յուրաքանչյուր ուղղությանը, կամ էլ, ազատության աստիճանին միջին հաշվով վերագրվում է $\frac{1}{2} \chi T$ էներգիա:

Այժմ վերադառնանք (43.8) բանաձևին: Այն ցույց է տալիս $x, x+dx$; $y, y+dy$; $z, z+dz$ կորորդինատներով սահմանափակված ծավալում գտնվող մասնիկների թիվը: Այստեղից կարելի է ստանալ մասնիկների կոնցենտրացիան՝ $n = dN_q/dV$, կախված x, y, z կորդինատներից՝

$$n(x, y, z) = n_0 e^{-\frac{U(x, y, z)}{\chi T}}, \quad (43.17)$$

որտեղ $n_0 = [\int e^{-\frac{U(x, y, z)}{\chi T}} dx dy dz]^{-1}$: Այդ հաստատունը ունի պարզ ֆիզիկական իմաստ. n_0 -ն մասնիկների կոնցենտրացիան է այն կետերում, որտեղ $U(x, y, z) = 0$:

Դիտարկենք (43.17) բանաձևի մասնավոր դեպքը, երբ գազը գտնվում է Երկրի ծանրության դաշտում: Ուղղենք z առանցքը ուղղաձիգ դեպի վեր, այնպես որ $U = mgz$: Այդ դեպքում կստանանք հայտնի *բարոմետրական բանաձևը*՝

$$n(z) = n_0 e^{-\frac{mgz}{\chi T}}, \quad (43.18)$$

որտեղ n_0 -ն մասնիկների կոնցենտրացիան է $z = 0$ բարձրության վրա: Այստեղ անհրաժեշտ է նշել, որ (43.18) բանաձևը մթնոլորտի նկատմամբ դժվար է կիրառել, քանի որ այդ համակարգը ջերմային հավասարակշռության մեջ չի գտնվում և նրա ջերմաստիճանը բարձրության հետ փոփոխվում է:

§44. Բոլցմանյան գազի ջերմադինամիկան

Ավելի մանրամասն ուսումնասիրենք Բոլցմանի բաշխմանը ենթարկվող իդեալական գազի ջերմադինամիկական հատկությունները: Դրա համար անհրաժեշտ է հաշվել, նախ, գազի ազատ էներգիան: Օգտվենք հետևյալ բանաձևից (§13)

$$F = \Omega + \mu N: \quad (44.1)$$

Բոլցմանյան գազի Ω պոտենցիալը ներկայացված է (41.11) բանաձևով, իսկ քիմիական պոտենցիալը կարելի է որոշել (41.10) պայմանից՝

$$\mu = -\chi T \ln \left[\frac{1}{N} \sum_k e^{-\frac{\varepsilon_k}{\chi T}} \right]: \quad (44.2)$$

Այսպիսով, ազատ էներգիայի համար կստանանք

$$F = -N\chi T \ln \left[\frac{e}{N} \sum_k e^{-\frac{\varepsilon_k}{\chi T}} \right]: \quad (44.3)$$

Դասական վիճակագրությանը ենթարկվող գազի համար այս բանաձևը կփոխարինվի

$$F = -N\chi T \ln \left[\frac{e}{N} \int e^{-\frac{\varepsilon(\vec{p}, \vec{q})}{\chi T}} \frac{d\vec{p} d\vec{q}}{(2\pi\hbar)^s} \right] \quad (44.4)$$

արտահայտությամբ, որտեղ ինտեգրումը կատարվում է մասնիկի գրաված ամբողջ ֆազային ծավալով:

Ընդհանուր դեպքում մասնիկի էներգիան կարելի է ներկայացնել

$$\varepsilon_k(p_x, p_y, p_z) = \frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m} + \varepsilon_k' \quad (44.5)$$

տեսքով, որտեղ առաջին անդամը պայմանավորված է համընթաց շարժմամբ, իսկ ε'_k -ը մասնիկի ներքին շարժումներին համապատասխանող էներգիական մակարդակն է, որն, իհարկե, կախված չէ ոչ մասնիկի արագությունից, ոչ էլ կոորդինատներից (արտաքին դաշտը բացակայում է):

Տեղադրելով (44.5)-ը (44.3)-ում և կատարելով ինտեգրում ըստ կոորդինատների և իմպուլսների, կստանանք

$$F = -N\chi T \ln \left[\frac{eV}{N} \left(\frac{m\chi T}{2\pi\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \sum_k e^{-\frac{\varepsilon'_k}{\chi T}} \right], \quad (44.6)$$

որտեղ V -ն գազի ծավալն է: Այս արտահայտության մեջ մտնող գումարը հաշվելու համար անհրաժեշտ է որոշակի ենթադրություններ անել գազային մասնիկների ներքին կառուցվածքի վերաբերյալ: Սակայն, անգամ նման տեղեկությունների բացակայության դեպքում (44.6) բանաձևից կարելի է ստանալ մի շարք ընդհանուր արդյունքներ: Դրա համար այն ներկայացնենք հետևյալ տեսքով՝

$$F = -N\chi T \ln \frac{eV}{N} + NL(T), \quad (44.7)$$

որտեղ

$$L(T) = -\chi T \ln \left[\left(\frac{m\chi T}{2\pi\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \sum_k e^{-\frac{\varepsilon'_k}{\chi T}} \right]: \quad (44.8)$$

Այժմ կարելի է ստանալ գազի ճնշումը՝

$$P = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T = \frac{N\chi T}{V}, \quad (44.9)$$

որը, փաստորեն, իդեալական գազի վիճակի հավասարումն է (Կլապեյրոն-Մենդելեևի հավասարումը):

Գազի էնտրոպիան որոշվում է

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = N\chi \ln \frac{eV}{N} - NL'(T) \quad (44.10)$$

բանաձևով: Ներքին էներգիան հավասար է

$$U = F + TS = NL(T) - NTL'(T): \quad (44.11)$$

Այստեղից երևում է, որ իդեալական գազի ներքին էներգիան կախված է միայն ջերմաստիճանից: Ջերմաստիճանի ֆունկցիա է նաև ջերմային ֆունկցիան (էնթալպիան)՝

$$H = U + PV = U + N\chi T: \quad (44.12)$$

Միայն ջերմաստիճանից են կախված նաև հաստատուն ծավալի կամ հաստատուն ծնշման տակ գտնվող գազի ջերմունակությունները՝

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V, \quad C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P: \quad (44.13)$$

Հետագայում մենք կօգտվենք մեկ մասնիկին վերագրվող ջերմունակություններից՝

$$c_V = C_V / N; \quad c_P = C_P / N: \quad (44.14)$$

Այժմ, (44.11)-(44.14) առնչություններից կստանանք

$$c_V = -TL''(T); \quad c_P = -TL''(T) + \chi: \quad (44.15)$$

Այտեղից հետևում է, որ

$$c_P - c_V = \chi: \quad (44.16)$$

Իդեալական գազի ջերմունակությունը ջերմաստիճանների լայն միջակայքում կախված չէ T -ից և, հետևաբար, հաստատուն մեծություն է: Այդ դեպքում, ինտեգրելով $c_V = -TL''(T)$ հավասարումը, կստանանք

$$L(T) = -c_V T \ln \chi T - \xi \chi T + \varepsilon_0, \quad (44.17)$$

որտեղ ξ -ն և ε_0 -ն ինտեգրման հաստատուններն են, ξ -ն կոչվում է գազի քիմիական հաստատուն: Տեղադրելով (44.17)-ը (44.7)-ում, ազատ էներգիայի համար կունենանք՝

$$F = -N\chi T \ln \frac{eV}{N} - Nc_v T \ln \chi T - N\xi\chi T + N\varepsilon_0: \quad (44.18)$$

Ածանցելով (44.18)-ը ըստ T -ի, կստանանք գազի էնտրոպիան՝

$$S = N\chi \ln \frac{eV}{N} + Nc_v \ln T\chi + N(c_v + \xi\chi): \quad (44.19)$$

Ներքին էներգիան ներկայացվում է

$$U = N\varepsilon_0 + Nc_v T \quad (44.20)$$

բանաձևով, որը ջերմաստիճանից գծային ֆունկցիա է:

Ադիաբատ պրոցեսներում էնտրոպիան մնում է հաստատուն, հետևաբար (44.19) բանաձևից կարող ենք գրել՝

$$N\chi \ln V + Nc_v \ln T = \text{const}: \quad (44.21)$$

Այստեղից, հաշվի առնելով (44.16) կապը, կստանանք ադիաբատի հավասարումը՝

$$TV^{\gamma-1} = \text{const}, \quad (44.22)$$

որտեղ $\gamma = c_p/c_v$ -ն ադիաբատի ցուցիչն է:

§ 45. Միատոմ իդեալական գազ

Դիտարկենք միատոմ իդեալական գազ: Ազատ էներգիայի բացահայտ տեսքը գտնելու համար անհրաժեշտ է հաշվել (44.6) բանաձևի մեջ մտնող

$Z = \sum_k \exp(-\varepsilon'_k / \chi T)$ վիճակագրական գումարը: Ըստ ε'_k վիճակների գումարում կատարելիս անհրաժեշտ է հաշվի առնել, որ այդ վիճակները կարող են այլասերված լինել: Այդ դեպքում Z -ը ներկայացվում է հետևյալ տեսքով՝

$$Z = \sum_k g_k e^{-\frac{\varepsilon_k}{\chi T}}, \quad (45.1)$$

որտեղ գումարումը կատարվում է ըստ իրարից տարբերվող էներգիական մակարդակների, g_k -ն ε_k մակարդակի այլասերման աստիճանն է, կամ, ինչպես ընդունված է ասել՝ վիճակագրական կշիռը:

Պետք է նշել, որ ջերմաստիճանի բարձրացմանը զուգընթաց ատոմներն անցնում են գրգռված վիճակների՝ լրացնելով $k \neq 0$ մակարդակները: Երբ գազի ջերմաստիճանը դառնում է $T = I_{\text{հոս}} / \chi$, գազը լիովին իոնացվում է ($I_{\text{հոս}}$ -ը ատոմի իոնացման էներգիան է): Սակայն, եթե հաշվի առնենք, որ ատոմի առաջին գրգռված վիճակի և հիմնական վիճակի էներգիաների տարբերությունը իոնացման էներգիայի կարգի է, ապա $T \ll I_{\text{հոս}} / \chi$ ջերմաստիճաններում գրեթե չեն լինի ոչ միայն իոնացված, այլև գրգռված ատոմներ: Այսպիսով, նշված պայմանի բավարարման դեպքում կարելի է համարել, որ գազի բոլոր ատոմները գտնվում են իրենց հիմնական վիճակում:

Քննարկենք սկզբում այն պարզագույն դեպքը, երբ հիմնական վիճակում գտնվող ատոմների ուղեծրային և սպինային մոմենտները հավասար են զրոյի ($L = S = 0$): Այդպիսին են, օրինակ, իներտ գազերը: Այդ դեպքում հիմնական վիճակը այլասերված չէ և (45.1) գումարում մնում է մեկ

անդամ՝ $Z = e^{-\frac{\varepsilon_0}{\chi T}}$: Տեղադրելով Z -ի այս արժեքը (44.6) ում և ստացված արտահայտությունը համեմատելով (44.18)-ի հետ, կստանանք

$$c_\nu = \frac{3}{2} \chi, \quad \xi = \frac{3}{2} \ln \frac{m}{2\pi \hbar^2}, \quad (45.2)$$

(ε_0 հաստատունը համընկնում է ատոմի հիմնական վիճակի էներգիայի հետ):

Եթե $L = 0$, բայց $S \neq 0$, ապա հիմնական վիճակը այլասերված է $g_0 = 2S + 1$ անգամ: Հետևաբար, ազատ էներգիան հաշվելիս, բավական է նախորդ արտահայտության մեջ քիմիական հաստատունին գումարել $\xi_S = \ln(2S + 1)$:

Ընդհանուր դեպքում, երբ $L \neq 0$, $S \neq 0$, հիմնական վիճակը, սպին-ուղեծրային փոխազդեցության հետևանքով, տրոհվում է մի շարք ենթամակարդակների (նուրբ կառուցվածք), որոնց թիվը որոշվում է ատոմի լրիվ մոմենտի ընդունած արժեքներով:

Եթե J լրիվ մոմենտով որոշվող մակարդակի էներգիան նշանակենք ε_J -ով (այդ մակարդակը $2J + 1$ անգամ այլասերված է), ապա (45.1) գումարը կընդունի հետևյալ տեսքը`

$$Z = \sum_J (2J + 1) e^{-\varepsilon_J / \chi T} : \quad (45.3)$$

Այս գումարը կարելի է հաշվել երկու սահմանային դեպքերում: Ենթադրենք $T \gg \varepsilon_J / \chi$; այդ դեպքում $e^{-\varepsilon_J / \chi T} \approx 1$ և Z -ը պարզապես հավասար է նուրբ կառուցվածքի բաղադրիչների թվին`  $(2S + 1)(2L + 1)$ : Գազի ջերմունակությունը կմնա նույնը` $c_V = \frac{3}{2} \chi$, իսկ քիմիական հաստատունին կգումարվի

$$\xi_{SL} = \ln(2S + 1)(2L + 1):$$

Մյուս սահմանային դեպքում, երբ $T \ll \varepsilon_J / \chi$, (45.3)

շարքում բավական է պահել միայն ամենացածր, $\varepsilon_J = 0$ էներգիայով բաղադրիչին համապատասխանող անդամը, այնպես որ քիմիական հաստատունը կմեծանա $\xi_J = \ln(2J + 1)$ -ով (ջերմունակությունը չի փոխվի):

Այսպիսով, բարձր և ցածր ջերմաստիճաններում գտնվող միատոմ իդեալական գազի ջերմունակությունը հաստատուն մեծություն է և հավասար է $c_V = \frac{3}{2} \chi$: Միջանկյալ տիրույթում c_V -ն կախված է T -ից և անցնում է մաքսիմումով:

Վերջապես, քննարկենք միջուկի i սպինի ազդեցությունը միատոմ գազի ջերմադինամիկական հատկությունների վրա: Ինչպես հայտնի է, միջուկի սպինի հաշվառումը բերում է ատոմի էներգիական սպեկտրի գերնուրբ կառուցվածքի: Բայց այդ դեպքում միջմակարդակային

հեռավորությունները այնքան փոքր են ($\Delta\varepsilon_i/\chi \sim (0.5 \div 1.5)K$), որ գազային վիճակում միշտ $\Delta\varepsilon_i \ll \chi T$: Համապատասխանաբար, կփոխվի ոչ թե գազի ներքին էներգիան (կամ ջերմունակությունը), այլ էնտրոպիան՝ քիմիական հաստատունը կաճի $\xi_i = \ln(2i+1)$ -ով:

§ 46. Երկատոմ իդեալական գազ: Պոտտական և տատանողական շարժումներ:

Երկատոմ գազերի հիմնական տարբերությունը միատոմ գազերից կայանում է նրանում, որ մոլեկուլները, բացի համընթաց շարժումից, կարող են պտտվել և տատանվել: Հասկանալի է, որ երկատոմ գազը որպես այդպիսին իմաստ ունի դիտարկել միայն այն դեպքում, եթե նրա ջերմաստիճանը փոքր է $I_{\eta\mu}/\chi$ -ից ($I_{\eta\mu}$ -ը մոլեկուլի դիսոցման էներգիան է): Կարևոր է, որ այդպիսի ջերմաստիճաններում չեն գրգռվի նաև մոլեկուլի էլեկտրոնային մակարդակները, քանի որ $I_{\eta\mu} \sim I_{\text{ion}}$: Այսպիսով, բացառելով համընթաց շարժումը, մոլեկուլի լրիվ էներգիան կարելի է ներկայացնել երեք գումարելիների տեսքով՝

$$\varepsilon'_k = \varepsilon_0 + \hbar\omega\left(n + \frac{1}{2}\right) + \frac{\hbar^2}{2I}l(l+1), \quad (46.1)$$

որտեղ ε_0 -ն մոլեկուլի հիմնական էլեկտրոնային վիճակի էներգիան է, երկրորդ անդամը՝ ատոմների տատանողական շարժման էներգիան (ω -ն տատանման հաճախությունն է, n -ը՝ տատանողական քվանտային թիվը), իսկ երրորդը՝ պտտական շարժման էներգիան (I -ն մոլեկուլի իներցիայի մոմենտն է, l -ը՝ պտտական քվանտային թիվը):

Տեղադրելով (46.1)-ը (44.8)-ում, կստանանք

$$L(T) = -\chi T \ln\left(\frac{m\chi T}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2} - \chi T \ln Z_{\text{պտ}} Z_{\text{տատ}} + \varepsilon_0 \quad (46.2)$$

Այս բանաձևում

$$Z_{\text{պտ}} = \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) e^{-\frac{\hbar^2 l(l+1)}{2I\chi T}} \quad (46.3)$$

և

$$Z_{\text{տատ}} = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\frac{\hbar\omega}{\chi T} \left(n + \frac{1}{2}\right)} \quad (46.4)$$

արտահայտությունները, համապատասխանաբար, պտտական և տատանողական շարժումներով պայմանավորված վիճակագրական գումարներն են, (46.3) բանաձևում հաշվի է առնված, որ պտտական էներգիայի վիճակները $2l+1$ անգամ այլասերված են: Տեղադրելով (46.2)-(46.4) բանաձևերը (44.7)-ում, կստանանք

$$F = F_{\text{հաճ.}} + F_{\text{պտ}} + F_{\text{տատ}} + N\varepsilon_0, \quad (46.5)$$

որտեղ

$$F_{\text{հաճ.}} = -N\chi T \ln \left[\frac{eV}{N} \left(\frac{m\chi T}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \right], \quad (46.6a)$$

$$F_{\text{պտ}} = -N\chi T \ln Z_{\text{պտ}}, \quad (46.6b)$$

$$F_{\text{տատ}} = -N\chi T \ln Z_{\text{տատ}} \quad (46.6c)$$

գումարելիները ազատ էներգիայի համընթաց, պտտական և տատանողական մասերն են; $m = m_1 + m_2$ -ը մոլեկուլի զանգվածն է (m_1 -ը և m_2 -ը մոլեկուլի կազմի մեջ մտնող ատոմների զանգվածներն են): F -ի հետ մեկտեղ գումարի տեսքով է ներկայացվում նաև ջերմունակությունը՝

$$c_V = c_{\text{հաճ.}} + c_{\text{պտ}} + c_{\text{տատ}}, \quad c_P = c_V + \chi: \quad (46.7)$$

Այստեղ $c_{\text{հաճ.}} = \frac{3}{2}\chi$, իսկ $c_{\text{պտ}}$, $c_{\text{տատ}}$ անդամները ջերմունակության պտտական և տատանողական մասերն են:

Ազատ էներգիայի պտտական մասը որոշելու համար պետք է հաշվել $Z_{\text{պտ}}$ -ը: Կատարենք նշանակում.

$$T_c = \hbar^2 / 2\chi I, \quad (46.8)$$

T_c -ն կոչվում է պտտական շարժման բնութագրական ջերմաստիճան: Այստեղից

$$Z_{\text{պտ}} = \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) e^{-\frac{T_c}{T} l(l+1)}: \quad (46.9)$$

Երկատոմ մոլեկուլների գերակշռող մեծամասնության համար T_c -ն ավելի ցածր է, քան նորմալ ձնշման տակ գտնվող գազի խտացման ջերմաստիճանը: Բացառություն են կազմում միայն ջրածնի և ծանր ջրածնի մոլեկուլները, որոնց իներցիայի մոմենտը փոքր է: Այլ կերպ ասած, երկատոմ գազերի մեծամասնության համար $T_c \ll T$: Այդ դեպքում (46.9) գումարում, շնորհիվ $(2l+1)$ արտադրիչի, ներդրում են տալիս հիմնականում մեծ քվանտային թվերով անդամները, որոնք փոփոխվում են գրեթե անընդհատորեն: Ուրեմն՝ գումարումը կարող ենք փոխարինել ինտեգրումով՝

$$Z_{\text{պտ}} \approx \int_0^{\infty} (2l+1) e^{-\frac{T_c}{T} l(l+1)} dl: \quad (46.10)$$

Կատարելով փոփոխականի փոխարինում՝ $y = l(l+1)$, կստանանք

$$Z_{\text{պտ}} = \int_0^{\infty} e^{-\frac{T_c}{T} y} dy = \frac{T}{T_c} = \frac{2I\chi T}{\hbar^2}: \quad (46.11)$$

Այսպիսով, բարձր ջերմաստիճաններում $F_{\text{պտ}}$ -ը, համաձայն (46.6b) և (46.11) բանաձևերի տրվում է

$$F_{\text{պտ}} = -N\chi T \ln \chi T - N\chi T \ln(2I/\hbar^2) \quad (46.12)$$

արտահայտությամբ, որտեղից

$$c_{\text{պտ}} = \chi, \quad \xi_{\text{պտ}} = \ln(2I/\hbar^2): \quad (46.13)$$

Ցածր ջերմաստիճաններում (այս դեպքը հետաքրքրություն է ներկայացնում ջրածնից և նրա իզոտոպներից բաղկացած գազի համար), բավական է բավարարվել (46.9) շարքի առաջին երկու անդամներով՝

$$Z_{\text{պլ}} = 1 + 3e^{-2\frac{T_c}{T}} : \quad (46.14)$$

Ազատ էներգիայի համար, նույն մոտավորությամբ կստանանք

$$F_{\text{պլ}} = -3N\chi T e^{-2\frac{T_c}{T}} : \quad (46.15)$$

Միաժամանակ

$$S_{\text{պլ}} = -\frac{\partial F_{\text{պլ}}}{\partial T} = 3N\chi \left(1 + 2\frac{T_c}{T}\right) e^{-2\frac{T_c}{T}} , \quad (46.16)$$

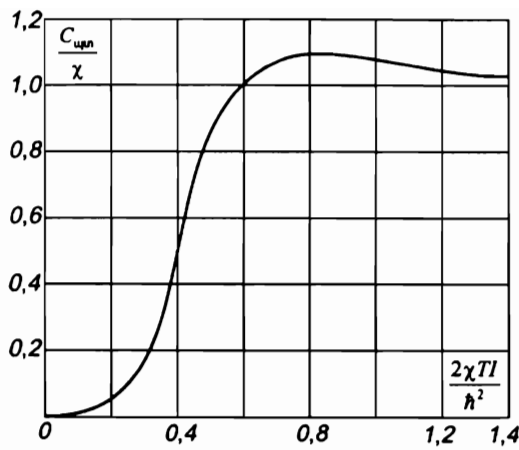
$$U_{\text{պլ}} = F_{\text{պլ}} + TS_{\text{պլ}} = 6N\chi T_c e^{-2\frac{T_c}{T}} , \quad (46.17)$$

$$c_{\text{պլ}} = \frac{1}{N} \frac{\partial U_{\text{պլ}}}{\partial T} = 12\chi \left(\frac{T_c}{T}\right)^2 e^{-2\frac{T_c}{T}} , \quad (46.18)$$

Այս բանաձևերից երևում է, որ ցածր ջերմաստիճաններում պտտական շարժման ներդրումը ջերմադինամիկական ֆունկցիաներում էքսպոնենցիալ օրենքով ձգտում է 0-ի:

Ընդհանուր դեպքում, երբ գազի ջերմաստիճանը կամայական է, $Z_{\text{պլ}}$ վիճակագրական գումարը կարելի է հաշվել թվային եղանակով: Նկ. 20-ում բերված է T/T_c անչափս ջերմաստիճանից $c_{\text{պլ}}/\chi$ մեծության կախման գրաֆիկը: Գրաֆիկից երևում է, որ $c_{\text{պլ}}(T)$ ֆունկցիան հասնում է իր առավելագույն՝ $c_{\text{պլ}} = 1.1\chi$ արժեքին $T/T_c = 0.81$ կետում, որից հետո ասիմպտոտորեն մոտենում է $c_{\text{պլ}} = \chi$ դասական արժեքին:

Այժմ հաշվենք երկատոմ գազի տատանողական շարժման ազատ էներգիան: Հարկ է նշել, որ մոլեկուլի տատանողական սպեկտրի գրգռման համար անհրաժեշտ են ավելի բարձր ջերմաստիճաններ, քան պտտական սպեկտրի գրգռման համար: Դա հետևանք է այն բանի, որ տատանողական շարժման էներգիայի հարևան մակարդակների հեռավորությունը շատ ավելի մեծ է, քան պտտական շարժման համապատասխան մակարդակներինը:



Նկ. 20

Տատանողական շարժմամբ պայմանավորված (46.4) վիճակագրական գումարը հեշտ է հաշվել, քանի որ այն իրենից ներկայացնում է անվերջ նվազող երկրաչափական պրոգրեսիա: Եթե, պարզության համար, զրոյական տատանումների $\frac{1}{2}\hbar\omega$ էներգիան միացնենք ε_0 էլեկտրոնային էներգիային, ապա հարկավոր է հաշվել հետևյալ գումարը՝

$$\sum_{n=0}^{\infty} e^{-\frac{\hbar\omega}{\chi T} n} = \frac{1}{1 - e^{-\hbar\omega/\chi T}}: \quad (46.19)$$

Այստեղից, (46.6c) բանաձևի համաձայն կստանանք

$$F_{\text{տատ}} = N\chi T \ln\left(1 - e^{-\hbar\omega/\chi T}\right): \quad (46.20)$$

Տատանողական շարժման ներդրումը այլ ջերմադինամիկական մեծություններում տրվում է հետևյալ արտահայտություններով՝

$$S_{\text{տառ}} = -\frac{\partial F_{\text{տառ}}}{\partial T} = -N\chi \ln \left(1 - e^{-\frac{\hbar\omega}{\chi T}} \right) + \frac{N\hbar\omega}{T \left(e^{\frac{\hbar\omega}{\chi T}} - 1 \right)}, \quad (46.21)$$

$$U_{\text{տառ}} = F_{\text{տառ}} + TS_{\text{տառ}} = \frac{N\hbar\omega}{e^{\frac{\hbar\omega}{\chi T}} - 1}, \quad (46.22)$$

$$c_{\text{տառ}} = \frac{1}{N} \frac{\partial U_{\text{տառ}}}{\partial T} = \chi \left(\frac{\hbar\omega}{\chi T} \right)^2 \frac{e^{\frac{\hbar\omega}{\chi T}}}{\left(e^{\frac{\hbar\omega}{\chi T}} - 1 \right)^2} : \quad (46.23)$$

Բարձր ջերմաստիճաններում ($\chi T \gg \hbar\omega$) (46.20) բանաձևից կստանանք

$$F_{\text{տառ}} = -N\chi T \ln \chi T + N\chi T \ln \hbar\omega, \quad (46.24)$$

որին համապատասխանում են $c_{\text{տառ}} = \chi$ ջերմունակությունը և $\xi_{\text{տառ}} = -\ln \hbar\omega$ քիմիական հաստատունը:

Ցածր ջերմաստիճաններում ($\chi T \ll \hbar\omega$) (46.20), (46.23) բանաձևերից հետևում են

$$F_{\text{տառ}} = -N\chi T e^{-\hbar\omega/\chi T}, \quad (46.25)$$

$$c_{\text{տառ}} = \chi \left(\frac{\hbar\omega}{\chi T} \right)^2 e^{-\frac{\hbar\omega}{\chi T}} \quad (46.26)$$

արտահայտությունները:

Ամփոփելով երկատոմ գազի համար ստացված արդյունքները, կարելի է եզրակացնել, որ բարձր ջերմաստիճաններում, երբ գրգռված են մոլեկուլների ինչպես պտտական, այնպես էլ տատանողական էներգիական մակարդակները, ջերմունակությունը կախված չէ ջերմաստիճանից և հավասար է

$$c_v = \frac{7}{2} \chi, \quad c_p = \frac{9}{2} \chi; \quad (46.27)$$

$$\xi = \ln \left[\frac{2I}{\omega} \left(\frac{m}{2\pi\hbar^4} \right)^{\frac{3}{2}} \right]; \quad (46.28)$$

Ցածր ջերմաստիճաններում ազատ էներգիան (և մյուս ջերմադինամիկական մեծությունները) հաշվելիս ինչպես պտտական, այնպես էլ տատանողական շարժումներով պայմանավորված ուղղումները կարելի է արհամարել: Ուրիշ խոսքով, ցածր ջերմաստիճաններում երկատոմ գազը իրեն պահում է միատոմ գազի նման:

§ 47. Բազմատոմ իդեալական գազ

Բազմատոմ մոլեկուլներից կազմված իդեալական գազի դիտարկումը քիչ է տարբերվում է երկատոմ իդեալական գազի դիտարկումից: Ազատ էներգիայի համընթաց մասը նախկինի պես արտահայտվում է (46.6a) բանաձևով: Սակայն պետք է հաշվի առնել, որ բազմատոմ մոլեկուլների իներցիայի մեծ մոմենտների շնորհիվ պտտական շարժումը կարելի է նկարագրել դասական վիճակագրությամբ (բացառություն են կազմում մեթանը և նրա իզոտոպները): Այդ դեպքում վիճակագրական գումարի փոխարեն անհրաժեշտ է հաշվել վիճակագրական իստեգրալ՝

$$Z_{\text{պտ}} = \frac{1}{\ell} \int e^{-\varepsilon(\vec{M})/\hbar^2} \frac{dM_x dM_y dM_z d\varphi_x d\varphi_y d\varphi_z}{(2\pi\hbar)^3}, \quad (47.1)$$

որտեղ $\varepsilon(\vec{M})$ -ը պտտման կինետիկ էներգիան է՝

$$\varepsilon(\vec{M}) = \frac{M_x^2}{2I_1} + \frac{M_y^2}{2I_2} + \frac{M_z^2}{2I_3}, \quad (47.2)$$

$\vec{M}$ -ը՝ մոլեկուլի իմպուլսի մոմենտը; x, y, z առանցքները համընկնում են մոլեկուլի իներցիայի գլխավոր առանցքների հետ; I_1, I_2, I_3 -ը իներցիայի

գլխավոր մոմենտներն են, $d\varphi_x, d\varphi_y, d\varphi_z$ -ը՝ x, y, z առանցքների նկատմամբ պտույտի անվերջ փոքր անկյունները, ℓ -ը մոլեկուլի իրարից չտարբերվող կողմնորոշումների թիվն է՝

Ինտեգրելով (47.1)-ը, կստանանք

$$Z_{\text{պտ}} = \frac{(2\chi T)^{3/2} (\pi I_1 I_2 I_3)^{1/2}}{\ell \hbar^3} : \quad (47.3)$$

Համապատասխանաբար, ազատ էներգիայի համար ստացվում է

$$F_{\text{պտ}} = -\frac{3}{2} N \chi T \ln \chi T - N \chi T \ln \frac{(8\pi I_1 I_2 I_3)^{1/2}}{\ell \hbar^3} \quad (47.4)$$

արտահայտությունը, որտեղից կստանանք

$$c_{\text{պտ}} = \frac{3}{2} \chi, \quad \xi_{\text{պտ}} = \ln \frac{(8\pi I_1 I_2 I_3)^{1/2}}{\ell \hbar^3} : \quad (47.5)$$

Գծային մոլեկուլների դեպքում, որոնք, ինչպես և երկատոմ մոլեկուլները, օժտված են պտտական շարժման երկու ազատության աստիճանով, (47.5) բանաձևի փոխարեն կստանանք $c_{\text{պտ}} = \chi$, $\xi_{\text{պտ}} = \ln(2I/\ell \hbar^2)$: Այստեղ ℓ -ը կարող է ընդունել երկու արժեք՝ $\ell = 1$, եթե մոլեկուլը համաչափ չէ և $\ell = 2$, եթե համաչափ է:

Բազմատոմ գազի տատանողական ազատ էներգիան հաշվելու համար պետք է իմանալ մոլեկուլի տատանողական ազատության աստիճանների թիվը: Եթե մոլեկուլում ատոմների թիվը n է, ապա տատանողական ազատության աստիճանների թիվն է $s = 3n - 6$ (ոչ-գծային մոլեկուլ), որտեղ 6-ը համընթաց և պտտական ազատության աստիճանների թիվն է: Տատանողական ազատության աստիճանների թիվը համընկնում է մոլեկուլի նորմալ տատանումների թվի հետ, որոնցից յուրաքանչյուրին

* Փաստորեն ℓ -ն մոլեկուլի համաչափության առանցքների թիվն է (ներառյալ նույնական՝ 360° -ով պտտող առանցքը): Ոչ-համաչափ մոլեկուլների համար $\ell = 1$, համաչափ մոլեկուլների դեպքում $\ell \neq 1$: Օրինակ H_2O մոլեկուլի համար (համարժեք է հավասարասրուն եռանկյանը) $\ell = 2$, NH_3 -ի համար (կանոնավոր եռանկյուն բուրգ) $\ell = 3$, (կանոնավոր վեցանկյուն) $\ell = 12$ և այլն:

համապատասխանում է ω_α հաճախություն ($\alpha = 1, 2, \dots, 3n - 6$): Եթե տատանումներն իրարից անկախ են (բացակայում են աններդաշնակությունները), ապա ազատ էներգիայի համար կստանանք՝

$$F_{\text{տատ}} = N\chi T \sum_{\alpha=1}^s \ln \left(1 - e^{-\frac{\hbar\omega_\alpha}{\chi T}} \right): \quad (47.8)$$

Բարձր ջերմաստիճաններում ($\chi T \gg \hbar\omega_\alpha$) յուրաքանչյուր նորմալ տատանման ավանդը ազատ էներգիայի արտահայտության մեջ տրվում է

$$F_{\text{տատ}}^{(\alpha)} = -N\chi T \ln \frac{\hbar\omega_\alpha}{\chi T} \quad (47.9)$$

բանաձևով, որտեղից $c_{\text{տատ}}^{(\alpha)} = \chi$ և մեկ մոլեկուլին վերագրվող տատանողական ջերմունակության համար կստացվի

$$c_{\text{տատ}} = s\chi: \quad (47.10)$$

Գործնականում, սակայն, այս սահմանային դեպքը չի իրականացվում, քանի որ մոլեկուլները դիսոցվում են ավելի ցածր ջերմաստիճաններում:

§48. Քվանտային իդեալական գազի ջերմադինամիկան

Սովորական գազերը ջերմաստիճանների, կոնցենտրացիաների, մասնիկների զանգվածների լայն միջակայքում բավարարում են (40.1) անհավասարությանը և, հետևաբար, նկարագրվում են Բոլցմանի բաշխմամբ: Դրա հետ մեկտեղ (40.1) պայմանը խախտվում է փոքր զանգվածով տարրական մասնիկներից (էլեկտրոններ, ֆոտոններ և այլն) կազմված իդեալական գազի համար: Նման դեպքերում անհրաժեշտ է դիմել քվանտային վիճակագրությանը:

Դիտարկենք իդեալական գազ, որը բաղկացած է տարրական մասնիկներից, կամ էլ այնպիսի մասնիկներից, որոնց տվյալ պայմաններում կա-

* էլեկտրոնային ε_0 էներգիային գումարվում է մոլեկուլի $\frac{1}{2} \sum_{\alpha} \hbar\omega_\alpha$ զրոյական էներգիան:

րելի է համարել տարրական: Այդ դեպքում մասնիկները կատարում են զուտ համընթաց շարժում, որը միշտ քվազիդասական է և որոշվում է

$$\varepsilon = \frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m} = \frac{p^2}{2m} \quad (48.1)$$

կիսետիկ էներգիայով: Տեղադրելով (48.1)-ը (41.7)-ում, քվազիդասական մոտավորությամբ գումարը փոխարինենք ինտեգրալով՝

$$\sum_k \rightarrow \int g \frac{d\vec{p} d\vec{q}}{(2\pi\hbar)^3}, \quad (48.2)$$

որտեղ ենթինտեգրալային արտահայտությունը մասնիկի ֆազային ծավալի $d\vec{p} d\vec{q}$ տարրին համապատասխանող քվանտային վիճակների թիվն է, $g = 2S + 1$ բազմապատկիչը հաշվի է առնում մասնիկի սպինի հնարավոր ուղղությունները: Ինտեգրելով (41.7)-ը գազի V ծավալով և $\vec{p}$ իմպուլսի բոլոր ուղղություններով, կստանանք՝

$$N = \frac{gV}{2\pi^2 \hbar^3} \int_0^\infty \frac{p^2 dp}{e^{\frac{\varepsilon - \mu}{kT}} \pm 1}: \quad (48.3)$$

Հաշվի առնելով, որ $p^2 dp = 2^{\frac{1}{2}} m^{\frac{3}{2}} \varepsilon^{\frac{1}{2}} d\varepsilon$, (48.3) արտահայտությունը ներկայացնենք այսպես՝

$$N = \frac{gVm^{\frac{3}{2}}}{2^{\frac{1}{2}} \pi^2 \hbar^3} \int_0^\infty \frac{\varepsilon^{\frac{1}{2}} d\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon - \mu}{kT}} \pm 1}: \quad (48.4)$$

Այժմ, ներմուծելով $x = \varepsilon/kT$ նոր փոփոխականը, (48.4) բանաձևի փոխարեն կունենանք՝

$$\frac{N}{V} = \frac{g(mkT)^{\frac{3}{2}}}{2^{\frac{1}{2}} \pi^2 \hbar^3} \int_0^\infty \frac{x^{\frac{1}{2}} dx}{e^{\frac{x - \mu}{kT}} \pm 1}: \quad (48.5)$$

*Այս պարագրաֆում ստացված բանաձևերում վերին նշանը համապատասխանում է ֆերմի-գազին, իսկ ստորինը՝ բոզե-գազին:

(48.5) հավասարումը արտահայտում է μ քիմիական պոտենցիալի անբացահայտ կապը գազի T ջերմաստիճանի և N/V կոնցենտրացիայի հետ:

Ճիշտ նույն ձևով (41.6), (48.1), (48.2) բանաձևերից կստանանք

$$\Omega = \mp \frac{\chi T g V m^{3/2}}{2^{1/2} \pi^2 \hbar^3} \int_0^\infty \varepsilon^{1/2} \ln \left(1 \pm e^{\frac{\mu - \varepsilon}{\chi T}} \right) d\varepsilon : \quad (48.6)$$

Լոգարիթմից ազատվելու համար օգտվենք $\varepsilon^{1/2} d\varepsilon = \frac{2}{3} d\varepsilon^{3/2}$ նույնությունից և կատարենք մասերով ինտեգրում: Կստանանք՝

$$\Omega = -\frac{2}{3} \frac{g V m^{3/2}}{2^{1/2} \pi^2 \hbar^3} \int_0^\infty \frac{\varepsilon^{3/2} d\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon - \mu}{\chi T}} \pm 1} : \quad (48.7)$$

Այս բանաձևից, հաշվի առնելով $\Omega = -PV$ առնչությունը, իսկույն կարելի է ստանալ գազի ձևումը՝

$$P = \frac{2}{3} \frac{g m^{3/2}}{2^{1/2} \pi^2 \hbar^3} \int_0^\infty \frac{\varepsilon^{3/2} d\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon - \mu}{\chi T}} \pm 1} : \quad (48.8)$$

Վերջինս, փոփոխականի փոխարինմամբ, ներկայացվում է հետևյալ արտահայտությամբ՝

$$P = \frac{g(2m^3 \chi^5 T^5)^{1/2}}{3\pi^2 \hbar^3} \int_0^\infty \frac{x^{3/2} dx}{e^{\frac{x - \mu}{\chi T}} \pm 1} : \quad (48.9)$$

(48.9) և (48.5) բանաձևերը պարամետրական ձևով տալիս են քվանտային իդեալական գազի վիճակի հավասարումը, այսինքն P , T և N/V մեծությունների փոխադարձ կապը:

