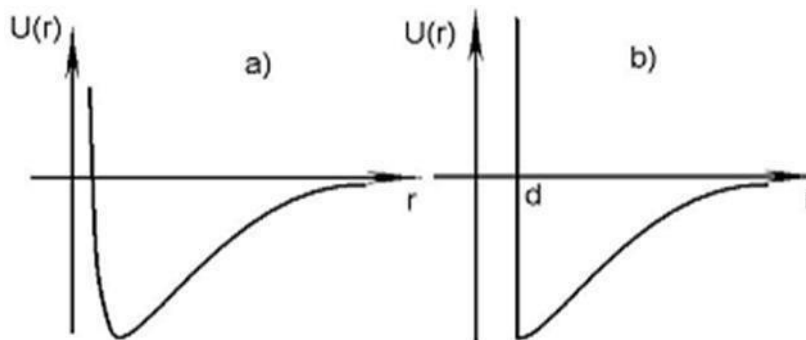


Дәріс жоспары: 1) N байланысқан атомдары бар газ үшін Гамильтон функциясы.
 2) Еркін энергия.
 3) Ішкі энергия.
 4) Күй теңдеуі.

Егер газдағы атомдардың байланыс энергиясын ескермеуге болмайтын болса, оны есептеу қиынырақ соғады. Атомдардың байланыс энергиясы аз деп болжам жасайтын болайық. Классикалық канондық таралуды қолданайық. N байланысқан атомдары бар газ үшін Гамильтон функциясының түрі:

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} + \sum_{i<j} U_{ij}, U_{ij} \equiv U(r_{ij}), \quad r_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|.$$

Екі атомның байланыстың $U(r)$ потенциалдық энергияның сапалық бағыты 4а суретте көрсетілген.



3-сурет. а) Атомдардың әсерлесуінің потенциалдық энергиясы; б) әлсіз әсерлесетін диаметрі қатты шарлар моделінің потенциалдық энергиясы.

Соқтығысқан бөлшектердің энергиясы оң. Егер соқтығысулар серпімді екенін есептесек, жақындағанда молекуланы құрастыра алмайды. Соқтығысу кезінде энергия бөлігін сәуле ретінде таралғанда немесе басқа бөлектерге бергенде молекула құра алады. Біз осы процестерді ескермейміз. Статинтеграл

$$Z = \int \exp\left(-\frac{H}{kT}\right) d\Gamma = \left(\frac{2\pi mkT}{\tilde{N}! h^3 \tilde{N}}\right)^{3/2} \int \exp\left(-\frac{\sum_{i<j} U_{ij}}{kT}\right) dq.$$

Біратомды идеалды газ үшін $Z_{id} = \frac{(2\pi mkT)^{3N/2} V^N}{h^{3N} N!}$ ((33) қара)

Z статинтегралын мына түрде жазылады

$$Z = Z_{id} \cdot Q_N$$

Мұндағы

$$Q_N = \frac{1}{V^N} \int \exp \left(- \frac{\sum_{i < j} U_{ij}}{kT} \right) dq \quad (dq = dr_1 dr_2 \dots dr_N)$$

Бұл **конфигурациялық интеграл** деп аталады ($3N$ еселігі). Идеалды біратомды газ үшін $Q_N = 1$. Суммадағы қосылғыштарды келесі түрде реттесек

$$\sum_{i < j} U_{ij} = U_{12} + (U_{13} + U_{23}) + (U_{14} + U_{24} + U_{34}) + \dots$$

Q_N мына түрде көрсетейік

$$Q_N = \frac{1}{V^N} \int dr_1 \int \exp \left(- \frac{U_{12}}{kT} \right) dr_2 \int \exp \left(- \frac{U_{13} + U_{23}}{kT} \right) dr_3 \dots$$

$$\dots \int \exp \left(- \frac{U_{1N} \dots + U_{N-1N}}{kT} \right) dr_N$$

Жаңа функцияны енгізейік

$$\eta_{ij} = \exp \left(- \frac{U_{ij}}{kT} \right) - 1, \quad \exp \left(- \frac{U_{ij}}{kT} \right) = 1 + \eta_{ij}$$

Q_N -ды r_j бойынша интеграл ретінде қарастырайық

$$J_j(r_1, r_2, \dots, r_{j-1}) = \int dr_j (1 + \eta_{1j})(1 + \eta_{2j}) \dots (1 + \eta_{j-1,j}) =$$

$$= \int dr_j \left(1 + \sum_{i=1}^{j-1} \eta_{ij} + \sum_{il} \eta_{ij} \eta_{lj} + \dots \right).$$

$\eta_{ij} \approx 0$ егер бөлшектер бір бірінен алыс орналасса. Егер интеграл астындағы тек бірінші екі мүшені сақтасақ, онда тек жұптық соқтығысу есептеледі және үштік, төрттік соқтығысулар ескерілмейді. Бұл жақындау дәлелденеді, егер газ жеткілікті сиретілген.

