

Дәріс № 7 Микроканондық, канондық және үлкен канондық таралулар

Дәріс жоспары: 1) Микроканондық таралу.
2) Канондық таралу.
3) Үлкен канондық таралу.

Микроканондық таралу

Тұйықталған жүйені қарастырайық. Оның макроскопиялық тепе-теңдік күйі макроскопиялық параметрлермен анықталады: E ішкі энергиямен, V көлеммен, N бөлшек санымен, және де басқа да параметрлермен (мысалға ішкі өріс кернеулігімен). H Гамильтон функциясы осындай жүйе үшін толық механикалық E энергия мағынасын білдіреді және оның макроскопиялық $H(q, p, V, N) = E$ күймен анықталатын тек қана q координаталар мен p импульстан ғана тәуелді емес (оңайлату үшін ішкі өріс жоқ деп қарастырамыз).

Микроканондық ансамбль E, V, N микрожағдайлармен сипатталатын, сол макроскопиялық жағдайда орналасқан, (бірдей Гамильтон функциясы) тұйық жүйеде қалыптасқан өте үлкен сандардан тұрады. Ансамбль жүйелерін микрожағдайлармен, яғни, q және p мәндерімен айыруға болады. Ансамбль жүйелерінің микрожағдайлармен таралуы $\rho_{mc}(H(q, p, V, N))$ микроканондық функцияның таралуымен сипатталады, фазалық кеңістікте және ---изоэнергетикалық бетте жататын, барлық нүктеде және нүктеде тыс аралықта нөлге тең болатын, q және p тұрақты функцияны таңдаймыз. Мұндай функция таңдау берілген барлық E энергиясының барлық микрожағдайлардың ықтималдылығы берілген гипотезаға тең болады. $6N$ фазалық кеңістікте $H(q, p, V, N) = E$ гипербеттің өлшемдерін алуантүрлі $6N - 1$ өлшем сандарымен беріледі. Фазалық траектория бұл алуантүрлінің барлық нүктесінен өте алмайды. Сондықтан гипотеза (квазиэргодикалық деп те аталады) тұйық жүйенің фазалық траекториясы оның қозғалысы кезінде изоэнергетикалық гипербеттің кез келген нүктеден жақын өте алады. Бұл шартқа бағынатын жүйелер, квазиэргодикалық деп атады.

Микроканондық таралу функциясының $\rho_{mc}(H(q, p, V, N))$ математикалық түрде былай жазамыз:

$$\rho_{mc}(H(q, p, V, N)) = \frac{1}{c} \delta(E - H(q, p, V, N)). \quad (14)$$

$\frac{1}{c}$ нормалаушы көбейткіш, ал $\delta(x)$ - Дирак функциясының дельтасы:

$$\delta(x) = \begin{cases} \infty, & \text{егер } x = 0, \\ 0, & \text{егер } x \neq 0, \end{cases} \quad \int_{-\infty}^{\infty} \delta(x) dx = 1$$

немесе
$$\frac{1}{c} \int \delta(E - H(q, p, V, N)) d\Gamma = 1$$

$$\frac{1}{c} \int_{-\infty}^{\infty} \delta(E - E') g(E', V, N) dE' = \frac{1}{c} g(E, V, N) = 1, \quad c = g(E, V, N).$$

Егер есімізге түсіретін болсақ, фазалық кеңістікте микрокүй көлемін h^{3N} белгілейді, онда ΔE жұқа қабат туралы фазалық кеңістік гипербетпен бірге қарастыру керек. Бұл қабатта күй саны:

$$\Delta W(E, V, N) = g(E, V, N) \Delta E \quad (15)$$

Статистикалық энтропия анықтамасына сәйкес (Больцман формуласы):

$$S(E, V, N) = k \cdot \ln \Delta W(E, V, N) = k \cdot \ln(g(E, V, N) \Delta E), \quad (16)$$

$$\text{Немесе} \quad g(E, V, N) = \frac{1}{\Delta E} \exp \frac{S(E, V, N)}{k}. \quad (17)$$

Термодинамиканың бірінші заңынан (энергияның сақталу заңынан)

$$dE = T dS - p dV + \mu dN$$

бұдан)

$$\left(\frac{dS}{dE} \right)_{V, N} = \frac{1}{T}, \quad \left(\frac{dS}{dV} \right)_{E, N} = \frac{p}{T}, \quad \left(\frac{dS}{dN} \right)_{E, N} = -\frac{\mu}{T}, \quad F = E - TS$$

Сондықтан

$$\left(\frac{dS}{dE} \right)_{V, N} = \frac{1}{T}, \quad \left(\frac{dS}{dV} \right)_{E, N} = \frac{p}{T}, \quad \left(\frac{dS}{dN} \right)_{E, N} = -\frac{\mu}{T}, \quad F = E - TS$$

және тағы басқа.