Քվանտային իդեալական գազի ներքին էներգիան որոշվում է հետևյալ բանաձևով՝

$$U = \int_0^{\infty} \varepsilon dN = \frac{gVm^{3/2}}{2^{1/2}\pi^2\hbar^3} \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon^{3/2} d\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon-\mu}{\chi T}} \pm 1}, \quad (48.10)$$

որը $(-2/3)$ գործակցի ծշտությամբ համընկնում է գազի Ω պոտենցիալի հետ՝

$$\Omega = -\frac{2}{3}U: \quad (48.11)$$

Կրկին հաշվի առնելով, որ $\Omega = -PV$, կստանանք

$$PV = \frac{2}{3}U: \quad (48.12)$$

Այս առնչությունը ծիշտ է ինչպես քվանտային, այնպես էլ բոլցմանյան գազի համար: Այսպես, տեղադրելով (48.12)-ում ներքին էներգիայի $U = \frac{3}{2}N\chi T$ դասական արտահայտությունը, կստանանք Կլապեյրոն-Մենդելեևի հավասարումը:

§ 49. Այլասերված քվանտային գազեր

Եթե քվանտային գազում տեղի ունի (40.1) պայմանին հակառակ պայմանը՝

$$\frac{N}{V} \left(\frac{h^2}{m\chi T} \right)^{3/2} \gg 1, \quad (49.1)$$

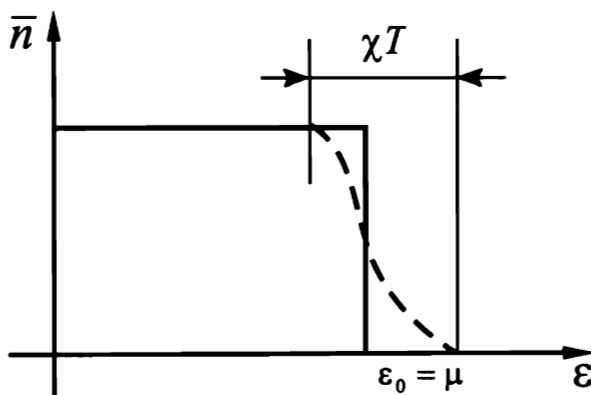
ապա ասում են, որ գազը այլասերված է: Ինչպես հեշտ է նկատել, տված զանգվածի դեպքում այլասերումը տեղի է ունենում ցածր ջերմաստիճանների կամ մեծ կոնցենտրացիաների (խտությունների) դեպքում: Նման պայմաններում քվանտային երևույթները դրսևորվում են ավելի բացահայտ ձևով, ուստի պետք է սպասել, որ ֆերմիոններից և բոզոններից կազմված գազերի

վարքը խստիվ կտարբերվի: Այդ պատճառով ֆերմի- և բոզե-գազերի հատկությունները ուսումնասիրենք առանձին-առանձին:

Այլասերված գազի ուսումնասիրությունը սկսենք ֆերմի-մասնիկներից կազմված համակարգից: Այդպիսի համակարգի օրինակներ են ազատ էլեկտրոնային գազը մետաղներում, նեյտրոնային գազը՝ գերխիտ աստղերում և այլն: Սկզբում դիտարկենք ֆերմի-գազ, որը գտնվում է հիմնական վիճակում, երբ $T = 0K$: Այդ դեպքում (49.1) պայմանը կբավարարվի գազի ցանկացած խտությունների դեպքում: Ընդունված է $T = 0$ ջերմաստիճանում գտնվող գազին անվանել լրիվ այլասերված: Ինչպես հետևում է (41.3) բանաձևից, երբ $T \rightarrow 0$

$$\bar{n}(\varepsilon) = \theta(\varepsilon_0 - \varepsilon) = \begin{cases} 1, & \varepsilon < \varepsilon_0 \\ 0, & \varepsilon > \varepsilon_0 \end{cases}, \quad (49.2)$$

որտեղ ε_0 -ն գազի քիմիական պոտենցիալն է $T = 0$ ջերմաստիճանում, $\theta(x)$ -ը Հևիսայդի ֆունկցիան է: Սա նշանակում է, որ մասնիկները, ենթարկվելով Պաուլիի սկզբունքին, լրացնում են ε_0 -ից ցածր ընկած բոլոր էներգիական մակարդակները: ε_0 -ն կոչվում է սահմանային կամ ֆերմիի մակարդակ: Ֆերմիի բաշխումը բացարձակ զրո ջերմաստիճանում պատկերված է նկ. 21-ում հոծ գծով:



նկ. 21

Տեղադրելով (49.2) ֆունկցիան (48.4), (48.10) բանաձևերում, կստանանք լրիվ ալյասերված ֆերմի-գազի մասնիկների թիվն ու ներքին էներգիան, արտահայտված ε_0 -ով՝

$$N = \frac{2^{1/2} g V m^{3/2} \varepsilon_0^{3/2}}{3 \pi^2 \hbar^3}, \quad (49.3)$$

$$U = \frac{2^{1/2} g V m^{3/2} \varepsilon_0^{5/2}}{5 \pi^2 \hbar^3}, \quad (49.4)$$

Իր հերթին, (49.3) բանաձևից, սահմանային էներգիան կարելի է արտահայտել գազի կոնցենտրացիայով՝

$$\varepsilon_0 = \left(\frac{6 \pi^2}{g} \right)^{2/3} \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{N}{V} \right)^{2/3}: \quad (49.5)$$

Այժմ, հաշվի առնելով (49.5) արտահայտությունը, ներքին էներգիան կարելի է ներկայացնել հետևյալ տեսքով՝

$$U = \frac{3}{10} V \left(\frac{6 \pi^2}{g} \right)^{2/3} \frac{\hbar^2}{m} \left(\frac{N}{V} \right)^{5/3}: \quad (49.6)$$

Այստեղից, օգտագործելով (48.11) և (48.12) առնչությունները, անմիջապես կստանանք

$$\Omega = -\frac{1}{5} V \left(\frac{6 \pi^2}{g} \right)^{2/3} \frac{\hbar^2}{m} \left(\frac{N}{V} \right)^{5/3} \quad (49.7)$$

և

$$P = \frac{1}{5} \left(\frac{6 \pi^2}{g} \right)^{2/3} \frac{\hbar^2}{m} \left(\frac{N}{V} \right)^{5/3}: \quad (49.8)$$

Վերջինս լրիվ ալյասերված ֆերմի-գազի վիճակի հավասարումն է: Այսպիսով, ֆերմի-գազի ճնշումը բացարձակ զրո ջերմաստիճանում համեմատական է մասնիկների կոնցենտրացիայի $5/3$ աստիճանին:

Սահմանային ε_0 էներգիային համապատասխանում է $p_0 = \sqrt{2m\varepsilon_0}$ սահմանային իմպուլսը, որը, համաձայն (49.5)-ի, տրվում է

$$p_0 = \left(\frac{6\pi^2}{g} \right)^{1/3} \hbar \left(\frac{N}{V} \right)^{1/3} \quad (49.9)$$

բանաձևով: Վերջինս, իմպուլսային տարածության մեջ, որոշում է գնդային ֆերմի-մակերևույթի շառավիղը:

Լրիվ ալյասերված գազի համար ստացված (49.2)-(49.9) բանաձևերը կարելի է դիտել որպես մոտավոր բանաձևեր (49.1) պայմանին բավարարող ջերմաստիճանների համար: Եթե ներմուծենք ֆերմի-գազի $T_0 = \varepsilon_0/\chi$ ալյասերման ջերմաստիճանը, ապա (49.1) պայմանը կընդունի $T \ll T_0$ տեսքը: Այդ պայմանին բավարարող ջերմաստիճանների համար կարելի է ստանալ ֆերմի-գազի ջերմադինամիկական հատկությունների կախումը T -ից: Դրանով և հաշվի կառնվի $T=0$ ջերմաստիճանին համապատասխանող աստիճանաձև բաշխման "լողումը" $T \geq 0$ ջերմաստիճաններում (տես նկ. 21-ի կետագիծը):

Վերլուծենք (48.7) ֆունկցիան շարքի T/T_0 փոքր պարամետրի աստիճաններով, պահելով T^2 -ն համեմատական անդամները: Կստանանք՝

$$\Omega = \Omega_0 - V \frac{gm^{3/2}}{2^{1/2}6\hbar^3} (\chi T)^2 \mu^{1/2}: \quad (49.10)$$

Այստեղ Ω_0 -ն գազի ջերմադինամիկական պոտենցիալն է $T=0$ ջերմաստիճանում, որը տրվում է (49.7) բանաձևով: Երկրորդ գումարելին Ω_0 -ի փոքր ուղղումն է, որտեղ μ -ն պետք է փոխարինել $T=0$ -ում նրա ունեցած ε_0 արժեքով: Նույն մոտավորությամբ $F = \Omega + \mu N$ առնչությունից կստանանք գազի ազատ էներգիան՝

* Օգտագործվում է հետևյալ մոտավոր բանաձևը՝ $I(\mu) = \int_0^\infty \frac{f(\varepsilon)d\varepsilon}{e^{(\varepsilon-\mu)/kT} + 1} \approx \int_0^\mu f(\varepsilon)d\varepsilon + \frac{\pi^2}{6} (\chi T)^2 f'(\mu)$, որտեղ $f(\varepsilon)$ -ը կամայական ֆունկցիա է, բայց այպիսին, որ $I(\mu)$ ինտեգրալը զուգամիտի:

$$F = F_0 - \frac{1}{2} b T^2 V \left(\frac{N}{V} \right)^{1/3}, \quad (49.11)$$

որտեղ

$$b = \left(\frac{\pi g}{6} \right)^{2/3} \frac{m \chi^2}{\hbar^2}, \quad (49.12)$$

F_0 -ն ազատ էներգիան է $T=0$ ջերմաստիճանում: F_0 -ն որոշվում է (49.6) արտահայտությամբ, քանի որ $T=0$ կետում $F_0 = U_0$: Այժմ, (49.11)-ից

$$S = -\frac{\partial F}{\partial T} = b T V \left(\frac{N}{V} \right)^{1/3}, \quad (49.13)$$

$$C_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{V,N} = b T V \left(\frac{N}{V} \right)^{1/3}, \quad (49.14)$$

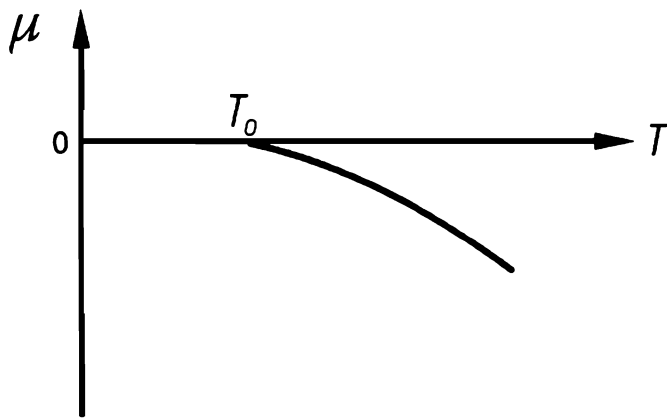
$$U = U_0 + \frac{1}{2} b T^2 V \left(\frac{N}{V} \right)^{1/3}: \quad (49.15)$$

Այսպիսով, այլասերված ֆերմի-գ զի ջերմունակությունն ու էնտրոպիան հավասար են իրար և երբ $T \rightarrow 0$, գծային օրենքով ձգտում են զրոյի:

Անցնենք ցածր ջերմաստիճաններում գտնվող բոզե-գազի հատկությունների ուսումնասիրմանը: Բոզե-գազում, ի տարբերություն ֆերմի-գազի, Պաուլիի սկզբունքը չի գործում: Հետևաբար, $T=0$ K ջերմաստիճանում, համաձայն էներգիայի միևնույնի սկզբունքի, բոլոր մասնիկները կգտնվեն $\varepsilon=0$ վիճակում: Եթե ջերմաստիճանը զրո չէ, ապա (48.5) բանաձևից (ստորին նշանը) կստանանք քիմիական պոտենցիալի կախումը (N/V) -ից և T -ից`

$$\frac{N}{V} = \frac{g(m\chi T)^{3/2}}{2^{1/2} \pi^2 \hbar^3} \int_0^\infty \frac{x^{1/2} dx}{e^{\frac{x-\mu}{\chi T}} - 1}: \quad (49.16)$$

Նկատենք, որ այս բանաձևի ստացման ժամանակ մասնիկների կուտակումը $\varepsilon = 0$ էներգիայով վիճակում հաշվի չի առնված: Ակներև է, որ եթե գազի կոնցենտրացիան անփոփոխ է, իսկ ջերմաստիճանը նվազում է, ապա (49.16) բանաձևում ինտեգրալի արժեքը պետք է աճի: Քանի որ բոզե-գազի համար $\mu \leq 0$, $(d\mu/dT) \leq 0$ (վերջինս կարելի է ստուգել, ածանցելով (49.16)-ը ըստ T -ի), ապա դա տեղի կունենա, եթե μ -ն բացարձակ արժեքով նվազի: Որոշ $T = T_0$ ջերմաստիճանում μ -ն դառնում է զրո և այլև չի փոփոխվում մինչև $T = 0$ կետը (տես. նկ.22): Այդ ջերմաստիճանը



Նկ. 22

կոչվում է բոզե-գազի այլասերման ջերմաստիճան և որոշվում է հետևյալ հավասարումից՝

$$\frac{N}{V} = \frac{g(m\chi T_0)^{3/2}}{2^{1/2} \pi^2 \hbar^3} \int_0^\infty \frac{x^{1/2} dx}{e^x - 1}, \quad (49.17)$$

որտեղից՝

* Վերջին ինտեգրալը հաշվում են հետևյալ բանաձևով՝

$$\int \frac{x^{s-1} dx}{e^x - 1} = \Gamma(s) \zeta(s), \quad s > 1,$$

որտեղ $\Gamma(s)$ -ը գամմա-ֆունկցիան է, $\zeta(s)$ -ը՝ Ռիմանի ծետա-ֆունկցիան: Տվյալ դեպքում $s = \frac{3}{2}$,

$$\Gamma\left(\frac{3}{2}\right) = \frac{\sqrt{\pi}}{2}, \quad \zeta\left(\frac{3}{2}\right) = 2.612:$$

$$T_0 = \frac{3,31 \cdot \hbar^2}{g^{2/3} m \chi} \left(\frac{N}{V} \right)^{2/3} : \quad (49.18)$$

Երբ $T < T_0$ -ից, (49.16) բանաձևում μ -ն պետք է փոխարինել զրոյով: Բայց այդ դեպքում այն կորոշի ոչ թե մասնիկների լրիվ թիվը, այլ այն մասնիկների թիվը, որոնց էներգիան՝ $\varepsilon > 0$: Հետևաբար, (49.16)-(49.18) բանաձևերից կստանանք

$$N_{\varepsilon > 0} = \frac{gV(m\chi T)^{3/2}}{2^{1/2} \pi^2 \hbar^3} \int_0^\infty \frac{x^{1/2} dx}{e^x - 1} = N \left(\frac{T}{T_0} \right)^{3/2} : \quad (49.19)$$

Մնացած մասնիկները գտնվում են $\varepsilon = 0$ էներգիայով վիճակում: Նրանց թիվը, համաձայն (49.19) առնչության, հավասար է

$$N_{\varepsilon = 0} = N \left[1 - \left(\frac{T}{T_0} \right)^{3/2} \right] : \quad (49.20)$$

Այս բանաձևից պարզորոշ երևում է, որ երբ $T \rightarrow 0$, բոլոր մասնիկները հայտնվում են հիմնական՝ $\varepsilon = 0$ վիճակում: Այս երևույթը ստացել է *Բոզե-էյնշտեյնի խտացում* անունը: Այսպիսով, ցածր ջերմաստիճաններում իդեալական բոզե-գազը կարելի է համարել երկու տարբեր վիճակներում գտնվող գազերի խառնուրդ. քվանտային գազի, որի բաշխումը նկարագրված է (41.5) ֆունկցիայով, և "խտացված" գազի, որը գտնվում է էներգիայի ամենացածր՝ $\varepsilon = 0$ վիճակում: Իհարկե, նշենք, որ "խտացումը" տեղի է ունենում իմպուլսային տարածության մեջ: Գտնենք բոզե-գազի ջերմադինամիկական հատկությունները բնութագրող մեծությունների կախումը ջերմաստիճանից $T < T_0$ տիրույթում ($\mu = 0$): Ներքին էներգիան որոշվում է (48.10)-ից՝

$$U = \frac{gVm^{3/2}(\chi T)^{5/2}}{2^{1/2} \pi^2 \hbar^3} \int_0^\infty \frac{x^{3/2} dx}{e^x - 1} : \quad (49.21)$$

* Մասնիկների թվի պահպանման օրենքի այս թվացող խախտումը պայմանավորված նրանով, որ $T < T_0$ ջերմաստիճաններում արդարացի չէ (48.2) քվադրատական անցումը, որի հիման վրա ստացվել է (49.16) բանաձևը:

$$U = 0.128 \frac{g V m^{3/2}}{\hbar^3} (\chi T)^{5/2} = 0.77 N \chi T \left(\frac{T}{T_0} \right)^{3/2} : \quad (49.22)$$

Այտեղից հեշտությամբ կգտնենք

$$\left. \begin{aligned} C_v &= \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v = \frac{5}{2} \frac{U}{T}, \\ S &= \int_0^T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_v dT = \int_0^T \frac{C_v}{T} dT = \frac{5}{3} \frac{U}{T}, \\ F &= U - TS = -\frac{2}{3} U, \\ G &= F - \mu N = F = -\frac{2}{3} U, \\ P &= - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T = \frac{2}{3} \frac{U}{V} : \end{aligned} \right\} \quad (49.23)$$

Վերջին բանաձևը իդեալական բոզե-գազի վիճակի հավասարումն է: Տեղադրելով այդ հավասարման մեջ U -ի արժեքը ((49.22) բանաձև), կստանանք, որ ճնշումը համեմատական է ջերմաստիճանի $\frac{5}{2}$ աստիճանին և կախված չէ ծավալից: Դրա պատճառը հեշտ է հասկանալ. "խտացված" մասնիկների իմպուլսը՝ $p = 0$, ուստի նրանք ճնշում չեն ստեղծում գազում:

§ 50. Սև ճառագայթում: Պլանկի բանաձևը

Ջերմային հավասարակշռության մեջ գտնվող էլեկտրամագնիսական ճառագայթմանը անվանում են *սև ճառագայթում*: Սև ճառագայթում կարող է հաստատվել, օրինակ, փակ խոռոչում, եթե խոռոչի պատերի ջերմաստիճանը հաստատուն է պահվում:

Ան ճառագայթումը կարելի է դիտել որպես ֆոտոններից բաղկացած իդեալական գազ: Քանի որ ֆոտոնի սպինը հավասար է մեկի, այսինքն ամբողջ թիվ է, ապա ֆոտոնային գազը ենթարկվում է Բոզե-էյնշտեյնի վիճակագրությանը:

Հարկ է նշել, որ ջերմային հավասարակշռության հաստատման համար նյութի գոնե քչաթիվ քանակի առկայությունը պարտադիր է, քանի որ փոխազդեցությունը ֆոտոնների միջև լիովին բացակայում է: Էլեկտրամագնիսական ճառագայթման և նյութի փոխազդեցության հետևանքով ատոմները կլանում և արձակում են ֆոտոններ, այնպես որ ստեղծվում է յուրահատուկ դինամիկ հավասարակշռություն: Այս վիճակը բերում է նրան, որ ֆոտոնների N թիվը, ի տարբերություն սովորական գազի, հաստատուն չի մնում, այլ պետք է որոշվի ջերմային հավասարակշռության պայմանից: Ֆոտոնային գազի հաստատուն T և V պարամետրերի դեպքում ջերմային հավասարակշռության պայմանը համընկնում է համակարգի ազատ էներգիայի մինիմումի պայմանի հետ. $(\partial F / \partial N)_{T,V} = 0$: Բայց $(\partial F / \partial N)_{T,V} = \mu$, նշանակում է՝ ֆոտոնային գազի համար

$$\mu = 0 : \quad (50.1)$$

Այս առումով ֆոտոնային գազը նման է այլասերված բոզե-գազին:

Ֆոտոնային գազի մյուս յուրահատկությունն այն է, որ նրա մասնիկների հանգստի զանգվածը հավասար է 0-ի, իսկ արագությունը c է (c -ն վակուումում լույսի արագությունն է): Այդ պատճառով մասնիկի էներգիայի $\varepsilon = p^2 / 2m$ դասական բանաձևը պետք է փոխարինել $\varepsilon = cp$ ռելյատիվիստական արտահայտությամբ: Իմպուլսի կապը k ալիքային թվի, λ ալիքի երկարության և ճառագայթման ω հաճախության հետ տրվում է դե-Բրոյլի առնչությամբ՝

$$p = \hbar k = \frac{2\pi\hbar}{\lambda} = \frac{\hbar\omega}{c} , \quad (50.2)$$

Ֆոտոնի էներգիան է

$$\varepsilon = \hbar\omega : \quad (50.3)$$

Ֆոտոնների միջին թիվը $\bar{n}$ ալիքային վեկտորով և տված բևեռացումով որոշվող վիճակում արտահայտվում է (41.5) բանաձևով, որտեղ անհրաժեշտ է տեղադրել $\mu = 0$ և հաշվի առնել (50.3)-ը՝

$$\bar{n}_k = \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega_k}{kT}} - 1} : \quad (50.4)$$

Ստանանք ֆոտոնների թիվը հաճախությունների $\omega, \omega + d\omega$ միջակայքում: Դրա համար (50.4) արտահայտությունը պետք է բազմապատկել այդ միջակայքում ֆոտոնի քվանտային վիճակների թվով: V ծավալով իդեալական գազի վիճակների թիվը որոշվում է

$$g \frac{4\pi p^2 dp V}{(2\pi\hbar)^3} \quad (50.5)$$

բանաձևով: Հաշվի առնելով, որ էլեկտրամագնիսական ալիքներն ունեն բևեռացման երկու անկախ ուղղություն, այսինքն՝ $g = 2$, իսկ $p = \hbar\omega/c$, վիճակների թվի համար կստանանք

$$V \frac{8\pi\omega^2 d\omega}{(2\pi c)^3} = \frac{V}{\pi^2 c^3} \omega^2 d\omega : \quad (50.6)$$

Այժմ (50.6) և (50.4) բանաձևերի արտադրյալը կտա այն ֆոտոնների թիվը, որոնց հաճախություններն ընկած են $\omega, \omega + d\omega$ միջակայքում՝

$$dN_\omega = \frac{V}{\pi^2 c^3} \frac{\omega^2 d\omega}{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1} : \quad (50.7)$$

Բազմապատկելով, վերջապես, dN_ω -ն ֆոտոնի $\hbar\omega$ էներգիայով, կստանանք նշված միջակայքում ծառագայթվող էներգիան՝

$$dE_\omega = \frac{V\hbar}{\pi^2 c^3} \frac{\omega^3 d\omega}{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1} : \quad (50.8)$$

* $\bar{n}_k$ -ն կախված է բևեռացումից և ալիքային վեկտորի ուղղությունից:

(50.8) բանաձևը տալիս է սև ճառագայթման էներգիայի սպեկտրալ բաշխումը և հայտնի է որպես *Պլանկի բանաձև*: Ցածր հաճախականությունների տիրույթում ($\hbar\omega \ll \chi T$, $e^{\frac{\hbar\omega}{\chi T}} \approx 1 + \hbar\omega/\chi T$) (50.8) բանաձևը համընկնում է Ռեյ-Ջիսսի բանաձևի հետ՝

$$dE_\omega = \frac{V\chi T}{\pi^2 c^3} \omega^2 d\omega: \quad (50.9)$$

Այս արդյունքը համապատասխանում է ջերմային ճառագայթման նկարագրության դասական մոտեցմանը: Իսկապես, համաձայն դասական վիճակագրության, տատանողական ազատության աստիճանին բաժին է ընկնում χT էներգիա: Բազմապատկելով այն նորմալ տատանումների թվով ((50.6) բանաձև), իսկույն կստանանք (50.9)-ը: Մյուս սահմանային դեպքում, երբ $\hbar\omega \gg \chi T$, (50.8) բանաձևից հետևում է

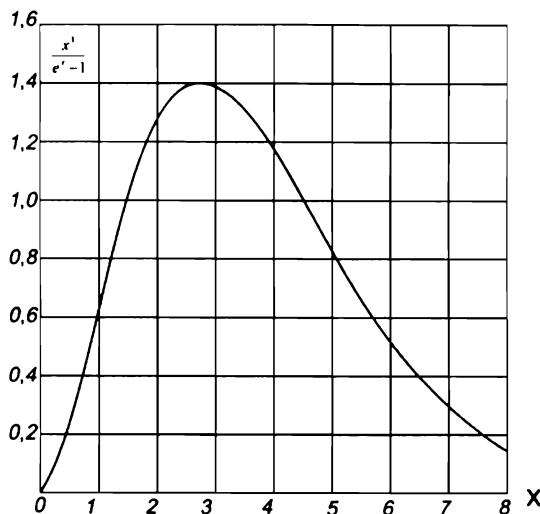
$$dE_\omega = \frac{V\hbar}{\pi^2 c^3} \omega^3 e^{-\frac{\hbar\omega}{\chi T}} d\omega \quad (50.10)$$

բանաձևը, որը կոչվում է *Վինի օրենք*:

Պլանկի բանաձևից երևում է, որ $\frac{dE_\omega}{d\omega}$ ֆունկցիան մեծ և փոքր հաճախությունների դեպքում ձգտում է զրոյի: Հաճախության $\omega_m = \chi T x_m / \hbar$ արժեքի դեպքում այն ունի մաքսիմում, որտեղ x_m -ը որոշվում է $x^3/(e^x - 1)$ ֆունկցիայի մաքսիմումի պայմանից: Այդ ֆունկցիայի գրաֆիկը պատկերված է նկ. 23-ում: Կարելի է համոզվել, որ $x_m = 2.822$: Այստեղից՝

$$\omega_m = 2.822 \frac{\chi}{\hbar} T: \quad (50.11)$$

Վերջին արտահայտությունից բխում է, որ ջերմաստիճանը բարձրացնելիս $\frac{dE_\omega}{d\omega}$ ֆունկցիայի մաքսիմումի դիրքը շեղվում է հաճախության մեծ արժեքների կողմը T -ին համեմատական կերպով (Վինի շեղման օրենք):



նկ. 23

Հաշվենք ֆոտոնային գազը բնութագրող ջերմադինամիկական մեծությունները: Հիմնվենք (41.6) բանաձևի վրա: Կատարելով անցում համաձայն

$$\sum_k (...) = \frac{V}{\pi^2 c^3} \int_0^\infty (...) \omega^2 d\omega \quad (50.12)$$

բանաձևի և տեղադրելով (41.6)-ում $\mu = 0$, կստանանք

$$\Omega = \frac{\chi T V}{\pi^2 c^3} \int_0^\infty \omega^2 \ln \left(1 - e^{-\frac{\hbar \omega}{\chi T}} \right) d\omega: \quad (50.13)$$

Հաշվի առնենք, որ եթե $\mu = 0$, ապա $\Omega = F - \mu N = F$: Ներմուծելով նոր փոփոխական՝ $x = \hbar \omega / \chi T$ և կատարելով մասերով ինտեգրում, կստանանք

$$F = -\frac{1}{3} \frac{V (\chi T)^4}{\pi^2 c^3 \hbar^3} \int_0^\infty \frac{x^3 dx}{e^x - 1} \quad (50.14)$$

Ինտեգրալի արժեքն է $\pi^4/15$, հետևաբար

$$F = -\frac{4\sigma}{3c}VT^4, \quad (50.15)$$

որտեղ

$$\sigma = \frac{\pi^2 \chi^4}{60c^2 \hbar^3}$$

մեծությունը կոչվում է *Ստեֆան-Բոլցմանի հաստատուն*: Այժմ կարելի է հաշվել ֆոտոնային գազի էնտրոպիան՝

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = \frac{16\sigma}{3c}VT^3, \quad (50.16)$$

ներքին էներգիան՝

$$U = F + TS = \frac{4\sigma}{c}VT^4, \quad (50.17)$$

ջերմունակությունը՝

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \frac{16\sigma}{c}VT^3, \quad (50.18)$$

ճնշումը՝

$$P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = \frac{4\sigma}{3c}T^4: \quad (50.19)$$

Այս բանաձևը ֆոտոնային գազի վիճակի հավասարումն է: Համեմատելով (50.19) և (50.17) բանաձևերը, կստանանք

$$PV = \frac{1}{3}U: \quad (50.20)$$

Վերջին առնչությունը ոչ-ռելյատիվիստական քվանտային գազերի համար ստացված (48.12) բանաձևի սմանակն է: Գործակիցների տարբերությունը պայմանավորված է ոչ-ռելյատիվիստական և ռելյատիվիստական գազերում $\varepsilon(p)$ կախվածության տարբերությամբ: Ի հաստատումն դրա նշենք, որ

ուլտրառեյատիվիստական էլեկտրոնային գազի ($\varepsilon \approx pc$) վիճակի հավասարումը նույնպես համընկնում է (48.20) բանաձևի հետ:

Սև ճառագայթման ֆոտոնների լրիվ թիվը կստանանք ինտեգրելով (50.7)-ը՝

$$N = \frac{V}{\pi^2 c^3} \int_0^\infty \frac{\omega^2 d\omega}{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1} = \frac{V(\chi T)^3}{\pi^2 c^3 \hbar^3} \int_0^\infty \frac{x^2 dx}{e^x - 1} : \quad (50.21)$$

Ինտեգրալի արժեքն է $\Gamma(3)\zeta(3) = 2.404$, որտեղից

$$N = 0.244 \cdot V \left(\frac{\chi T}{\hbar c} \right)^3 : \quad (50.22)$$

Ֆոտոնային գազի ադիաբատ ընդարձակման կամ սեղմման դեպքում, երբ $N = const$, (50.22)-ից հետևում է՝

$$VT^3 = const : \quad (50.23)$$

Փոխարինելով T -ն P -ով ((50.19) բանաձևից), կստանանք ադիաբատի հավասարումը ֆոտոնային գազի համար՝

$$PV^{\frac{4}{3}} = const : \quad (50.24)$$

Դիտարկենք ինչ-որ մարմին, որն իրեն շրջապատող սև ճառագայթման հետ գտնվում է ջերմային հավասարակշռության մեջ: Մարմինը անընդհատ կլանում և միաժամանակ ճառագայթում է ֆոտոններ, այնպես որ ֆոտոնների բաշխումը ըստ հաճախությունների և տարածման ուղղության միջին հաշվով մնում է անփոփոխ:

Սև ճառագայթման իզոտրոպության շնորհիվ նրա ծավալի յուրաքանչյուր տարրից առաքվող էներգիայի հոսքը հավասարաչափ տարածվում է բոլոր ուղղություններով: Հաճախությունների $\omega, \omega + d\omega$ միջակայքին համապատասխանող և $dO = 2\pi \sin \theta d\theta$ մարմնային անկյունների տակ առաքված էներգիայի խտության հոսքը որոշվում է $ce_0(\omega)d\omega dO$ արտահայտությամբ, որտեղ $e_0(\omega) = (1/4\pi V)dE_\omega/d\omega$ -ն որոշվում է Պլանկի բանաձևով ((50.8) բանաձև): Համապատասխանաբար, միավոր ժամանակում

մարմնի մակերևույթի միավոր մակերեսի վրա նրա նորմալի նկատմամբ θ անկյան տակ ընկած ճառագայթման էներգիան հավասար է $ce_0(\omega)\cos\theta d\omega dO$: Եթե $A(\omega, \theta)$ - ով նշանակենք մարմնի *կլանման ընդունակությունը*, ապա կլանված էներգիան կորոշվի $ce_0(\omega)A(\omega, \theta)\cos\theta d\omega dO$ բանաձևով: Ենթադրենք, թե լույսի ցրումը և լյումինեսցենցիան բացակայում են: Այդ դեպքում մարմնից անդրադարձած ճառագայթման հաճախությունը և θ անկյունը չեն փոխվի: Բացի դրանից, կլանված ճառագայթումը պետք է փոխհատուցվի մարմնի սեփական ճառագայթմամբ (ամեն մի հաճախականության և ուղղության համար): Նշանակենք $J(\omega, \theta)d\omega d\theta$ -ով մարմնի միավոր մակերեսի ճառագայթման ինտենսիվությունը ($J(\omega, \theta)$ -ն կոչվում է մարմնի *ճառագայթման ընդունակություն*): Համաձայն էներգիայի հաշվեկշռի հավասարման՝

$$J(\omega, \theta) = ce_0(\omega)A(\omega, \theta)\cos\theta: \quad (50.25)$$

Պարզ է, որ $J(\omega, \theta)$ և $A(\omega, \theta)$ ֆունկցիաները կախված են ընտրված մարմնից, սակայն, ինչպես երևում (50.25)-ից, նրանց հարաբերությունը՝ J/A -ն կախում չունի մարմնի բնույթից, այսինքն՝ այդ հարաբերությունը բոլոր մարմինների համար հաճախությունից և ջերմաստիճանից կախված մի ունիվերսալ ֆունկցիա է: Այս պնդումը կոչվում է *Կիրխոֆի օրենք*:

Այն մարմինները, որոնք լիովին կլանում են ընկած ճառագայթումը, կոչվում են *բացարձակ սև* կամ *բացարձակ կլանող*: Այդպիսի մարմինների համար ցանկացած հաճախության և ջերմաստիճանի դեպքում $A(\omega, \theta) \equiv 1$: Այսպիսով, կարելի է ասել, որ վերը հիշատակված ունիվերսալ ֆունկցիան բացարձակ սև մարմնի ճառագայթման ընդունակությունն է, որն ունի հաճախային և ջերմաստիճանային նույն կախումը, ինչ որ՝ Պլանկի բանաձևը:

Ստանանք բացարձակ սև մարմնի ճառագայթման լրիվ ինտենսիվությունը (J_0): Ինտեգրելով (50.25)-ը ըստ բոլոր հաճախությունների և ազիմուտային անկյունների, կստանանք՝

$$J_0 = c \int_0^{\infty} e_0(\omega) d\omega \int_0^{\pi/2} 2\pi \cos\theta \sin\theta d\theta = \sigma T^4: \quad (50.26)$$

Այս բանաձևն արտահայտում է ջերմադինամիկայում հայտնի *Ստեֆան-Բոլցմանի օրենքը*, որի համաձայն բացարձակ սև մարմնի ծառագայթման լրիվ ինտենսիվությունը համեմատական է ջերմաստիճանի չորրորդ աստիճանին:

Նշենք, որ սև ծառագայթման համար այստեղ ստացված բանաձևերը ունեն գործնական կիրառություններ: Օրինակ, (50.23), (50.24) բանաձևերը օգտագործվում են աստղերի ներքին կառուցվածքը ուսումնասիրելիս, որտեղ ծառագայթման ճնշումը, բարձր ջերմաստիճանների հաշվին, չափազանց մեծ է և որոշիչ դեր է խաղում; (50.26) բանաձևը կիրառվում է աստղերի մակերևույթի ջերմաստիճանը գնահատելիս և այլն:

Գլուխ 8. Իրական գազեր

§51. Մոլեկուլների փոխազդեցությունը և գազի վիճակագրական գումարը

Իդեալական գազի մոդելը, որին նվիրված էր նախորդ գլուխը, բավարար չափով նկարագրում է գազային վիճակի հիմնական հատկությունները: Սակայն, իրական գազերի վարքը հաճախ տարբերվում է իդեալականից: Նկատվող շեղումները կրում են ոչ միայն քանակական, այլև որակական բնույթ (հիշենք, օրինակ, գազերի խտացման երևույթը կամ Ջոուլ-Թոմսոնի էֆեկտը): Այդպիսի դեպքերում մոլեկուլների փոխազդեցությունը այլևս չի կարելի արհամարել: Այս պարագրաֆում հաշվի կառնենք մոլեկուլների միջև գործող փոխազդեցության ուժերը, ենթադրելով, որ գազը բավականաչափ նոսր է:

Դիտարկենք N միատեսակ մասնիկներից բաղկացած դասական միատոմ գազ, որի փոխազդեցության էներգիան տրվում է $U_N(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$ ֆունկցիայով ($\vec{r}_i$ -ն i -րդ մասնիկի շառավիղ-վեկտորն է): Գազի լրիվ էներգիան, առանց ատոմների ներքին շարժումների հաշվառման, կորոշվի հետևյալ բանաձևով՝

$$E(p, q) = \sum_{i=1}^N \frac{p_{xi}^2 + p_{yi}^2 + p_{zi}^2}{2m} + U_N, \quad (51.1)$$

որտեղ գումարի նշանի տակ գրված է i -րդ ատոմի համընթաց շարժման կինետիկ էներգիան (p_{xi}, p_{yi}, p_{zi} -ը նրա իմպուլսի բաղադրիչներն են): Տեղադրելով (51.1)-ը (37.23)-ում, իրական գազի վիճակագրական գումարի (ինտեգրալի) համար քվազիդասական մոտավորությամբ կստանանք՝

$$Z = \frac{1}{N!(2\pi\hbar)^{3N}} \int e^{-\frac{\sum p_{xi}^2 + p_{yi}^2 + p_{zi}^2}{2m\chi T}} e^{-\frac{U_N}{\chi T}} dp dq = \frac{1}{N!(2\pi\hbar)^{3N}} \prod_{i=1}^N \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{\sum p_{xi}^2 + p_{yi}^2 + p_{zi}^2}{2m\chi T}} dp_{xi} dp_{yi} dp_{zi} \times$$

$$\times \int_{(\vec{v})} \dots \int_{(\vec{v})} e^{-\frac{U_N}{\chi T}} d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N \int = \frac{1}{N!} \left(\frac{m\chi T}{2\pi\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}N} \int_{(\vec{v})} \dots \int_{(\vec{v})} e^{-\frac{U_N}{\chi T}} d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N, \quad (51.2)$$

որտեղ ինտեգրումը ըստ յուրաքանչյուր $d\vec{r}_i = dx_i dy_i dz_i$ -ի կատարվում է գազի ամբողջ V ծավալով: Փոխազդեցության բացակայության դեպքում

$$\int_{(\vec{v})} \dots \int_{(\vec{v})} e^{-\frac{U_N}{\chi T}} d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N$$

ինտեգրալը ուղղակի հավասար կլիներ V^N -ի և Z -ը կհամընկներ իդեալական գազի Z_{id} վիճակագրական գումարի հետ: Դա հաշվի առնելով (51.2) բանաձևը կարելի է ներկայացնել հետևյալ տեսքով՝

$$Z = Z_{id} I, \quad (51.3)$$

որտեղ

$$Z_{id} = \frac{V^N}{N!} \left(\frac{m\chi T}{2\pi\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}N}, \quad (51.4)$$

իսկ

$$I = \frac{1}{V^N} \int_{(\vec{v})} \dots \int_{(\vec{v})} e^{-\frac{U_N}{\chi T}} d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N: \quad (51.5)$$

I -ն կոչվում է կոնֆիգուրացիոն ինտեգրալ: Այն կարևորագույն դեր է խաղում փոխազդող մասնիկներից կազմված համակարգերի վիճակագրական ֆիզիկայում: Իմանալով I -ն կարելի է ստանալ իրական գազի բոլոր ջերմադինամիկական ֆունկցիաները, վիճակի հավասարումները և այլն:

Ընդհանուր դեպքում (51.5) ինտեգրալի հաշվարկը իրենից ներկայացնում է վերին աստիճանի դժվարին խնդիր: Այդ պատճառով I -ն հաշվելու համար դիմում են մի շարք մոտավորությունների: Դրանցից առաջինը զույգ փոխազդեցությունների մոտավորությունն է, համաձայն որի գազի U_N պոտենցիալ էներգիան փոխարինվում է հետևյալ արտահայտությամբ՝

$$U_N(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) \approx \sum_{i < j} \Phi(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|) = \sum_{i < j} \Phi(r_{ij}), \quad (51.6)$$