Бұл формулалар бойынша **температура T , қысым p , химиялық потенциал μ , бос энергия F** анықталады, сосын басқа да термодинамикалық жүйелер есептелінеді. Мысалы, (19) жағдайдың теңдеуі E параметр арқылы $T = T(E, V, N)$ және $p = p(E, V, N)$ екі теңдеулер жолымен табылады.

Сонымен, макроскопикалық жүйенің термодинамикалық сипаттамасын алу үшін, микроканондық таралу әдісін қолданамыз:

1. Механикалық жүйені қарастыруға арналған $H(q, p, V, N)$ Гамильтон функциясын құрамыз.

2. $g(E, V, N)$ жағдай санның тығыздығын анықтау, берілген E энергияның жүйесінде және $\Delta W(E, V, N)$ микрожағдайдың санында, қарастырылған жүйе байқалған ықтималдылықпен орналаса алады.

3. (16) Больцман формуласы арқылы S жүйенің энтропиясын, (E, V, N) параметрлердің функциясы ретінде табу.

4. (19) формула арқылы T, p, μ , анықтау, сосын қалған жүйенің термодинамикалық сипаттамаларын.

Мысалы.

Микроканондық таралу әдісі бойынша **идеалды біратом газдың** термодинамикалық сипаттамасын анықтау.

Идеал біратом газдың Гамильтон функциясы мынандай түрге тең:

$$H(q, p,) = \sum_{i=1}^N H_i(r_i, p_i) \quad (20)$$

бірбөлшекті Гамильтон функциясы ---

$$H_i(r_i, p_i) = p_i^2/2m + W(r_i) \quad (21)$$

ал $W(r_i)$ потенциалды энергиясы V көлемінде түтікше қабырғаларының барын модельдейді ($L^3 = V$ куб L бүйір қабырғасымен берілген формадағы түтікше):

$$W(r_i) = \begin{cases} \infty, & \text{егер } r_i \notin V, \\ 0, & \text{егер } r_i \in V \end{cases} \quad (22)$$

Газ идеалдылығы математикалық түрде потенциал энергияның жоқтығы мен

атомдардың әрекеттесуімен, сонымен қатар Гамильтон функциясының газы Гамильтон функциясының бөлек атомдарының санына тең екенін білдіреді.

$q(E, V, N)$ жағдайының санынын тығыздығын және $\Delta W(E, V, N)$ микрожағдайлардың санын табу үшін, $H(q, p, V, N)$ тұрақты энергияның ішкі гипербетінің $\Gamma(E, V, N)$ микрожағдайлар санын анықтайық.

$$\Gamma(E, V, N) = \int_{H(q,p,V,N) \leq E} d\Gamma \quad (23)$$

Біратомды идеал газ кезінде фазалық кеңістікте энергияның тұрақты беті “айналмалы цилиндр” түрінде болады. Кеңістік астындағы импульс- бұл “сфера” радиусы $\sqrt{2mE}$

$$\sum_{j=1}^{3N} p_j^2 = 2mE$$

ал кеңістік астындағы координаталар – гипер- куб L бүйір бетін береді. Бұл жағдайда интегралдау кеңістік астындағы координаталар мен импульсқа тәуелсіз болады:

$$\Gamma(E, V, N) = \frac{1}{h^{3N} N!} \int_{\sum_{j=1}^{3N} p_j^2 \leq 2mE} dp \int_{0 \leq q_j \leq L} dq = \frac{1}{h^{3N} N!} \times \pi^{3N/2} \frac{(2mE)^{3N/2}}{\Gamma(3N/2 + 1)} \times L^{3N}$$

$$= E^{3N/2} V^N \frac{(2m\pi)^{3N/2}}{h^{3N} N! \Gamma(3N/2 + 1)}$$

(n-өлшемді R сфераның көлемі $V_n = \frac{\pi^{n/2}}{\Gamma(n/2+1)} R^n$ тең)