որտեղ $\Phi(r_{ij})$ -ն i -րդ և j -րդ ատոմների փոխազդեցության էներգիան է, r_{ij} - ն՝ նրանց հեռավորությունը; $i, j = 1, 2, \dots, N$:

Տեղադրելով (51.6)-ը (51.5)-ում $e^{-U_n/xT}$ բոլորմանյան բազմապատկիչը կարելի է արտադրիչների վերածել՝

$$e^{-\frac{U_n}{xT}} = e^{-\frac{\sum_{i < j} \Phi(r_{ij})}{xT}} = \prod_{i < j} e^{-\frac{\Phi(r_{ij})}{xT}} : \quad (51.7)$$

Այստեղ արտադրյալը վերցվում է ըստ բոլոր ատոմային զույգերի, որոնց թիվը հավասար է C_N^2 զուգորդությունների թվին, այսինքն՝ $N(N-1)/2 \approx N^2/2$ ($N \gg 1$):

Կատարենք հետևյալ նշանակումը՝

$$f(r_{ij}) = f_{ij} = e^{-\frac{\Phi(r_{ij})}{xT}} - 1, \quad (51.8)$$

որը հայտնի է որպես *Մայերի ֆունկցիա*: Օգտվելով (51.7)-ից և (51.8)-ից, (51.5) արտահայտության փոխարեն կստանանք՝

$$I = \frac{1}{V^N} \int \dots \int_{(\vec{V})} \prod_{i < j} (1 + f_{ij}) d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N : \quad (51.9)$$

Նույր գազերում $\Phi(r_{ij})$ պոտենցիալները միջին հաշվով շատ փոքր մեծություններ են, ուստի զրոյից քիչ են տարբերվում նաև f_{ij} ֆունկցիաները: Հետևաբար, (51.9) ինտեգրալում կատարելով $1 + f_{ij}$ տիպի արտադրիչների բազմապատկում և նման անդամների միացում, առաջին մոտավորությամբ կարող ենք պահպանել միայն f_{ij} ֆունկցիաների նկատմամբ գծային անդամները՝

$$\prod_{i < j} (1 + f_{ij}) \approx 1 + \sum_{i < j} f_{ij} : \quad (51.10)$$

Տեղադրելով (51.10)-ը (51.9)-ում կստանանք՝

$$I = 1 + \frac{N^2}{2V^2} \iint_{V_1 V_2} f_{12} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (51.11)$$

(1 և 2 ցուցիչները կամայական են): Նկատենք, որ (51.11) բանաձևում բաց թողնված անդամները համեմատական են գազի կոնցենտրացիայի $(N/V)^3$, $(N/V)^4$ և մնացած աստիճաններին:

Ստանանք գազի ազատ էներգիան: Համաձայն (51.3) բանաձևի՝

$$F = -\chi T \ln Z = -\chi T \ln Z_{id} - \chi T \ln I : \quad (51.12)$$

Տեղադրելով այստեղ (51.11)-ը և հաշվի առնելով, որ եթե $|x| \ll 1$, ապա $\ln(1+x) \approx x$, կստանանք

$$F = F_{id} - \frac{\chi T}{2V^2} \iint_{V_1 V_2} f(\vec{r}_{12}) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2, \quad (51.13)$$

որտեղ F_{id} -ը իդեալական միատոմ գազի համընթաց շարժման ազատ էներգիան է (որոշվում է (46.6a) բանաձևով): Երկրորդ գումարելին հաշվելու համար կատարենք փոփոխականների փոխարինում.

$$\vec{r}_{12} = \vec{r}_1 - \vec{r}_2, \quad \vec{R} = (\vec{r}_1 + \vec{r}_2) / 2 :$$

Այս ձևափոխության յակոբիանը հավասար է մեկի, այսինքն՝ $d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 = d\vec{r}_{12} d\vec{R}$, ուստի (51.13) բանաձևում կրկնակի ինտեգրալը կարող ենք ներկայացնել հետևյալ տեսքով՝

$$\int d\vec{R} \int f(\vec{r}_{12}) d\vec{r}_{12} = V \int f(\vec{r}_{12}) d\vec{r}_{12} :$$

Այժմ կարելի է անցնել r_{12}, θ, φ սֆերիկ կոորդինատների և կատարել ինտեգրում ըստ θ, φ անկյունների: Ստացված արդյունքը տեղադրելով (51.13)-ում և փոխարինելով $f(\vec{r}_{12})$ -ը նրա (51.8) արտահայտությամբ, կստանանք՝

$$F = F_{id} + \frac{\chi T N^2}{V} B(T), \quad (51.14)$$

որտեղ

$$B(T) = 2\pi \int_0^\infty \left(1 - e^{-\frac{\Phi(r)}{\chi T}} \right) r^2 dr, \quad (51.15)$$

$r = r_{12}$: Ազատ էներգիայի (51.14) արտահայտությունից կարող ենք ստանալ նոսր իրական գազի վիճակի հավասարումը՝

$$P = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T = \frac{N \chi T}{V} + \frac{N^2 \chi T}{V^2} B(T), \quad (51.16)$$

որի աջ մասի առաջին անդամը իդեալական գազի ճնշումն է, իսկ երկրորդը՝ ատոմների փոխազդեցությամբ պայմանավորված նրա ուղղումը:

Իմանալով F -ի ուղղումը, որն իրենից ներկայացնում է փոքր շեղում իդեալական գազի համապատասխան արժեքից, կարելի է միանգամից գրել իրական գազի Գիբսի ջերմադինամիկական պոտենցիալը: Դրա համար, օգտվելով ջերմադինամիկական պոտենցիալների փոքր շեղումների թեորեմից ((13.39) բանաձև), բավական է իդեալական գազի Գիբսի ջերմադինամիկական պոտենցիալին գումարել (51.14)-ի երկրորդ անդամը՝ արտահայտված իդեալական գազի ճնշմամբ: Կստանանք՝

$$\Phi = \Phi_{id} + NPB(T): \quad (51.17)$$

Այստեղից իրական գազի ծավալը կարելի է արտահայտել ճնշմամբ՝

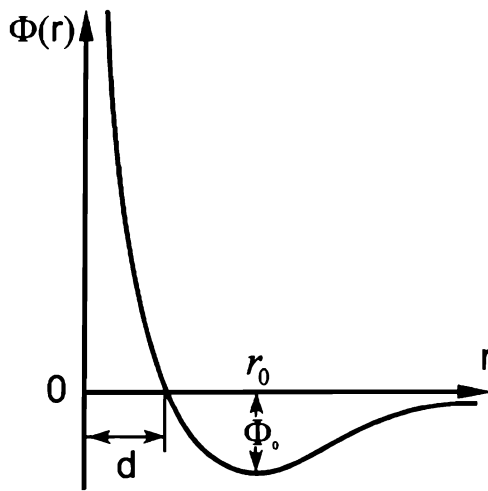
$$V = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial P} \right)_T = \frac{N \chi T}{P} + NB(T) \quad (51.18)$$

Այն, ինչ ասվեց միատոմ գազի համար, ուժի մեջ է մնում բազմատոմ մոլեկուլներից կազմված գազի դեպքում: Միայն թե հաշվի պետք է առնել, որ զույգ փոխազդեցության էներգիան այժմ կախված է ինչպես երկու մոլեկուլների ծանրության կենտրոնների կոորդինատներից, այնպես էլ նրանց փոխադարձ կողմնորոշումը նկարագրող անկյուններից: Կոնֆիգուրացիոն ինտեգրալը հաշվելիս $d\vec{r}_i$ -ի տակ պետք է հասկանալ նշված կոորդինատների դիֆերենցիալների արտադրյալը, ընդ որում պտտական շարժման

կոորդինատները կարելի է այնպես ընտրել, որ $\int d\vec{r}_i$ -ն առաջվա պես հավասար լինի գազի ծավալին: Դրա համար էլ այստեղ ստացված բանաձևերը իրենց տեսքը կպահպանեն նաև բազմատոմ գազերի դեպքում: Իհարկե, ստացված բանաձևերն իմաստ ունեն, եթե (51.15) ինտեգրալը զուգամիտում է: Դրա համար անհրաժեշտ է, որ միջմոլեկուլային փոխազդեցության ուժերը մեծ հեռավորությունների վրա արագորեն թուլանան: Հեշտ է ցույց տալ, որ Φ_{12} -ը պետք է նվազի գոնե ավելի արագ, քան $1/r^3$ ֆունկցիան: Չեզոք մոլեկուլներից բաղկացած գազի համար այս պայմանը ապահովված է, քանի որ ինչպես ցույց է տալիս քվանտամեխանիկական հաշվարկը, մեծ r -երի դեպքում $|\Phi(r)| \sim r^{-6}$:

Միատոմ գազի համար $\Phi(r)$ ֆունկցիայի տիպական կախվածությունը r -ից բերված է նկ.24-ում: Մենք տեսնում ենք, որ $r=r_0$ արժեքի դեպքում պոտենցիալ էներգիան ունի մինիմում ($\Phi(r_0)=\Phi_0$), որը համապատասխանում է ատոմների որոշ կայուն հավասարակշռության; $r < d$ դեպքում ատոմները վանվում են, $r > d$ դեպքում՝ ձգվում: Սկսած $r=d$ արժեքից վանողական ուժը կտրուկ աճում է, որը թույլ է տալիս d -ն անվանել ատոմի տրամագիծ: Մեծ հեռավորությունների վրա $\Phi(r)$ -ը դանդաղորեն մեծանում է՝ ձգտելով 0-ի:

$\Phi(r)$ պոտենցիալի հայտնի տեսքը հնարավորություն է տալիս առանց լրացուցիչ հաշվարկների պարզել $B(T)$ -ի նշանը սահմանային բարձր և ցածր ջերմաստիճաններում: Բարձր ջերմաստիճաններում ($\chi T \gg \Phi_0$) ինտեգրման $r > d$ տիրույթում $|\Phi(r)|/\chi T \ll 1$, ուստի $B(T)$ -ն մոտ է զրոյին: Ինտեգրալի արժեքը հիմնականում որոշվում է $r < d$ տիրույթով, ուր $\Phi(r)/\chi T$ -ն դրական է և մեծ: Դրական է նաև $1 - e^{-\frac{\Phi(r)}{\chi T}}$ ֆունկցիան: Այստեղից հետևում է, որ բարձր ջերմաստիճաններում $B(T) > 0$:



Նկ. 24

Ցածր ջերմաստիճաններում ($\chi T \ll \Phi_0$), ընդհակառակը, կարևոր է $r > d$ տիրույթը, ուր $\Phi(r)/\chi T$ -ն բացասական է և բացարձակ արժեքով մեծ: Այդ դեպքում (51.15)-ի ենթինտեգրալային ֆունկցիան բացասական է: Հետևաբար, ցածր ջերմաստիճաններում $B(T) < 0$: Այսպիսով, ջերմաստիճանը իջեցնելիս (կամ բարձրացնելիս) $B(T)$ ֆունկցիան որոշ ջերմաստիճանում փոխում է իր նշանը, այդ կետում դառնալով զրո: Այն T_B ջերմաստիճանը, որում $B(T_B) = 0$, կոչվում է *Բոյլի կետ*:

Վերջում դիտարկենք Ջոուլ-Թոմսոնի էֆեկտը: Մենք տեսանք, որ այդ պրոցեսում ջերմաստիճանի փոփոխությունը բնութագրվում է

$$M = \frac{\Delta T}{\Delta P} = \frac{1}{C_p} \left[T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p - V \right] \quad (51.19)$$

գործակցով ((19.9) բանաձև): Տեղադրելով այստեղ (51.18)-ը կստանանք

$$M = \frac{N}{C_p} \left(T \frac{dB}{dT} - B \right) = \frac{2\pi N}{C_p} \int_0^\infty e^{-\frac{\Phi(r)}{\chi T}} \left(1 - \frac{\Phi(r)}{\chi T} \right) r^2 dr : (51.20)$$

վերը նշված ձևով գնահատելով վերջին ինտեգրալը կարելի է համոզվել, որ բարձր ջերմաստիճաններում $M < 0$, այսինքն՝ ձևման անկումը բերում է գազի տաքացման: Ցածր ջերմաստիճաններում, ընդհակառակը, $M > 0$ (գազը սառչում է): Հետևաբար, ինվերսիայի կետում M -ը նշանը պետք է փոխի:

§52. Վան դեր Վաալսի հավասարումը

Նուր գազերում մոլեկուլների փոխազդեցությունը շատ թույլ է: Խտությունը մեծացնելիս փոխազդեցությունն ուժեղանում է և գազի հատկություններն ավելի ու ավելի են շեղվում իդեալականից: Ի վերջո գազը խտանում է. առաջանում է հեղուկ: Հեղուկում մոլեկուլների փոխազդեցության էներգիան ջերմայինի կարգի է, ուստի (51.5) ինտեգրալի հաշվարկը դառնում է անհնարին: Հետևաբար, չի հաջողվում ստանալ հեղուկը քանակապես նկարագրող բանաձևեր: Սակայն, եթե հաշվի առնենք, որ բոլոր հեղուկներն էլ գործնականում անսեղմելի են, կարելի է ստանալ որոշ միջարկման (ինտերպոլացիոն) բանաձև, որը փոքր խտությունների դեպքում նկարագրում է իդեալական գազը, իսկ մեծ խտությունների դեպքում հաշվի է առնում հեղուկի անսեղմելիությունը: Այդպիսի բանաձևը կարող է որակապես ճիշտ նկարագրել նաև գազի վիճակը "գազ-հեղուկ" անցման շրջակայքում:

Որոնելի հավասարումը ստանալու համար ավելի մանրամասն ուսումնասիրենք իդեալական վիճակից շեղումները բարձր ջերմաստիճաններում: Նախ, ելնելով $\Phi(r)$ ֆունկցիայի վարքից, $B(T)$ -ն ներկայացնենք երկու ինտեգրալների գումարի տեսքով՝

$$B(T) = 2\pi \int_0^d \left(1 - e^{-\frac{\Phi(r)}{\chi T}}\right) r^2 dr + 2\pi \int_d^\infty \left(1 - e^{-\frac{\Phi(r)}{\chi T}}\right) r^2 dr: \quad (52.1)$$

Նկատենք, որ $[0, d]$ միջակայքում $\Phi(r)$ -ը դրական է և ընդունում է չափազանց մեծ արժեքներ, ուստի առաջին ինտեգրալում $e^{-\Phi(r)/\chi T} \approx 0$: Երկրորդ ինտեգրալում $|\Phi(r)|/\chi T \ll 1$, այնպես որ բավական մեծ ճշտությամբ կարելի է գրել

$$e^{-\frac{\Phi(r)}{\chi T}} \approx 1 - \frac{\Phi(r)}{\chi T} = 1 + \frac{|\Phi(r)|}{\chi T}:$$

Այսպիսով, կունենանք՝

$$B(T) = b - \frac{a}{\chi T}, \quad (52.2)$$

որտեղ

$$a = 2\pi \int_d^\infty |\Phi(r)| r^2 dr, \quad (52.3)$$

իսկ

$$b = \frac{2\pi d^3}{3} = 4v_0 \quad (52.4)$$

(v_0 -ն մեկ ատոմի ծավալն է): Տեղադրելով (52.2)-ը (51.14)-ում կստանանք՝

$$F = F_{id} + \frac{N^2}{V} (b\chi T - a): \quad (52.5)$$

Դժվար չէ համոզվել, որ ստացված բանաձևը չի բավարարում հեղուկի անսեղմելիության պայմանին: Փորձենք այն ձևափոխել այնպես, որ այդ պայմանը բավարարվի: Տեղադրենք (52.5)-ում F_{id} -ի արժեքը ((46.6a) բանաձև): Կստանանք՝

$$F = Nf(T) - N\chi T \ln \frac{e}{N} - N\chi T \left(\ln V - \frac{Nb}{V} \right) - \frac{N^2 a}{V}, \quad (52.6)$$

որտեղ $f(T)$ -ն որոշ ֆունկցիա է՝ կախված T -ից: F -ը ստանալիս մենք ենթադրել ենք, որ գազը բավականաչափ լուրջ է, այսինքն՝ միջմոլեկուլային հեռավորությունները շատ անգամ գերազանցում են մոլեկուլների չափերը: Այստեղից հետևում է, որ գազի ծավալը զգալիորեն մեծ է մոլեկուլների "սեփական" ծավալից. $Nb/V \ll 1$: Ուրեմն՝ կարելի է օգտվել հետևյալ մոտավորությունից՝

$$\ln(V - Nb) = \ln V + \ln \left(1 - \frac{Nb}{V} \right) \approx \ln V - \frac{Nb}{V}: \quad (52.7)$$

Հաշվի առնելով վերջին առնչությունը, (52.6)-ը կարող ենք արտագրել հետևյալ տեսքով՝

$$F = F_{id} - N\chi T \ln\left(1 - \frac{Nb}{V}\right) - \frac{N^2 a}{V} \quad (52.8)$$

Այս բանաձևը, ի տարբերություն (52.5)-ի, բավարարում է վերը դրված պայմաններին. մեծ V -երի դեպքում համընկնում է իդեալական գազի ազատ էներգիայի արտահայտության հետ, իսկ շատ փոքր ծավալների դեպքում անհմաստ է դառնում (եթե $V < Nb$, ապա լոգարիթմական անդամի արգումենտը բացասական է):

Իմաստավոր ազատ էներգիան, կարող ենք ստանալ վիճակի հավասարումը՝

$$P = -\frac{\partial F}{\partial V} = \frac{N\chi T}{V - Nb} - \frac{N^2 a}{V^2} \quad (52.9)$$

կամ

$$\left(P + \frac{N^2 a}{V^2}\right)(V - Nb) = N\chi T \quad (52.10)$$

Սա վան դեր Վաալսի հավասարումն է (տես նաև (5.6) բանաձևը): Նշենք, որ այն միակը չէ, որը բավարարում է միջարկման բանաձևի վրա դրվող պայմաններին: (52.10) հավասարման լայն կիրառությունն ավելի շուտ պայմանավորված է նրա պարզությամբ և օգտագործման հարմարությամբ: Հաշվենք վան դեր վաալսյան գազի ջերմադինամիկական ֆունկցիաները: (52.8) բանաձևից անմիջապես կարելի է ստանալ էնտրոպիան՝

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = S_{id} + N\chi T \ln\left(1 - \frac{Nb}{V}\right), \quad (52.11)$$

ինչպես նաև ներքին էներգիան՝

$$U = F + TS = U_{id} - \frac{N^2 a}{V} \quad (52.12)$$

Այստեղ երկրորդ անդամը համապատասխանում է մոլեկուլների փոխազդեցության էներգիային: Այն բացասական է, քանի որ միջմոլեկուլային փո-

խազդեցություններում միջին հաշվով գերակշռում են ձգողական ուժերը: (52.12) բանաձևից նաև հետևում է, որ $C_V = (\partial U / \partial T)_V$ ջերմունակությունը վան դեր վաալսյան և իդեալական գազերի համար նույնն է $(3N\chi/2)$, քանի որ a -ն կախված չէ T -ից: Ընթերցողին առաջարկում ենք համոզվել, որ ի տարբերություն C_V -ի, C_P ջերմունակությունը կախված է և T -ից, և V -ից: (52.8)-(52.12) բանաձևերն օգտագործելու համար անհրաժեշտ է իմանալ a և b հաստատունները: Սովորաբար այդ մեծությունները որոշվում են փորձից: Աղյուսակ 1-ում բերված են համապատասխան տվյալներ որոշ գազերի համար: (Այստեղ $N = R/\chi$; R -ի թվային արժեքի վերաբերյալ տես §17-ի տողատակի դիտողությունը):

Աղյուսակ 1

Գազ	Nb սմ ³ /մոլ	N^2a 10 ⁻⁶ մթն.սմ ⁶ /մոլ ²	Գազ	Nb սմ ³ /մոլ	N^2a 10 ⁻⁶ մթն.սմ ⁶ /մոլ ²
He	23.71	0.034	O ₂	32.58	1.361
H ₂	26.61	0.245	CO ₂	42.69	3.959
Ar	30.22	1.301	H ₂ O	30.52	5.468
N ₂	38.52	1.346			

Աղյուսակից երևում է, որ մի գազից մյուսին անցնելիս b հաստատունը քիչ է փոխվում, մինչդեռ a -ի արժեքները կարող են իրարից կտրուկ տարբերվել: Օրինակ, ջրի մոլեկուլների փոխազդեցության միջին էներգիան, որը համեմատական է a -ին, ավելի քան 160 անգամ գերազանցում է հելիումի ատոմների համապատասխան էներգիան, այնինչ $b_{H_2O}/b_{He} \approx 1.3$:

Գազի մեծ խտությունների դեպքում a և b հաստատունները կորցնում են իրենց սկզբնական իմաստը և միայն մոտավորապես կարող են նույնացվել մոլեկուլների փոխազդեցության միջին էներգիայի և ծավալի հետ: Դրա մասին է խոսում, օրինակ, այն փաստը, որ (52.10) բանաձևը փորձնական իզոթերմի հետ համաձայնեցնելիս անհրաժեշտ է a և b պարամետրերը համարել ջերմաստիճանից կախված:

$B(T)$ գործակիցը կարելի է որոշել նաև տեսականորեն: Դրա համար պետք է ծշտել $\Phi(r)$ պոտենցիալի վերլուծական տեսքը: Քվանտային մեխանիկայում ցույց է տրվում, որ եթե փոխազդող ատոմներից յուրաքանչյուրի սեփական մեխանիկական մոմենտը հավասար է զրոյի, ապա $\Phi(r)$ -ը կարելի է ներկայացնել հետևյալ տեսքով՝

$$\Phi(r) = c_0 e^{-c_1 r} - \frac{c_2}{r^6} : \quad (52.13)$$

Այստեղ առաջին անդամը նկարագրում է վանդերվալական, իսկ երկրորդը՝ ձգողական ուժերը: c_i գործակիցները փոխազդեցության հաստատուններն են, որոնք հաշվված են միայն պարզագույն ատոմների համար: Մասնավորապես, հելիումի համար ստացված է հետևյալ օրենքը՝

$$\Phi(r) = 485 e^{-2.4r/a_0} - \frac{42.7}{(r/a_0)^6} (tV) \quad (52.14)$$

որտեղ a_0 -ն Բորի ատոմի շառավիղն է ($a_0 = 0.53 \cdot 10^{-8}$ սմ):

Այս բանաձևը տեղադրելով (51.15)-ում, կստանանք $B(T)$ -ի կախումը T -ից, որը կարելի է համեմատել հելիումի փորձական տվյալների հետ (տես Աղյուսակ 2): Աղյուսակից երևում է, որ տեսական հաշվարկները, հատկապես բարձր ջերմաստիճաններում, բավականաչափ մեծ ծշտությամբ համընկնում են փորձի հետ:

Աղյուսակ 2

$T(K)$	$B_{տես} (սմ^3/մոլ)$	$B_{փ} (սմ^3/մոլ)$
350	10.80	11.60
250	11.34	11.95
100	10.75	10.95
35	-	4.80
20	-6.75	-4.00
15	-20.00	-14.00

Այլ ատոմների կամ մոլեկուլների համար նման համեմատություններ արված չեն, քանի որ, ինչպես արդեն նշեցինք, հայտնի չէ նրանց փոխազդեցության օրենքը:

§ 53. Լրիվ իոնացված գազ

Նախորդ պարագրաֆներում դիտարկված մեթոդը չի կարելի տարածել իոնացված գազի՝ պլազմայի վրա, որի մասնիկներն իրար հետ փոխազդում են էլեկտրաստատիկ (կուլոնյան) ուժերով: Իրոք, կուլոնյան ուժերի հեռազդեցության հետևանքով Մայերի f_{ij} ֆունկցիաները մեծ հեռավորությունների վրա փոխվում են $1/r_{ij}$ օրենքով, ուստի համապատասխան բանաձևերում ստացվող ինտեգրալները տարամիտում են: Դրա համար էլ իոնացված գազի ջերմադինամիկական ֆունկցիաները հաշվարկելու համար անհրաժեշտ է զարգացնել նոր մոտեցում:

Դիտարկենք լրիվ իոնացված պլազմա, որը կազմված է միայն լիցքակիր մասնիկներից, բայց, իհարկե, ամբողջությամբ էլեկտրաչեզոք է: Նշանակենք α տիպի մասնիկների լիցքը $Z_\alpha e$ -ով, որտեղ e -ն տարրական լիցքն է, իսկ Z_α -ն դրական կամ բացասական ամբողջ թիվ է ($Z_\alpha = \pm 1, \pm 2, \dots$): Գազի էլեկտրաչեզոքության պայմանից՝

$$\sum_{\alpha} Z_{\alpha} n_{\alpha}^{(0)} = 0, \quad (53.1)$$

որտեղ $n_{\alpha}^{(0)}$ -ն միավոր ծավալում α տիպի մասնիկների թիվն է: Ընդհանուր դեպքում լիցքակիր մասնիկները կարող են շարժվել չեզոք անհաղորդիչ միջավայրում, որը կարելի է հաշվի առնել՝ տալով նրա ε դիէլեկտրական թափանցելիությունը: Այդ դեպքում պլազմայում ստացված արդյունքները կիրառելի են նաև ուժեղ էլեկտրոլիտների թույլ լուծույթների նկատմամբ (այսինքն՝ նյութերի, որոնք լուծվելիս ամբողջությամբ դիսոցվում են իոնների): Ստորև, ընդհանրության համար, բոլոր տեսակի լիցքակիր մասնիկներին կանվանենք իոններ:

Ենթադրենք, թե պլազման իդեալական գազից քիչ է տարբերվում: Այդ մոտավորությամբ երկու իոնների փոխազդեցության էներգիան անհամեմատ փոքր է ջերմային էներգիայից՝

$$\frac{(Ze)^2}{\bar{r}} \ll \chi T, \quad (53.2)$$

որտեղ $\bar{r}$ -ը իոնների միջին հեռավորությունն է: Վերջինս միավոր ծավալում եղած իոնների n թվի հետ կապված է $\bar{r} \sim n^{-1/3}$ առնչությամբ, ուստի (53.2) պայմանը կարելի է ներկայացնել հետևյալ տեսքով՝

$$n \ll \frac{(\chi T)^3}{(Ze)^6} \quad (53.3)$$

Այս պայմանին բավարարող իոնացված գազին անվանում են *տաք նոսր պլազմա*:

Իդեալական պայմաններում գազի մասնիկներն անկախ են իրարից և նրանց տարածական բաշխումը կախված չէ կոորդինատներից: Կուլոնյան ուժերի հաշվառմամբ յուրաքանչյուր իոն գտնվում է մնացած բոլոր իոնների ստեղծած միջին էլեկտրական դաշտում: Այսպիսով, տարբեր մասնիկների դիրքերի միջև առկա է որոշ կոոելյացիա, որն ուղղումներ է մտցնում իոնացված գազի ջերմադինամիկական ֆունկցիաներում:

Կոոելյացիոն ուղղումները գտնելու համար դիմենք Դեբայ-Հյուկկելի մեթոդին: Էլեկտրաստատիկայից հայտնի է, որ լիցքերի համակարգի պոտենցիալ էներգիան հավասար է առանձին լիցքերի և նրանց վրա մնացած լիցքերի կողմից ազդող դաշտի պոտենցիալների արտադրյալների կիսագումարին՝

$$U_c = \frac{1}{2} \sum_{\alpha} Z_{\alpha} e n_{\alpha}^{(0)} V \tilde{\varphi}_{\alpha}, \quad (53.4)$$

որտեղ $\tilde{\varphi}_{\alpha}$ -ն α տիպի իոնի վրա մնացած իոնների կողմից ազդող դաշտի պոտենցիալն է: V -ն՝ իոնացված գազի ծավալը:

Դիտարկենք դաշտը β իոնի շրջակայքում (պարզության համար ընդունենք, որ իոնը տեղավորված է կոորդինատների սկզբնակետում): Ցուրաքանչյուր իոն իր շուրջը ստեղծում է որոշ իոնային ամպ, կամ, այլ կերպ, առաջացնում է միջավայրի բևեռացում: Այդ պայմաններում իոնի էլեկտրաստատիկ դաշտի պոտենցիալը $r \neq 0$ կետերում բավարարում է Պուասոնի հավասարմանը՝

$$\Delta\varphi_\beta = -4\pi e \sum_\alpha Z_\alpha n_\alpha, \quad (53.5)$$

որտեղ n_α -ն բևեռացված միջավայրի միավոր ծավալում եղած α տիպի իոնների թիվն է: Եթե լիցքերի կոնցենտրացիան միջինացնենք ըստ այն հեռավորությունների, որոնք զգալիորեն գերազանցում են իոնների միջին հեռավորությունները, ապա հնարավոր է կիրառել վիճակագրական մոտեցում, այսինքն՝ համարել, որ n_α -ն որոշվում է Բոլցմանի (43.15) բանաձևով: Այդ դեպքում կունենանք՝

$$n_\alpha = n_\alpha^{(0)} e^{\frac{Z_\alpha e \varphi_\beta}{\chi T}}: \quad (53.6)$$

Այս բանաձևում հաշվի է առնված, որ սկզբնականից մեծ հեռավորությունների վրա, երբ $\varphi_\beta \rightarrow 0$, n_α -ն ձգտում է α տիպի իոնների միջին կոնցենտրացիային: Այժմ, օգտվելով (53.2) անհավասարություններից, (53.6) բաշխման ֆունկցիան կարելի է վերլուծել շարքի և բավարարվել վերլուծության առաջին երկու անդամներով: Այդ դեպքում կստանանք հետևյալ մոտավոր արտահայտությունը՝

$$n_\alpha = n_\alpha^{(0)} - \frac{n_\alpha^{(0)} Z_\alpha e \varphi_\beta}{\chi T}: \quad (53.7)$$

Տեղադրելով (53.7)-ը (53.5)-ում և հաշվի առնելով (53.1)-ը կստանանք՝

$$\Delta\varphi_\beta = \gamma^2 \varphi_\beta, \quad (53.8)$$

որտեղ

$$\gamma^2 = \frac{4\pi e^2 \sum_\alpha n_\alpha^{(0)} Z_\alpha^2}{\chi T} \quad (53.9)$$

($1/\gamma$ -ն ունի երկարության չափայնություն): (53.8) հավասարման լուծումն է

$$\varphi_\beta = c_\beta \frac{e^{-r}}{r} \quad (53.10)$$

կենտրոնահամաչափ ֆունկցիան, որը $r \rightarrow 0$ դեպքում պետք է համընկնի β իոնի կուլոնյան պոտենցիալի հետ ($\varphi_\beta \approx Z_\beta e/r$): Այստեղից հետևում է, որ $c_\beta = eZ_\beta$ և

$$\varphi_\beta = eZ_\beta \frac{e^{-r}}{r} : \quad (53.11)$$

Վերջին բանաձևից երևում է, որ $1/\gamma$ -ից մեծ հեռավորությունների վրա էլեկտրական դաշտը խիստ թուլանում է: Դրա համար էլ $1/\gamma$ երկարությունն ընդունում են որպես իոնային ամպի չափը բնութագրող մեծություն: Այն կոչվում է *Դեբայի շառավիղ*՝ r_D : Այսպիսով՝

$$\gamma^{-1} \equiv r_D = \left[\frac{\chi T}{4\pi e^2 \sum_\alpha n_\alpha^{(0)} Z_\alpha^2} \right]^{1/2} : \quad (53.12)$$

Համեմատելով (53.12)-ը և (53.3)-ը հեշտ է նկատել, որ $r_D \gg n^{-1/3}$: Ուրեմն՝ առաջարկվող մեթոդը կարելի է կիրառել այն դեպքերում, երբ $\bar{r} \ll r_D$:

Այժմ հաշվենք սերքին էներգիայի ուղղումը: Վերլուծելով (53.11)-ը շարքի ըստ r -ի աստիճանների, կստանանք՝

$$\varphi_\alpha = \frac{eZ_\alpha}{r} - eZ_\alpha \gamma + \frac{1}{2} eZ_\alpha \gamma^2 r + \dots \quad (53.13)$$

Փոքր հեռավորությունների վրա ($r \rightarrow 0$) (53.13) վերլուծության առաջին անդամը տալիս է α իոնի կուլոնյան պոտենցիալը, երկրորդ անդամը՝ իոնային ամպի մնացած իոնների կողմից α իոնի վրա ազդող դաշտի պոտենցիալը ($\tilde{\varphi}_\alpha$ -ն); շարքի մյուս անդամները ձգտում են զրոյի: Այսպիսով, (53.4)-ում տեղադրելով $\tilde{\varphi}_\alpha = -eZ_\alpha \gamma$ և հաշվի առնելով (53.12)-ը, կստանանք՝

$$U_c = -e^3 \sqrt{\frac{\pi}{\chi TV}} \left(\sum_{\alpha} N_{\alpha} Z_{\alpha}^2 \right)^{3/2}, \quad (53.14)$$

որտեղ $N_{\alpha} = n_{\alpha}^{(0)} V$:

Ազատ էներգիայի ուղղումը հարմար է հաշվել, ինտեգրելով Գիբս-Հելմհոլցի հավասարումը՝

$$\frac{U_c}{T^2} = -\frac{\partial}{\partial T} \frac{F_c}{T} : \quad (53.15)$$

Տեղադրելով (53.14)-ը (53.15)-ում և կատարելով ինտեգրում, պլազմայի լրիվ ազատ էներգիայի համար կստանանք՝

$$F = F_{id} + F_c = F_{id} - \frac{2}{3} e^3 \sqrt{\frac{\pi}{\chi TV}} \left(\sum_{\alpha} N_{\alpha} Z_{\alpha}^2 \right)^{3/2} \quad (53.16)$$

(ինտեգրելիս հաշվի առանք, որ երբ $T \rightarrow \infty$, $F \rightarrow F_{id}$):

Պլազմայի ճնշումը, էնտրոպիան և ջերմունակությունը, իրենց հերթին, հավասար են.

$$P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T = \frac{\chi T \sum_{\alpha} N_{\alpha}}{V} - \frac{1}{3} e^3 \sqrt{\frac{\pi}{\chi T V^3}} \left(\sum_{\alpha} N_{\alpha} Z_{\alpha}^2 \right)^{3/2}, \quad (53.17)$$

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = S_{id} - \frac{1}{3} e^3 \sqrt{\frac{\pi}{\chi T^3 V}} \left(\sum_{\alpha} N_{\alpha} Z_{\alpha}^2 \right)^{3/2}, \quad (53.18)$$

$$C_V = -T \left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \right)_V = C_{V_{id}} + \frac{I}{2} e^3 \sqrt{\frac{\pi}{\chi T^3 V}} \left(\sum_{\alpha} N_{\alpha} Z_{\alpha}^2 \right)^{3/2} : \quad (53.19)$$

Դժվար չէ նկատել, որ պլազմայի ճնշումը և էնտրոպիան ավելի փոքր են, քան՝ իդեալական գազինը; դա պայմանավորված է պլազմայում ձգողական ուժերի գերակշռությամբ: Պլազմայի ջերմունակությունը, ընդհակառակը, ավելի մեծ է քան իդեալական գազի ջերմունակությունը: Դա բացատրվում է

նրանով, որ պլազմայի ջերմաստիճանը բարձրացնելիս մեծանում է իոնների ոչ միայն ջերմային շարժման, այլև՝ փոխազդեցության էներգիան:

Գիբսի ջերմադինամիկական պոտենցիալի ուղղումը, համաձայն ջերմադինամիկական պոտենցիալների փոքր շեղումների թեորեմի, հավասար է ազատ էներգիայի F_c ուղղմանը, եթե միայն նրանում իդեալական գազի մոտավորությամբ անցնենք Φ պոտենցիալի P և T բնական փոփոխականներին (ինչպես դա արվեց §51-ում): Արդյունքում Գիբսի ջերմադինամիկական պոտենցիալը կգրվի հետևյալ տեսքով՝

$$\Phi = \Phi_{id} - \frac{2e^3}{3\chi T} \sqrt{\frac{\pi P}{N}} \left(\sum_{\alpha} N_{\alpha} Z_{\alpha}^2 \right)^{3/2}, \quad (53.20)$$

որտեղ $N = \sum_{\alpha} N_{\alpha}$:

§ 54. Զերմային շարժումը պինդ մարմիններում

Նոսր գազում մասնիկների ջերմային շարժման միջին կինետիկ էներգիան ($\sim \chi T$) շատ ավելի մեծ է, քան նրանց փոխազդեցության պոտենցիալ էներգիան: Պինդ մարմնում, որին բնորոշ է մասնիկների խիտ փաթեթավորումը, ընդհակառակը, կապի էներգիան շատ անգամ գերազանցում է χT -ն: Դրա հետևանքով պինդ մարմիններում, ի տարբերություն գազերի և հեղուկների, նյութի ատոմները (մոլեկուլները, իոնները) միայն տատանվում են որոշ սևեռված դիրքերի շուրջը: Պինդ մարմնի կայուն հավասարակշռության վիճակին համապատասխանում է այդ դիրքերի կանոնավոր տարածական դասավորություն՝ *բյուրեղային ցանց*: Եթե բացառենք զրոյական տատանումները (տես ստորև), ապա կարելի է պնդել, որ $T = 0$ Կ ջերմաստիճանում, երբ դադարում է ջերմային շարժումը, ատոմները զբաղեցնում են բյուրեղային ցանցի բոլոր հանգույցները, իսկ նրանց փոխազդեցության էներգիան այդ վիճակում նվազագույնն է:

Բացարձակ զրոյից տարբեր ջերմաստիճաններում, մինչև բյուրեղի հալման ջերմաստիճանը, ատոմները փոքր տատանումներ են կատարում բյուրեղային ցանցի հանգույցների մոտակայքում: Բյուրեղների մեծամասնության համար ատոմների տատանման լայնույթի հարաբերությունը ցանցի հաստատունին, նույնիսկ հալման ջերմաստիճանի մոտակայքում, բավականաչափ փոքր է մեկից: Ուստի, առնվազն շատ ցածր ջերմաստիճաններում, բոլոր մարմինները պետք է գտնվեն պինդ վիճակում: Այս կանոնից շեղվում են միայն He^3 և He^4 քվանտային հեղուկները, որոնք նորմալ ճնշման պայմաններում չեն բյուրեղանում ընդհուպ մինչև բացարձակ զրո ջերմաստիճանը: Դրա պատճառը ատոմների յուրահատուկ քվանտային շարժումն է՝ զրոյական տատանումները, որոնց լայնությամբ կախված է ատոմի զանգվածից և հիմնական վիճակի էներգիայից: Չնայած զրոյական տատանումներ կան բոլոր բյուրեղներում, բայց He -ի համար զրոյական տատանումների լայնությամբ համեմատելի է ատոմների միջին հեռավորության հետ, ինչն էլ խոչնդոտում է բյուրեղային կառուցվածքի առաջացմանը:

* Հելիումը 0 Կ-ում պնդանում է միայն բարձր ճնշման տակ: օրինակ He^4 -ի համար $P \approx 25$ մթն:

Բացի բյուրեղային պինդ մարմիններից, գոյություն ունեն նաև ամորֆ պինդ մարմիններ, որոնց ատոմները ցածր ջերմաստիճաններում տատանումներ են կատարում անկանոն դասավորված դիրքերի շուրջը: Ջերմադինամիկական տեսակետից այդ համակարգերը գտնվում են մետաստաբիլ վիճակում և ժամանակի ընթացքում պետք է վերադառնան հավասարակշռված վիճակի, այսինքն՝ բյուրեղանալ: Սակայն, երբեմն ռելաքսացիոն պրոցեսները տարբեր պատճառներով այնքան դանդաղ են ընթանում, որ ամորֆ մարմինն իրեն պահում է ինչպես բյուրեղը: Այս նմանությունը որոշ դեպքերում թույլ է տալիս բյուրեղային մարմինների համար կատարված հաշվարկները տարածել ամորֆ մարմինների վրա: Միայն թե պետք է հաշվի առնել, որ ամորֆ մարմինները, որպես ոչ հավասարակշռված համակարգեր, չեն ենթարկվում Նեոնստի սկզբունքին. T -ն զրոյի ձգտեցնելիս էնտրոպիան ձգտում է ոչ թե զրոյի, այլ՝ որոշ S_0 հաստատունի: Դրա համար էլ ամորֆ մարմնի ազատ էներգիան ստանալու համար բյուրեղի համապատասխան արտահայտությանը պետք է ավելացվի $-TS_0$ լրացուցիչ անդամը: Այնուամենայնիվ, նշենք, որ լրացուցիչ գումարելին դեր չի խաղում ջերմունակությունը (և ուրիշ մեծություններ) հաշվարկելիս, ուստի հետագայում այն կանտեսենք:

Նախ որոշենք պինդ մարմնի ներքին էներգիան և ջերմունակությունը դասական տեսությամբ: Ոչ շատ բարձր ջերմաստիճաններում, երբ ատոմների տատանումների լայնույթը շատ փոքր է ցանցի հաստատունից, բյուրեղը կարելի է համարել քվազիառաձգական ուժերով կապված տատանողական համակարգ: Անցնելով նորմալ կոորդինատների, կստանանք, որ N ատոմներից բաղկացած բյուրեղը համարժեք է իրարից անկախ $3N$ միաչափ ներդաշնակ տատանակների համախմբի: Համաձայն դասական վիճակագրական բաշխման, միաչափ ներդաշնակ տատանակի միջին էներգիան հավասար է χT -ի ($\chi T/2$ կինետիկ և $\chi T/2$ պոտենցիալ էներգիա): Այստեղից, բացարձակ զրոյում ատոմների փոխազդեցության էներգիայի (U_0) հաշվառմամբ, պինդ մարմնի ներքին էներգիայի համար կստանանք՝

$$U = U_0 + 3N\chi T \quad (U_0 \gg 3N\chi T): \quad (54.1)$$

Բյուրեղի ջերմունակությունը հավասար է

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = 3N\chi, \quad (54.2)$$

իսկ մուլային ջերմունակությունը՝

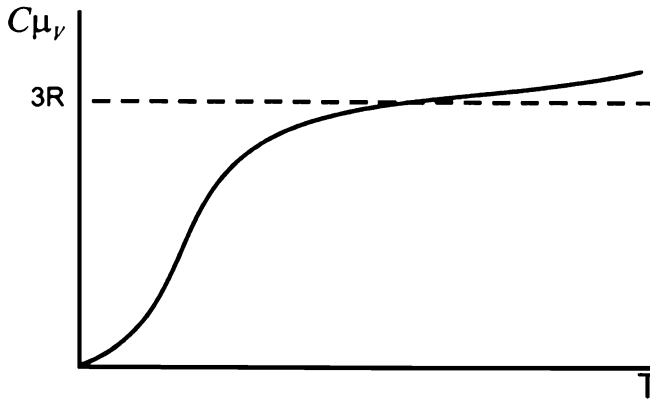
$$C_{\mu\nu} = 3N_A\chi = 3R \approx 6 \frac{\text{կալ}}{\text{մոլ} \cdot \text{աստ}} : \quad (54.3)$$

Վերջին արտահայտությունն իրենից ներկայացնում է *Դյուլոնգի և Պտիի օրենքը*. բոլոր պինդ մարմինների մուլային (ատոմական) ջերմունակությունը հավասար է 6 կալ/մոլ·աստ: Այս արդյունքը մոտավորապես համապատասխանում է միատոմ բյուրեղների մեծ մասի համար սենյակային ջերմաստիճանում ստացված փորձական տվյալներին^{*}: Մյուս կողմից, ինչպես երևում է նկ. 25-ում բերված կորից, ջերմաստիճանների լայն տիրույթում պինդ մարմնի ջերմունակությունն ամենևին էլ հաստատում մեծություն չէ: Բարձր ջերմաստիճաններում ջերմունակությունը թույլ կերպով աճում է, ցածր ջերմաստիճաններում՝ կտրուկ նվազում: T -ն զրոյի ձգտելիս C_V -ն, համաձայն Նեոնստի սկզբունքի, ձգտում է զրոյի:

Ջերմունակության աճը բարձր ջերմաստիճաններում կարելի է բացատրել դասական տեսությամբ, եթե ենթադրենք, որ T -ի աճման հետ տատանումները դառնում են ոչ ներդաշնակ և յուրաքանչյուր տատանակի պոտենցիալ էներգիան որոշվում է $u = kq^2/2 - \beta q^4$ բանաձևով (q -ն նորմալ կոորդինատն է; $k, \beta > 0$): Այդ դեպքում միջին պոտենցիալ էներգիան մեծ կլինի $\chi T/2$ -ից, ինչը կբերի ջերմունակության աճի: Ցածր ջերմաստիճաններում շեղումը Դյուլոնգի և Պտիի օրենքից այս ճանապարհով հնարավոր չէ բացատրել: Բյուրեղը սառեցնելիս տատանումների լայնույթն այնքան է փոքրանում, որ աններդաշնակությունները չեն կարող նկատելի ազդեցություն թողնել ջերմունակության վրա: Մնում է եզրակացնել, որ ցածր ջերմաստիճաններում դասական օրենքները չեն գործում և անհրաժեշտ է դիմել քվանտային տեսությանը: Համաձայն այդ տեսության իրականում տատանումները քվանտացված են և ցածր ջերմաստիճաններում χT -ն կարող է փոքր լինել տատանակի հարևան էներգիական մակարդակների հեռավորությունից: Այդ դեպքում կփոքրանան անցման հավանակա-

^{*} Որոշ միատոմ բյուրեղների (ալմաստ, սիլիցիում, բոր և այլն) մուլային ջերմունակությունը սենյակային ջերմաստիճաններում զգալիորեն փոքր է $3R$ -ից:

նությունները տարբեր վիճակների միջև և ջերմահաղորդման պատկերը արմատապես կփոխվի:



նկ. 25.

Պիևդ մարմնի ջերմունակության առաջին քվանտային տեսությունն առաջարկել է էյնշտեյնը: Համաձայն էյնշտեյնի մոդելի N ատոմներից կազմված պիևդ մարմինը կարելի է նույնացնել $3N$ անկախ միաչափ քվանտային ներդաշնակ տատանակների համախմբի հետ; ընդ որում բոլոր մասնիկներն էլ տատանվում են միևնույն ω հաճախությամբ: Դժվար չէ նկատել, որ այս մոդելի վիճակագրական հաշվարկը ոչնչով չի տարբերվում երկատոմ իդեալական գազի տատանողական շարժման հաշվարկից (տես §46): Իրոք, եթե էյնշտեյնի մոդելը համարժեք է $3N$ չփոխազդող գծային տատանակների համախմբի, ապա "սառնեցված" համընթաց և պտտական շարժումներով N մոլեկուլներից կազմված երկատոմ գազը՝ N նույնատիպ տատանակների համախմբի: Հետևաբար, բյուրեղի ադիտիվ ջերմադինամիկական մեծությունները որոշելու համար բավական է երկատոմ գազի տատանողական շարժմանը համապատասխանող ջերմադինամիկական մեծությունները բազմապատկել 3-ով: Այսպիսով, (46.22) բանաձևից էյնշտեյնի մոդելի ներքին էներգիայի համար կստանանք՝

$$U = U_0 + \frac{3N\hbar\omega}{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1} : \quad (54.4)$$

Նկատենք, որ (54.4)-ում հաշվի չի առնված զրոյական տատանումների էներգիան $3N\hbar\omega/2$, որը կախված չէ T -ից և, հետևաբար, դեր չի խաղում

ջերմունակությունը որոշելու հարցում: Ջերմունակությունը կարելի է ստանալ (46.23) բանաձևից կամ էլ ուղղակի ըստ T -ի ածանցելով (54.4)-ը.

$$C_V = 3N\chi \left(\frac{\hbar\omega}{\chi T} \right)^2 \frac{e^{\frac{\hbar\omega}{\chi T}}}{\left(e^{\frac{\hbar\omega}{\chi T}} - 1 \right)^2} : \quad (54.5)$$

Բարձր ջերմաստիճաններում ($\hbar\omega \ll \chi T$) (54.5) -ից կհետևի (54.2)-ը, այսինքն՝ Դյուլոնգի և Պտիի օրենքը: Ցածր ջերմաստիճաններում ($\hbar\omega \gg \chi T$)՝

$$C_V \approx \frac{3N(\hbar\omega)^2}{\chi T^2} e^{-\frac{\hbar\omega}{\chi T}} : \quad (54.6)$$

Քանի որ $e^{-\hbar\omega/\chi T}$ ֆունկցիան ավելի արագ է փոփոխվում, քան $1/T^2$ - ն, ապա (54.6) բանաձևից կհետևի, որ շատ ցածր ջերմաստիճաններում C_V - ն նվազում է էքսպոնենցիալ օրենքով: Փորձերը, սակայն, ցույց են տալիս, որ փոքր T -երի դեպքում բյուրեղների ցանցային ջերմունակությունը $\sim T^3$: Հետևաբար, ցածր ջերմաստիճաններում էլնշտեյնի տեսությունը տալիս է միայն որակական արդյունքներ: Փորձի և տեսության անհամապատասխանության հիմնական պատճառն այն է, որ դիտարկված մոդելում ատոմները փաստորեն տատանվում են իրարից անկախ: Այնինչ, ինչպես սկզբում նշվեց, պինդ մարմնում ատոմները շատ ամուր են կապված իրար: Դա նշանակում է, որ ջերմային շարժումը բյուրեղում կրում է կոլեկտիվ բնույթ. տատանողական շարժմանը միաժամանակ մասնակցում են բոլոր ատոմները: Այսուհետև մենք հաշվի կառնենք այդ կարևոր հանգամանքը:

§55. Պինդ մարմինը ցածր ջերմաստիճաններում

Կապված ատոմների ջերմային շարժումը պինդ մարմնում գրգռում է առաձգական ալիքներ, որոնք տարածվում են երեք փոխուղղահայաց ուղղություններով: Այդ ալիքները, անդրադառնալով բյուրեղի նիստերից, նրանում առաջացնում են $3N$ հաճախություններով կանգուն ալիքներ:

Դրանից ելնելով, (46.20) բանաձևի նմանությամբ, պինդ մարմնի ազատ էներգիայի համար կարելի է գրել՝

$$F = N\varepsilon_0 + \chi T \sum_{j=1}^{3N} \ln(1 - e^{-\hbar\omega_j/\chi T}), \quad (55.1)$$

որտեղ ω_j -ն j -րդ նորմալ տատանման հաճախությունն է, $N\varepsilon_0$ -ն՝ պինդ մարմնի էներգիան $T=0$ Կ-ում: Վերջինս, առանց ներատոմային էներգիայի հաշվառման, իրենից ներկայացնում է բոլոր ատոմների փոխազդեցության և զրոյական տատանումների էներգիաների գումարը: Էներգիայի երկու բաղադրիչն էլ կախված են մարմնի ծավալից և մասնիկների թվից (ավելի ճիշտ՝ V/N -ից), բայց ոչ՝ ջերմաստիճանից:

Բյուրեղի նորմալ տատանումների հաճախական սպեկտրը որոշելը ընդհանուր դեպքում իրենից ներկայացնում է չափազանց բարդ մաթեմատիկական խնդիր: Դրա համար, (55.1) բանաձևում անհրաժեշտ է դիմել մի շարք պարզեցումների:

Նախ, բոլոր հնարավոր նորմալ տատանումներից դիտարկենք միայն փոքր հաճախությամբ տատանումները: Այդպիսի տատանումները ոչ այլ ինչ են, եթե ոչ՝ *ձայնային ալիքներ*: Ձայնային ալիքում k ալիքային թիվը ω հաճախության հետ կապված է

$$k = \frac{\omega}{u} \quad (55.2)$$

առնչությամբ, որտեղ u -ն ձայնի արագությունն է, իսկ $\lambda = 2\pi/k$ ալիքի երկարությունը շատ անգամ մեծ է ցանցի a հաստատունից (մեծ թվով հարևան ատոմներ տատանվում են համափույ, այսինքն՝ շարժվում են որպես հոծ միջավայր): Տեղադրելով (55.2)-ը $\lambda \gg a$ պայմանում, փոքր հաճախությունների համար կստանանք՝ $\omega \ll u/a$: Դիտարկենք բյուրեղի ցածր ջերմաստիճաններ: Այդ դեպքում (55.1) գումարում դեր կխաղան միայն այն անդամները, որոնց համար $\hbar\omega_j \sim \chi T$: Հաշվի առնելով նաև $\omega_j \ll u/a$ պայմանը կստանանք՝

$$T \ll \frac{\hbar u}{\chi a}: \quad (55.3)$$

Վերջինս, որում իհարկե $\hbar u/a \ll \varepsilon_0$, իրենից ներկայացնում է պինդ մարմնում ցածր ջերմաստիճանների որոշման պայմանը:

Դիցուք մարմինը իզոտրոպ է (ամորֆ պինդ մարմին): Ինչպես հայտնի է, իզոտրոպ առաձգական միջավայրում հնարավոր է երեք տիպի առաձգական ալիքների տարածում. երկայնական (որում ատոմները շեղվում են ալիքի տարածման ուղղությամբ) և երկու լայնական (շեղումներն ուղղահայաց են տարածման ուղղությանը): Երկայնական և լայնական ալիքների տարածման արագությունները տարբեր են, ուստի (55.2) կապից կարելի է գրել՝

$$k_l = \frac{\omega}{u_l}, \quad k_t = \frac{\omega}{u_t}, \quad (55.4)$$

որտեղ u_l , u_t -ն, համապատասխանաբար, երկայնական և լայնական ձայնի արագություններն են, k_l , k_t -ն՝ ալիքային թվերը: Հոծ միջավայրում որոշակի բևեռացումով նորմալ տատանումների թիվը ալիքային վեկտորի մոդուլի $k, k + dk$ միջակայքում հավասար է

$$\frac{V}{(2\pi)^3} 4\pi k^2 dk, \quad (55.5)$$

որտեղ V -ն մարմնի ծավալն է: Հաշվի առնելով (55.4), (55.5) բանաձևերը, կարելի է ստանալ երկայնական և լայնական տատանումների լրիվ թիվը հաճախությունների $\omega, \omega + d\omega$ միջակայքում՝

$$d\Gamma = V \frac{\omega^2 d\omega}{2\pi^2} \left(\frac{1}{u_l^3} + \frac{2}{u_t^3} \right): \quad (55.6)$$

Կատարենք նշանակում

$$\frac{3}{\bar{u}^3} = \frac{1}{u_l^3} + \frac{2}{u_t^3}, \quad (55.7)$$

որտեղ $\bar{u}$ -ը ձայնային ալիքի "միջին" արագությունն է: Այժմ (55.6)-ը կարելի է ներկայացնել հետևյալ տեսքով՝

$$d\Gamma = V \frac{3\omega^2 d\omega}{2\pi^2 \bar{u}^3}: \quad (55.8)$$

Այս արտահայտությունը ճիշտ է ոչ միայն ամորֆ, այլև բյուրեղային մարմինների համար: Միայն թե բյուրեղում $\bar{u}$ -ը գտնելու համար անհրաժեշտ է լուծել ձայնի տարածման խնդիրը հայտնի համաչափությամբ առաձգական միջավայրում:

Ունենալով (55.8) առնչությունը, (55.1) բանաձևում հաճախությունների ընդհատ բաշխումից կարելի է անցնել անընդհատ սպեկտրի՝

$$F = N\varepsilon_0 + \frac{3\chi TV}{2\pi^2\bar{u}} \int_0^\infty \ln\left(1 - e^{-\hbar\omega/\chi T}\right) \omega^2 d\omega \quad (55.9)$$

(ցածր ջերմաստիճաններում ինտեգրալի արագ զուգամիտման շնորհիվ նրա վերին սահմանը կարելի է փոխարինել ∞ -ով): Նշենք, որ (55.9) բանաձևի երկրորդ գումարելին սև ճառագայթման ազատ էներգիայի (48.13) արտահայտությունից տարբերվում է նրանով, որ c -ի փոխարեն գրված է $\bar{u}$ և ավելացել է "3/2" գործակիցը: Վերջինիս առաջացումը հետևանք է նրա, որ ձայնային տատանումներն օժտված են բևեռացման երեք ուղղությամբ, միևնույն լուսային ալիքների համար դրանց թիվը հավասար է երկուսի:

Կատարելով (55.9)-ում մասերով ինտեգրում և անցնելով $z = \hbar\omega/\chi T$ նոր փոփոխականի, (50.14) բանաձևի համանմանությամբ կստանանք՝

$$F = N\varepsilon_0 - \frac{(\chi T)^4 V}{2\pi^2 \bar{u}^3 \hbar^3} \int_0^\infty \frac{z^3 dz}{e^z - 1} : \quad (55.10)$$

Տեղադրելով ինտեգրալի արժեքը ($\pi^4/15$), կստանանք պինդ մարմնի ազատ էներգիան ցածր ջերմաստիճաններում՝

$$F = N\varepsilon_0 - \frac{\pi^2 (\chi T)^4}{30(\hbar\bar{u})^3} V : \quad (55.11)$$

Համապատասխանաբար, էնտրոպիայի, ներքին էներգիայի և ջերմունակության համար կստանանք՝

$$S = -\frac{\partial F}{\partial T} = \frac{2\pi^2 \chi (\chi T)^3}{15(\hbar\bar{u})^3} V, \quad (55.12)$$

$$U = F + TS = N\varepsilon_0 + \frac{\pi^2(\chi T)^4}{10(\hbar\bar{u})^3} V, \quad (55.13)$$

$$C = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \frac{2\pi^2 \chi (\chi T)^3}{5(\hbar\bar{u})^3} V: \quad (55.14)$$

Վերջին բանաձևից երևում է, որ ցածր ջերմաստիճաններում $C \sim T^3$, ինչը համապատասխանում է փորձից հայտնի արդյունքներին՝

Ազատ էներգիայի (55.11) բանաձևից կարելի է ստանալ նաև պինդ մարմնի Գիբսի ջերմադինամիկական պոտենցիալը: Նկատենք, որ (55.11) արտահայտության երկրորդ անդամն իրենից ներկայացնում է փոքր շեղում $T=0$ Կ-ում ազատ էներգիայի $F_0 = N\varepsilon_0$ արժեքից ($\chi T/\varepsilon_0$ և $\chi T/\hbar u/a$ պարամետրերի փոքրության պատճառով): Հետևաբար, օգտվելով ջերմադինամիկական պոտենցիալների փոքր շեղումների թեորեմից, կարելի է գրել՝

$$\Phi = \Phi_0(P) - \frac{\pi^2 V_0(P) (\chi T)^4}{30(\hbar\bar{u})^3}: \quad (55.15)$$

Այստեղ $\Phi_0(P)$, $V_0(P)$ ֆունկցիաներն իրենցից ներկայացնում են պինդ մարմնի Գիբսի ջերմադինամիկական պոտենցիալն ու ծավալը $T=0$ Կ-ում, որոնք կախված են զրոյական մոտավորությամբ որոշվող $P = -\partial F_0/\partial V$ ճնշումից: $\bar{u} \equiv \bar{u}(P)$ -ն ձայնի միջին արագությունն է՝ արտահայտված նույն այդ ճնշմամբ: (55.15) բանաձևից կարելի է ստանալ պինդ մարմնի ծավալի կախումը ջերմաստիճանից՝

$$V = \frac{\partial \Phi}{\partial P} = V_0(P) - \frac{\pi^2 (\chi T)^4}{30\hbar^3} \frac{d}{dP} \left(\frac{V_0}{\bar{u}^3} \right): \quad (55.16)$$

Այժմ հեշտ է որոշել ջերմային ընդարձակման գործակիցը՝

* (55.14) բանաձևում C -ի տակ կարելի է հասկանալ ինչպես C_p , այնպես էլ C_p ջերմունակությունները, քանի որ համաձայն (55.12)-ի $(C_p - C_v)$ -ն համեմատական է T^7 -ին և շատ ցածր ջերմաստիճաններում քիչ է տարբերվում 0 -ից:

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = - \frac{2\pi^2 \chi (\chi T)^3}{15 \hbar^3 V_0} \frac{d}{dP} \left(\frac{V_0}{\bar{u}^3} \right): \quad (55.17)$$

Այս բանաձևից երևում է, որ պինդ մարմնի ջերմային ընդարձակման գործակիցը, ինչպես ջերմունակությունը, ցածր ջերմաստիճաններում համեմատական է T^3 -ին: Այստեղից էլ հետևում է, որ միատոմ պինդ մարմինների համար α/C հարաբերությունը ցածր ջերմաստիճաններում կախված չէ T -ից (Գրյունայզենի օրենքը):

§56. Պինդ մարմինը բարձր ջերմաստիճաններում

Պինդ մարմնի ջերմային հատկությունները համեմատաբար հեշտ է ուսումնասիրել հակառակ սահմանային դեպքում՝ բարձր ջերմաստիճաններում, երբ տեղի ունի հակադարձ անհավասարությունը՝

$$T \gg \frac{\hbar u}{\chi a}: \quad (56.1)$$

Այս պայմանը միաժամանակ նշանակում է, որ $\chi T \gg \hbar \omega_j$, հետևաբար, (55.1) բանաձևում կարելի է տեղադրել $1 - e^{-\hbar \omega_j / \chi T} \approx \hbar \omega_j / \chi T$: Այստեղից, պինդ մարմնի ազատ էներգիայի համար կստանանք՝

$$F = N \varepsilon_0 + \chi T \sum_{j=1}^{3N} \ln(\hbar \omega_j / \chi T): \quad (56.2)$$

Նորմալ տատանումների $3N$ հաճախությունների փոխարեն ներմուծենք $\bar{\omega}$ "միջին երկրաչափական" հաճախությունը, որը սահմանենք այսպես՝

$$\ln \bar{\omega} = \frac{1}{3N} \sum_{j=1}^{3N} \ln \omega_j: \quad (56.3)$$

Միջին հաճախությունը, որպես ինտենսիվ մեծություն, կախված է խտությունից. $\bar{\omega} = \bar{\omega}(V/N)$: Օգտվելով (56.3) սահմանումից, (56.2)-ը կարելի է ներկայացնել ավելի պարզ տեսքով՝

$$F = N\varepsilon_0 - 3N\chi T \ln(\chi T / \hbar \bar{\omega}): \quad (56.4)$$

Այժմ հեշտ է տեսնել, որ բարձր ջերմաստիճաններում

$$U = F - T(\partial F / \partial T) = N\varepsilon_0 + 3N\chi T \quad (56.5)$$

և

$$C = (\partial U / \partial T) = 3N\chi, \quad (56.6)$$

այսինքն՝ ստացվում են դասական վիճակագրության հայտնի բանաձևերը: Օգտվելով (56.6) բանաձևից, (56.4)-ը կարելի է գրել մեկ այլ տեսքով՝

$$F = N\varepsilon_0 - NCT \ln \chi T + NCT \ln \hbar \bar{\omega}: \quad (56.7)$$

Նշենք, որ ազատ էներգիայի համար բերված բոլոր բանաձևերում էլ ջերմաստիճանից կախված անդամները փոքր ուղղումներ են $N\varepsilon_0$ -ի նկատմամբ: Հետևաբար, կիրառելով փոքր շեղումների թեորեմը, բարձր ջերմաստիճաններում կունենանք՝

$$\Phi = \Phi_0(P) - NCT \ln \chi T + NCT \ln \hbar \bar{\omega}(P): \quad (56.8)$$

Այստեղ $\bar{\omega}$ միջին հաճախությունը կախված է զրոյական մոտավորությամբ տրվող $P = -\partial F_0 / \partial V$ ճնշումից: Հիմա արդեն կստանանք՝

$$V = \frac{\partial \Phi}{\partial P} = V_0(P) + \frac{NCT}{\bar{\omega}} \frac{d\bar{\omega}}{dP}, \quad (56.9)$$

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \frac{NC}{V_0 \bar{\omega}} \frac{d\bar{\omega}}{dP}: \quad (56.10)$$

Վերջին բանաձևից պարզ է դառնում, որ բարձր ջերմաստիճաններում ջերմային ընդարձակման գործակիցը կախված չէ T -ից:

ձևումը մեծացնելիս ատոմները մերձենում են իրար, ուստի տատանումների լայնույթը փոքրանում է: Ուրեմն, անփոփոխ էներգիայի դեպքում, մեծանում է հաճախությունը: Սրանից հետևում է, որ $d\bar{\omega}/dP > 0$ և $\alpha > 0$, այսինքն՝ ջերմաստիճանը բարձրացնելիս պինդ մարմինը ընդարձակվում է:

Նախորդ պարագրաֆում մենք նշեցինք, որ ցածր ջերմաստիճաններում C_p և C_v ջերմունակությունների տարբերությունն աննշան է, ինչը, վերջին հաշվով, բխում է Նեոնստի թեորեմից և վերաբերում է բոլոր մարմիններին: Պարզենք, թե ինչպիսին է իրավիճակը բարձր ջերմաստիճաններում: Օգտվենք C_p և C_v ջերմունակությունների միջև եղած հայտնի կապից՝

$$C_p - C_v = -T(\partial V/\partial T)_P^2/(\partial V/\partial P)_T:$$

Հաշվի առնելով (56.10) բանաձևը, այստեղից կստանանք՝

$$C_p - C_v = -\frac{T\alpha^2 V_0^2}{dV_0/dP}: \quad (56.11)$$

(56.11)-ից հետևում է, որ $C_p - C_v \sim T$: Այս բանաձևը կարելի է դիտել որպես $C_p - C_v$ ֆունկցիայի վերլուծություն ըստ $\chi T/\varepsilon_0$ փոքր պարամետրի աստիճանների, որը պարունակում է միայն շարքի առաջին կարգի անդամը (համեմատական է T -ին): Նման մոտեցմամբ (56.6) բանաձևի աջ մասում գրված է համապատասխան շարքի զրոյական կարգի անդամը (կախված չէ T -ից): Հետևաբար, կարող ենք պնդել, որ ինչպես ցածր, այնպես էլ բարձր ջերմաստիճաններում $C_p - C_v \ll C$, այսինքն՝ $C = C_v = C_p$:

§57. Միջանկյալ ջերմաստիճաններ: Դեբայի բանաձևը

Վերը ստացված արդյունքները թույլ են տալիս բավարար ծշտությամբ հաշվարկել պարզ ցանցերով ներկայացվող պինդ մարմինների ջերմադինամիկական մեծությունները սահմանային բարձր և ցածր ջերմաստիճաններում:

րում: Ջերմաստիճանների միջանկյալ տիրույթում (55.1) բանաձևից օգտվելու համար անհրաժեշտ է իմանալ կանգուն ալիքների $d\Gamma$ թիվը բյուրեղի անընդհատ հաճախական սպեկտրի կամայական $\omega, \omega + d\omega$ միջակայքում:

Պիևդ մարմնի պարզեցված մոդելում (Դեբայի մոդել) ենթադրվում է, որ (55.8) բանաձևը արդարացի է նաև բարձր հաճախությունների դեպքում: Այլ կերպ ասած ընդունվում է, որ ցանկացած ջերմաստիճանում բյուրեղային ցանցի տատանումները կարելի է դիտել որպես իզոտրոպ առաձգական կոնտինուումի տատանումներ: Ընդ որում այդ տատանումների տարածման արագությունները (u_l, u_t) կախված չեն հաճախությունից (դիսպերսիան բացակայում է): Միաժամանակ հաշվի է առնվում, որ ի տարբերություն հոծ միջավայրի, բյուրեղում տատանումների թիվը վերջավոր է և հավասար $3N$ - ի: Վերջին պայմանը, համաձայն (55.8)-ի, կարելի է գրել հետևյալ տեսքով՝

$$\int d\Gamma = \frac{3V}{2\pi^2 \bar{u}^3} \int_0^{\omega_m} \omega^2 d\omega = 3N, \quad (57.1)$$

որտեղ ω_m -ը տատանումների սահմանային հաճախությունն է և որոշվում է (57.1)-ից.

$$\omega_m = \left(\frac{6\pi^2 N}{V} \right)^{\frac{1}{3}} \bar{u} \quad (57.2)$$

(ω_m -ը կախված է V/N -ից): Այս բանաձևից $\bar{u}$ -ը արտահայտենք ω_m -ով և տեղադրենք (55.8)-ում՝

$$d\Gamma = 9N \frac{\omega^2 d\omega}{\omega_m^3}: \quad (57.3)$$

Հիմա արդեն (55.1) և (57.3) բանաձևերից կստանանք՝

$$F = N\varepsilon_0 + \frac{9N\chi T}{\omega_m^3} \int_0^{\omega_m} \omega^2 \ln \left(1 - e^{-\hbar\omega/\chi T} \right) d\omega: \quad (57.4)$$

* Պիևդ մարմնի ծավալը համարելով բավականաչափ մեծ կարելի է ընդունել, որ ω , հաճախությունները փոխվում են անընդհատորեն:

Վերջինս հայտնի է որպես *Դեբայի մոտարկման (ինտերպոլացիոն) բանաձև*: Բարձր և ցածր ջերմաստիճաններում (57.4)-ը բերում է ջերմունակության համար նախկինում ստացված արդյունքներին (տես ստորև): Հետևաբար, կարելի է սպասել, որ ջերմաստիճանների միջանկյալ տիրույթում այն որակապես ճիշտ է նկարագրում պինդ մարմնի ջերմունակության կախումը T -ից:

Հետագայի համար ներմուծենք պինդ մարմնի *բնութագրական* կամ *Դեբայի ջերմաստիճանը* (T_D)՝

$$T_D = \frac{\hbar \omega_m}{\chi} \quad (57.5)$$

(T_D -ն, ինչպես ω_m -ը, կախված է V/N -ից): Դեբայի բանաձևում ω_m -ը արտահայտելով T_D -ով և կատարելով փոփոխականի փոխարինում՝ $z = \hbar \omega / \chi T$, կստանանք՝

$$F = N\varepsilon_0 + 9N\chi T \left(\frac{T}{T_D} \right)^3 \int_0^{T_D/T} z^2 \ln(1 - e^{-z}) dz: \quad (57.6)$$

Վերջին ինտեգրալը մասերով ինտեգրենք՝

$$\int_0^x z^2 \ln(1 - e^{-z}) dz = \frac{x^3}{3} \ln(1 - e^{-x}) - \frac{1}{3} \int_0^x \frac{z^3 e^{-z} dz}{1 - e^{-z}}, \quad (57.7)$$

որտեղ $x = T_D/T$: Օգտագործելով (57.7) առնչությունը և կատարելով նշանակում՝

$$D(x) = \frac{3}{x^3} \int_0^x \frac{z^3 dz}{e^z - 1}, \quad (57.8)$$

(57.6) բանաձևը կարող ենք ներկայացնել հետևյալ տեսքով՝

$$F = N\varepsilon_0 + N\chi T \left[3 \ln(1 - e^{-T_D/T}) - D\left(\frac{T_D}{T}\right) \right] \quad (57.9)$$

($D(x)$ -ը կոչվում է Դեբայի ֆունկցիա):

Ստանանք բանաձև էնտրոպիայի համար՝

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_v = -N\chi [3 \ln(1 - e^{-x}) - D(x)] + N\chi \left[\frac{3x}{e^x - 1} - x \frac{dD(x)}{dx} \right]:$$

Բայց, համաձայն (57.8)-ի՝

$$\frac{dD(x)}{dx} = -\frac{3}{x} D(x) + \frac{3}{e^x - 1},$$

ուստի

$$S = 4N\chi D\left(\frac{T_D}{T}\right) - 3N\chi \ln(1 - e^{-T_D/T}): \quad (57.10)$$

Ներքին էներգիայի համար կստանանք՝

$$U = F + TS = N\varepsilon_0 + 3N\chi TD\left(\frac{T_D}{T}\right), \quad (57.11)$$

իսկ ջերմունակության համար՝

$$C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v = 3N\chi \left[4D\left(\frac{T_D}{T}\right) - \frac{3T_D/T}{e^{T_D/T} - 1} \right]: \quad (57.12)$$

Վերջին բանաձևից երևում է, որ Դեբայի մոդելի ջերմունակությունը ունի վերսալ ֆունկցիա է T_D/T անչափս փոփոխականից: Հետևաբար, Դյուլոնգի և Պտիի օրենքի փոխարեն կարելի է պնդել, որ բոլոր պինդ մարմինների մոլային ջերմունակությունները միևնույն T_D/T -ի դեպքում իրար հավասար են (համապատասխան վիճակների օրենքը):

Հեշտ է համոզվել, որ (57.12) բանաձևից ստացվում են հայտնի արտահայտություններ սահմանային բարձր և ցածր ջերմաստիճանների համար: Բարձր ջերմաստիճաններում ($T \gg T_D, x \ll 1$) (57.8)-ի աջ մասում z փոփոխականը փոքր մեծություն է, ուստի մոտավորապես կարող ենք գրել՝

$$D(x) \approx \frac{3}{x^3} \int_0^x \frac{z^3 dz}{1+z-1} = \frac{3}{x^3} \int_0^x z^2 dz = 1,$$

$$\lim_{x \rightarrow 0} \frac{x}{e^x - 1} = 1:$$

Ուրեմն՝ բարձր ջերմաստիճաններում $C_V = 3N\chi$: Ցածր ջերմաստիճաններում ($T \ll T_D, x \gg 1$) կստանանք՝

$$\lim_{x \rightarrow \infty} \frac{x^3}{3} D(x) = \int_0^\infty \frac{z^3 dz}{e^z - 1} = \frac{\pi^4}{15},$$

$$\lim_{x \rightarrow \infty} \frac{3x}{e^x - 1} = 0:$$

Հետևաբար՝

$$C_V = \frac{12N\chi}{5} \left(\frac{T}{T_D} \right)^3, \quad (57.13)$$

որը կոչվում է նաև *Դեբայի T^3 -ի օրենք*:

Աղյուսակ 3

տարր	T_D (Կ) (ձայնի արագություն)	T_D (Կ) (ջերմունակություն)
Al	399	394
Fe	467	420
Cu	329	315
Ag	212	215
Pt	226	230
Pb	72	88

Դեբայի մոդելում պինդ մարմնի առաձգական հատկությունները բնութագրվում են մեկ պարամետրով՝ Դեբայի ջերմաստիճանով: (57.2), (57.5), (57.12) բանաձևերից երևում է, որ T_D -ն կարելի է որոշել երկու եղանակով. չափելով առաձգական ալիքների տարածման արագությունները, կամ էլ՝ ջերմունակությունը: Երկու եղանակն էլ բերում են իրար բավականաչափ մոտ արդյունքների (տես աղյուսակ 3): Սակայն ջերմունակության

համար ստացված տեսական և փորձնական արդյունքների համեմատումը ցույց է տալիս, որ T_D -ն հաստատուն չէ, այլ կախված է ջերմաստիճանից: Դա վկայում է այն մասին, որ հոծ միջավայրի մոդելը այնքան էլ ճիշտ չի արտացոլում տատանողական շարժման պրոցեսը պինդ մարմնում: Ջերմունակության տեսության հետագա զարգացումը կապված է բյուրեղային ցանցերի դինամիկական տեսության հետ: Պինդ մարմնի քվանտային տեսությամբ ջերմային տատանումները դիտվում են որպես քվազիմասնիկների՝ *ֆոնոնների* շարժում: Ներդաշնակ տատանումների մոտավորությամբ պինդ մարմինը պատկերվում է որպես չփոխազդող ֆոնոնների իդեալական գազ, որը ենթարկվում է Բոզե-Էյնշտեյնի բաշխմանը:

Գլուխ 10. Ֆլուկտուացիաներ

§58. Փոքր ֆլուկտուացիաներ

Վիճակագրական ֆիզիկայի հիմնական կանխադրույթների համաձայն ջերմային հավասարակշռության մեջ գտնվող մարմնի ջերմադինամիկական ֆլուկցիաները շատ մեծ ճշտությամբ համընկնում են համապատասխան մեծությունների միջին արժեքների հետ: Սակայն, վիճակագրական տեսությունը չի բացառում, որ որոշ պայմաններում մակրոսկոպական համակարգում կարող են գրանցվել միջին արժեքներից նկատելի շեղումներ՝ ֆլուկտուացիաներ: Ֆլուկտուացիաներով են պայմանավորված լույսի մոլեկուլային ցրումը գազերում, հեղուկներում և պինդ մարմիններում, մի շարք մեծությունների (ջերմունակություն, սեղմելիություն, մագնիսական ընկալունակություն և այլն) անոմալ վարքը կրիտիկական տիրույթում, պատահական հոսանքների առաջացումը էլեկտրական շղթաներում և այլն: Այդ դեպքերում հարկ է լինում հաշվել ֆիզիկական մեծությունների ֆլուկտուացիաները՝ արտահայտված հավասարակշիռ վիճակի մակրոսկոպական պարամետրերով:

Ջերմադինամիկական մեծությունների ֆլուկտուացիաները, միջին արժեքների հետ միասին, կարելի է որոշել՝ օգտվելով Գիբսի բաշխումից: Ստացված բանաձևերը, որոնք հետևում են ճշգրիտ դասական կամ քվանտային բաշխումներից, արդարացի են կամայական չափի ֆլուկտուացիաների դեպքում: Սովորական մարմիններում, որտեղ միջինից շեղումները բավականաչափ փոքր են, դասական մոտավորությամբ կարելի է զարգացնել ֆլուկտուացիաների հաշվարկման պարզ ջերմադինամիկական եղանակ: Այդ մոտեցումը մեծ մասամբ բերում է փորձի հետ համընկնող արդյունքների, եթե գործ ունենք ոչ շատ արագ ընթացող պրոցեսների, կամ էլ՝ ոչ շատ ցածր ջերմաստիճանների հետ:

Դիտարկենք ինչ որ մեկուսացված մարմին, որը գտնվում է հավասարակշռության մեջ և ունի S_e էնտրոպիա: Ֆլուկտուացիայի հետևանքով համակարգը կարող է անցնել ոչ-լրիվ հավասարակշռված վիճակի, որի էնտրոպիան S է ($S < S_e$): Ենթադրենք տվյալ ոչ լրիվ հավասարակշռված վիճակը բնութագրվում է x ֆիզիկական մեծության որոշակի արժեքով, որը հավասարակշիռ վիճակում հավասար է իր միջին արժեքին ($x = \bar{x}$)