Больцман формуласы бойынша **энтропияны** табамыз

$$S(E, V, N) = kN \cdot \left[\ln \frac{E^{3/2} V}{N^{5/2}} + \frac{3}{2} \ln \left(\frac{4\pi m}{3h^2} \right) + \frac{5}{2} \right]$$

Бұл пайдаланған N және x үлкен кезіндегі мәні

$$\ln \Gamma(x) \approx x \ln x - x \quad \text{және} \quad \ln N! \approx N \ln N - N.$$

Бұдан әрі (19) формуладан

$$\frac{1}{T} = \frac{3}{2} \frac{kN}{E}, \quad \frac{p}{T} = \frac{kN}{V}, \quad \frac{\mu}{T} = -\frac{S}{N} + \frac{5}{2} k$$

Яғни, біратомды идеал газ үшін **ішкі энергия, күй теңдеуі, химиялық потенциал**

$$E = \frac{3}{2} NkT, pV = NkT, \quad \mu = -kT \cdot \left[\ln \frac{E^{3/2} V}{N^{5/2}} + \frac{3}{2} \ln \left(\frac{4\pi m}{3h^2} \right) \right]$$

Канондық таралу

T температура (T температура кезінде термостатпен ансамбль жүйесі байланысты болады), V көлем, N бөлшек саны және басқада макроскопиялық параметрлермен (егер ондай болса) сипатталатын ансамблдер жүйесі – **канондық** деп аталады

Бұл таралу функциясының ансамблін табу үшін келесі түрде жасайық. Үлкен тұйықталған макроскопиялық жүйе ішінен макроскопиялық ішкі (1) жүйені ерекшелейік, ол басқа қалған ішкі (2) жүйедегі энергиямен алмаса алады. Барлық жүйе үшін Гамильтон функциясын жазайық:

$$H(q, p, V, N) = H_1(q_1, p_1, V_1, N_1) + H_2(q_2, p_2, V_2, N_2), \quad (26)$$

$$E = E_1 + E_2, E_1 \ll E_2 \approx E, \quad N = N_1 + N_2, \quad V = V_1 + V_2,$$

Әсерлесу энергиясын ішкі жүйе үшін елемеуге болады. (2) үлкен ішкі жүйе ерекшелінген ішкі кіші жүйе үшін термостат рөлін атқарады. Шынында да, (1) ішкі энергиясының аз өзгеруі және де жүйемен бөлшектер санының әрекеттесуі оның температурасын үлкен күшті жылуөткізгішіне байқалатындай өзгерте алмайды. Микроканондық таралуды (14) жалпы жүйе үшін қолдану мынадай түрге келеді:

$$\rho_{mc}(q, p, V, N) = \frac{1}{C} \delta (H_1(q_1, p_1, V_1, N_1) + H_2(q_2, p_2, V_2, N_2) - E)$$

Екінші ішкі жүйені координаттар мен импульс бойынша барлық интегралі арқылы бірінші ішкі жүйенің таралу функциясын есептеуге болады:

$$\rho_1(q_1, p_1, V_1, N_1) = \int \rho_{mc}(q, p, V, N) d\Gamma_2$$

Бұл $6N_2$ - еселі (N_2 – екінші түйе астындағы бөлшек саны) интегралдауды энергия бойынша бір ретті интегралға келтіруге болады (2.10. бөлімді қараңыз)

$$\rho_1(q_1, p_1, V_1, N_1) = \frac{1}{\int} \delta(H_1(q_1, p_1, V_1, N_1) + E_2 - E) q_2(E_2) dE_2 = \frac{1}{C} g(E - H_1(q_1, p_1, V_1, N_1)) \\ = \frac{1}{C \Delta E_2} \exp\left(-\frac{S_2(E - H_1(q_1, p_1, V_1, N_1))}{k}\right)$$

Бірінші жүйе астындағы энергия жалпы жүйе энергиясынан кіші болғандықтан ($H_1 \ll E$, ендеше

Онда ρ_1 үшін $S_2(E - H_1) = S_2(E) - \frac{\partial S_2}{\partial E} H_1(q_1, p_1, V_1, N_1) + \dots, \frac{\partial S_2}{\partial E} = \frac{1}{T}$

$$\rho_1 = \frac{1}{C \Delta E_2} \exp\left(\frac{S_2(E)}{k}\right) \cdot \exp\left(-\frac{H_1(q_1, p_1, V_1, N_1)}{kT}\right) = \frac{1}{Z} \exp\left(-\frac{H_1(q_1, p_1, V_1, N_1)}{kT}\right)$$

Бұл жерде $\frac{1}{C \Delta E_2} \exp$ көбейткіш $\frac{1}{Z}$ арқылы белгіленген және бірінші жүйе астындағы

микрокүй бойынша таралудың нормалау рөлін атқарады, микрокүй T температура, V_1 көлем, N_1 бөлшек санымен сипатталды.