(այդպիսի մեծություն է, օրինակ, փակ ջերմամեկուսացված անոթում գտնվող գազի ρ խտությունը): Ժամանակի ընթացքում այդ մեծությունը փոփոխվում է, տատանվելով $\bar{x}$ -ի շուրջը: Ֆլուկտուացիաները գնահատելու համար անհրաժեշտ է ունենալ մի պարամետր, որը տալիս է x մեծության փոփոխության միջին չափը: Առաջին հայացքից կարող է թվալ, որ այդպիսի պարամետր է $\Delta x = x - \bar{x}$ տարբերության միջին արժեքը: Սակայն, մեծ թվով պատահական շեղումների դեպքում Δx -ը հավասարապես ընդունում է ինչպես դրական, այնպես էլ՝ բացասական արժեքներ, այնպես որ $\langle \Delta x \rangle = 0$ ($\langle \dots \rangle$ -ը նշանակում է միջինացում ըստ որոշ բաշխման ֆունկցիայի): Որպեսզի ֆլուկտուացիաներն իրար չմարեն, հարմար է վերցնել Δx -ի քառակուսին: Վերջինս միշտ դրական է և զրո է դառնում միայն այն ժամանակ, երբ $x \rightarrow \bar{x}$: Դրա միջինը՝ $\langle (\Delta x)^2 \rangle$ -ը կոչվում է *միջին քառակուսային ֆլուկտուացիա*: Փոքր շեղումների դեպքում հիշյալ մեծությունն իմանալը բավական է ֆլուկտուացիաները հաշվի առնելու համար: Այստեղ մենք կընդունենք, որ x -ից արդեն հանված է նրա միջին արժեքը (օրինակ, $x = \rho - \bar{\rho}$): Այլ խոսքով, կվերցնենք $\langle (\Delta x)^2 \rangle = \langle x^2 \rangle$: Այսպիսով, x փոքր մեծության միջին քառակուսային ֆլուկտուացիան հաշվելու համար անհրաժեշտ է իմանալ նրա բաշխման օրենքը: Ինչպես տեսանք §35-ում, էներգիայի բաշխումը ոչ-լրիվ հավասարակշռված մեկուսացված համակարգում որոշվում է $e^{S(E)/x}$ արտադրիչով, որտեղ S -ը համակարգի էնտրոպիան է, կախված էներգիայի ծջգրիտ արժեքից: Այդ արդյունքը ստանալիս չէր օգտագործվել էներգիայի ինչ-որ յուրահատուկ հատկություն: Հետևաբար, համարելով, որ $S = S(x)$, E -ի բաշխման համանմանությամբ կարող ենք գրել՝

$$W(x) = \text{const} \cdot e^{S(x)/x} dx, \quad (58.1)$$

որտեղ $W(x)dx$ -ը x մեծության՝ $x, x+dx$ փոքր միջակայքում գտնվելու հավանականությունն է:

Հավասարակշռության վիճակում, երբ $x = 0$, համակարգի էնտրոպիան առավելագույնն է: Հետևաբար՝

$$\left. \frac{\partial S}{\partial x} \right|_{x=0} = 0, \quad \left. \frac{\partial^2 S}{\partial x^2} \right|_{x=0} = -\alpha < 0 : \quad (58.2)$$

Քանի որ x -ը փոքր մեծություն է, $S(x)$ -ը կարելի է վերլուծել շարքի ըստ x -ի աստիճանների և բավարարվել քառակուսային անդամով.

$$S(x) = S(0) + \left. \frac{\partial S}{\partial x} \right|_{x=0} x + \frac{1}{2} \left. \frac{\partial^2 S}{\partial x^2} \right|_{x=0} x^2, \quad (58.3)$$

կամ, հաշվի առնելով (58.2)-ը՝

$$S(x) = S_e - \frac{\alpha x^2}{2} \quad (S_e = S(0)) : \quad (58.4)$$

Տեղադրելով (58.4)-ը (58.1)-ում կստանանք՝

$$W(x)dx = C e^{-\frac{\alpha x^2}{2}} dx : \quad (58.5)$$

C հաստատունը որոշվում է նորմավորման պայմանից՝

$$C \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{\alpha x^2}{2}} dx = 1 \quad (58.6)$$

(ինտեգրալի սահմանները կարելի է տարածել մինչև $\pm \infty$, քանի որ մեծ $|x|$ -երի դեպքում ենթինտեգրալային ֆունկցիան շատ փոքր է): Հաշվելով ինտեգրալը, կստանանք՝ $C = \sqrt{\alpha/2\pi\chi}$: Այսպիսով, x մեծության հավանականությունը որոշվում է հետևյալ բանաձևով՝

$$W(x)dx = \sqrt{\frac{\alpha}{2\pi\chi}} e^{-\frac{\alpha x^2}{2}} dx : \quad (58.7)$$

Միջին քառակուսային ֆլուկտուացիան հավասար է՝

$$\langle x^2 \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} x^2 W(x) dx = \frac{\chi}{\alpha} : \quad (58.8)$$

Օգտվելով (58.8) բանաձևից, $W(x)$ բաշխման ֆունկցիան կարելի է ներկայացնել հետևյալ տեսքով՝

$$W(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\langle x^2 \rangle}} e^{-\frac{x^2}{2\langle x^2 \rangle}} : \quad (58.9)$$

Այս բաշխումը կոչվում է *Գաուսի կամ նորմալ բաշխում*: Այն ունի մաքսիմում $x=0$ կետում և $|x|$ -ի մեծացմամբ արագորեն նվազում է: Ինչպես և սպասվում էր, $W(x)$ ֆունկցիայի մաքսիմումը այնքան ավելի սուր է, որքան փոքր է միջին քառակուսային ֆլուկտուացիան:

§59. Հիմնական ջերմադինամիկական մեծությունների ֆլուկտուացիաները

Դիտարկենք հիմնական ջերմադինամիկական մեծությունների ֆլուկտուացիաները, որոնք տեղի են ունենում մեկուսացված համակարգի փոքր մասը կազմող քվազիանկախ ենթահամակարգում: Ենթահամակարգը շրջապատող միջավայրը առաջվա պես կանվանենք թերմոստատ: Ենթադրվում է, որ իր մեծ չափերի շնորհիվ թերմոստատը ֆլուկտուացիաների չի ենթարկվում: Բացի դրանից, մենք կընդունենք, որ ֆլուկտուացիոն պրոցեսը բավականաչափ դանդաղ է ընթանում, այնպես որ յուրաքանչյուր տվյալ պահին ենթահամակարգը գտնվում է հավասարակշիռ վիճակում:

Ինչպես տեսանք նախորդ պարագրաֆում, մեկուսացված համակարգի բնութագրիչ մեծության ֆլուկտուացիայի հավանականությունը համեմատական է $e^{S_i/x}$ -ին (տվյալ դեպքում S_i -ն թերմոստատի և ենթահամակարգի էնտրոպիաների գումարն է): Նույն կարգի ճշտությամբ կարելի է գրել՝

$$W \sim e^{\Delta S_i/x} , \quad (59.1)$$

որտեղ ΔS_i -ն ֆլուկտուացիայով պայմանավորված լրիվ էնտրոպիայի փոփոխությունն է: Ակներևորեն

$$\Delta S_i = \Delta S_0 + \Delta S, \quad (59.2)$$

որտեղ ΔS_0 -ն թերմոստատի էնտրոպիայի փոփոխությունն է. իսկ ΔS -ը՝ ենթահամակարգինը: Ստորև մենք կդիտարկենք երկու դեպք. 1) ենթահամակարգի մասնիկների N թիվը հաստատուն է, բայց V ծավալը ենթարկվում է ֆլուկտուացիայի, 2) ենթահամակարգի ծավալը հաստատուն է, բայց ֆլուկտուացվում է N -ը: Առաջին դեպքում ջերմադինամիկայի հիմնական հավասարումից կարելի է գրել

$$\Delta S_0 = \frac{\Delta U_0 + P_0 \Delta V_0}{T_0}, \quad (59.3)$$

որտեղ ΔU_0 -ն և ΔV_0 -ն թերմոստատի ներքին էներգիայի և ծավալի փոփոխություններն են, իսկ P_0 , T_0 -ն՝ նրա ճնշումն ու ջերմաստիճանը: էներգիայի և ծավալի պահպանման օրենքներից հետևում է, որ

$$\Delta U_0 = -\Delta U \text{ և } \Delta V_0 = -\Delta V \quad (59.4)$$

(ΔU -ն և ΔV փոփոխությունները վերաբերում են ենթահամակարգին): Օգտվելով (59.1)-(59.4) բանաձևերից, W -ի համար կստանանք՝

$$W \sim e^{\frac{\Delta U - T_0 \Delta S + P_0 \Delta V}{kT_0}}; \quad (59.5)$$

Նշենք, որ այս տեսքով (59.5) բանաձևը կիրառելի է կամայական չափի ֆլուկտուացիաների նկատմամբ: Բայց, մեծ մասշտաբի ֆլուկտուացիաների հավանականությունը փոքր է, ուստի հետագա հաշվարկներում ΔU , ΔS , ΔV փոփոխությունները կհամարենք փոքր: Այդ դեպքում ΔU -ն կարելի է

* (59.5)բանաձևի ցուցիչում $R_{\min} = \Delta U - T_0 \Delta S + P_0 \Delta V$ մեծությունը մեկնաբանվում է որպես ենթահամակարգում շրջելի կերպով տվյալ ֆլուկտուացիան առաջացնելու համար պահանջվող փոքրագույն աշխատանք:

վերլուծել շարքի ըստ ΔS -ի և ΔV -ի աստիճանների և սահմանափակվել քառակուսային անդամներով՝

$$\Delta U = \frac{\partial U}{\partial S} \Delta S + \frac{\partial U}{\partial V} \Delta V + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2} (\Delta S)^2 + 2 \frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} \Delta S \Delta V + \frac{\partial^2 U}{\partial V^2} (\Delta V)^2 \right) \quad (59.6)$$

(ներքին էներգիայի բոլոր ածանցյալները վերցվում են հավասարակշռության վիճակում): Այժմ, տեղադրելով (59.6)-ը (59.5)-ում և օգտվելով $\partial U / \partial S = T_0$, $\partial U / \partial V = -P_0$ հավասարություններից կարելի է համոզվել, որ (59.5) արտահայտության ցուցիչում վերանում են ΔS -ի և ΔV -ի նկատմամբ գծային անդամները: Հաշվի առնելով նաև, որ

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2} \right)_s = - \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_s, \quad \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2} \right)_v = \left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_v, \quad \frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} = - \left(\frac{\partial P}{\partial S} \right)_v = \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_s,$$

վերջնականապես կստանանք՝

$$W \sim e^{\frac{\Delta T \Delta S - \Delta P \Delta V}{2 \chi T}} \quad (59.7)$$

(այստեղ բաց է թողնված T_0 -ի ցուցիչը՝ T -ի տակ հասկանալով նրա հավասարակշիռ արժեքը): Ստացված բանաձևից կարելի է գտնել ենթահամակարգի հիմնական ջերմադինամիկական մեծությունների ֆլուկտուացիաները $N = const$ դեպքում: Սկզբում գտնենք ծավալի և ջերմաստիճանի միջին քառակուսային ֆլուկտուացիաները: Դրա համար ΔP -ն և ΔS -ը արտահայտենք ΔV -ով և ΔT -ով.

$$\Delta P = \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \Delta V + \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \Delta T, \quad (59.8)$$

$$\Delta S = \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \Delta V + \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \Delta T: \quad (59.8')$$

Տեղադրելով (59.8), (59.8') արտահայտությունները (59.7)-ում և օգտվելով Մաքսվելի $(\partial S/\partial V)_T = (\partial P/\partial T)_V$ առնչությունից, ինչպես նաև $(\partial S/\partial T)_V = C_V/T$ հավասարությունից, կստանանք՝

$$W(\Delta V, \Delta T) = A e^{\left[\frac{1}{2\chi T} \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T (\Delta V)^2 - \frac{C_V}{2\chi T^2} (\Delta T)^2 \right]}, \quad (59.9)$$

որտեղ A -ն նորմավորման գործակիցն է: Հեշտ է նկատել, որ (59.9) բաշխման ֆունկցիայի աջ մասը տրոհվում է արտադրիչների, որոնցից մեկը կախված է միայն ΔV -ից, իսկ մյուսը՝ ΔT -ից: Երկու արտադրիչն էլ համանման են (58.9) ֆունկցիային, ուստի հեշտությամբ կստանանք՝

$$\langle (\Delta V)^2 \rangle = - \frac{\chi T}{(\partial P/\partial V)_T}, \quad (59.10)$$

$$\langle (\Delta T)^2 \rangle = \frac{\chi T^2}{C_V}: \quad (59.11)$$

Նույն եղանակով կարելի է ստանալ բանաձևեր էնտրոպիայի և ճնշման միջին քառակուսային ֆլուկտուացիաների համար: Արտահայտենք ΔV -ն և ΔT -ն ΔP -ով և ΔS -ով՝

$$\Delta V = \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_S \Delta P + \left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_P \Delta S = \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_S \Delta P + \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_S \Delta S, \quad (59.12)$$

$$\Delta T = \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_S \Delta P + \left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_P \Delta S = \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_S \Delta P + \frac{T}{C_P} \Delta S: \quad (59.12')$$

Տեղադրելով (59.12), (59.12') արտահայտությունները (59.7)-ում կունենանք հետևյալ գաուսյան բաշխումը՝

$$W(\Delta P, \Delta S) = A' e^{\left[\frac{1}{2\chi T} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_S (\Delta P)^2 - \frac{1}{2\chi C_P} (\Delta S)^2 \right]}. \quad (59.13)$$

Այստեղից՝

$$\langle (\Delta P)^2 \rangle = - \frac{\chi T}{(\partial V / \partial P)_S}, \quad (59.14)$$

$$\langle (\Delta S)^2 \rangle = \chi C_P: \quad (59.15)$$

Հիմա քննարկենք երկրորդ դեպքը, երբ V -ն հաստատուն է, իսկ N -ը ենթարկվում է ֆլուկտուացիայի: Օգտվելով փոփոխական թվով մասնիկներից կազմված համակարգի համար գրված ջերմադինամիկայի հիմնական հավասարումից ((13.2) բանաձև), (59.3)-ի փոխարեն կունենանք՝

$$\Delta S_0 = \frac{\Delta U_0 - \mu_0 \Delta N_0}{T_0} = - \frac{\Delta U - \mu_0 \Delta N}{T_0}, \quad (59.16)$$

որտեղ μ_0 -ն թերմոստատի քիմիական պոտենցիալն է, իսկ ΔN_0 -ն և ΔN -ը, համապատասխանաբար, թերմոստատի և ենթահամակարգի մասնիկների թվի փոփոխություններն են ($\Delta N_0 + \Delta N = 0$): Տեղադրելով (59.16), (59.2) բանաձևերը (59.1)-ում և, ըստ էության, կրկնելով առաջին դեպքում բերված դատողությունները, կստանանք՝

$$W \sim e^{\frac{\Delta T \Delta S + \Delta \mu \Delta N}{2 \chi T}}: \quad (59.17)$$

Այս ընդհանուր բանաձևից կարելի է գտնել ΔT , ΔN , ΔS և $\Delta \mu$ փոքր մեծությունների միջին քառակուսային ֆլուկտուացիաները, հաստատուն պահելով ծավալը (կարելի է դիտարկել ավելի ընդհանուր խնդիր, երբ ֆլուկտուացիայի է ենթարկվում նաև ծավալը): Սակայն, պետք է նշել, որ անգամ չդիմելով (59.17) բաշխման ֆունկցիային, հնարավոր է ստանալ բանաձև ենթահամակարգի մասնիկների թվի միջին քառակուսային ֆլուկտուացիան հաշվելու համար: Իրոք, եթե (59.10) բանաձևի աջ և ձախ մասերը բաժանենք N^2 -ու վրա, կստանանք մեկ մասնիկին բաժին ընկնող ծավալի միջին քառակուսային ֆլուկտուացիան.

$$\left\langle \left(\Delta \frac{V}{N} \right)^2 \right\rangle = - \frac{\chi T}{N^2 (\partial P / \partial V)_T}: \quad (59.18)$$

Ակներն է, որ այդ մեծությունը կախված չէ նրանից, թե որ պարամետրն է ենթարկվում ֆլուկտուացիայի՝ N -ը, թե՞ V -ն: Հետևաբար V -ն համարելով հաստատուն, կարող ենք գրել

$$\Delta \frac{V}{N} = V \Delta \frac{1}{N} = -\frac{V}{N^2} \Delta N :$$

Սա հաշվի առնելով, (59.18)-ից կստանանք՝

$$\langle (\Delta N)^2 \rangle = -\frac{N^2 \chi T}{V^2 (\partial P / \partial V)_T} : \quad (59.19)$$

Որոշ հաշվարկների դեպքում հարմար է (59.19) բանաձևը ներկայացնել մեկ այլ տեսքով: Դրա համար պետք է նկատել, որ հաստատուն ջերմաստիճանում ազատ էներգիան առաջին կարգի համասեռ ֆունկցիա է V և N ադիտիվ փոփոխականներից: Հետևաբար, էյլերի թեորեմի համաձայն $F = V(\partial F / \partial V)_{T,N} + N(\partial F / \partial N)_{T,V}$: Ածանցելով F -ը մի անգամ ըստ V -ի, մյուս անգամ՝ ըստ N -ի, կստանանք՝

$$\frac{\partial^2 F}{\partial V \partial N} = -\frac{V}{N} \frac{\partial^2 F}{\partial V^2}, \quad \frac{\partial^2 F}{\partial N \partial V} = -\frac{V}{N} \frac{\partial^2 F}{\partial N^2} :$$

Խառն ածանցյալների հավասարության պայմանից և $\mu = (\partial F / \partial N)_{T,V}$, $P = -(\partial F / \partial V)_{T,N}$ կապերից կհետևի, որ

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial N} \right)_{T,V} = -\left(\frac{V}{N} \right)^2 \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_{T,N} :$$

Այս առնչությունից և (59.19) բանաձևից վերջնականապես կստանանք՝

$$\langle (\Delta N)^2 \rangle = \chi T \left(\frac{\partial N}{\partial \mu} \right)_{T,V} : \quad (59.20)$$

§60. Ֆլուկտուացիաները իդեալական գազում

Հեշտ է որոշել մասնիկների թվի ֆլուկտուացիան սովորական իդեալական գազում: Գազի համեմատաբար փոքր ծավալում մոլեկուլների թվի միջին քառակուսային ֆլուկտուացիան հաշվելու համար բավական է (59.19) բանաձևում տեղադրել $P = N\chi T/V$: Հաստատուն պահելով V -ն, կստանանք՝

$$\langle (\Delta N)^2 \rangle = N: \quad (60.1)$$

Այս բանաձևից երևում է, որ $\langle (\Delta N)^2 \rangle$ -ն կախված չէ T -ից: Դա բացատրվում է այն բանով, որ իդեալական գազում յուրաքանչյուր մասնիկ շարժվում է մյուսներից անկախ, դրա համար էլ ջերմաստիճանը բարձրացնելիս միջին քառակուսային արագությունը աճում է, բայց շարժման բնույթը չի փոխվում:

Իդեալական ֆերմի-կամ, բոզե-գազում մասնիկների թվի միջին քառակուսային ֆլուկտուացիան հարմար է հաշվել (59.20) բանաձևով, որտեղ N -ը՝ կախված μ , T , V պարամետրերից, տրվում է (48.5) ինտեգրալով: Մենք այստեղ չենք բերի այդ գազերի համար ստացվող բավական մեծածավալ արտահայտությունները: Միայն նշենք հետևյալ հանգամանքը: Հայտնի է (տես §49), որ իդեալական բոզե-գազի ձևումը $T < T_0$ ջերմաստիճաններում կախված չէ ծավալից: Ուրեմն՝ այդ տիրույթում $\partial P / \partial V = 0$, և, համաձայն (59.19) բանաձևի, $\langle (\Delta N)^2 \rangle \rightarrow \infty$, որն, իհարկե, անիմաստ է: Սա նշանակում է, որ կոնդենսացված բոզե-գազում ֆլուկտուացիաները հաշվելիս չի կարելի արհամարհել մասնիկների փոխազդեցությունը: Ինչքան էլ փոխազդեցությունը թույլ լինի, դրա հաշվառումը կբերի ծավալից ձևման կախվածության, որի հետևանքով ֆլուկտուացիաները կմնան վերջավոր: Այժմ ուսումնասիրենք իդեալական գազի մասնիկների լրացման թվերի ֆլուկտուացիաները: Դիտարկենք գազի n_x մասնիկներից բաղկացած համախումբ, որը գտնվում է k -րդ քվանտային վիճակում: Ինչպես գիտենք (§40), այդպիսի համախումբը իրենից ներկայացնում է փոփոխական թվով մասնիկների անկախ ենթահամակարգ, որի նկատմամբ կիրառելի է (59.20) բանաձևը: Հետևաբար, կարող ենք գրել՝

$$\langle (\Delta n_k)^2 \rangle = \chi T \frac{\partial \bar{n}_k}{\partial \mu}, \quad (60.2)$$

որտեղ $\bar{n}_k$ -ն միջին լրացման թիվն է:

Եթե գազը կազմված է ֆերմի-մասնիկներից, ապա

$$\bar{n}_k = \frac{1}{e^{(\varepsilon_k - \mu)/\chi T} + 1}: \quad (60.3)$$

Տեղադրելով (60.3)-ը (60.2)-ում, կստանանք՝

$$\langle (\Delta n_k)^2 \rangle = \bar{n}_k (1 - \bar{n}_k): \quad (60.4)$$

ձիշտ նույն ձևով, բոզե-մասնիկներից բաղկացած գազի համար

$$\langle (\Delta n_k)^2 \rangle = \bar{n}_k (1 + \bar{n}_k), \quad (60.5)$$

որտեղ $\bar{n}_k = [e^{(\varepsilon_k - \mu)/\chi T} - 1]^{-1}$: Վերջապես, բոլցմանյան գազի համար, օգտվելով լրացման թվերի դասական բաշխումից՝ $\bar{n}_k = e^{(\varepsilon_k - \mu)/\chi T}$, կունենանք՝

$$\langle (\Delta n_k)^2 \rangle = \bar{n}_k: \quad (60.6)$$

Ինչպես և պետք էր սպասել, $\bar{n}_k \ll 1$ պայմանի դեպքում (60.4) և (60.5) բանաձևերը համընկնում են (60.6)-ի հետ:

Քվանտային գազում առանձնացնենք էներգիայով իրար շատ մոտ վիճակների մի խումբ (§42): D_j -ով և N_j -ով նշանակենք, համապատաս-

խանաբար, ε_j էներգիայով վիճակների և մասնիկների թվերը $\left(N_j = \sum_k n_k \right)$:

Գումարելով (60.4) և (60.5) բանաձևերն ըստ k -ի, կստանանք՝

$$\langle (\Delta N_j)^2 \rangle = D_j \bar{n}_j (1 \mp \bar{n}_j) = \bar{N}_j \left(1 \mp \frac{\bar{N}_j}{D_j} \right), \quad (60.7)$$

որտեղ $\bar{n}_j$ -ն իրար շատ մոտ $\bar{n}_k$ թվերի ընդհանուր արժեքն է, իսկ $\bar{N}_j = \bar{n}_j D_j$:

Իմանալով գազի քիմիական պոտենցիալն ու բաշխման ֆունկցիան, ստացված բանաձևերի օգնությամբ կարելի է ուսումնասիրել ֆլուկտուացիաների կախումը ջերմաստիճանից և կոնցենտրացիայից: Որպես (60.7) բանաձևի կիրառման կոնկրետ օրինակ դիտարկենք հավասարակշիռ ֆոտոնային գազը, որի քիմիական պոտենցիալը նույնաբար հավասար է զրոյի (§50):

Գրենք (60.7) բանաձևը հաճախությունների $\omega, \omega + d\omega$ նեղ միջակայքում ընկած ֆոտոնային վիճակների համար, որտեղ D_j -ն փոխարինվում է $V\omega^2 d\omega / \pi^2 c^3$ -ով ((50.6)բանաձև), իսկ $\bar{N}_j$ -ն՝ $dN_\omega = \frac{V\omega^2 d\omega}{\pi^2 c^3} (e^{\hbar\omega / kT} - 1)^{-1}$ -ով ((50.7)բանաձև): Այսպիսով,

$$\langle (\Delta N_\omega)^2 \rangle = dN_\omega \left(1 + \frac{\pi^2 c^3 dN_\omega}{V\omega^2 d\omega} \right): \quad (60.8)$$

Այս արտահայտության երկու մասն էլ բազմապատկելով $(\hbar\omega)^2$ -ով, կստանանք սև ճառագայթման էներգիայի միջին քառակուսային ֆլուկտուացիան հաճախությունների նշված միջակայքում.

$$\langle (\Delta E_\omega)^2 \rangle = \hbar\omega dE_\omega + \frac{\pi^2 c^3 (dE_\omega)^2}{V\omega^2 d\omega}, \quad (60.9)$$

որտեղ $dE_\omega = \hbar\omega dN_\omega$ -ն որոշվում է Պլանկի (50.8) բանաձևով: (60.9) բանաձևը առաջին անգամ ստացել է էյնշտեյնը:

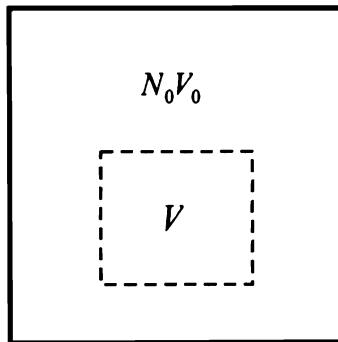
§61. Պուասոնի բաշխումը

Ունենալով (58.9) բաշխման ֆունկցիան և մասնիկների թվի միջին քառակուսային ֆլուկտուացիան ((60.1) բանաձև), կարելի է ստանալ գազի տված ծավալում N -ից $N + dN$ մասնիկներ գտնելու հավանականությունը.

$$W(N)dN = \frac{1}{\sqrt{2\pi\bar{N}}} \cdot e^{-\frac{(N-\bar{N})^2}{2\bar{N}}} dN : \quad (61.1)$$

Սակայն, այս բաշխումը գրված է փոքր ֆլուկտուացիաների համար, երբ մասնիկների միջին թիվն անհամեմատ մեծ է $|N - \bar{N}|$ շեղումից: Եթե գազում անջատված ծավալը բավականաչափ փոքր է և սրանում գտնվող մասնիկների թիվը ֆլուկտուացիաների կարգի է, ապա (61.1)-ի փոխարեն անհրաժեշտ է ստանալ նոր բանաձև: Միանգամից նշենք, որ նման խնդիր իմաստ ունի դեռևս միայն բույցմանյան գազի համար: Ֆերմի-կամ բոզե-գազում մասնիկների թվի նկատելի ֆլուկտուացիաներ կարող են առաջանալ շատ փոքր ծավալներում: Բայց այդ ժամանակ էական են դառնում ոչ ջերմային բնույթի քվանտային ֆլուկտուացիաները, որոնց հաշվառումը դուրս է գալիս քննարկվող հարցի շրջանակներից:

Թող V_0 ծավալով փակ անոթում գտնվում է N_0 մոլեկուլներից բաղկացած իդեալական գազ: Գազում հաստատված է ջերմային հավասարակշռություն՝ մասնիկների դիրքերի համասեռ բաշխմամբ: Դիտարկենք գազի որոշ V ծավալ, որն ամբողջ ծավալի մի մասն է կազմում (տես նկ. 26): Մեր խնդիրն է որոշել V ծավալում N թվով մասնիկներ գտնելու հավանականությունը:



Նկ. 26

Հեշտ է համոզվել սրանում, որ եթե գազը համասեռ է, ապա V ծավալում մեկ որոշակի մոլեկուլի գտնվելու հավանականությունը V/V_0 է, իսկ N որոշակի մոլեկուլներինը՝ $(V/V_0)^N$: Հետևաբար, հավանականու-

թյունն այն բանի, որ նշված N մասնիկները կգտնվեն V ծավալում, իսկ $N_0 - N$ մասնիկները՝ մնացած ծավալում, հավասար է՝

$$W'_N = \left(\frac{V}{V_0}\right)^N \cdot \left(\frac{V_0 - V}{V_0}\right)^{N_0 - N} \quad (61.2)$$

Քանի որ N_0 ընդհանուր թվով մասնիկներից ինչ-որ N մասնիկներ կարելի է ընտրել $C_{N_0}^N$ եղանակներով, ապա V ծավալում N մոլեկուլ գտնելու հավանականությունը ներկայացվում է երկանդամային բաշխմամբ.

$$W_N = C_{N_0}^N W'_N = \frac{N_0!}{N!(N_0 - N)!} \left(\frac{V}{V_0}\right)^N \left(1 - \frac{V}{V_0}\right)^{N_0 - N} : \quad (61.3)$$

Եթե $N_0 \gg 1$, ապա (61.3) բանաձևով հավանականությունը դժվար է որոշել, քանի որ ստիպված ենք գործ ունենալ շատ մեծ թվերի ֆակտորիալների հետ: Մյուս կողմից, այդ պայմանի շնորհիվ կարելի է դիմել մոտավորությունների, որոնք թույլ են տալիս (61.3) բանաձևը բերել պարզ տեսքի:

Մեզ հետաքրքրող դեպքում $V \ll V_0$ և $N \ll N_0$, բայց, ի տարբերություն փոքր ֆլուկտուացիաների մոտավորության, N -ը կարող է զգալի չափով տարբերվել $\bar{N}$ -ից: Այդ պայմաններում՝

$$\frac{N_0!}{(N_0 - N)!} = N_0(N_0 - 1)(N_0 - 2) \cdots (N_0 - N + 1) = N_0^N \left(1 - \frac{1}{N_0}\right) \left(1 - \frac{2}{N_0}\right) \cdots \left(1 - \frac{N-1}{N_0}\right) \approx N_0^N :$$

Բացի դրանից՝

$$\left(\frac{V}{V_0}\right)^N = \frac{\bar{N}^N}{N_0^N}; \quad \left(1 - \frac{V}{V_0}\right)^{N_0 - N} = \left[\left(1 - \frac{\bar{N}}{N_0}\right)^{N_0} \right]^{\left(1 - \frac{N}{N_0}\right)} = e^{-\bar{N} \left(1 - \frac{N}{N_0}\right)} \approx e^{-\bar{N}} :$$

Վերջին երկու առնչությունները ստանալիս մենք օգտվեցինք $\bar{N}$ -ի հետևյալ սահմանումից՝ $\bar{N} = N_0 V / V_0$, ինչպես նաև

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \left(1 - \frac{x}{n}\right)^n = e^{-x}$$

հայտնի բանաձևից: Տեղադրելով բոլոր այս արտահայտությունները (61.3)-ում, կստանանք՝

$$W_N = \frac{\bar{N}^N}{N!} e^{-\bar{N}} : \quad (61.4)$$

Սա Պուասոնի բաշխումն է: Հեշտ է համոզվել, որ W_N -ը բավարարում է $\sum_{N=0}^{\infty} W_N = 1$ նորմավորման պայմանին: Կարելի է ցույց տալ, որ եթե $\bar{N} > 1$, ապա W_N ֆունկցիան $N \approx \bar{N}$ կետում ընդունում է առավելագույն արժեք և արագ փոքրանում է, երբ N -ը բավականաչափ մեծ է դառնում $\bar{N}$ -ից:

Ունենալով (61.4) բաշխումը, կարելի է գտնել մասնիկների թվի միջին քառակուսային ֆլուկտուացիան: Համաձայն սահմանման՝

$$\langle N^2 \rangle = \sum_{N=0}^{\infty} N^2 W_N = e^{-\bar{N}} \sum_{N=1}^{\infty} \frac{\bar{N}^N \cdot N}{(N-1)!} = e^{-\bar{N}} \left[\sum_{N=2}^{\infty} \frac{\bar{N}^N}{(N-2)!} + \sum_{N=1}^{\infty} \frac{\bar{N}^N}{(N-1)!} \right] = \bar{N}^2 + \bar{N} :$$

Այստեղից մեզ հետաքրքրող մեծության համար կստանանք՝

$$\langle (\Delta N)^2 \rangle = \langle N^2 \rangle - \bar{N}^2 = \bar{N} : \quad (61.5)$$

Հետևաբար, բոլցմանյան գազում մասնիկների թվի միջին քառակուսային ֆլուկտուացիան հավասար է մասնիկների միջին թվին $\bar{N}$ -ի ոչ միայն մեծ, այլև ցանկացած արժեքների դեպքում:

Ավարտելով ֆլուկտուացիաներին նվիրված գլուխը ցույց տանք, որ (61.4) բանաձևը կարելի է ստանալ նաև Գիբսի մեծ կանոնական բաշխումից (§39): Վերջինս տալիս է փոփոխական թվով մասնիկներից կազմված ենթահամակարգի՝ $d\Gamma$ ֆազային ծավալում գտնվելու և, միաժամանակ, N մասնիկներ պարունակելու հավանականությունը: Ինտեգրելով (39.12)-ը ըստ $d\Gamma$ -ի, կստանանք V ծավալում N մասնիկ գտնվելու հավանականությունը, այսինքն՝ W_N -ը.

$$W_N = \frac{1}{N!} \left(\frac{V}{\lambda^3} \right)^N e^{\frac{\Omega + \mu N}{kT}}, \quad (61.6)$$

որտեղ

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2\pi m kT}}$$

(λ -ն երբեմն անվանում են ջերմային դե-Բրոյլի ալիքի երկարություն): Հիմա հաշվի առնենք, որ իդեալական գազի համար

$$\Omega = -PV = -\bar{N}kT,$$

իսկ

$$\bar{N} = \sum_{N=0}^{\infty} N W_N = \frac{V}{\lambda^3} e^{\mu/kT}:$$

Վերջին երկու արտահայտությունները տեղադրելով (61.6)-ում իսկույն կստանանք (61.4)-ը:

Գլուխ 11. Գազերի կինետիկ տեսության տարրերը

§62. Բաշխման ֆունկցիա

Մինչև հիմա մենք քննարկում էինք վիճակագրական (կամ ջերմադինամիկական) հավասարակշռության մեջ գտնվող մարմինների հատկությունները: Բայց, նույնքան մեծ է հետաքրքրությունը անհավասարակշիռ մակրոսկոպական համակարգերի նկատմամբ, որոնց վիճակները ժամանակի ընթացքում փոխվում են: Ինչպես արդեն նշել ենք, անհավասարակշիռ համակարգերի ուսումնասիրությամբ զբաղվում է կինետիկան: Կինետիկական հատկությունները, ի տարբերություն հավասարակշռական հատկությունների, շատ ավելի սերտորեն են կապված միկրոսկոպական փոխազդեցությունների բնույթի հետ: Այստեղից էլ՝ կինետիկ երևույթների հսկայական բազմազանությունն ու դրանց հետազոտման ունիվերսալ եղանակների բացակայությունը: Մենք կանգ չենք առնի կինետիկայի հիմնական մեթոդների նկարագրության կան համեմատական վերլուծության վրա: Դրանց մանրամասն շարադրումը տրվում է ֆիզիկական կինետիկայի դասագրքերում և մասնագիտական աշխատություններում: Այս գլուխը նվիրված է պարզագույն անհավասարակշիռ համակարգի՝ դասական իդեալական գազի, կինետիկ տեսությանը, որը սկիզբ է առնում Կլաուզիուսի, Մաքսվելի, Բոլցմանի հայտնի աշխատանքներից:

Հիշեցնենք, որ իդեալական գազում մոլեկուլները համարյա ամբողջ ժամանակ կատարում են ազատ շարժում, իրար հետ փոխազդելով միայն կարճատև բախման պահերին: Դա նշանակում է, որիշ խոսքերով, որ իդեալական գազում մոլեկուլների միջին հեռավորությունը՝ $\bar{r} \sim n^{-1/3}$ (n -ը գազի կոնցենտրացիան է) բավականաչափ մեծ է մոլեկուլի գծային չափերից, ավելի ճիշտ՝ միջմոլեկուլային ուժերի ազդեցության d շառավղից: Այդ պայմանը կարելի է ներկայացնել հետևյալ տեսքով՝

$$nd^3 \sim (d/\bar{r})^3 \ll 1, \quad (62.1)$$

որը կոչվում է *գազի նոսրության պայման*: Բախումներն, իրենց հերթին, բնութագրվում են *σ* *ցրման դիֆերենցիալ հատույթով*, որը հետազոտվող գազի համար ենթադրվում է հայտնի (տես §63):

Կիսետիկ երևույթները քննարկելիս մենք պարզության համար կդիտարկենք միատոմ գազ, որի մոլեկուլները կատարում են համընթաց շարժում: Քանի որ այդ շարժումը դասական է, ապա մասնիկների միկրովիժակը կորոշվի $\vec{r}$ և $\vec{v}$ վեկտորներով, որոնցից առաջինը մոլեկուլի ծանրության կենտրոնի շառավիղ-վեկտորն է, իսկ երկրորդը՝ արագությունը: Ընդունվում է, որ համակարգը բաղկացած է միատեսակ մասնիկներից, որոնք իրարից կարելի է տարբերել: Վերջապես, կհամարենք, որ գազը պարփակված է իդեալական հարթ պատեր ունեցող անոթում, այնպես որ պատերին բախվելիս մոլեկուլները կրում են միայն առաձգական անդրադարձումներ:

Գազի կիսետիկ տեսությունը կառուցելիս մենք կրկին կիրառվենք առանձին մոլեկուլների շարժման մեխանիկական նկարագրությունից: Անհավասարակշիռ մակրոսկոպական համակարգը բնութագրող կիսետիկ մեծությունները իրենցից ներկայացնում են բոլոր մասնիկների ազդեցությունների միջինացման արդյունք: Այդ միջինները հաշվելու համար պետք է իմանալ մոլեկուլների բաշխումը ըստ արագությունների և կոորդինատների: Համապատասխան բաշխման ֆունկցիան, ի տարբերություն հավասարակշռության դեպքի, բացահայտորեն կախված է t ժամանակից:

Իդեալական գազում փոխազդեցությունը շատ թույլ է, հետևաբար, ամբողջ համակարգի նկարագրման համար անհրաժեշտ բաշխման ֆունկցիան կարելի է ներկայացնել առանձին մասնիկների բաշխման ֆունկցիաների արտադրյալի տեսքով: Եթե մեկ մասնիկի բաշխման ֆունկցիան նշանակենք $f(\vec{r}, \vec{v}, t)$ -ով, ապա $f(\vec{r}, \vec{v}, t) d\vec{r} d\vec{v}$ արտահայտությունը կտա ժամանակի t պահին $(\vec{r}, \vec{v})$ ֆազային կետի շուրջը վերցված $d\vec{r} d\vec{v}$ տարրական ֆազային ծավալում ($d\vec{r} = dx dy dz$, $d\vec{v} = dv_x dv_y dv_z$), գտնվող մոլեկուլների հավանական թիվը՝

$$dN = f(\vec{r}, \vec{v}, t) d\vec{r} d\vec{v} : \quad (62.2)$$

Ինտեգրելով (62.2)-ը ըստ $d\vec{v}$ -ի, կստանանք գազի n կոնցենտրացիան $\vec{r}$ կետում և t պահին՝

$$n(\vec{r}, t) = \int f(\vec{r}, \vec{v}, t) d\vec{r} d\vec{v} : \quad (62.3)$$

Այստեղից հետևում է $f(\vec{r}, \vec{v}, \vec{t})$ ֆունկցիայի նորմավորման պայմանը.

$$\int n(\vec{r}, t) d\vec{r} = \int f(\vec{r}, \vec{v}, \vec{t}) d\vec{r} d\vec{v} = N, \quad (62.4)$$

որտեղ ըստ $d\vec{r}$ -ի ինտեգրումը կատարվում է գազի ամբողջ V ծավալով, իսկ N -ը գազում եղած մոլեկուլների ընդհանուր թիվն է:

Կիսնետիկ տեսության հիմնական խնդիրն է որոշել $f(\vec{r}, \vec{v}, \vec{t})$ ֆունկցիայի տեսքը նախօրոք տրված միջմոլեկուլային փոխազդեցության պոտենցիալի համար: Մենք ցույց կտանք, որ այդ ֆունկցիան $t \rightarrow \infty$ սահմանային դեպքում նկարագրում է նաև նույն գազի բոլոր հավասարակշռական հատկությունները:

Փորձենք ստանալ այն հավասարումը, որին բավարարում է բաշխման ֆունկցիան: Դիցուք, գազը գտնվում է $\vec{F}$ ուժային դաշտում, որը կախված է $\vec{r}$ -ից և t -ից: Եթե բախումները հաշվի չառնենք ($\sigma = 0$), ապա t պահին $(\vec{r}, \vec{v})$ վիճակում գտնվող մոլեկուլը δt անկերջ փոքր ժամանակ անց կունենա $\vec{r}' = \vec{r} + \vec{v} \delta t$ շառավիղ-վեկտոր և $\vec{v}' = \vec{v} + \vec{a} \delta t$ արագություն, որտեղ $\vec{a} = \vec{F}/m$ -ը ուժային դաշտում մասնիկի արագացումն է, իսկ m -ը՝ զանգվածը: Ակնհայտ է, որ բախումների բացակայության դեպքում բոլոր այն մոլեկուլները, որոնք ժամանակի t պահին գտնվում էին $d\vec{r} d\vec{v}$ ծավալի տարրում, $t + \delta t$ պահին կտեղափոխվեն $(\vec{r}', \vec{v}')$ կետի շուրջը վերցված $d\vec{r}' d\vec{v}'$ տարրական ծավալ: Հետևաբար, կարող ենք գրել՝

$$f(\vec{r}', \vec{v}', t + \delta t) d\vec{r}' d\vec{v}' = f(\vec{r}, \vec{v}, t) d\vec{r} d\vec{v} : \quad (62.5)$$

Իր հերթին, (62.5) առնչությունից կստանանք՝

$$f(\vec{r}', \vec{v}', t + \delta t) = f(\vec{r}, \vec{v}, t), \quad (62.6)$$

քանի որ, համաձայն Լիուվիլի թեորեմի, շարժման ընթացքում մոլեկուլի տարրական ֆազային ծավալը մնում է անփոփոխ:

Ընդհանրապես ասած, $t + \delta t$ պահին $d\vec{r}' d\vec{v}'$ տարրական ծավալում գտնվող մոլեկուլների թիվը կտարբերվի t պահին $d\vec{r} d\vec{v}$ ծավալում եղած մոլեկուլների թվից, այսինքն՝ (62.6) հավասարությունը տեղի չի ունենա: Դա բացատրվում է նրանով, որ շարժվելիս յուրաքանչյուր մոլեկուլ կրում է մի շարք բախումներ, որոնք կարող են փոխել ինչպես նրա արագությունը,

այնպես էլ՝ տեղադիրքը: Մասնավորապես, բախումների շնորհիվ δ ժամանակամիջոցում որոշ մոլեկուլներ կարող են հեռանալ $d\vec{r}d\vec{v}$ ծավալից^{*}: Այդ մոլեկուլները չեն ընկնի $d\vec{r}'d\vec{v}'$ ծավալ: Միաժամանակ, կլինեն $d\vec{r}d\vec{v}$ ծավալից դուրս գտնվող մոլեկուլներ, որոնք բախումների հետևանքով δ ժամանակամիջոցում կհայտնվեն $d\vec{r}d\vec{v}$ ծավալում և, հետևաբար, $d\vec{r}'d\vec{v}'$ ծավալում: Ուստի (62.6)-ի փոխարեն անհրաժեշտ է գրել՝

$$f(\vec{r}', \vec{v}', t + \delta) = f(\vec{r}, \vec{v}, t) + \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{st} \delta, \quad (62.7)$$

որտեղ $(\partial f / \partial t)_{st} \delta$ -ն բախումներով պայմանավորված բաշխման ֆունկցիայի փոփոխությունն է: Վերլուծելով (62.7) հավասարման ձախ մասը շարքի ըստ δ -ի աստիճանների և ձգտեցնելով δ -ն զրոյի, կստանանք՝

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + \vec{v} \frac{\partial}{\partial \vec{r}} + \vec{a} \frac{\partial}{\partial \vec{v}} \right) f(\vec{r}, \vec{v}, t) = \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{st} : \quad (62.8)$$

$(\partial f / \partial t)_{st}$ -ն կոչվում է *բախումների ինտեգրալ*: Այժմ անհրաժեշտ է պարզել նրա բացահայտ կախումը բաշխման ֆունկցիայից: Միայն այդ դեպքում (62.8) բանաձևը կարելի է դիտել որպես հավասարում $f(\vec{r}, \vec{v}, t)$ ֆունկցիայի նկատմամբ:

Բախումների ինտեգրալը որոշելու համար վերադառնանք (62.7) բանաձևի ստացման ժամանակ արված դատողություններին: δ ժամանակամիջոցում $d\vec{r}d\vec{v}$ տարրական ֆազային ծավալ մտնող և այդ ծավալից դուրս եկող մասնիկների թվերը նշանակենք, համապատասխանաբար, $R_+ d\vec{r}d\vec{v} \delta$, $R_- d\vec{r}d\vec{v} \delta$ -ով (R_+ , R_- -ը միավոր ժամանակին և միավոր ֆազային ծավալին վերագրվող համապատասխան թվերն են): Այդ դեպքում, մասնիկների հաշվեկշռի պայմանից կհետևի, որ

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{st} \delta = (R_+ - R_-) \delta : \quad (62.9)$$

^{*} Ենթադրվում է, որ $d\vec{r}d\vec{v}$ ծավալը այնքան փոքր է, որ ցանկացած բախումից հետո մոլեկուլը տեղահանվում է այդ ծավալից:

Այսպիսով, մեզ մնում է ստանալ R_+ և R_- մեծությունները:

Պետք է ասել, որ մինչև հիմա մենք չէինք հետաքրքրվում, թե ինչ եղանակով է տեղի ունենում մոլեկուլների բախումը: Բայց, եթե գազը նոսր է, ապա բավական է դիտարկել միայն մոլեկուլների երկակի բախումները, հաշվի չառնելով եռակի, քառակի կամ այլ տիպի բախումների հնարավորությունը: Դրա համար, նախքան հաշվումներին անցնելը, ծանոթանանք երկակի բախումների առանձնահատկությունների հետ:

§63. Երկակի բախումներ

Դիտարկենք երկու միատեսակ մոլեկուլների առաձգական բախումը վակուումում: Նշանակենք նրանց արագությունները բախումից առաջ $\vec{v}_1, \vec{v}_2$ -ով, իսկ բախումից հետո՝ $\vec{v}'_1, \vec{v}'_2$ -ով: Իմպուլսի և էներգիայի պահպանման օրենքներից՝

$$\begin{aligned}\vec{v}_1 + \vec{v}_2 &= \vec{v}'_1 + \vec{v}'_2, \\ |\vec{v}_1|^2 + |\vec{v}_2|^2 &= |\vec{v}'_1|^2 + |\vec{v}'_2|^2 : \end{aligned} \quad (63.1)$$

Անցնենք նոր փոփոխականների՝

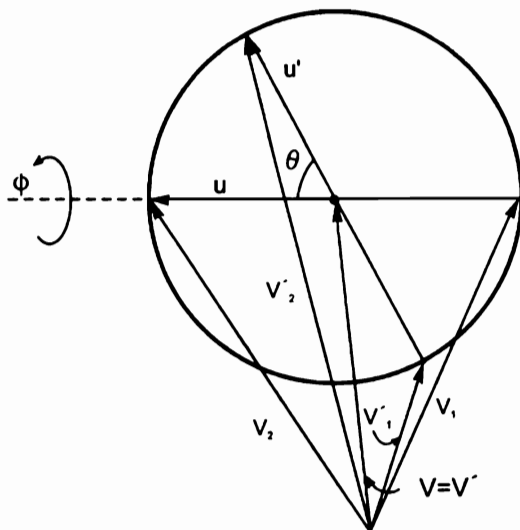
$$\begin{aligned}\vec{V} &= \frac{1}{2}(\vec{v}_1 + \vec{v}_2), \\ \vec{U} &= (\vec{v}_2 - \vec{v}_1): \end{aligned} \quad (63.2)$$

Նույն ձևով $\vec{v}'_1, \vec{v}'_2$ -ից անցնելով $\vec{V}', \vec{U}'$ -ի, (63.1) հավասարումների փոխարեն կստանանք՝

$$\begin{aligned}\vec{V} &= \vec{V}', \\ |\vec{U}| &= |\vec{U}'|: \end{aligned} \quad (63.3)$$

Այս պայմանները հարմար է պատկերել երկրաչափորեն (տես նկ. 27): Գծագրից երևում է, որ բախումից հետո $\vec{V}$ վեկտորը մնում է անփոփոխ, իսկ $\vec{U}$ -ն փոխում է միայն իր ուղղությունը: Եթե $\vec{U}'$ -ի կողմնորոշումը $\vec{U}$ -ի նկատմամբ բնութագրենք θ, φ սֆերիկ անկյուններով, ապա բախումը

լիովին կորոշվի $\vec{V}$, $\vec{U}$ վեկտորներով և θ, φ անկյուններով: Վերջիններս կոչվում են ցրման անկյուններ և միասին վերցրած նշանակվում են Ω -ով. $\Omega = (\theta, \varphi)$:



Եկ. 27

Ենթադրենք, սկզբնական արագությունները ենթարկվել են փոքր փոփոխության և $\vec{U}$, $\vec{V}$ -ից դարձել են $\vec{V} + d\vec{V}$, $\vec{U} + d\vec{U}$; ցրման անկյունները մնացել են անփոփոխ: Այդ դեպքում կփոփոխվեն նաև վերջնական արագությունները. $\vec{V}'$, $\vec{U}'$ -ը կդառնան $\vec{V}' + d\vec{V}'$, $\vec{U}' + d\vec{U}'$: Քանի որ $\vec{V} = \vec{V}'$, ուրեմն՝ $d\vec{V} = d\vec{V}'$ Մյուս կողմից, եթե θ, φ անկյունները անփոփոխ են, ապա $\vec{U} = \vec{U}'$ Հետևաբար, կունենանք՝

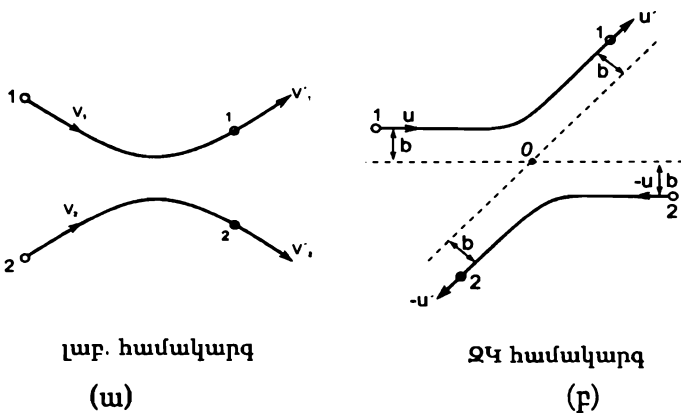
$$d\vec{V}d\vec{U} = d\vec{V}'d\vec{U}', \quad (63.4)$$

որտեղ $d\vec{V} = dV_x dV_y dV_z$ $d\vec{U} = dU_x dU_y dU_z$ և այլն: Ինչպես հայտնի է, (63.2) տիպի ձևափոխությունների յակոբիանը հավասար է մեկի (տես նաև §51), ուստի $d\vec{V}d\vec{U} = d\vec{v}_1 d\vec{v}_2$: Նույն պատճառով $d\vec{V}'d\vec{U}' = d\vec{v}_1' d\vec{v}_2'$: Այսպիսով, անփոփոխ ցրման անկյունների դեպքում

$$d\bar{v}_1 d\bar{v}_2 = d\bar{v}'_1 d\bar{v}'_2 : \quad (63.5)$$

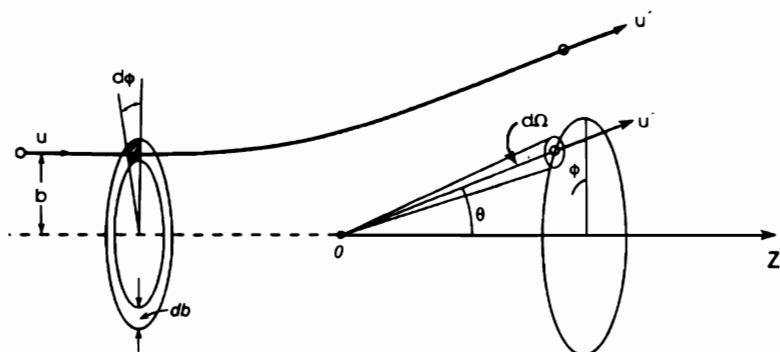
Հիմա հաշվի առնենք, որ $\vec{V}$ -ն ոչ այլ ինչ է, եթե ոչ երկու մոլեկուլներից կազմված համակարգի զանգվածների կենտրոնի (ՋԿ) արագությունը լաբորատոր համակարգի նկատմամբ: Եթե բախումը կապենք ՋԿ-համակարգի հետ, որում $\vec{V} = \vec{V}' = 0$ ապա կմնա դիտարկել միայն $\vec{U}$ և $\vec{U}'$ արագությունները:

Նկ.28-ում պատկերված է բախման պրոցեսը լաբորատոր և ՋԿ համակարգերի տեսանկյունից: Ինչպես երևում է ք) նկարից, ՋԿ-համակարգում բավական է հետևել մոլեկուլներից մեկի շարժմանը, քանի որ երկրորդ մոլեկուլը շարժվում է ձիշտ առաջինի պես, միայն՝ հակառակ ուղղությամբ: Այսպիսով, երկակի բախման խնդիրը բերվում է մոլեկուլի ցրմանը երևակայական ուժային կենտրոնի վրա, որը 28բ նկարում նշված է O կետով: Այդ մոլեկուլը $\vec{U}$ սկզբնական արագությամբ մոտենում է O կետին: $\vec{U}$ -ի ուղղության վրա O կետից իջեցրած ուղղահայացին անվանում են *նշանակետային հեռավորություն*՝ b : Ընտրենք կոորդինատական համակարգ, որի սկզբնակետը համընկնում է O կետի հետ, իսկ Z առանցքը զուգահեռ է $\vec{U}$ -ին: Եթե $|\vec{U}| = |\vec{U}'|$, ապա մոլեկուլի վերջնական վիճակը կորոշվի $\vec{U}'$ վեկտորի $\Omega = (\theta, \varphi)$ սֆերիկ անկյուններով, որտեղ θ -ն z -ի հետ $\vec{U}'$ -ի կազմած անկյունն է, իսկ φ -ն՝ նրա ազիմուտային անկյունը (տես նկ.29):



Նկ 28.

Ցրումը ուժային կենտրոնի վրա քանակապես նկարագրելու համար ծանոթանանք որոշ մեծությունների հետ: Դիտարկելով գազի $\vec{v}_1, \vec{v}_2$ արագություններով շարժվող մոլեկուլների բախումը, մենք դրանով իսկ առանձնացնում ենք բախումների մի դաս, որն ունի միևնույն Q -ը, բայց տարբեր նշանակետային հեռավորություններ և ցրման անկյուններ: Նկ.29-ի օգնությամբ բախումների այդ դասը կարելի է պատկերել որպես տարբեր նշանակետային հեռավորություններով մասնիկների համասեռ փունջ, որը $\vec{U}$ արագությամբ ընկնում է O կենտրոնի վրա և ցրվում տարբեր ուղղություններով:



Նկ. 29

Առաջնային փնջի ընդլայնական հատույթի միավոր մակերեսով միավոր ժամանակում անցնող մասնիկների թիվը նշանակենք I -ով: I -ն անվանում են ընկնող մասնիկների հոսք (մասնիկների թիվ/ $սմ^2 \cdot վրկ$): O կետի վրա մեկ վայրկյանում ընկնող մասնիկների թիվը, որոնց նշանակետային հեռավորությունները փոխվում են $b, b+db$, իսկ ազիմուտային անկյունները՝ $\varphi, \varphi+d\varphi$ միջակայքերում, մյուս կողմից, հավասար է $\Omega = (\theta, \varphi)$ ուղղության շուրջը վերցրած $d\Omega = \sin \theta d\theta d\varphi$ մարմնային անկյան տակ մեկ վայրկյանում ցրված մասնիկների թվին՝

$$I\sigma(\Omega)d\Omega = I b db d\varphi, \quad (63.6)$$

^{*} $\vec{v}_1, \vec{v}_2$ արագությունները միարժեքորեն չեն որոշում բախման պրոցեսը, որովհետև (63.1) հավասարումների համակարգի տրված սկզբնական արագություններին համապատասխանում է $\vec{v}_1', \vec{v}_2'$ արագությունների մի ամբողջ կոնտինուում:

որտեղ $\sigma(\Omega)$ -ն ցրման դիֆերենցիալ հատույթն է: Փաստորեն (63.6) հավասարությունը իրենից ներկայացնում է $\sigma(\Omega)$ մեծության սահմանումը: Ինտեգրելով $\sigma(\Omega)$ -ն ըստ բոլոր θ, φ անկյունների, կստանանք ցրման լրիվ հատույթը՝

$$\sigma_i = \int \sigma(\Omega) d\Omega: \quad (63.7)$$

Նշենք, որ ինչպես $\sigma(\Omega)$ -ն, այնպես էլ σ_i -ն կախված են $|\vec{U}|$ -ից: Ցրման դիֆերենցիալ հատույթը կարելի է տեսականորեն հաշվել, եթե հայտնի է մոլեկուլների փոխազդեցության պոտենցիալը: Այդ մեծությունը կարելի է որոշել նաև մոլեկուլային փնջերի ցրման փորձերից: Այստեղ մենք $\sigma(\Omega)$ մեծությունը կընդունենք որպես դիտարկվող գազի բնութագրիչ պարամետր:

Ցրման դիֆերենցիալ հատույթը ինվարիանտ է ժամանակի շրջման, կոորդինատների պտույտների և անդրադարձումների նկատմամբ: $\sigma(\Omega)$ ֆունկցիայի հիշյալ հատկությունները ներկայացնելու համար կատարենք նշանակում.

$$\sigma(\Omega) \equiv \sigma(\vec{v}_1, \vec{v}_2 | \vec{v}_1', \vec{v}_2'), \quad (63.8)$$

որտեղ $\vec{v}_1, \vec{v}_2$ և $\vec{v}_1', \vec{v}_2'$ վեկտորներն ունեն նույն իմաստը, ինչ որ (63.1)-ում, իսկ Ω -ն նկարագրում է $\vec{v}_2' - \vec{v}_1'$ վեկտորի կողմնորոշումը $\vec{v}_2 - \vec{v}_1$ վեկտորի նկատմամբ: Ինվարիանտությունը ժամանակի շրջման նկատմամբ նշանակում է, որ

$$\sigma(\vec{v}_1, \vec{v}_2 | \vec{v}_1', \vec{v}_2') = \sigma(-\vec{v}_1', -\vec{v}_2' | -\vec{v}_1, -\vec{v}_2): \quad (63.9)$$

Այս առնչությունն ուղղակի ցույց է տալիս, որ t -ն ($-t$)-ով փոխարինելու դեպքում յուրաքանչյուր մոլեկուլ հակառակ ուղղությամբ կրկնում է իր

* Այս հատկությունները հետևանք են միջմոլեկուլային փոխազդեցությունների էլեկտրամագնիսական բնույթի:

շարժումը: Ինվարիանտությունը պտույտի և անդրադարձման նկատմամբ բերում է հետևյալ առնչությանը՝

$$\sigma(\vec{v}_1, \vec{v}_2 | \vec{v}_1', \vec{v}_2') = \sigma(\vec{v}_1^*, \vec{v}_2^* | \vec{v}_1'^*, \vec{v}_2'^*): \quad (63.10)$$

Այստեղ $\vec{v}^*$ -ով ով նշանակված է այն վեկտորը, որը կստացվի $\vec{v}$ -ից, եթե կատարվի պտույտի կամ անդրադարձման համապատասխան ձևափոխություն:

Կիսետիկ տեսությունում հատուկ ուշադրություն է դարձվում ուղիղ և հակադարձ բախումներին: Հակադարձ բախումը ուղիղից տարբերվում է նրանով, որ երկու մասնիկների սկզբնական և վերջնական վիճակները տեղերով փոխված են: Օգտվելով (63.8) և (63.9) առնչություններից, կարելի է ցույց տալ, որ ուղիղ և հակադարձ բախումների ցրման դիֆերենցիալ հատույթները իրար հավասար են, այսինքն՝

$$\sigma(\vec{v}_1, \vec{v}_2 | \vec{v}_1', \vec{v}_2') = \sigma(\vec{v}_1', \vec{v}_2' | \vec{v}_1, \vec{v}_2): \quad (63.11)$$

Այս նոր պայմանը թույլ է տալիս նկատելիորեն պարզեցնել բախումների ինտեգրալի տեսքը:

§64. Բուլցմանի հավասարումը

Հիմա վերադառնանք բախումների ինտեգրալի որոշման խնդրին: Սովորաբար այն ստացվում է հետևյալ մոտավորությունների դեպքում՝

ա. Հաշվի են առնվում միայն երկակի բախումները:

բ. Արհամարվում է արտաքին ուժերի և անոթի պատերի ազդեցությունը ցրման հատույթի վրա:

գ. Ենթադրվում է, որ չկա կոռելյացիա բախվող մոլեկուլների կոորդինատների և արագությունների միջև:

"գ" մոտավորությունը հայտնի է որպես *մոլեկուլային քառսի վարկած*: Համաձայն այդ վարկածի $\vec{v}_1, \vec{v}_2$ կետերի շուրջը վերցված $d\vec{v}_1, d\vec{v}_2$ արագության տարրական ծավալներում և, միաժամանակ, $d\vec{r}$ կոնֆիգուրացիոն

ծավալի տարրում գտնվող մոլեկուլային զույգերի թիվը հավասար է $d\vec{r}d\vec{v}_1$, $d\vec{r}d\vec{v}_2$ տարրական ֆազային ծավալներում գտնվող մոլեկուլների թվերի արտադրյալին՝

$$[f(\vec{r}, \vec{v}_1, t)d\vec{r}d\vec{v}_1] \cdot [f(\vec{r}, \vec{v}_2, t)d\vec{r}d\vec{v}_2]: \quad (64.1)$$

Այս պնդումը չափազանց դժվար է ապացուցել, որովհետև զուտ մեխանիկական պրոցեսներն առնչվում են հավանականային ասկացությունների հետ: Բայց, այնուամենայնիվ, ցույց է տրվում, որ (64.1) մոտավորությունն ազդեցություն չի թողնում կինետիկ տեսության վերջնական արդյունքների վրա:

Այժմ անցնենք R_- մեծության հաշվմանը: Դիտարկենք $\vec{v}_1$ արագությանը շարժվող մի մոլեկուլ, որը գտնվում է $d\vec{r}$ կոնֆիգուրացիոն ծավալում: Բախման պրոցեսում այդ մասնիկը խաղում է թիրախի դեր (նկ.29): Ենթադրենք, այդ նույն կոնֆիգուրացիոն ծավալում կան $\vec{v}_2$ -ից $\vec{v}_2 + d\vec{v}_2$ արագություններով շարժվող մոլեկուլներ, որոնք բախվում են թիրախ-մոլեկուլի հետ: Մասնիկների հոսքը հավասար է՝

$$I = |\vec{v}_1 - \vec{v}_2| f(\vec{r}, \vec{v}_2, t) d\vec{v}_2: \quad (64.2)$$

Այստեղ մենք օգտվեցինք մոլեկուլային քառսի վարկածից: Համաձայն ցրման դիֆերենցիալ հատույթի սահմանման ((63.6) բանաձև), թիրախ-մոլեկուլի կողմից δ ժամանակում ցրված մոլեկուլների թիվը կորոշվի

$$I\sigma(\Omega)d\Omega\delta = |\vec{v}_1 - \vec{v}_2| f(\vec{r}, \vec{v}_2, t) d\vec{v}_2 \sigma(\Omega) d\Omega \delta \quad (64.3)$$

բանաձևով, որտեղ $\sigma(\Omega)$ -ն ցրման դիֆերենցիալ հատույթն է ԶԿ-համակարգում, իսկ Ω -ն ունի նույն իմաստը, ինչ որ (63.8)-ում: $d\vec{r}$ ծավալում և $\vec{v}_1, \vec{v}_1 + d\vec{v}_1$ արագությունների միջակայքում գտնվող թիրախ-մոլեկուլների կողմից ցրված բոլոր մոլեկուլների (նույնն է՝ բախումների) թիվը ստանալու համար (64.3)-ը պետք է բազմապատկել թիրախ-մոլեկուլների $f(\vec{r}, \vec{v}_1, t)d\vec{r}d\vec{v}_1$ հավանական թվով և ստացված արտահայտությունն ինտեգրել ըստ $d\vec{v}_2$ -ի և $d\Omega$ -ի: Այդ դեպքում բախումների հետևանքով $d\vec{r}d\vec{v}_1$

ծավալից δ ժամանակամիջոցում հեռացած մոլեկուլների թիվը հավասար կլինի՝

$$R_- d\vec{r} d\vec{v}_1 \delta = f(\vec{r}, \vec{v}_1, t) d\vec{r} d\vec{v}_1 \delta \int d\vec{v}_2 \int d\Omega \cdot \sigma(\Omega) |\vec{v}_1 - \vec{v}_2| f(\vec{r}, \vec{v}_2, t), \quad (64.4)$$

կամ

$$R_- = f(\vec{r}, \vec{v}_1, t) \int d\vec{v}_2 \int d\Omega \cdot \sigma(\Omega) |\vec{v}_1 - \vec{v}_2| f(\vec{r}, \vec{v}_2, t), \quad (64.5)$$

որտեղ $\sigma(\Omega)$ ֆունկցիան համարվում է հայտնի:

Նման ձևով կարելի է հաշվել R_+ -ը: Միակ տարբերությունն այն է, որ $(\vec{v}_1, \vec{v}_2) \rightarrow (\vec{v}'_1, \vec{v}'_2)$ ուղիղ բախումների փոխարեն անհրաժեշտ է դիտարկել $(\vec{v}'_1, \vec{v}'_2) \rightarrow (\vec{v}_1, \vec{v}_2)$ տիպի հակադարձ բախումները, որոնց շնորհիվ մոլեկուլները հայտնվում են $d\vec{r} d\vec{v}_1$ ֆազային ծավալում: Թող $\vec{v}'_1$ արագությամբ շարժվող թիրախ-մոլեկուլի վրա ընկնում է $\vec{v}'_2, \vec{v}'_2 + d\vec{v}'_2$ արագությունով շարժվող մոլեկուլների փունջը: Ընկնող մասնիկների հոսքը, (64.2)-ի նմանությամբ, հավասար է

$$|\vec{v}'_2 - \vec{v}'_1| f(\vec{r}, \vec{v}'_2, t) d\vec{v}'_2, \quad (64.6)$$

իսկ δ ժամանակում ցրված մոլեկուլների թիվը՝

$$|\vec{v}'_2 - \vec{v}'_1| f(\vec{r}, \vec{v}'_2, t) d\vec{v}'_2 \sigma'(\Omega) d\Omega \delta, \quad (64.7)$$

որտեղ $\sigma'(\Omega)$ -ն հակադարձ բախումների դիֆերենցիալ հատույթն է: Հաշվի առնելով (63.3), (63.5) և (63.11) պայմանները, (64.7)-ից կստանանք՝

$$R_+ = \int d\vec{v}_2 \int d\Omega \cdot \sigma(\Omega) |\vec{v}_1 - \vec{v}_2| f(\vec{r}, \vec{v}'_1, t) f(\vec{r}, \vec{v}'_2, t): \quad (64.8)$$

Անհրաժեշտ է նշել, որ $\vec{v}_1$ արագությունը համարվում է հայտնի, մինչդեռ $\vec{v}'_1$ և $\vec{v}'_2$ արագությունները կախված են $\vec{v}_1, \vec{v}_2$ և Ω մեծություններից: Օգտագործելով (62.9), (64.5), (64.8) բանաձևերը, բախումների ինտեգրալի համար կստանանք հետևյալ արտահայտությունը՝

$$\left(\frac{\partial f(\vec{r}, \vec{v}_1, t)}{\partial t} \right)_{st} = \int d\vec{v}_2 \int d\Omega \sigma(\Omega) |\vec{v}_1 - \vec{v}_2| (f'_1 f'_2 - f_1 f_2), \quad (64.9)$$

$$\begin{aligned}
 f_1 &\equiv f(\vec{r}, \vec{v}_1, t), \\
 f_2 &\equiv f(\vec{r}, \vec{v}_2, t), \\
 f'_1 &\equiv f(\vec{r}, \vec{v}'_1, t), \\
 f'_2 &\equiv f(\vec{r}, \vec{v}'_2, t):
 \end{aligned}
 \tag{64.10}$$

Տեղադրելով (64.9)-ը (62.8)-ում, կստանանք Բոլցմանի կինետիկ հավասարումը՝

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + \vec{v}_1 \frac{\partial}{\partial \vec{r}} + \frac{\vec{F}}{m} \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{v}_1} \right) f_1 = \int d\Omega \int d\vec{v}_2 \sigma(\Omega) |\vec{v}_1 - \vec{v}_2| (f'_2 f'_1 - f_2 f_1): \tag{64.11}$$

Այն իրենից ներկայացնում է ոչ գծային ինտեգրո-դիֆերենցիալ հավասարում f ֆունկցիայի համար: Այսպիսով, գազերի կինետիկ տեսության հիմնական խնդիրը բերվում է (64.11) հավասարման լուծմանը: Վերջում ընդգծենք, որ եթե մենք չօգտվեինք (64.1) պայմանից, ապա մեզ չէր հաջողվի բախման ինտեգրալն արտահայտել f -ով: Կոռելյացիաները հաշվի առնելիս բախումների ինտեգրալն արտահայտվում է երկմասնիկանի կոռելյացիոն ֆունկցիայով, որի ժամանակային ածանցյալն իր հերթին կախված է եռամասնիկային կոռելյացիոն ֆունկցիայից և այլն: Այսպիսով, ընդհանուր դեպքում Բոլցմանի հավասարման փոխարեն ստացվում է N հատ հավասարումների համակարգ, որը կոչվում է ԲԲԳԿԻ հավասարումների շղթա (ի պատիվ Բոգոլյուբովի, Բորնի, Գրինի, Կիրկվուդի և Իվոնի): Այդ համակարգից կարելի է օգտվել, եթե ելնելով տված պայմաններից, շղթան կտրենք այս կամ այն կոռելյացիոն ֆունկցիայի վրա: Դրա համար բարձր կարգի կոռելյացիոն ֆունկցիան անհրաժեշտ է արտահայտել ավելի ցածր կարգի կոռելյացիոն ֆունկցիաներով: Բոլցմանի հավասարումը ստանալիս շղթան կտրվում է հենց առաջին հավասարման վրա, որովհետև երկմասնիկային կոռելյացիոն ֆունկցիան ներկայացվում է $f(\vec{r}, \vec{v}, t)$ միամասնիկային ֆունկցիաների արտադրյալի տեսքով:

§65. Բուլցմանի Ի-թեորեմը

Որպես Բուլցմանի հավասարման պարզագույն լուծում դիտարկենք նրա ստացիոնար լուծումը արտաքին դաշտի բացակայության դեպքում: Ստացիոնար դեպքում f բաշխման ֆունկցիան բացահայտորեն կախված չէ t -ից, ուստի $\partial f_1 / \partial t = 0$: Բացի դրանից, արտաքին դաշտի բացակայության պայմաններում $\vec{F} = 0$ և $\partial f_1 / \partial \vec{r} = 0$: Հետևաբար, (64.11) հավասարման փոխարեն կունենանք՝

$$\int d\vec{v}_2 \int d\Omega \sigma(\Omega) [\vec{v}_2 - \vec{v}_1] [f_0(\vec{v}_2') f_0(\vec{v}_1') - f_0(\vec{v}_2) f_0(\vec{v}_1)] = 0, \quad (65.1)$$

որտեղ $f_0(\vec{v})$ -ն ստացիոնար կամ հավասարակշիռ բաշխման ֆունկցիան է: Որպեսզի $f_0(\vec{v})$ ֆունկցիան համարվի (65.1) հավասարման լուծում, պետք է տեղի ունենա հետևյալ պայմանը՝

$$f_0(\vec{v}_2') f_0(\vec{v}_1') - f_0(\vec{v}_2) f_0(\vec{v}_1) = 0: \quad (65.2)$$

Վերջինս իրենից ներկայացնում է ֆունկցիոնալ հավասարում, որից սկզբունքորեն կարելի է որոշել $f_0(\vec{v})$ -ն: Մնում է միայն պարզել, թե արդյո՞ք այդ լուծումը բավարարում է (65.1) հավասարմանը: Այդ հարցին կարելի է տալ դրական պատասխան, եթե ցույց տանք, որ (65.2)-ը ոչ միայն բավարար, այլև անհրաժեշտ պայման է ստացիոնար լուծման համար: (65.2) պայմանի անհրաժեշտությունն ապացուցելու համար, հետևելով Բուլցմանին, սահմանենք $H(t)$ ֆունկցիոնալը՝

$$H(t) = \int d\vec{v} f(\vec{v}, t) \ln f(\vec{v}, t), \quad (65.3)$$

որտեղ $f(\vec{v}, t)$ բաշխման ֆունկցիան բավարարում է Բուլցմանի

$$\frac{\partial f(\vec{v}_1, t)}{\partial t} = \int d\vec{v}_2 \int d\Omega \sigma(\Omega) [\vec{v}_2 - \vec{v}_1] (f_2' f_1' - f_2 f_1) \quad (65.4)$$

հավասարմանը:

Ածանցելով (65.3)-ը, կստանանք՝

$$\frac{dH}{dt} = \int d\vec{v} \frac{\partial f(\vec{v}, t)}{\partial t} [1 + \ln f(\vec{v}, t)]: \quad (65.5)$$

Այստեղից հետևում է, որ եթե $\partial f / \partial t = 0$, ապա $dH / dt = 0$: Դա նշանակում է, որ f -ի ստացիոնարության համար անհրաժեշտ է, որ $dH / dt = 0$: Այժմ ցույց տանք, որ $dH / dt = 0$ պայմանը համարժեք է (65.2) պայմանին: Դրանից կհետևի, որ (65.2)-ը (65.1) հավասարման լուծման նաև անհրաժեշտ պայմանն է: Այսպիսով, ապացուցենք հետևյալ թեորեմը (H-թեորեմ). եթե f -ը բավարարում է Բուլցմանի հավասարմանը, ապա՝

$$\frac{dH}{dt} \leq 0: \quad (65.6)$$

Թեորեմը ապացուցելու համար (65.4)-ը տեղադրենք (65.5)-ում: Կստանանք՝

$$\frac{dH}{dt} = \int d\vec{v}_1 \int d\vec{v}_2 \int d\Omega \sigma(\Omega) |\vec{v}_1 - \vec{v}_2| (f'_2 f'_1 - f_2 f_1) (1 + \ln f_1): \quad (65.7)$$

Այս արտահայտության աջ մասը նշանակենք J_1 -ով՝

$$J_1 = \int d\vec{v}_1 d\vec{v}_2 d\Omega \sigma(\Omega) |\vec{v}_1 - \vec{v}_2| (f'_2 f'_1 - f_2 f_1) \psi_1, \quad (65.8)$$

որտեղ $\psi_1 = 1 + \ln f_1$: Հաշվի առնելով J_1 ինտեգրալի համաչափության հատկությունները, նրանում կատարենք հետևյալ փոխադարձ տեղափոխությունները՝

$$\begin{aligned} \text{a. } & \vec{v}_1 \leftrightarrow \vec{v}_2, \vec{v}'_1 \leftrightarrow \vec{v}'_2, \\ \text{b. } & \vec{v}_1 \leftrightarrow \vec{v}'_1, \vec{v}_2 \leftrightarrow \vec{v}'_2, \\ \text{c. } & \vec{v}_1 \leftrightarrow \vec{v}'_2, \vec{v}_2 \leftrightarrow \vec{v}'_1: \end{aligned} \quad (65.9)$$

Համապատասխանաբար, կստանանք՝

$$\begin{aligned}
J_2 &= \int d\vec{v}_1 d\vec{v}_2 d\Omega \sigma(\Omega) |\vec{v}_2 - \vec{v}_1| (f'_1 f'_2 - f_1 f_2) \psi_2, \\
J'_1 &= \int d\vec{v}_1 d\vec{v}'_2 d\Omega \sigma'(\Omega) |\vec{v}'_1 - \vec{v}'_2| (f_1 f_2 - f'_1 f'_2) \psi'_1, \\
J'_2 &= \int d\vec{v}'_1 d\vec{v}'_2 d\Omega \sigma'(\Omega) |\vec{v}'_2 - \vec{v}'_1| (f_1 f_2 - f'_1 f'_2) \psi'_2, \\
(\psi_2 &= 1 + \ln f_2, \psi'_1 = 1 + \ln f'_1, \psi'_2 = 1 + \ln f'_2):
\end{aligned} \tag{65.10}$$

Կրկին օգտվելով $d\vec{v}_1 d\vec{v}_2 = d\vec{v}'_1 d\vec{v}'_2, |\vec{v}_2 - \vec{v}_1| = |\vec{v}'_2 - \vec{v}'_1|$ և $\sigma'(\Omega) = \sigma(\Omega)$ հավասարություններից, հեշտ է տեսնել, որ $J_1 = J_2 = -J'_1 = -J'_2$: Հետևաբար, (65.7), (65.8) և (65.10) բանաձևերից կստանանք՝

$$\frac{dH}{dt} = \frac{1}{4} \int d\vec{v}_1 \int d\vec{v}_2 \int d\Omega \cdot \sigma(\Omega) |\vec{v}_2 - \vec{v}_1| (f'_2 f'_1 - f_2 f_1) \ln \frac{f_1 f_2}{f'_1 f'_2} : \tag{65.11}$$

Վերջինս կարելի է ներկայացնել ավելի պարզ տեսքով, եթե կատարենք $x = f_1 f_2$ և $x' = f'_1 f'_2$ նշանակումները՝

$$\frac{dH}{dt} = -\frac{1}{4} \int d\vec{v}_1 \int d\vec{v}_2 \int d\Omega \cdot \sigma(\Omega) |\vec{v}_2 - \vec{v}_1| L(x, x'), \tag{65.12}$$

որտեղ

$$L(x, x') = (x - x') \ln \frac{x}{x'} : \tag{65.13}$$

(65.12) բանաձևի աջ մասում ինտեգրալի նշանի տակ գտնվող արտադրյալները կամ դրական են, կամ էլ՝ զրո: Իրոք, համաձայն $\sigma(\Omega)$ -ի սահմանման $|\vec{v}_2 - \vec{v}_1| \sigma(\Omega) \geq 0$: Բացի դրանից, f -ը նույնպես բացասական չէ, ուստի եթե $x, x' > 0$, ապա (65.13)-ից երևում է, որ $x > x'$ և $x < x'$ դեպքերում $L > 0$: Հետևապես, ընդհանուր դեպքում $L \geq 0$, որտեղ հավասարության նշանը համապատասխանում է միայն և միայն $x = x'$ դեպքին: Ուրեմն, (65.12) արտահայտության աջ մասը երբեք դրական լինել չի կարող, ինչը և պահանջվում էր ապացուցել:

Որպես լրացուցիչ արդյունք մենք ստացանք, որ dH/dt -ն հավասար է զրոյի միայն այն դեպքում, երբ $f_1 f_2 = f'_1 f'_2$: Դա ապացուցում է, որ $dH/dt = 0$ պայմանը համարժեք է (65.2)-ին: Այստեղից նաև հետևում է, որ կամայական սկզբնական պայմանների դեպքում $\lim_{t \rightarrow \infty} f(\vec{v}, t) = f_0(\vec{v})$:

§66. Բոլցմանի հավասարման լուծումները հավասարակշիռ գազի համար

Մենք ցույց տվեցինք, որ $f_0(\vec{v})$ հավասարակշիռ բաշխման ֆունկցիան (65.2) հավասարման լուծումն է: Որպեսզի այն որոշենք, (65.2)-ը լոգարիթմենք և ստացված հավասարումը միավորենք (63.1) բանաձևերի հետ.

$$\begin{aligned} \ln f_0(\vec{v}_1) + \ln f_0(\vec{v}_2) &= \ln f_0(\vec{v}'_1) + \ln f_0(\vec{v}'_2), \\ \vec{v}_1 + \vec{v}_2 &= \vec{v}'_1 + \vec{v}'_2, \\ (\vec{v}_1)^2 + (\vec{v}_2)^2 &= (\vec{v}'_1)^2 + (\vec{v}'_2)^2 : \end{aligned} \quad (66.1)$$

Դժվար չէ համոզվել, որ (66.1) հավասարումների համակարգը կբավարարվի, եթե վերցնենք

$$\ln f_0(\vec{v}) = \alpha \cdot (\vec{v})^2 + \vec{\beta} \cdot \vec{v} + \gamma, \quad (66.2)$$

կամ

$$f_0(\vec{v}) = c \cdot e^{-a(\vec{v}-\vec{v}_0)^2}, \quad (66.3)$$

որտեղ $\alpha, \vec{\beta}, \gamma$ -ն կամ $a, c, \vec{v}_0$ -ն կամայական հաստատուններ են; ընդ որում համաձայն f ֆունկցիայի նորմավորման պայմանի, $a > 0$: (66.3) արտահայտությունը ոչ այլ ինչ է, քան Մաքսվելի բաշխումը (տես §43): Իհարկե, այն որոշ չափով տարբերվում է (43.10) արտահայտությունից, քանի որ նկարագրում է գազ, որը կատարում է զանգվածային շարժում $\vec{v}_0$

արագությամբ: (66.3)-ը կբերվի (43.10)-ին, եթե անցնենք նոր հաշվարկման համակարգի, որը նախկինի նկատմամբ շարժվում է $\vec{v}_0$ արագությամբ:

Կապ հաստատենք $a, c, \vec{v}_0$ հաստատունների և իդեալական գազը բնութագրող մակրոսկոպական պարամետրերի միջև: Տեղադրելով (66.3)-ը (62.3)-ում և կատարելով $n = N/V$, կստանանք՝

$$n = c \int d\vec{v} \cdot e^{-a(\vec{v}-\vec{v}_0)^2} = c \int d\vec{\xi} e^{-a\xi^2} = c \left(\frac{\pi}{a} \right)^{3/2} : \quad (66.4)$$

Այստեղ մենք օգտվեցինք $\vec{\xi} = \vec{v} - \vec{v}_0$ նոր փոփոխականից, որը նկարագրում է մոլեկուլի արագության շեղումը կարգավորված շարժման $\vec{v}_0$ արագությունից: $\vec{\xi}$ -ն կոչվում է մոլեկուլի սեփական կամ ջերմային արագություն:

Սահմանենք գազի մոլեկուլների միջին արագությունը՝

$$\langle \vec{v} \rangle = \frac{1}{n} \int d\vec{v} \cdot \vec{v} \cdot f_0(\vec{v}) : \quad (66.5)$$

Տեղադրելով (66.3)-ը (66.5)-ում, կունենանք՝

$$\langle \vec{v} \rangle = \frac{c}{n} \int d\vec{v} \cdot \vec{v} \cdot e^{-a(\vec{v}-\vec{v}_0)^2} = \frac{c}{n} \int d\vec{\xi} (\vec{\xi} + \vec{v}_0) \cdot e^{-a\xi^2} = \vec{v}_0 : \quad (66.6)$$

Հետևաբար, եթե գազը, որպես ամբողջություն, չի շարժվում, ապա կարող ենք վերցնել $\langle \vec{v} \rangle = 0$.