Бұл **канондық таралу функциясының ансамбль жүйесі** болып табылады. 1 индексін түсіре отырып, таралу функциясының қорытынды кескін процессіне қажетті шарт:

$$\rho_c(q, p, T, V, N) = \exp \frac{1}{Z} \left(\frac{-H(q, p, V, N)}{kT} \right).$$

Нормалау шартынан таралу функциясының $Z = Z(T, V, N)$ шамасын анықтайық- бұл **статистикалық интеграл** (статинтеграл)

$$Z(T, V, N) = \int \exp\left(-\frac{H(q, p, V, N)}{kT}\right) d\Gamma$$

Канондық таралудың нормаланған функция көбейткішін жазайық:

$$\frac{1}{Z(T, V, N)} = \exp\left(\frac{F(T, V, N)}{kT}\right), \text{ немесе } F(T, V, N) = -kT \ln(Z(T, V, N)),$$

және енгізген $F(T, V, N)$ функцияның термодинамикалық мағынасын анықтайық.

$$\rho_c(q, p, T, V, N) = \exp\left(\frac{F - H(q, p, V, N)}{kT}\right), \ln \rho_c(H(q, p, V, N)) = \frac{F - E}{kT},$$

болғандықтан, (12) сәйкес

$$S = -\frac{F - E}{T} \quad \text{немесе} \quad F = E - TS \quad (29)$$

Яғни, $F = F(T, V, N)$ - **еркін энергия (Гельмгольц) жүйесі**, термодинамикалық функция. Оның дифференциалы

$$dF(T, V, N) = TdS - pdV + \mu dN - TdS - SdT = -SdT - pdV + \mu dN \quad (30)$$

және

$$S = -\frac{\partial F}{\partial T} = k \ln Z + kT \frac{\partial \ln Z}{\partial T}, p = -\frac{\partial F}{\partial V} = kT \frac{\partial \ln Z}{\partial V}, \mu = \frac{\partial F}{\partial N} = -kT \frac{\partial \ln Z}{\partial N} \quad (31)$$

Ішкі энергиясын былай табуға болады $E = F + TS$ ((29) қараңыз) немесе статистикалық интеграл арқылы

$$E = -kT \ln Z + T \cdot k \ln Z + kT^2 \frac{\partial \ln Z}{\partial T} = kT^2 \frac{\partial \ln Z}{\partial T}. \quad (32)$$

(31) теңдіктен екіншісі $p = p(T, V, N)$ күй жүйесінің теңдеуі болып табылады. Сол себептен, термодинамикалық жүйенің сипаттамасын канондық таралу әдісімен анықтау үшін, қажетті шарттар

1. $H = H(q, p, V, N)$ механикалық жүйесінің Гамильтон функциясын құрастыру.
2. $Z = Z(T, V, N)$ (27) статистикалық интегралын анықтау.
3. $F = F(T, V, N)$ (28) еркін энергиясын анықтау.
4. S энтропия, p қысымын, μ химиялық потенциалын (31) арқылы анықтау, кейін басқада анықтауыштар арқылы термодинамикалық сипаттамалар жүйесін табу.

Мысалы: Канондық таралу әдісі арқылы біратомды газдың термодинамикалық сипаттамаларын анықтау. Гамильтон функциясы бізге белгілі (20, 21, 22). Енді **статистикалық интегралын** есептейік:

$$Z(T, V, N) = \int \exp\left(-\frac{H(q, p, V, N)}{kT}\right) d\Gamma \\ = \frac{1}{h^{3N} N!} \prod_i \int \exp\left(-\frac{p_i^2}{2mkT}\right) dp_i \int \exp\left(-\frac{W(r_i)}{kT}\right) dr_i.$$

$\mathbf{r}_i$ кеңістіктік координатар бойынша интеграл түтікшенің V көлеміне тең, себебі интеграл астындағы функция түтікше ішінде 1-ге тең және сыртында 0-ге тең. Импульс бойынша интеграл бірдей импульс құраушылары бойынша интегралдарға бөлінеді, және де олар