Հաշվենք մոլեկուլի միջին կինետիկ էներգիան, եթե $\vec{v}_0 = 0$: Համաձայն սահմանման՝

$$\varepsilon = \frac{1}{n} \int d\vec{v} \left(\frac{1}{2} m v^2 \right) f_0(\vec{v}) = \frac{2\pi m c}{n} \int_0^\infty d\vec{v} \cdot v^4 \cdot e^{-av^2} = \frac{3m}{4a} : \quad (66.7)$$

$$(v = |\vec{v}|):$$

Այստեղից՝

$$a = \frac{3}{4} \frac{m}{\varepsilon} \quad \text{և} \quad c = n \left(\frac{3m}{4\pi\varepsilon} \right)^{3/2} : \quad (66.8)$$

Որպեսզի միջին կինետիկ էներգիան արտահայտենք չափվող մեծություններով, հաշվենք գազի P ճնշումը: Համաձայն տարրական մոլեկուլային կինետիկ տեսության, P -ն հավասար է մոլեկուլների կողմից անոթի իդեալական հարթ պատի միավոր մակերեսի վրա ուղղահայաց ազդող միջին ուժին: Եթե x առանցքը ուղղահայաց է պատին, ապա $\vec{v}$ արագությամբ շարժվող մոլեկուլի կողմից ազդող ուժը հավասար է միավոր ժամանակում նրա իմպուլսի փոփոխությամբ՝ $2mv_x$: Այդ նույն ժամանակում միավոր մակերեսով հարթակի վրա $\vec{v}$ արագությամբ ընկնող մասնիկների թիվն է $v_x f_0(\vec{v}) d\vec{v}$: Հետևաբար, տեղադրելով $\vec{v}_0 = 0$, կստանանք՝

$$\begin{aligned} P &= \int_{v_x > 0} d\vec{v} (2mv_x) v_x f_0(\vec{v}) = 2mc \int_0^{\infty} dv_x \cdot v_x^2 e^{-av_x^2} \int_{-\infty}^{\infty} dv_y e^{-av_y^2} \int_{-\infty}^{\infty} dv_z e^{-av_z^2} = \\ &= mc \int d\vec{v} \cdot v_x^2 e^{-av^2} = \frac{1}{3} mc \int d\vec{v} \cdot v^2 e^{-av^2} : \end{aligned} \quad (66.9)$$

Վերջին ինտեգրալում մենք հաշվի առանք, որ $f_0(\vec{v})$ -ն կախված է միայն $|\vec{v}|$ -ից, հետևաբար, $\langle v_x^2 \rangle = \langle v_y^2 \rangle = \langle v_z^2 \rangle = \frac{1}{3} \langle v^2 \rangle$: Այսպիսով՝

$$P = \frac{2}{3} c \int d\vec{v} \left(\frac{1}{2} m v^2 \right) e^{-av^2} = \frac{2}{3} n \varepsilon : \quad (66.10)$$

Այուս կողմից, գազային օրենքներից ճնշումը հավասար է $P = n\chi T$, հետևաբար, $\varepsilon = 3\chi T/2$: Տեղադրելով վերջինս (66.8) բանաձևերում կստանանք՝ $a = m/2\chi T$, $c = n(m/2\pi\chi T)$: Վերջնականապես, (66.3) ֆունկցիայի համար կունենանք՝

$$f_0(\vec{v}) = n \left(\frac{m}{2\pi\chi T} \right)^{3/2} e^{-m(\vec{v}-\vec{v}_0)^2/2\chi T} : \quad (66.11)$$

Այժմ դիտարկենք իդեալական գազի հավասարակշիռ բաշխումը արտաքին կոնսերվատիվ ուժային դաշտում

$$\vec{F} = -\frac{\partial \varphi(\vec{r})}{\partial \vec{r}}, \quad (66.12)$$

որտեղ $\varphi(\vec{r})$ -ը դաշտի պոտենցիալն է:

Ենթադրենք, թե գազում հաստատվել է ստացիոնար վիճակ, այսինքն՝ $\partial f_1 / \partial t = 0$: Այս պայմանի հաշվառմամբ (64.11) հավասարման փոխարեն կունենանք՝

$$\frac{\vec{F}}{m} \frac{\partial f_1}{\partial \vec{v}_1} + \vec{v}_1 \frac{\partial f_1}{\partial \vec{r}} = \int d\Omega \int d\vec{v}_2 \sigma(\Omega) [\vec{v}_2 - \vec{v}_1] (f_2' f_1' - f_2 f_1): \quad (66.13)$$

Ցույց տանք, որ (66.13) հավասարման լուծումն ունի

$$f_1 = f_0(\vec{v}_1) e^{\frac{\varphi(\vec{r})}{x^T}} \quad (66.14)$$

տեսքը, որտեղ $f_0(\vec{v}_1)$ -ը Մաքսվելի բաշխման ֆունկցիան է: Տեղադրելով (66.14)-ը (66.13) հավասարման աջ մասում, կստանանք՝

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{S_1} = e^{\frac{2\varphi(\vec{r})}{x^T}} \int d\Omega \int d\vec{v}_2 \sigma(\Omega) [\vec{v}_2 - \vec{v}_1] [f_0(\vec{v}_2') f_0(\vec{v}_1') - f_0(\vec{v}_2) f_0(\vec{v}_1)] = 0:$$

Այսպիսով, ինչպես տեսնում ենք, (66.14) ֆունկցիան բախման ինտեգրալը դարձնում է զրո: Դա սպասելի էր, քանի որ արտաքին ուժը կախված չէ $\vec{v}$ -ից: Այժմ համոզվենք, որ (66.14) ֆունկցիան զրո է դարձնում նաև (66.13) հավասարման ձախ մասը, այսինքն՝ տեղի ունի հետևյալ պայմանը՝

$$\frac{\vec{F}}{m} \frac{\partial f_1}{\partial \vec{v}_1} + \vec{v}_1 \frac{\partial f_1}{\partial \vec{r}} = 0: \quad (66.15)$$

Դրա համար հաշվենք $\partial f_1 / \partial \vec{v}_1$ և $\partial f_1 / \partial \vec{r}$ ածանցյալները՝

$$\frac{\partial f_1}{\partial \bar{v}_1} = e^{-\frac{\varphi(\bar{r})}{\chi T}} \cdot \frac{\partial f_0(\bar{v}_1)}{\partial \bar{v}_1} = -\frac{m\bar{v}_1}{\chi T} f_0(\bar{v}_1) e^{-\frac{\varphi(\bar{r})}{\chi T}},$$

$$\frac{\partial f_1}{\partial \bar{r}} = -\frac{f_0(\bar{v}_1)}{\chi T} e^{-\frac{\varphi(\bar{r})}{\chi T}} \cdot \frac{\partial \varphi(\bar{r})}{\partial \bar{r}} = \frac{f_0(\bar{v}_1)\bar{F}}{\chi T} e^{-\frac{\varphi(\bar{r})}{\chi T}} :$$

Տեղադրելով այս արտահայտությունները (66.15)-ում, կստանանք նույնություն: Հետևապես, (66.14) և (66.11) բանաձևերի հիման վրա կարող ենք գրել՝

$$f(\bar{v}, \bar{r}) = n \left(\frac{m}{2\pi\chi T} \right)^{3/2} \cdot e^{-\frac{m(\bar{v}-\bar{v}_0)^2}{2\chi T}} \cdot e^{-\frac{\varphi(\bar{r})}{\chi T}} = n(\bar{r}) \left(\frac{m}{2\pi\chi T} \right)^{3/2} \cdot e^{-\frac{m(\bar{v}-\bar{v}_0)^2}{2\chi T}}, \quad (66.16)$$

որտեղ

$$n(\bar{r}) = n e^{-\frac{\varphi(\bar{r})}{\chi T}} : \quad (66.17)$$

Համեմատելով ստացված արտահայտությունը (43.6)-(43.10) բանաձևերի հետ, մենք տեսնում ենք, որ (66.16) ֆունկցիան տալիս է Մաքսվել-Բուլցմանի բաշխումը $\bar{v}_0$ արագությամբ շարժվող գազի համար:

Վերջում ավելացնենք, որ կինետիկ տեսության կարևոր հարցերից մեկը հավասարակշիռ գազի ջերմադինամիկայի կառուցումն է: Մոլեկուլի միջին կինետիկ էներգիան ստանալուց հետո հեշտ է հաշվել իդեալական գազի ներքին էներգիան՝ $U = N\varepsilon = 3N\chi T/2$: Այնուհետև, ջերմադինամիկայի առաջին օրենքի համանմանությամբ, կարելի է կապ հաստատել գազի կլանած ջերմության, աշխատանքի և ներքին էներգիայի փոփոխության միջև:

Ջերմադինամիկայի երկրորդ օրենքին համապատասխանում է Բուլցմանի **H**-թեորեմը, որտեղ **H**-ը, եթե այն բազմապատկենք χ -ով, հակառակ նշանով համընկնում է տեսակարար էնտրոպիայի հետ՝

$$H = -\frac{S}{V\chi} : \quad (66.18)$$

Փաստորեն, **H**-թեորեմը պնդում է, որ հաստատուն ծավալով գազի էնտրոպիան երբեք չի փոքրանում, որն էլ հենց ջերմադինամիկայի երկրորդ օրենքի բովանդակությունն է:

Վերջին առնչությունը հիմնավորելու համար հաշվենք H -ը հավասարակշիռ իդեալական գազի համար: Համաձայն (65.3) և (66.11) բանաձևերի՝

$$H_0 = \int d\vec{v} f_0(\vec{v}) \ln f_0(\vec{v}) = n \left\{ \ln \left[n \left(\frac{m}{2\pi\chi T} \right)^{3/2} \right] - \frac{3}{2} \right\}: \quad (66.19)$$

Օգտվելով իդեալական գազի վիճակի հավասարումից, (66.19) բանաձևը կարող ենք ներկայացնել հետևյալ տեսքով՝

$$-\chi V H_0 = \frac{3}{2} N \chi \ln(PV^{5/3}) + const, \quad (66.20)$$

Այս բանաձևի աջ մասում գրված է իդեալական գազի էնտրոպիան:

Գլուխ 12. Տեղափոխման երևույթներ

§ 67. Ազատ վազքի միջին երկարություն

Այս գլուխը նվիրված է Բուլցմանի հավասարման ամենակարևոր կիրառություններից մեկին՝ կինետիկ գործակիցների որոշմանը: Դիտարկենք գազ, որը գտնվում է անհավասարակշիռ վիճակում, այսինքն չի ենթարկվում Մաքսվելի բաշխմանը: Այդպիսի գազի կոնցենտրացիան, ջերմաստիճանը, միջին արագությունը հաստատուն չեն, այլ կախված են կոորդինատներից և ժամանակից: Որպեսզի համակարգն անցնի հավասարակշռության, նշված մեծությունների անհամասեռությունները պետք է աստիճանաբար հարթվեն: Դա տեղի է ունենում ջերմադինամիկական (գրադիենտային) ուժերի ազդեցության տակ՝ գազի մի մասից մյուսը զանգվածի, իմպուլսի, կինետիկ էներգիայի տեղափոխման հաշվին: Տեղափոխման մեխանիզմը մոլեկուլների բախումներն են: Այստեղ մեծ դեր է խաղում *ազատ վազքի միջին երկարությունը*՝ λ -ն: Վերջինս այն միջին հեռավորությունն է, որով կարող են տեղափոխվել մոլեկուլների միկրոսկոպական հատկությունները մեկ բախման ընթացքում: Ավելի պարզ ասած, λ -ն մի բախումից մինչև մյուսը մոլեկուլի անցած միջին ծանապարհն է: Ստանանք բանաձև *ազատ վազքի միջին երկարության* համար: Նախ, հաշվենք 1 վրկ.-ում կամայական $\vec{r}$ կետի շուրջը վերցված միավոր կոնֆիգուրացիոն ծավալում տեղի ունեցող բախումների Z թիվը: Այն որոշվում է հետևյալ բանաձևով՝

$$Z = \frac{1}{2} \int d\vec{v}_1 \int d\vec{v}_2 \int d\Omega \sigma(\Omega) |\vec{v}_2 - \vec{v}_1| f(\vec{r}, \vec{v}_1, t) f(\vec{r}, \vec{v}_2, t) \quad (67.1)$$

(1/2 գործակիցը դրված է նրա համար, որպեսզի յուրաքանչյուր զույգի փոխազդեցությունը հաշվի առնվի մեկ անգամ): Ինտեգրելով (67.1)-ը ըստ $d\Omega$ -ի կստանանք՝

$$Z = \frac{1}{2} \int d\vec{v}_1 \int d\vec{v}_2 \sigma_r |\vec{v}_2 - \vec{v}_1| f(\vec{r}, \vec{v}_1, \vec{v}_2) f(\vec{r}, \vec{v}_2, t): \quad (67.2)$$

Մոլեկուլները մեկ բախումից մինչև մյուսը կատարում են ազատ շարժում, հետևաբար՝

$$\lambda = \bar{v} \tau, \quad (67.3)$$

որտեղ $\bar{v}$ -ը մոլեկուլի միջին ջերմային արագությունն է՝ $\bar{v} = \sqrt{8\chi T/\pi m}$ (տես (43.13) բանաձևը), իսկ τ -ն՝ ազատ վազքի միջին ժամանակը: Նկատենք, որ եթե 1 վրկ.-ում տեղի է ունենում Z բախում, ապա մասնիկների ազատ վազքը $2Z$ անգամ ընդհատվում է: Քանի որ միավոր ծավալում պարունակվում է n մասնիկ, ապա յուրաքանչյուր մասնիկ 1 վրկ.-ում $2Z/n$ անգամ կմասնակցի ազատ վազքի: Պարզ է, որ այդ թվի հակադարձ մեծությունը կտա ազատ վազքի միջին ժամանակը՝

$$\tau = \frac{n}{2Z}: \quad (67.4)$$

Տեղադրելով (67.4)-ը (67.3)ում կստանանք՝

$$\lambda = \frac{n}{2Z} \cdot \bar{v}: \quad (67.5)$$

Z -ը գնահատելու համար (67.2) ինտեգրալում f -ը փոխարինենք (66.11) բաշխումով ($\vec{v}_0 = 0$), իսկ σ_i -ն՝ πd^2 -ով (d -ն մոլեկուլի տրամագիծն է): Այդ դեպքում կունենանք՝

$$Z = \frac{1}{2} \sigma_i \int d\vec{v}_1 \int d\vec{v}_2 |\vec{v}_2 - \vec{v}_1| f_o(\vec{v}_1) f_o(\vec{v}_2) = \frac{1}{2} \sigma_i \cdot n^2 \left(\frac{m}{2\pi\chi T} \right)^3 \int d\vec{V} \int d\vec{U} \cdot U e^{-\frac{m}{2\chi T} \left(2V^2 + \frac{1}{2}U^2 \right)}, \quad (67.6)$$

որտեղ $\vec{V} = (\vec{v}_1 + \vec{v}_2)/2$, $\vec{U} = \vec{v}_1 - \vec{v}_2$, $V = |\vec{V}|$, $U = |\vec{U}|$: Ինտեգրելով (67.6)-ը, կստանանք՝

$$Z = \frac{1}{\sqrt{2}} n^2 \sigma_i \cdot \bar{v}: \quad (67.7)$$

Հետևաբար՝

$$\tau = \frac{1}{\sqrt{2n\sigma_i \cdot \bar{v}}} , \quad (67.8)$$

իսկ

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2n\sigma_i}} : \quad (67.9)$$

Այստեղից երևում է, որ ազատ վազքի միջին երկարությունը կախված չէ ջերմաստիճանից և հակադարձ համեմատական է գազի կոնցենտրացիայի և ցրման լրիվ հատույթի արտադրյալին: Չնայած Z -ը հաշվելիս մենք օգտվեցինք Մաքսվելի բաշխումից, բայց (67.8), (67.9) արտահայտությունները տալիս են բավականաչափ լավ գնահատականներ նաև հավասարակշռության վիճակին մոտ գտնվող գազի համար: Հենց այդ դեպքն էլ կդիտարկենք հետագայում:

Գնահատենք ազատ վազքի միջին երկարությունը հելիումի ատոմներից բաղկացած գազում: Եթե վերցնենք $d_{He} \approx 2.2 \cdot 10^{-8}$ սմ, ապա ցրման լրիվ հատույթի համար կստանանք $\sigma_i = 15.2 \cdot 10^{-16}$ սմ²: Նորմալ պայմաններում իդեալական գազի կոնցենտրացիան տրվում է Լոշմիդտի թվով՝ $n_0 = 2.69 \cdot 10^{19}$ ատոմ/սմ³: Տեղադրելով բերված տվյալները (67.9)-ում, կստանանք՝ $\lambda \approx 1.8 \cdot 10^{-5}$ սմ: Այն մոտ հազար անգամ մեծ է He -ի ատոմի տրամագծից: Նույն պայմաններում $\bar{v} \approx 1.2 \cdot 10^5$ սմ/վ և $\tau \sim 10^{-10}$ վրկ: Այս գնահատականներից հետևում է, որ նորմալ պայմաններում գտնվող He գազում ջերմաստիճանի կամ խտության անհամասեռությունները, որոնք գոյություն ունեն 10^{-5} սմ կարգի հեռավորությունների վրա, պետք է հարթվեն $\sim 10^{-10}$ վրկ.-ի ընթացքում:

§68. Պահպանման միկրոսկոպական հավասարումները

Բուլցմանի հավասարումից անմիջականորեն կարելի է ստանալ պահպանման միկրոսկոպական հավասարումները՝ զանգվածի, իմպուլսի և էներգիայի պահպանման օրենքները: Դիցուք $f(\vec{r}, \vec{v}, t)$ ֆունկցիան բավարարում է Բուլցմանի հավասարմանը, իսկ $\psi(\vec{r}, \vec{v})$ -ն մասնիկը բնութագրող

մեծություն է, որը $\vec{r}$ կետում տեղի ունեցող $(\vec{v}_1, \vec{v}_2) \rightarrow (\vec{v}'_1, \vec{v}'_2)$ տիպի բախումների ժամանակ պահպանվում է.

$$\psi_1 + \psi_2 = \psi'_1 + \psi'_2, \quad (68.1)$$

որտեղ $\psi_1 = \psi(\vec{r}, \vec{v}_1)$ և այլն: ψ -ն անվանենք *պահպանվող մեծություն* կամ *բախման ինվարիանտ*: Բախման ինվարիանտների համար տեղի ունի հետևյալ թեորեմը՝

$$\int d\vec{v} \psi(\vec{r}, \vec{v}) \left(\frac{\partial f(\vec{r}, \vec{v}, t)}{\partial t} \right)_{st} = 0, \quad (68.2)$$

որտեղ $(\partial f / \partial t)_{st}$ -ն բախման ինտեգրալն է: Իրոք, օգտվելով (64.9) սահմանումից կստանանք՝

$$\int d\vec{v}_1 \psi_1 \left(\frac{\partial f_1}{\partial t} \right)_{st} = \int d\vec{v}_1 \int d\vec{v}_2 \int d\Omega \sigma(\Omega) |\vec{v}_1 - \vec{v}_2| \cdot (f'_2 f'_1 - f_2 f_1) \psi_1 : (68.3)$$

Բերելով ճիշտ նույն փաստարկները, ինչ որ (65.11) բանաձևի արտաժման ժամանակ, (68.3)-ը կարող ենք ներկայացնել հետևյալ տեսքով՝

$$\int d\vec{v}_1 \psi_1 \left(\frac{\partial f_1}{\partial t} \right)_{st} = \int d\vec{v}_1 \int d\vec{v}_2 \int d\Omega \sigma(\Omega) |\vec{v}_1 - \vec{v}_2| \cdot (f'_2 f'_1 - f_2 f_1) (\psi_1 + \psi_2 - \psi'_1 - \psi'_2) : (68.4)$$

Այստեղից երևում է, որ (68.2) ինտեգրալը նույնաբար հավասար է զրոյի (68.1) հավասարմանը բավարարող ցանկացած ψ ֆունկցիայի համար:

Որպեսզի ստանանք մեզ հետաքրքրող հավասարումները, (64.11) հավասարման աջ և ձախ մասերը բազմապատկենք ψ -ով և ինտեգրենք ըստ $d\vec{v}$ -ի: Ստացված արտահայտության աջ մասը, համաձայն (68.2) թեորեմի, հավասար է 0-ի, հետևաբար՝

$$\int d\vec{v} \psi(\vec{r}, \vec{v}) \left(\frac{\partial}{\partial t} + v_i \frac{\partial}{\partial x_i} + \frac{1}{m} F_i \frac{\partial}{\partial v_i} \right) f(\vec{r}, \vec{v}, t) = 0 \quad (68.5)$$

(այստեղ և հետագայում կրկնվող ցուցիչների դեպքում ենթադրվում է գումարում ըստ այդ ցուցիչների 1,2,3 արժեքների): Վերջին բանաձևն արտագրենք հետևյալ տեսքով՝

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \int d\vec{v} \psi f + \frac{\partial}{\partial x_i} \int d\vec{v} \psi v_i f - \int d\vec{v} \frac{\partial \psi}{\partial x_i} v_i f + \frac{1}{m} \int d\vec{v} \frac{\partial}{\partial v_i} (\psi F_i f) - \\ - \frac{1}{m} \int d\vec{v} \frac{\partial \psi}{\partial v_i} F_i f - \frac{1}{m} \int d\vec{v} \psi \frac{\partial F_i}{\partial v_i} f = 0 : \end{aligned} \quad (68.6)$$

Այս հավասարման 4-րդ գումարելին ինտեգրելիս դառնում է զրո, որովհետև երբ $|\vec{v}| \rightarrow \infty$, ապա $\psi f \rightarrow 0$: Բացի դրանից, մենք հետագայում կսահմանափակվենք արագությունից չկախված արտաքին ուժերով, ուստի (68.6) բանաձևի վերջին անդամը նույնպես կարելի է հաշվի չառնել: Սահմանենք A մեծության միջինը՝

$$\langle A \rangle = \frac{\int d\vec{v} A f}{\int d\vec{v} f} = \frac{1}{n} \int d\vec{v} A f \quad (68.7)$$

($n \equiv n(\vec{r}, t)$): Այժմ (68.6) հավասարման փոխարեն կարող ենք գրել՝

$$\frac{\partial}{\partial t} \langle n \psi \rangle + \frac{\partial}{\partial x_i} \langle n v_i \psi \rangle - n \langle v_i \frac{\partial \psi}{\partial x_i} \rangle - \frac{n}{m} \langle F_i \frac{\partial \psi}{\partial v_i} \rangle = 0 : \quad (68.8)$$

Ստացված հավասարումը երբեմն անվանում են պահպանման թեորեմ: Չլիցքավորված մասնիկների համար պահպանվող մեծություններ են զանգվածը, իմպուլսը և էներգիան՝

$$\psi = m, \quad \psi = m v_i (i=1,2,3), \quad \psi = \frac{1}{2} m (\vec{v} - \vec{u})^2, \quad (68.9)$$

որտեղ

$$\vec{u} \equiv \vec{u}(\vec{r}, t) = \langle \vec{v} \rangle :$$

Հետևաբար, (68.8) բանաձևում հերթականությամբ տեղադրելով (68.9)-ում բերված մեծությունները, կստանանք երեք իրարից անկախ պահպանման օրենքներ:

Եթե $\psi = m$, ապա

$$\frac{\partial}{\partial t}(mn) + \frac{\partial}{\partial x_i} < mn v_i > = 0, \quad (68.10)$$

կամ, n -ի փոխարեն վերցնելով նյութի խտությունը՝

$$\rho(\vec{r}, t) = mn(\vec{r}, t),$$

կստանանք՝

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_i}(\rho \bar{u}_i) = 0: \quad (68.11)$$

Հիմա վերցնենք $\psi = m v_i$: Կունենանք՝

$$\frac{\partial}{\partial t} < \rho v_i > + \frac{\partial}{\partial x_j} < \rho v_i v_j > - \frac{1}{m} \rho F_i = 0: \quad (68.12)$$

Հետագա ձևափոխությունների համար օգտվենք հետևյալ նույնությունից՝

$$< v_i v_j > = < (v_i - u_i)(v_j - u_j) > + < v_i > u_j + u_i < v_j > - u_i u_j = < (v_i - u_i)(v_j - u_j) > + u_i u_j: \quad (68.13)$$

Տեղադրելով (68.13)-ը (68.12)-ում կստանանք՝

$$\rho \left(\frac{\partial u_i}{\partial t} + u_j \frac{\partial u_i}{\partial x_j} \right) = \frac{1}{m} \rho F_i - \frac{\partial}{\partial x_j} < \rho (v_i - u_i)(v_j - u_j) >: \quad (68.14)$$

Կատարենք նշանակում.

$$P_{ij} = \rho < (v_i - u_i)(v_j - u_j) >, \quad (68.15)$$

որը կոչվում է ծնշման տենզոր: Այդ դեպքում (68.14) հավասարումը կրնդունի հետևյալ տեսքը՝

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + u_j \frac{\partial}{\partial x_j} \right) u_i = \frac{1}{m} F_i - \frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial x_j} P_{ij} : \quad (68.16)$$

Վերջապես, տեղադրենք $\psi = \frac{1}{2} m (\vec{v} - \vec{u})^2$: Կստանանք՝

$$\frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial t} \langle \rho (\vec{v} - \vec{u})^2 \rangle + \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial x_i} \langle \rho v_i (\vec{v} - \vec{u})^2 \rangle - \frac{1}{2} \rho \langle v_i \frac{\partial}{\partial x_i} (\vec{v} - \vec{u})^2 \rangle = 0 : \quad (68.17)$$

Սահմանենք ջերմաստիճանը՝

$$\chi T = \theta = \frac{1}{3} m \langle (\vec{v} - \vec{u})^2 \rangle \quad (68.18)$$

և ջերմության հոսքը՝

$$\vec{q} = \frac{1}{2} m \rho \langle (\vec{v} - \vec{u})(\vec{v} - \vec{u})^2 \rangle : \quad (68.19)$$

Օգտվենք նաև նրանից, որ

$$\frac{1}{2} m \rho \langle v_i (\vec{v} - \vec{u})^2 \rangle = \frac{1}{2} m \rho \langle (v_i - u_i)(\vec{v} - \vec{u})^2 \rangle + \frac{1}{2} m \rho u_i \langle (\vec{v} - \vec{u})^2 \rangle = q_i + \frac{3}{2} \rho \theta u_i, \quad (68.20)$$

$$\rho \langle v_i (v_j - u_j) \rangle = \rho \langle (v_i - u_i)(v_j - u_j) \rangle + \rho u_i \langle v_j - u_j \rangle = P_{ij} :$$

Հիմա, (68.20) բանաձևերի օգտագործմամբ, (68.17) հավասարումը կարելի է ներկայացնել հետևյալ տեսքով՝

$$\frac{3}{2} \frac{\partial}{\partial t} (\rho \theta) + \frac{\partial q_i}{\partial x_i} + \frac{3}{2} \frac{\partial}{\partial x_i} (\rho \theta u_i) + m P_{ij} \frac{\partial u_j}{\partial x_i} = 0 : \quad (68.21)$$

Քանի որ $P_{ij} = P_{ji}$, ապա (68.21) հավասարման վերջին անդամը ձևափոխենք՝

$$mP_{ij} \frac{\partial u_j}{\partial x_i} = P_{ij} \frac{m}{2} \left(\frac{\partial u_j}{\partial x_i} + \frac{\partial u_i}{\partial x_j} \right) = P_{ij} \Lambda_{ij}, \quad (68.22)$$

որտեղ

$$\Lambda_{ij} = \frac{m}{2} \left(\frac{\partial u_j}{\partial x_i} + \frac{\partial u_i}{\partial x_j} \right): \quad (68.23)$$

Այսպիսով, (68.21) հավասարումը կրնադրվել հետևյալ վերջնական տեսքով՝

$$\rho \left(\frac{\partial}{\partial t} + u_i \frac{\partial}{\partial x_i} \right) \theta + \frac{2}{3} \frac{\partial q_i}{\partial x_i} = -\frac{2}{3} \Lambda_{ij} P_{ij}: \quad (68.24)$$

Այժմ կարող ենք ամփոփել: Նախ, (68.11), (68.16) և (68.24) հավասարումները գրենք վեկտորական նշանակումներով՝

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \vec{\nabla}(\rho \vec{u}) = 0, \quad (68.25)$$

$$\rho \left(\frac{\partial}{\partial t} + \vec{u} \vec{\nabla} \right) \vec{u} = \frac{\rho}{m} \vec{F} - \vec{\nabla} \hat{P}, \quad (68.26)$$

$$\rho \left(\frac{\partial}{\partial t} + \vec{u} \vec{\nabla} \right) \theta = -\frac{2}{3} \vec{\nabla} \vec{q} - \frac{2}{3} \hat{P} \hat{\Lambda}, \quad (68.27)$$

որտեղ $\hat{P} = P_{ij}$, $\hat{\Lambda} = \Lambda_{ij}$; $\vec{\nabla} \hat{P}$ -ն վեկտոր է, որի i -րդ բաղադրիչը հավասար է $\partial P_{ij} / \partial x_j$; $\hat{P} \hat{\Lambda} = P_{ij} \Lambda_{ij}$: Ստացված հավասարումները հոծ միջավայրերի մեխանիկայի, մասնավորապես, գազային դինամիկայի հիմնական հավասարումներն են: Սակայն, այս տեսքով նրանք գործնական նշանակություն չունեն, քանի որ պարունակում են ավելի մեծ թվով անհայտներ, քան հավասարումների թիվն է: Որպեսզի կարողանանք (68.25)-(68.27) հավասարումները ինտեգրել, անհրաժեշտ է P_{ij} տենզորի բաղադրիչներն ու

$\vec{q}$ ջերմության հոսքն արտահայտել $\rho, \vec{u}, \theta$ մակրոսկոպական պարամետրերով: Ինչպես երևում է (68.7), (68.15), (68.19) սահմանումներից, դրա համար պետք է իմանալ $f(\vec{r}, \vec{v}, t)$ ֆունկցիայի տեսքը, այսինքն՝ լուծել Բոլցմանի հավասարումը:

§69. Զրոյական կարգի մոտավորություն

Դիտարկենք իդեալական գազ, որը թույլ կերպով շեղված է հավասարակշիռ վիճակից: Մասնավորապես, ենթադրենք, որ մոլեկուլների թիվը գազի յուրաքանչյուր կետի շրջակայքում որոշվում է Մաքսվելի տեղային բաշխմամբ: Վերջինս Մաքսվելի սովորական բաշխումից տարբերվում է նրանով, որ կոնցենտրացիան, ջերմաստիճանը և միջին արագությունը կետից-կետ և ժամանակի ընթացքում դանդաղ փոփոխվում են: Այդպիսի գազի համար բնական է ընդունել հետևյալ մոտավորությունը՝

$$f(\vec{r}, \vec{v}, t) \approx f^{(0)}(\vec{r}, \vec{v}, t), \quad (69.1)$$

որտեղ

$$f^{(0)} = n \left(\frac{m}{2\pi\theta} \right)^{3/2} \cdot e^{-\frac{m(\vec{v}-\vec{u})^2}{2\theta}}; \quad (69.2)$$

$n, \theta, \vec{u}$ -ն $\vec{r}$ -ի և t -ի ֆունկցիաներ են: Քանի որ $n, \theta, \vec{u}$ -ն կախված չեն $\vec{v}$ -ից, ապա ակներև է, որ

$$\left(\frac{\partial f^{(0)}}{\partial t} \right)_{Sr} = 0: \quad (69.3)$$

Միաժամանակ հեշտ է ստուգել, որ ընդհանուր դեպքում

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + \vec{v} \frac{\partial}{\partial \vec{r}} + \frac{\vec{F}}{m} \frac{\partial}{\partial \vec{v}} \right) f^{(0)}(\vec{r}, \vec{v}, t) \neq 0: \quad (69.4)$$

Վերջին երկու առնչությունները ցույց են տալիս, որ $f^{(0)}$ ֆունկցիան չի կարող լինել Բուլցմանի հավասարման ծշգրիտ լուծումը: (69.1) մոտավորությունն անվանենք զրոյական կարգի մոտավորություն $f(\vec{r}, \vec{v}, t)$ ֆունկցիայի համար: Առայժմ չքննարկելով (69.1) մոտավորության ծշտության հարցը, պարզենք, թե դա ինչ ֆիզիկական հետևանքների է բերում:

Եթե համարենք, որ (69.1)-ը լավ մոտավորություն է Բուլցմանի հավասարման համար, ապա դրանից կբխի, որ $n, \theta, \vec{u}$ ֆունկցիաները պետք է մոտավորապես բավարարեն (68.25)-(68.27) հիմնարար հավասարումներին: Այդ լուծումները ստանալու համար անհրաժեշտ է որոշել ջերմության հոսքն ու ձնշման տեղգորը զրոյական մոտավորությամբ: Համապատասխան մեծությունների բաղադրիչները նշանակենք $q_i^{(0)}, P_{ij}^{(0)}$ -ով:

Թող

$$A(\vec{r}, t) = m / 2\theta, \quad B(\vec{r}, t) = n(m / 2\pi\theta)^{\frac{3}{2}}: \quad (69.5)$$

Օգտագործելով (69.2) բաշխումը, (68.15) և (68.19) բանաձևերի հիման վրա կստանանք՝

$$q_i^{(0)} = \frac{1}{2} \frac{m\rho}{n} \int d\vec{v} (v_i - u_i) (\vec{v} - \vec{u})^2 B(\vec{r}, t) e^{-A(\vec{r}, t)(\vec{v} - \vec{u})^2} = \frac{1}{2} m^2 B(\vec{r}, t) \int d\vec{\xi} \xi_i \xi^2 e^{-A(\vec{r}, t)\xi^2} = 0, \quad (69.6)$$

$$P_{ij}^{(0)} = \frac{\rho}{n} B(\vec{r}, t) \int d\vec{v} (v_i - u_i) (v_j - u_j) e^{-A(\vec{r}, t)(\vec{v} - \vec{u})^2} = m B(\vec{r}, t) \int d\vec{\xi} \xi_i \xi_j e^{-A(\vec{r}, t)\xi^2} = \delta_{ij} P, \quad (69.7)$$

որտեղ

$$P = \frac{1}{3} \rho \left(\frac{m}{2\pi\theta} \right)^{3/2} \int d\vec{\xi} \xi^2 e^{-A(\vec{r}, t)\xi^2} = n\theta = \frac{\rho}{m} \theta \quad (69.8)$$

մեծությունը իդեալական գազի տեղային ձնշումն է: $\xi_i = v_i - u_i$:

Տեղադրելով այս արտահայտությունները (68.25)-(68.27)-ում և հաշվի առնելով, որ

$$\vec{\nabla} \cdot \hat{P}^{(0)} = \vec{\nabla} P, \\ \hat{P}^{(0)} \hat{\Lambda} = P \sum_{i=1}^3 \Lambda_{ii} = m P \vec{\nabla} \vec{u},$$

կստանանք հետևյալ հավասարումների համակարգը՝

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \vec{\nabla}(\rho \vec{u}) = 0 \quad (\text{անխզելիության հավասարում}), \quad (69.9)$$

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + \vec{u} \vec{\nabla} \right) \vec{u} + \frac{1}{\rho} (\vec{\nabla} P) = \frac{\vec{F}}{m} \quad (\text{Էյլերի հավասարում}), \quad (69.10)$$

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + \vec{u} \vec{\nabla} \right) \theta + \frac{2}{3} (\vec{\nabla} \vec{u}) \theta = 0 : \quad (69.11)$$

Այս հավասարումները նկարագրում են գազի այնպիսի շարժում, ուր բացակայում են ներքին շփումն ու ջերմահաղորդականությունը: Այդ պայմաններում գազային հոսքերը կարող են գոյություն ունենալ անվերջ երկար ժամանակ: Այսպիսով, զրոյական մոտավորությամբ, ինքն իրեն թողնված անհավասարակշիռ գազը ժամանակի ընթացքում չի անցնում Մաքսվելի հավասարակշիռ բաշխման: (69.9)-(69.11) հավասարումներից կարելի է անել մի շարք այլ հետևություններ: Նախ, ուշադրություն դարձնենք, որ

$\left(\frac{\partial}{\partial t} + \vec{u} \cdot \vec{\nabla} \right) X$ մեծությունը $X(\vec{r}, t)$ ֆունկցիայի լրիվ ժամանակային ածան-

ցյալն է $\vec{u}$ տեղային արագությամբ շարժվող գազի հետ կապված համակարգում: Ինչպես ասում են, այդ համակարգում գտնվող դիտողը շարժվում է հոսանքի գծերի երկայնքով: Ցույց տանք, որ նշված դիտողի տեսակետից գազում կարող են տեղի ունենալ միայն ադիաբատ պրոցեսներ: Իրոք, եթե (69.9) և (69.11) հավասարումները ձևափոխենք հետևյալ կերպ՝

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + \vec{u} \vec{\nabla} \right) \rho = -\rho \vec{\nabla} \vec{u},$$

$$-\frac{3}{2} \frac{\rho}{\theta} \left(\frac{\partial}{\partial t} + \vec{u} \vec{\nabla} \right) \theta = \rho \vec{\nabla} \vec{u}$$

և գումարենք իրար, ապա կունենանք՝

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + \vec{u} \vec{\nabla} \right) (\rho \cdot \theta^{-3/2}) = 0 : \quad (69.12)$$

Օգտագործելով (69.8) վիճակի հավասարումը, այստեղից հեշտ է ստանալ, որ հոսանքի գծերի երկայնքով՝

$$P\rho^{-5/3} = \text{const} , \quad (69.13)$$

որն էլ ադիաբատի հավասարումն է իդեալական միատոմ գազի համար:

Հիմա անցնենք (69.9)-(69.11) հավասարումներից բխող ալիքային պրոցեսների քննարկմանը: Բավարարվենք գազի փոքր տատանումներով, որոնք առաջ են բերում ձայնային ալիքներ: Ենթադրենք $\vec{u}$ -ն և $\vec{u}, \rho, \theta$ ֆունկցիաների տարածական և ժամանակային ածանցյալները առաջին կարգի փոքրության մեծություններ են: Գծայնացնելով (69.9)-(69.11) հավասարումները և տեղադրելով $\vec{F} = 0$, կունենանք՝

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \rho \vec{\nabla} u = 0 , \quad (69.14)$$

$$\rho \frac{\partial \vec{u}}{\partial t} + \vec{\nabla} P = 0 , \quad (69.15)$$

$$\frac{3}{2} \rho \frac{\partial \theta}{\partial t} - \theta \frac{\partial \rho}{\partial t} = 0 : \quad (69.16)$$

Վերջին հավասարումը համարժեք է (69.12), (69.13)-ին, իսկ առաջին երկու հավասարումներից $\vec{u}$ -ն կարելի է արտաքսել: Դրա համար պետք է (69.14)-ն ածանցել ըստ t -ի, (69.15)-ից վերցնել դիվերգենցիա և ստացված արտահայտություններն իրարից հանել: Արդյունքում, դեն նետելով ոչ գծային անդամները, կստանանք՝

$$\nabla^2 P - \frac{\partial^2 \rho}{\partial t^2} = 0 : \quad (69.17)$$

Համաձայն (69.13) հավասարման P -ն կախված է միայն ρ -ից, հետևաբար, կարելի է գրել՝

$$\nabla^2 P = \vec{\nabla} \left[\left(\frac{\partial P}{\partial \rho} \right)_s \vec{\nabla} \rho \right] \approx \left(\frac{\partial P}{\partial \rho} \right)_s \nabla^2 \rho , \quad (69.18)$$

որտեղ՝ $(\partial P / \partial \rho)_s$ ածանցյալը χ_s ադիաբատ սեղմելիության հետ կապված է

$$\chi_s = \frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial P} \right)_s = \frac{3}{5} \frac{m}{\rho \theta} \quad (69.19)$$

առնչությամբ: Այսպիսով, (69.17)-(69.19) բանաձևերից կստանանք ալիքային հավասարում ρ տեղային խտության համար՝

$$\nabla^2 \rho - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \rho}{\partial t^2} = 0; \quad (69.20)$$

որտեղ c -ն ձայնային ալիքի տարածման արագությունն է.

$$c = \frac{1}{\sqrt{\rho \chi_s}} = \sqrt{\frac{5}{3}} \frac{\theta}{m} = \sqrt{\gamma} \frac{RT}{M} \quad (69.21)$$

(R -ը ունիվերսալ գազային հաստատունն է, M -ը՝ գազի մոլային զանգվածը, $\gamma = c_p / c_v = 5/3$): Պատահական չէ, որ c -ն կախված է ադիաբատ սեղմելիությունից: Ինչպես նշվեց, զրոյական մոտավորությամբ ջերմության փոխանցումը գազի մի մասից մյուսը բացակայում է:

Վերջում դիտարկենք գազի ստացիոնար հոսքը արտաքին կոնսերվատիվ ուժի ազդեցության տակ: Այդ ժամանակ

$$\vec{F} = -\vec{\nabla} \varphi \quad \text{և} \quad \partial \vec{u} / \partial t = 0: \quad (69.22)$$

Օգտվելով հայտնի վեկտորական նույնությունից՝

$$(\vec{u} \vec{\nabla}) \vec{u} = \frac{1}{2} \vec{\nabla} (u^2) - [\vec{u} [\vec{\nabla} \vec{u}]], \quad (69.23)$$

կարող ենք էյլերի (69.10) հավասարումը ներկայացնել հետևյալ տեսքով՝

$$\vec{\nabla} \left(\frac{1}{2} u^2 + \frac{1}{\rho} P + \frac{1}{m} \varphi \right) = [\vec{u} \cdot [\vec{\nabla} \vec{u}]] - \frac{\theta}{m} \frac{\vec{\nabla} \rho}{\rho}: \quad (69.24)$$

Դիտարկենք (69.24) հավասարման երկու մասնավոր դեպք.