$(2\pi mkT)^{-\frac{3}{2}}$ -ге тең. Бұл кезде пайдаланған өрнегіміз

$$\int_{-\infty}^{\infty} \exp(-\alpha x^2) dx = \left(\frac{\pi}{\alpha}\right)^{\frac{1}{2}}$$

$$\text{Сонында алатын өрнегіміз } Z(T, V, N) = \left(\frac{1}{h^{3N} N!}\right) (2\pi mkT)^{3N/2} V^N = \left[\frac{(2\pi mkT)^{\frac{3}{2}} eV}{h^3 N}\right]^N. \quad (33)$$

Ендеше еркін энергия үшін мына теңдікті аламыз:

$$F = -NkT \left[\ln \frac{T^{3/2} V}{N} + \ln \left(\frac{2\pi mk}{h^2} \right)^{3/2} + 1 \right]$$

Бұдан кейін (31) формула бойынша энтропияны, күй теңдеуін, химиялық потенциалды анықтаймыз:

$$S = -\frac{F}{T} + \frac{3}{2} kN, p = \frac{NkT}{V}, \mu = \frac{F}{N} + kT \\ \text{немесе} \\ s = Nk \left[\ln \frac{T^{3/2} V}{N} + \ln \left(\frac{2\pi mk}{h^2} \right)^{3/2} + \frac{5}{2} \right], \quad (34)$$

$$pV = NkT, \quad (35)$$

$$\mu = -kT \left[\ln \frac{T^{3/2} V}{N} + \ln \left(\frac{2\pi mk}{h^2} \right)^{3/2} \right]. \quad (36)$$

Ішкі энергия және жылу сыйымдылықты аламыз.

$$E = \frac{3}{2} NkT, C = \frac{3}{2} Nk$$

Егер соңғы қатынастан $T = \frac{2E}{3Nk}$ болса, S (34) және μ (36) үшін теңдіктерге қойсақ, S (24)

және μ (25) дәлдіктерді аламыз. Сондықтан микроканондықпен және канондық ансамблер әдісі біратомды идеал газ үшін термодинамикалық сипаттау бірдей болады.

Үлкен канондық таралу

Үлкен канондық ансамбль деп T температурамен, V көлеммен, μ химиялық потенциалмен және басқада макроскопиялық параметрлермен сипатталатын бірдей макроүйдегі құрамы бірдей көптеген жүйелер тобын айтамыз. Бұл жүйелер температурасы T термостатпен және химиялық потенциалы μ бөлшектер резервуарымен жанасқан. Үлкен канондық ансамблдің жүйелері бір бірінен бөлшектер санымен және микроүйлерімен (q, p мәндерімен) ажыратылады.

Ансамблдер жүйесінің бөлшектер саны және микроүйлер бойынша таралу функциясын табу үшін канондық ансамблді қарастырғандағыдай жасайық. Үлкен тұйықталған макроскопиялық жүйе ішінен макроскопиялық ішкі (1) жүйені аламыз, ол басқа қалған ішкі (2) жүйемен тек энергиямен ғана емес, бөлшектермен де алмаса алсын.

$$E = E_1 + E_2, \quad E_1 \ll E_2 \approx E, \quad N = \widetilde{N}_1 + \widetilde{N}_2, \quad \widetilde{N}_1 \ll \widetilde{N}_2 \approx N, \quad V = V_1 + V_2,$$

Жүйенің гамильтон функциясын (26) түрде жазамыз. (2) үлкен ішкі жүйе ерекшелінген ішкі кіші жүйе үшін термостат рөлін атқарады. Шынында да, (1) ішкі энергиясының аз өзгеруі және де жүйемен бөлшектер санының әрекеттесуі оның температурасын және химиялық потенциалын үлкен күшті жылуөткізгішіне байқалатындай өзгерте алмайды. Микроканондық таралуды (14) жалпы жүйе үшін қолдану мынадай түрге келеді:

$$\rho_E(q, p, V, N) = \frac{1}{C} \delta(H_1(q_1, p_1, V_1, \widetilde{N}_1) + H_2(q_2, p_2, V_2, \widetilde{N}_2) - E) \delta_{\widetilde{N}_1 + \widetilde{N}_2, N}$$

Екінші ішкі жүйенің координаттар мен импульс бойынша барлық интегралі және бөлшектің мүмкін барлық санының қосындысы арқылы бірінші ішкі жүйенің таралу функциясын есептеуге болады:

$$\begin{aligned} \rho_1 &= \sum_{\widetilde{N}_2} \rho_E(q, p, V, N) d\Gamma_2 \\ &= \sum_{\widetilde{N}_2} \delta_{\widetilde{N}_1 + \widetilde{N}_2, N} \int \frac{1}{C} \delta(H_1(q_1, p_1, V_1, \widetilde{N}_1) + H_2(q_2, p_2, V_2, \widetilde{N}_2) - E) g_2(E_2, \widetilde{N}_2) dE_2 \\ &= \frac{1}{C} g_2(E - H_1, \widetilde{N}_1) = \frac{1}{C \Delta E_2} \exp\left(\frac{S_2(E - H_1, \widetilde{N}_1)}{k}\right) \end{aligned}$$

$H_1 \ll E, \widetilde{N}_1 \ll N$ болғандықтан

$$S_2(E - H_1 N - \tilde{N}_1) = S_2(E, N) - \left(\frac{\partial S_2(E, N)}{\partial E} \right) H_1 - \left(\frac{\partial S_2(E, N)}{\partial N} \right) \tilde{N}_1 + \dots \approx \\ \approx S_2(E, N) - \frac{1}{T} H_1 + \frac{\mu}{T} \tilde{N}_1$$

(19 қараңыз). Осы теңдіктерді $\rho_1(q_1, p_1)$ қойсақ

$$Z_{gc}^{-1} = \frac{1}{C \Delta E_2} \exp \left(\frac{S_2(E, N)}{k} \right)$$

Онда
$$\rho_1(q_1, p_1, \tilde{N}_1, T, V_1 < \mu) = Z_{gc}^{-1} \exp \left(\frac{\mu \tilde{N} - H_1(q_1, p_1, V_1, \tilde{N}_1)}{kT} \right)$$

Индексті 1 төмендеткенде (ішкі жүйенің индексі), **үлкен канондық ансамбль үшін таралу функциясын** аламыз:

$$\rho_{gc}(q_N, p_N, \tilde{N}, T, V, \mu) = Z_{gc}^{-1} \exp \left(\frac{\mu \tilde{N} - H(q_N, p_N, V, \tilde{N})}{kT} \right)$$

Бұл функцияның таралуы жүйені сипаттайды, параметрлері T, V, μ макроскопиялық күйінде орналасады. Ол ықтималдық тығыздығының мәнін береді, яғни ансамбль жүйесінде $\tilde{N}$ бөлшек бар екенін және олар q_N координатамен және p_N импульсімен микрокүйде орналасады.

Функция үшін нормировка шарты:

$$\sum_{\tilde{N}=0}^{\infty} \int \rho_{gc}(q_N, p_N, \tilde{N}, T, V, \mu) d\Gamma_N = 1$$

Нормировка көбейткіш үшін өрнегі $Z_{gc} = Z_{gc}(T, V, \mu)$

$$Z_{gc}(T, V, \mu) = \sum_{\tilde{N}=0}^{\infty} \exp \left(\frac{\mu \tilde{N}}{kT} \right) \int \exp \left(-\frac{H(q_N, p_N, V, \tilde{N})}{kT} \right) d\Gamma_N \quad (37)$$

Үлкен статистикалық интегралы дейді. Оны мына түрде жазайық

$$Z_{gc}(T, V, \mu) = \exp \left(-\frac{\Omega(T, V, \mu)}{kT} \right), \quad \Omega(T, V, \mu) = -kT \ln(Z_{gc}(T, V, \mu)).$$

Сонда үлкен канондық таралуы мына түрде жазылады

$$\sim \rho_{gc}(q_N, p_N, \tilde{N}, T, V, \mu) = \exp \left(\frac{\Omega + \mu \tilde{N} - H(q_N, p_N, V, \tilde{N})}{kT} \right) \quad (38)$$

$\Omega(T, V, \mu)$ функцияның физикалық мағынасын анықтау үшін энтропияның статистикалық анықтамасын қолданайық (12)

$$S = -k \ln(\rho_{gc}) = -k \left(\frac{\Omega + \mu \tilde{N} - E}{kT} \right)$$