ա. Համասեռ խտությամբ գազը կատարում է անմրիկ շարժում, այսինքն՝
 $\vec{\nabla} \rho = 0$, $[\vec{\nabla} \vec{u}] = 0$: Այդ դեպքում կունենանք՝

$$\vec{\nabla} \left(\frac{1}{2} u^2 + \frac{1}{\rho} P + \frac{1}{m} \varphi \right) = 0, \quad (69.25)$$

որը կոչվում է Բեռնուլիի հավասարում:

բ. Ջերմաստիճանային բաշխումը համասեռ է, շարժումը՝ անմրիկ
 $(\vec{\nabla} \theta = 0, [\vec{\nabla} \vec{u}] = 0)$: Այժմ (69.24)-ից կստանանք

$$\vec{\nabla} \left(\frac{1}{2} u^2 + \frac{1}{m} \varphi \right) = - \frac{\theta}{m} \frac{\vec{\nabla} \rho}{\rho}, \quad (69.26)$$

որը կարելի է միանգամից ինտեգրել՝

$$\rho = \rho_0 e^{\frac{1}{\theta} \left(\frac{mu^2}{2} + \varphi \right)} \quad (69.27)$$

(ρ_0 -ն կամայական հաստատուն է): $\vec{u} = 0$ պայմանի դեպքում (69.27) բանաձևը համընկնում է (66.17)-ի հետ:

§70. Առաջին կարգի մոտավորություն

Որպեսզի գտնենք Բոլցմանի հավասարման լուծումը առաջին մոտավորությամբ, $f(\vec{r}, \vec{v}, t)$ ֆունկցիան ներկայացնենք հետևյալ տեսքով՝

$$f = f^{(0)} + (f - f^{(0)}) = f^{(0)} + g, \quad (70.1)$$

որտեղ $f^{(0)}$ -ն Բոլցմանի հավասարման լուծումն է զրոյական մոտավորությամբ ((69.2) ֆունկցիան), իսկ $g \equiv f - f^{(0)}$: Մեզ հետաքրքրում

է $g/f^{(0)}$ մեծության կարգը: Դրա համար, նախ, գնահատենք $(\partial f / \partial t)_{st}$ բախման ինտեգրալը: Տեղադրելով (70.1)-ը (64.9)-ում, կստանանք՝

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{st} &= \int d\vec{v}_2 \int d\Omega \sigma(\Omega) |\vec{v}_2 - \vec{v}_1| \left[\left(f_2^{(0)'} + g_2' \right) \left(f_1^{(0)'} + g_1' \right) - \left(f_2^{(0)} + g_2 \right) \left(f_1^{(0)} + g_1 \right) \right] \approx \\ &\approx \int d\vec{v}_2 \int d\Omega \sigma(\Omega) |\vec{v}_2 - \vec{v}_1| \cdot \left(f_2^{(0)'} g_1' - f_2^{(0)} g_1 + g_2' f_1^{(0)'} - g_2 f_1^{(0)} \right) : \end{aligned} \quad (70.2)$$

Այստեղ հաշվի առանք (69.3) պայմանը, ինչպես նաև ենթադրեցինք, որ g -ն փոքր մեծություն է, հետևաբար, նրա քառակուսին կարելի է արհամարել: $(\partial f / \partial t)_{st}$ -ն գնահատելու համար բավական է հաշվել (70.2) արտահայտության աջ մասում գտնվող անդամներից մեկը, օրինակ, երկրորդը՝

$$-g(\vec{r}, \vec{v}_1, t) \int d\vec{v}_2 \sigma_t |\vec{v}_2 - \vec{v}_1| f_2^{(o)} = -\frac{g(\vec{r}, \vec{v}_1, t)}{\tau} : \quad (70.3)$$

որտեղ կատարված է հետևյալ նշանակումը՝

$$\frac{1}{\tau} = \int d\vec{v}_2 \sigma_t |\vec{v}_2 - \vec{v}_1| f_2^{(o)} : \quad (70.4)$$

τ -ն ունի ռելաքսացիայի տևողության իմաստ և ազատ վազքի միջին ժամանակի կարգի մեծություն է: Այսպիսով, եթե ցանկանում ենք ստանալ զուտ որակական արդյունքներ, ապա կարող ենք գրել՝

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{st} \approx -\frac{f - f^{(o)}}{\tau} : \quad (70.5)$$

Բոլցմանի հավասարումը (70.5) մոտավորության հաշվառմամբ կրկնորդի այսպիսի տեսք՝

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + \vec{v} \frac{\partial}{\partial \vec{r}} + \frac{\vec{F}}{m} \frac{\partial}{\partial \vec{v}} \right) (f^{(o)} + g) \approx -\frac{g}{\tau} : \quad (70.6)$$

Հավասարակշիռ վիճակից փոքր շեղումների դեպքում $g \ll f^{(0)}$, ուստի (70.6) հավասարան ձախ մասում g -ն ուղղակի կանտեսենք: Բացի դրանից, կենթադրենք, որ $f^{(0)}$ -ն էապես փոխվում է միայն այն ժամանակ, երբ $|\vec{r}|$ -ի փոփոխությունը L մակրոսկոպական երկարության կարգի է: Հետևաբար, (70.6)-ից կստանանք՝

$$\bar{v} \frac{|\Delta f^{(0)}|}{L} \sim \bar{v} \frac{f^{(0)}}{L} \approx -\frac{g}{\tau},$$

կամ

$$\frac{g}{f^{(0)}} \approx -\frac{\lambda}{L}, \quad (70.7)$$

որտեղ λ -ն ազատ վազքի միջին երկարությունն է: Այստեղից երևում է, որ $f^{(0)}$ -ն կհամարվի լավ մոտավորություն Բոլցմանի հավասարման համար, եթե խտության, ջերմաստիճանի և զանգվածային արագության փոփոխությունների L բնութագրական երկարությունը շատ անգամ մեծ է ազատ վազքի միջին երկարությունից: Ավելի ծշգրիտ արդյունքներ ստանալու համար անհրաժեշտ է հաշվի առնել $f^{(0)}$ ֆունկցիայի ուղղումները, որոնք առաջին մոտավորությամբ համեմատական են λ/L -ին:

Եվ այսպես, ստանանք հավասարումներ առաջին մոտավորությամբ: Դրա համար նախ և առաջ գտնենք g -ն: Այդ մեծությունը, համաձայն (70.6)-ի, որոշվում է հետևյալ բանաձևից՝

$$g = -\tau \left(\frac{\partial}{\partial t} + \bar{v} \frac{\partial}{\partial \vec{r}} + \frac{\vec{F}}{m} \frac{\partial}{\partial \vec{v}} \right) f^{(0)}: \quad (70.8)$$

(70.8) արտահայտության աջ մասը հաշվելու համար պետք է ունենալ $f^{(0)}$ ֆունկցիայի հետևյալ մասնակի ածանցյալները՝

$$\frac{\partial f^{(o)}}{\partial \rho} = \frac{f^{(o)}}{\rho},$$

$$\frac{\partial f^{(o)}}{\partial \theta} = \frac{1}{\theta} \left(\frac{m}{2\theta} \xi^2 - \frac{3}{2} \right) f^{(o)}, \quad (70.9)$$

$$\frac{\partial f^{(o)}}{\partial u_i} = -\frac{\partial f^{(o)}}{\partial v_i} = \frac{m}{\theta} \xi_i f^{(o)}:$$

Հիմնվելով (70.8), (70.9) բանաձևերի վրա, կստանանք՝

$$\begin{aligned} g &= -\tau \left(\frac{\partial}{\partial t} + v_i \frac{\partial}{\partial x_i} + \frac{F_i}{m} \frac{\partial}{\partial v_i} \right) f^{(o)} = \\ &= -\mathcal{H}^{(o)} \left[\frac{1}{\rho} D(\rho) + \frac{1}{\theta} \left(\frac{m}{2\theta} \xi^2 - \frac{3}{2} \right) D(\theta) + \frac{m}{\theta} \xi_j D(u_j) - \frac{1}{\theta} \vec{F} \cdot \vec{\xi} \right] \end{aligned} \quad (70.11)$$

որտեղ

$$D(X) = \left(\frac{\partial}{\partial t} + v_i \frac{\partial}{\partial x_i} \right) X: \quad (70.12)$$

Օգտագործելով (69.9)-(69.11) հավասարումները, կարելի է ցույց տալ, որ

$$\begin{aligned} D(\rho) &= -\rho (\vec{\nabla} \vec{u}) + \vec{\xi} \vec{\nabla} \rho, \\ D(\theta) &= -\frac{2}{3} \theta \vec{\nabla} \vec{u} + \vec{\xi} \vec{\nabla} \theta, \\ D(u_j) &= -\frac{1}{\rho} \frac{\partial P}{\partial x_j} + \frac{F_j}{m} + \xi_i \frac{\partial u_j}{\partial x_i}: \end{aligned} \quad (70.13)$$

Տեղադրելով (70.13) բանաձևերը (70.11)-ում, որոշ ձևափոխություններից հետո կստանանք՝

$$g = -\tau \left[\frac{1}{\theta} \frac{\partial \theta}{\partial x_i} \xi_i \left(\frac{m}{2\theta} \xi^2 - \frac{5}{2} \right) + \frac{1}{\theta} \Lambda_{ij} \left(\xi_i \xi_j - \frac{1}{3} \delta_{ij} \xi^2 \right) \right] f^{(o)} \quad (70.14)$$

(Λ_{ij} -ն որոշվում է (68.23) արտահայտությամբ):

Կիսետիկ գործակիցները ստանալու համար պետք է հաշվել $\vec{q}$ և P_{ij} մեծությունները: Համաձայն (68.19), (69.5), (70.1) բանաձևերի՝

$$\vec{q} = \frac{m\rho}{2n} \int d\vec{v} (\vec{v} - \vec{u})(\vec{v} - \vec{u})^2 g :$$

Տեղադրելով այստեղ (70.14)-ը և հաշվի առնելով, որ այդ արտահայտության երկրորդ գումարելին ինտեգրելիս տալիս է զրո, կստանանք՝

$$\vec{q} = -K\vec{\nabla}\theta, \quad (70.15)$$

որտեղ

$$K = \frac{m^2\tau}{6\theta} \int d\vec{\xi} \cdot \xi^4 \left(\frac{m}{2\theta} \xi^2 - \frac{5}{2} \right) f^{(0)} = \frac{5}{2} \tau \theta n : \quad (70.16)$$

(70.15) հավասարումը հայտնի է որպես Ֆուրյեի օրենք, իսկ K -ն կոչվում է ջերմահաղորդականության գործակից:

P_{ij} -ն որոշելու համար օգտագործենք (68.15), (69.6) և (70.1) բանաձևերը.

$$P_{ij} = \frac{\rho}{n} \int d\vec{v} (v_i - u_i)(v_j - u_j)(f^{(0)} + g) = \delta_{ij}P + \pi_{ij}, \quad (70.17)$$

որտեղ $P = \rho\theta/m$, իսկ

$$\pi_{ij} = -\frac{\tau\rho}{\theta n} \Lambda_{kl} \int d\vec{\xi} \xi_i \xi_j \left(\xi_k \xi_l - \frac{1}{3} \delta_{kl} \xi^2 \right) f^{(0)} : \quad (70.18)$$

Ճնշման տենզորի π_{ij} ուղղումը պայմանավորված է (66.14) արտահայտության երկրորդ գումարելիով: Այն իրենից ներկայացնում է զրոյական հետքով ($\sum_{i=1}^0 \pi_{ii} = 0$) համաչափ տենզոր, որը գծայնորեն

կախված է Λ_{ij} համաչափ տենզորից: Նշված պայմաններին բավարարող տենզորի գրության միակ ձևը հետևյալն է.

$$\pi_{ij} = -\frac{2\mu}{m} \left(\Lambda_{ij} - \frac{m}{3} \delta_{ij} \vec{\nabla} \vec{u} \right), \quad (70.19)$$

որտեղ $m \vec{\nabla} \vec{u}$ -ն Λ_{ij} տենզորի հետքն է՝

$$\sum_{i=1}^3 \Lambda_{ii} = m \sum_{i=1}^3 \frac{\partial u_i}{\partial x_i} = m \vec{\nabla} \vec{u}, \quad (70.20)$$

իսկ μ -ն հաստատուն է, որն անհրաժեշտ է որոշել: Դրա համար բավական է (70.18) բանաձևի օգնությամբ հաշվել π_{ij} տենզորի ցանկացած բաղադրիչ: Օրինակ հաշվենք $\pi_{12}(\pi_{xy})$ -ը՝

$$\pi_{12} = -\frac{m}{\theta} \Lambda_{kl} \int d\xi \xi_1 \xi_2 \left(\xi_k \xi_l - \frac{1}{3} \delta_{kl} \xi^2 \right) f^{(o)} = -2 \frac{\tau \cdot m}{\theta} \Lambda_{12} \int d\xi \xi_1^2 \xi_2^2 f^{(o)}: \quad (70.21)$$

Համեմատելով (70.21)-ը (70.19)-ի համապատասխան բաղադրիչի հետ, կստանանք՝

$$\mu = \frac{\tau \cdot m^2}{\theta} \int d\xi \xi_1^2 \xi_2^2 f^{(o)} = m \theta: \quad (70.22)$$

Քիչ հետո մենք ցույց կտանք, որ μ -ն մածուցիկության գործակիցն է: Մինչև այդ նկատենք, որ համաձայն (70.16), (70.22) բանաձևերի, K և μ գործակիցներն իրար հետ կապված են պարզ առնչությամբ՝

$$\frac{K}{\mu} = \frac{5}{2}: \quad (70.23)$$

Ստացված բանաձևը կանխագուշակում է որոշակի կապ երկու կիսնետիկ գործակիցների միջև, որը փորձով կարելի է ստուգել: Փորձնական տվյալները բերված են աղյուսակ 4-ում (բոլոր գազերի

համար $t = 10^{\circ}\text{C}$, $P = 1 \text{ մթն}$): Աղյուսակից երևում է, որ K/μ հարաբերության չափված արժեքները իներտ գազերի համար մոտ են տեսականին (2.5), բայց մնացած գազերի դեպքում այդպիսի համընկնում չկա:

Աղյուսակ 4

Գազ	<i>He</i>	<i>Ne</i>	<i>Ar</i>	<i>H₂</i>	<i>N₂</i>	<i>O₂</i>
K/μ	2.44	2.47	2.42	2.06	1.91	1.92

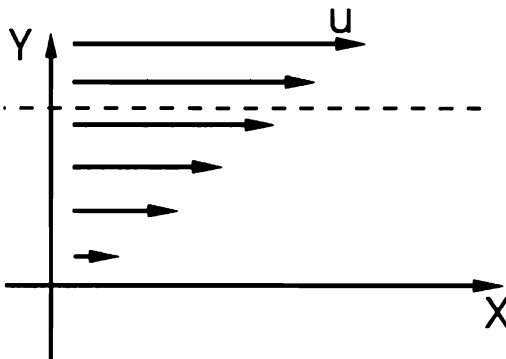
Դա հեշտ է բացատրել նրանով, որ (70.23) կապը ստացված է միայն համընթաց շարժում կատարող մասնիկներից կազմված գազի համար, մինչդեռ բազմատոմ գազերում նկատի պետք է առնել նաև մոլեկուլների պտտական և տատանողական ազատության աստիճանները:

Հիմա ցույց տանք, որ (70.22) բանաձևով որոշվող μ -ն համընկնում է գազի մածուցիկության գործակցի հետ: Պարզության համար դիտարկենք համասեռ գազ, որի խտությունը և ջերմաստիճանը հաստատուն են:

Ենթադրենք, թե գազը շարժվում է x առանցքի դրական ուղղությամբ, իսկ նրա $\vec{u}$ զանգվածային արագությունը փոփոխվում է հետևյալ օրենքով՝

$$u_x = a + by, \quad u_y = u_z = 0 \quad (70.24)$$

(a, b -ն հաստատուններ են): Այդպիսի գազը կարելի է պատկերացնել որպես տարբեր արագություններով մեկը մյուսի վրայով սահող շերտերի համախումբ (նկ.30):



նկ. 30

Փորձը ցույց է տալիս, որ հարևան շերտերի միջև գործում են ներքին շփման ուժեր, որոնք ենթարկվում են հետևյալ օրենքին (Նյուտոնի օրենք)՝

$$\tilde{F}_x = -\mu \frac{\partial u_x}{\partial y} : \quad (70.25)$$

Այս օրենքում $\tilde{F}_x$ -ը y առանցքին ուղղահայաց մակերևույթի միավոր մակերեսին վերագրվող շփման ուժն է, իսկ μ -ն կոչվում է ներքին շփման կամ մածուցիկության գործակից; "-" նշանը ցույց է տալիս, որ ուժն ուղղված է արագության փոքրացման ուղղությամբ: Շփման ուժի առաջացման պատճառն այն է, որ շարժվող գազում տեղի է ունենում մոլեկուլների իմպուլսների փոխանցում մի շերտից մյուսը; $\tilde{F}_x$ -ը հավասար է միավոր ժամանակում միավոր մակերեսով հաղորդված միջին իմպուլսին: Հեշտ է նկատել, որ մեկ մոլեկուլի փոխանցած իմպուլսը հավասար է $m(v_x - u_x)$ -ի, իսկ միավոր ժամանակում միավոր մակերեսով անցած մոլեկուլների թիվը որոշվում է $n(v_y - u_y)$ բանաձևով: Հետևաբար՝

$$\tilde{F}_x = mn \langle (v_x - u_x)(v_y - u_y) \rangle = m \int d\vec{v} (v_x - u_x)(v_y - u_y) (f^{(0)} + g) : \quad (70.26)$$

Այս ինտեգրալի $f^{(0)}$ պարունակող անդամը, ինչպես (69.6)-ը, հավասար է զրոյի: $f^{(0)}$ -ի ուղղումը՝ g -ն, կստանանք (70.14), (68.23) և (70.24) բանաձևերից՝

$$g = -\tau \frac{m}{\theta} \xi_y \xi_x \frac{\partial u_x}{\partial y} f^{(0)} : \quad (70.27)$$

Տեղադրելով (70.27)-ը (70.26)-ում, կստանանք՝

$$\tilde{F}_x = -\frac{\partial u_x}{\partial y} \cdot \frac{\tau \cdot m^2}{\theta} \int d\vec{\xi} \xi_x^2 \xi_y^2 f^{(0)} : \quad (70.28)$$

Հավասարեցնելով (70.25) և (70.28) հավասարումների աջ մասերը, կստանանք (70.22) բանաձևը:

Պարզենք, թե գազը բնութագրող ի՞նչ մեծություններից է կախված μ -ն: (70.22) բանաձևից երևում է, որ դրա համար պետք է գնահատել τ -ն: Եթե հաշվի առնենք, որ նա նույն կարգի մեծություն է, ինչ որ ազատ վազքի միջին ժամանակը, ապա կարելի է օգտվել (67.8) բանաձևից: Տեղադրելով (67.8)-ը (70.22)-ում կստանանք՝

$$\mu \sim \frac{\sqrt{m\theta}}{d^2}: \quad (70.29)$$

Բանաձևից հետևում է, որ տրված ջերմաստիճանում μ -ն կախված չէ խտությունից: Այս արդյունքն առաջին անգամ ստացել է Մաքսվելը: Դա այնքան անսպասելի էր, որ Մաքսվելը որոշեց դիմել փորձի օգնությանը: Փորձի սխեման շատ պարզ էր. նա չափում էր ճոճանակի տատանումների մարման արագությունը տարբեր խտությամբ գազերում: Փորձերը հաստատեցին (70.29) բանաձևի ճշտությունը:

§71. Գազային դինամիկայի հավասարումները

Եթե (68.25) – (68.27) հավասարումներում $\vec{q}$ և P_{ij} մեծությունների փոխարեն տեղադրենք նրանց արժեքները ((70.15), (70.17) բանաձևեր), ապա կարող ենք ստանալ գազադինամիկայի հավասարումները առաջին մոտավորությամբ:

Նախ, հաշվենք հետևյալ մեծությունները՝

$$\vec{\nabla} \vec{q} = -\vec{\nabla}(K \vec{\nabla} \theta) = -K \Delta \theta - \vec{\nabla} K \vec{\nabla} \theta, \quad (71.1)$$

$$\frac{\partial P_{ij}}{\partial x_j} = \frac{\partial P}{\partial x_i} - \mu \left[\Delta u_i + \frac{1}{3} \frac{\partial}{\partial x_i} (\vec{\nabla} \vec{u}) \right] - \frac{2}{m} \frac{\partial \mu}{\partial x_j} \left(\Lambda_{ij} - \frac{m}{3} \delta_{ij} \vec{\nabla} \vec{u} \right), \quad (71.2)$$

$$P_{ij} \Lambda_{ij} = m P (\vec{\nabla} \vec{u}) - \frac{2\mu}{m} \Lambda_{ij} \Lambda_{ij} + \frac{2}{3} \mu m (\vec{\nabla} \vec{u})^2 \quad (71.3)$$

$(\Delta \equiv \vec{\nabla}^2)$ -ն Լապլասի օպերատորն է): Վերջին բանաձևում $\Lambda_{ij}\Lambda_{ij}$ արտադրյալը կարելի է պարզեցնել.

$$\Lambda_{ij}\Lambda_{ij} = \frac{m^2}{4} \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right) \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right) = \frac{m^2}{2} \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} \frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_i}{\partial x_j} \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right):$$

Եթե առանձին-առանձին ձևափոխենք վերջին երկու գումարելիները, ապա կստանանք՝

$$\begin{aligned} \frac{\partial u_i}{\partial x_j} \frac{\partial u_j}{\partial x_j} &= \frac{\partial}{\partial x_j} \left(u_i \frac{\partial u_i}{\partial x_j} \right) - u_i \frac{\partial^2 u_i}{\partial x_j \partial x_j} = \frac{1}{2} \Delta(u^2) - \vec{u} \Delta \vec{u}, \\ \frac{\partial u_i}{\partial x_j} \frac{\partial u_j}{\partial x_i} &= \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} - \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right) \left(\frac{\partial u_j}{\partial x_i} - \frac{\partial u_i}{\partial x_j} \right) + \frac{\partial u_i}{\partial x_j} \frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \frac{\partial u_j}{\partial x_i} - \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \frac{\partial u_i}{\partial x_j} = \\ &= -2[\vec{\nabla} \vec{u}]^2 + 2 \frac{\partial u_i}{\partial x_j} \frac{\partial u_i}{\partial x_j} - \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \frac{\partial u_i}{\partial x_j}: \end{aligned}$$

Վերջին բանաձևից հետևում է, որ

$$\frac{\partial u_i}{\partial x_j} \cdot \frac{\partial u_i}{\partial x_i} = -[\vec{\nabla} \vec{u}]^2 + \frac{\partial u_i}{\partial x_j} \cdot \frac{\partial u_i}{\partial x_j}:$$

Հետևաբար, կարող ենք գրել՝

$$\Lambda_{ij}\Lambda_{ij} = \frac{m^2}{2} \left[\Delta(u^2) - 2\vec{u} \Delta \vec{u} - [\vec{\nabla} \vec{u}]^2 \right]: \quad (71.4)$$

Տեղադրելով (71.1)-(71.4) արտահայտությունները (68.25)-(68.27)-ում կստանանք հետևյալ հավասարումների համակարգը՝

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \vec{\nabla}(\rho \vec{u}) = 0, \quad (71.5)$$

$$\rho \left(\frac{\partial}{\partial t} + \vec{u} \vec{\nabla} \right) \vec{u} = \frac{\rho}{m} \vec{F} - \vec{\nabla} \left(P - \frac{\mu}{3} \vec{\nabla} \vec{u} \right) + \mu \Delta \vec{u} + \vec{R} , \quad (71.6)$$

$$\frac{3}{2} \rho \left(\frac{\partial}{\partial t} + \vec{u} \vec{\nabla} \right) \theta = K \Delta \theta + \vec{\nabla} K \vec{\nabla} \theta - m F \vec{\nabla} \vec{u} + \mu m \left[\Delta(u^2) - \frac{2}{3} (\vec{\nabla} \vec{u})^2 - 2 \vec{u} \Delta \vec{u} - [\vec{\nabla} \vec{u}]^2 \right], \quad (71.7)$$

որտեղ

$$R_i = \frac{2}{m} \frac{\partial \mu}{\partial x_j} \left(\Lambda_{ij} - \frac{m}{3} \delta_{ij} \vec{\nabla} \vec{u} \right): \quad (71.8)$$

(71.5)-(71.8) բանաձևերում առաջին կարգի փոքրության մեծություններ են $K, \mu, \vec{u}$ -ն և $\rho, \theta, \vec{u}$ -ի ածանցյալները: Պահպանելով միայն առաջին կարգի փոքրության մեծությունները, մենք բաց կթողնենք K և μ գործակիցների ածանցյալներ պարունակող գումարելիները, ինչպես նաև (71.7) հավասարման աջ մասում գտնվող վերջին չորս անդամները: Այդ դեպքում կստանանք գազադինամիկայի հավասարումները առաջին մոտավորությամբ՝

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \vec{\nabla}(\rho \vec{u}) = 0, \quad (71.10)$$

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + \vec{u} \vec{\nabla} \right) \vec{u} = \frac{\vec{F}}{m} - \frac{1}{\rho} \vec{\nabla} \left(P - \frac{\mu}{3} \vec{\nabla} \vec{u} \right) + \frac{\mu}{\rho} \Delta \vec{u}, \quad (71.11)$$

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + \vec{u} \vec{\nabla} \right) \theta = -\frac{2}{3} (\vec{\nabla} \vec{u}) \theta + \frac{2}{3} \frac{K}{\rho} \Delta \theta: \quad (71.12)$$

(71.10)-(71.12) հավասարումները իրենցից ներկայացնում են, համապատասխանաբար, անընդհատության, Նավյե-Ստոքսի և ջերմահաղորդականության հավասարումները:

Եթե $\vec{u} = 0$, ապա (71.12)-ը բերվում է ջերմահաղորդականության սովորական հավասարմանը՝

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = \frac{K}{c_v \rho} \Delta \theta \quad c_v = 3/2: \quad (71.13)$$

Նշենք, որ (71.13) հավասարումը կարող է նկարագրել ջերմության տարածումը ոչ միայն նոսր գազում, այլև հեղուկներում ու պինդ մարմիններում: Սա զարմանալի չէ, որովհետև (71.10)-(71.12) հավասարումները, որոնք փաստորեն դասական հիդրոդինամիկայի հիմնական հավասարումներն են, գործնականում պահպանում են իրենց տեսքը ցանկացած իզոտրոպ միջավայրի դեպքում: Նշված երեք հավասարումներից պետք է ավելացնել կալորական և ջերմային վիճակի հավասարումները (P -ն և c_v -ն որոշելու համար), ինչպես նաև ջերմաստիճանից և խտությունից կինետիկ գործակիցների կախումն արտահայտող բանաձևերը; վերջիններիս տեսքը արդեն որոշվում է միջավայրի հատկություններով:

Մյուս կողմից, (71.10)-(71.12) հավասարումների միջոցով չի կարելի նկարագրել գերնոսր գազը, որի մոլեկուլների ազատ վազքի միջին երկարությունը համակարգի գծային չափերի կարգի է: Այդպիսի դեպքերում պետք է ուղղակի դիմել կինետիկ հավասարմանը:

Նախաբան	3

Մաս Ա. Զերմադինամիկա	6

Գլուխ 1. Զերմադինամիկայի հիմնական հասկացությունները, կանխադրույթները և օրենքները	6
§1. Հավասարակշիռ վիճակ, ռելաքսացիայի տևողություն, պրոցեսներ....	6
§2. Զերմադինամիկական պարամետրեր	10
§3. Զերմադինամիկայի հիմնական կանխադրույթները	11
§4. Աշխատանք: Համակարգի ներքին էներգիա	14
§5. Վիճակի հավասարումներ	19
§6. Զերմադինամիկայի առաջին օրենքը.....	22
§7. Զերմունակություն	24
§8. Պոլիտրոպ պրոցես	27
§9. Զերմադինամիկայի երկրորդ օրենքը.....	30
§10. Զերմադինամիկայի երկրորդ օրենքը և Կառնոյի ցիկլը.....	36
§11. Զերմադինամիկայի երկրորդ օրենքը ոչ շրջելի պրոցեսների համար	40
§12. Էնտրոպիա: Զերմադինամիկայի երրորդ օրենքը.....	43
§13. Զերմադինամիկայի հիմնական հավասարումը փոփոխական թվով մասնիկներից բաղկացած համակարգերի համար: Զերմադինամիկական պոտենցիալներ	46

Գլուխ 2. Զերմադինամիկական համակարգերի հավասարակշռությունը և կայունությունը.....	56
§14. Հոմոգեն համակարգի հավասարակշռության և կայունության պայմանները	56
§15. Ֆազերի հավասարակշռության պայմանները: Ֆազերի կանոնը:...	64
§16. Վան դեր Վաալսի իզոթերմը: Առաջին կարգի ֆազային անցումներ:	71
§17. Կրիտիկական կետ: Համապատասխան վիճակների օրենքը:	76
§18. Երկրորդ կարգի ֆազային անցումների Դեբերմադինամիկական տեսությունը.....	81

Գլուխ 3. Ջերմադինամիկայի որոշ կիրառություններ.....	90
§19 Ջուլ-Թոմսոնի պրոցես.....	90
§20. Ջերմադինամիկական համակարգը էլեկտրական և մագնիսական դաշտերում	95
§21. Գործող զանգվածների օրենքը	102
§22. Լե Շատելյեի սկզբունքը	108
§23. Իոնացման հավասարակշռություն	112
§24. Լուծիչի և լուծված նյութերի քիմիական պոտենցիալը: Օսմոսային ծնշում.....	117
§25. Լուծույթներում ֆազերի հավասարակշռության մի քանի խնդիրներ.....	123
 Գլուխ 4. Մակերևութային երևույթներ	128
§26. Մակերևութային շերտի ջերմադինամիկան	128
§27. Ֆազերի հավասարակշռության պայմանները մակերևութային երևույթների հաշվառմամբ	132
§28. Մակերևութային լարվածության դերը առաջին կարգի ֆազային անցումներում	135
§29. Ադսորբցիա	141
 Մաս Բ. Վիճակագրական ֆիզիկա.....	145
Գլուխ 5. Վիճակագրական ֆիզիկայի հիմնական գաղափարները.....	145
§30. Դասական վիճակագրական բաշխում.....	145
§31. Լիովիլի թեորեմը	151
§32. Քվանտային վիճակագրական բաշխում.....	153
§33. Էներգիայից կախված բաշխման ֆունկցիաներ.....	160
§34. Միկրոկանոնական բաշխում	163
§35. Էնտրոպիա	165
§36. Էնտրոպիայի աճման օրենքը	172
 Գլուխ 6. Հավասարակշռված մարմինների բաշխման ֆունկցիաները	176
§37. Գիբսի կանոնական բաշխում	176
§38. Գիբսի բաշխումը և ջերմադինամիկան	183

§39. Մեծ կանոնական բաշխում.....	188
Գլուխ 7. Իդեալական գազ.....	193
§40. Իդեալական գազի մոդելը	193
§41. Իդեալական գազի բաշխման ֆունկցիաները	195
§42. Իդեալական գազի էնտրոպիան.....	198
§43. Մաքսվել-Բոլցմանի բաշխումը.....	204
§44. Բոլցմանյան գազի ջերմադինամիկան	209
§45. Միատոմ իդեալական գազ	212
§46. Երկատոմ իդեալական գազ: Պտտական և տատանողական շարժումներ:	215
§47. Բազմատոմ իդեալական գազ	221
§48. Քվանտային իդեալական գազի ջերմադինամիկան	223
§49. Այլասերված քվանտային գազեր	226
§50. Սև ճառագայթում: Պլանկի բանաձևը	233
Գլուխ 8. Իրական գազեր.....	242
§51. Մոլեկուլների փոխազդեցությունը և գազի վիճակագրական գումարը.....	242
§52. Վան դեր Վաալսի հավասարումը	249
§53. Լրիվ իոնացված գազ	254
Գլուխ 9. Պինդ մարմին.....	260
§54. Ջերմային շարժումը պինդ մարմիններում.....	260
§55. Պինդ մարմինը ցածր ջերմաստիճաններում.....	264
§56. Պինդ մարմինը բարձր ջերմաստիճաններում	269
§57. Միջանկյալ ջերմաստիճաններ: Դեբայի բանաձևը:	271
Գլուխ 10. Ֆլուկտուացիաներ.....	277
§58. Փոքր ֆլուկտուացիաներ	277
§59. Հիմնական ջերմադինամիկական մեծությունների ֆլուկտուացիաները	280
§60. Ֆլուկտուացիաները իդեալական գազում.....	286
§61. Պուասոնի բաշխումը.....	288

Մաս Գ. Կինետիկա	293
Գլուխ 11. Գազերի կինետիկ տեսության տարրերը.....	293
§62. Բաշխման ֆունկցիա.....	293
§63. Երկակի բախումներ.....	297
§64. Բուլցմանի հավասարումը.....	302
§65. Բուլցմանի H-թեորեմը.....	306
§66. Բուլցմանի հավասարման լուծումները հավասարակշիռ գազի համար.....	309
 Գլուխ 12. Տեղափոխման երևույթներ.....	315
§67. Ազատ վազքի միջին երկարություն	315
§68. Պահպանման միկրոսկոպական հավասարումները.....	317
§69. Զրոյական կարգի մոտավորություն	323
§70. Առաջին կարգի մոտավորություն	328
§71. Գազային դինամիկայի հավասարումները	336

**ԹԵՐՄՈԴԻՆԱՄԻԿԱ
ԵՎ ՎԻՃԱԿԱԳՐԱԿԱՆ
ՖԻԶԻԿԱ**

*Չափաը՝ 60x90 1/16: Ծավալը՝ 21.5 մամուլ:
Տպաքանակը 300:*

Տպագրված է

ԷԴԻՏ ՊՐԻՆՏ
Սյունի, Բաժնեկապ 12
ՆՈՒ.՝ (374 10) 528 948
www.editprint.am
info@editprint.am



EDIT PRINT
12 Yeghanyan str., Yerevan
ՆՈՒ.՝ (374 10) 528 948
www.editprint.am
info@editprint.am