Мұндағы $N = \tilde{N}$ – жүйедегі бөлшектердің орташа саны, ал $E = H$ – жүйенің ішкі энергиясы. Шығарылған $\Omega(T, V, \mu)$ функциясы басқа термодинамикалық шамалар арқылы келесі түрде өрнектеледі

$$\Omega = E - TS - \mu N = F - \mu N$$

Термодинамикада бұл функция Ω **термодинамикалық потенциал** аталады. Ω -потенциал дифференциалы үшін

$$d\Omega = dF - \mu dN - Nd\mu = -SdT - pdV - Nd\mu \quad (39)$$

Бұдан

$$S = -\frac{\partial \Omega}{\partial T}, \quad p = -\frac{\partial \Omega}{\partial V}, \quad N = -\frac{\partial \Omega}{\partial \mu} \quad (40)$$

Жүйенің басқа термодинамикалық мінездеме (мысалға, ішкі энергия $E = \Omega + TS + \mu N$, еркін энергия $F = \Omega + \mu N$ және т.б. , олардың анықтамалары бойынша). Үлкен канондық таралу әдісі термодинамикалық Ω потенциал үшін өрнегін береді, табиғи айнымалылары T, V, μ арқылы белгілейік.

Жүйенің макроскопиялық термодинамикалық параметрлерін, үлкен канондық таралу әдісімен, анықтау үшін:

1. $H = H(q, p, \tilde{N})$ жүйенің Гамильтон функциясын құру.
2. Z_{gc} үлкен статистикалық интегралын есептеу (37)
3. Ω -потенциалын анықтау (38)
4. Табылған өрнекті Ω -потенциал үшін **S энтропиясын, p қысым, H бөлшектердің орташа санын** табу (40), жүйедегі және олардың анықтаулары бойынша басқа термодинамикалық мінездемелердің жүйелері.

Мысал:

Үлкен канондық таралу әдісімен идеалды біратомды газдың термодинамикалық мінездемелерін анықтау.

Гамильтон функциясы бізге белгілі (20,21,22). Енді үлкен статистикалық интегралды есептейік. Біздің жүйе үшін интеграл (37) ертерек табылды (33 ҚАРА). Сондықтан

$$\begin{aligned} Z_{gc}(T, V, \mu) &= \sum_{N=0}^{\infty} \exp\left(\frac{\mu N}{kT}\right) \frac{1}{h^{3N} N!} (2\pi m k T)^{3N/2} V^N = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} \left(\left(\frac{2\pi m k T}{h^2} \right)^{3/2} V \exp\left(\frac{\mu}{kT}\right) \right)^N \\ &= \exp \left[\left(\frac{2\pi m k T}{h^2} \right)^{3/2} V \exp\left(\frac{\mu}{kT}\right) \right] \end{aligned}$$

Сонда Ω -потенциал үшін аламыз:

$$\Omega = -kT \left(\frac{2\pi m k T}{h^2} \right)^{3/2} V \exp\left(\frac{\mu}{kT}\right)$$

Одан кейін (40) формула арқылы **бөлшектердің орташа саны, күй тендеуін, энтропияны** табамыз:

$$S = -\frac{\partial \Omega}{\partial T} = \frac{\Omega}{T} \left(-\frac{5}{2} + \frac{\mu}{kT} \right), \quad S = kN \left(\frac{5}{2} - \frac{\mu}{kT} \right); \quad (41)$$

Содан

$$p = -\frac{\partial \Omega}{\partial V} = -\frac{\Omega}{V}, \quad pV = NkT; \quad (42)$$

$$N = -\frac{\partial \Omega}{\partial \mu} = -\frac{\Omega}{kT}, \quad \Omega = NkT.$$

$$E = \Omega + TS + \mu N = -NkT - NkT \left(-\frac{5}{2} + \frac{\mu}{kT} \right) + \mu N = \frac{3}{2} NkT$$

Осыған қарай үлкен канондық таралу дәл сондай идеалды біратомды газдың термодинамикалық сипаттамасын береді, жоғарыдан қарастырылған микроканондық және канондық таралуымен бірдей болады.

Бақылау сұрақтары:

- 1) Микроканондық ансамбль анықтамасын беріңіз.
- 2) Канондық ансамбль анықтамасын беріңіз.

3) Үлкен канондық ансамбль анықтамасын беріңіз.

Пайдаланған әдебиеттер: негізгі әдебиет – [1-7], қосымша әдебиет [1-3].