$$J_j \approx \int_V (1 + \sum_{i=1}^{j-1} \eta_{ij}) dr_j = V + 4\pi(j-1) \int_0^\infty \eta(r) r^2 dr.$$

4 π көбейткіші сфералық координаталық жүйесіндегі бұрыштар бойынша интегралдағанда шығады. Белгілейік

$$\omega(T) = -4\pi \int_0^\infty \left(1 - \exp \left(- \frac{U}{kT} \right) \right) r^2 dr.$$

Онда

$$J_j = V \left(1 - (j-1) \frac{\omega}{V} \right), \quad j = 1, 2, \dots, N.$$

Бұл жақындаудан

$$Q_N = \prod_{j=1}^N \left(1 - (j-1) \frac{\omega}{V} \right), \quad Z = Z_{ид} \prod_{j=1}^N \left(1 - (j-1) \frac{\omega}{V} \right).$$

Еркін энергияны есептейік

$F = -kT \ln Z = F_{ид} - kT \ln Q_N$
 $\frac{N\omega}{V}$ деп есептесек. Бұл жеткілікті сиретілген газдарда дәлелденіні екенін келесіден көреміз.

$$\ln Q_N = \sum_{j=1}^N \ln \left(1 - (j-1) \frac{\omega}{V} \right) \approx - \sum_{j=1}^N (j-1) \frac{\omega}{V} = - \frac{\omega N(N-1)}{2V}$$

Осы түрден

$$F = F_{ид} + \frac{N(N-1)kT}{2V} \omega(T)$$

және **ішкі энергия** үшін табамыз

$$E = E_{ид} - \frac{N(N-1)kT^2}{2V} \frac{\partial \omega(T)}{\partial T} = \frac{3}{2} \left(1 - \frac{N-1}{3V} T \frac{\partial \omega(T)}{\partial T} \right). \quad (43)$$

әлсіз

идеалды емес

бірәтомды газ үшін **күй теңдеуін** аламыз

$$p = - \frac{\partial F}{\partial V} = p_{ид} + \frac{N(N-1)kT}{2V^2} \omega(T) = \frac{NkT}{V} \left(1 + \frac{N(N-1)\omega}{2V} \right). \quad (44)$$

Атомдардың потенциалдық байланыс энергиясын келесі түрде үлгісін жасайық (диаметрі **d** әлсіз байланысқан қатты шарлардың моделі, 4b суреті)

$$U(r) = \begin{cases} \infty, & \text{егер } r < d \\ U_{r>d}(r) \ll kT, & \text{егер } r > d \end{cases} \quad (45)$$

Бұл модель үшін

$$\omega(T) = 4\pi \int_0^d r^2 dr + 4\pi \int_d^\infty \left(1 - \exp \left(- \frac{u(r)}{kT} \right) \right) r^2 dr = 8v + \frac{V}{kT} \bar{\omega},$$

Мұндағы v – бір шардың көлемі, ал

$$\bar{\omega} = \frac{4\pi}{V} \int_d^\infty U(r) r^2 dr$$

$$p = \frac{NkT}{V} \left(1 + \frac{8v(N-1)}{V} + \frac{(N-1)}{kT} \bar{\omega} \right)$$

және **Ван-дер-Ваальс теңдеуімен** салыстырайық.

$$\left(p + \frac{a}{V^2} \right) (V - b) = NkT$$

$$p = \frac{NkT}{V} \left(1 + \frac{b - \frac{a}{NkT}}{V} + \frac{b^2}{V^2} + \dots \right).$$

Күй теңдеуі, қысымның үлкен диапазонынның газ үшін әділеттігін, әдетте мына түрде жазылады

$$p = \frac{NkT}{V} \left(1 + \frac{B(T)}{V} + \frac{C(T)}{V^2} + \dots \right).$$

$B(T), C(T)$ және т.б. вириалды коэффициенттер деп аталады. Ван-дер-Ваальс теңдеуінде $B(T) = b - \frac{a}{NkT}$, $C(T) = b^2$. Жоғарыдан алынған күй теңдеуімен салыстырсақ

$$b = 4(N-1)v \approx 4Nv, \quad \frac{a}{V} = -\frac{N(N-1)}{2} \bar{\omega}.$$

аламыз. Осыған сәйкес, b газдың барлық атомдардың төрт еселенген көлемін білдіреді, ал a/V жұптық байланыстың көлем бойынша орташа энергияның мәнін береді. Энергия үшін формуласы(43)

$$\frac{\partial \omega}{\partial T} = -\frac{V}{kT^2} \bar{\omega}, \quad E = \frac{3}{2} NkT + \frac{N(N-1)}{2} \bar{\omega} (\bar{\omega} < 0),$$

яғни идеалды біратомды газдың энергиясына атомдардың жұптық байланыс энергиясы қосылады.

N байланысқан атомдары бар газ үшін Гамильтон функциясы. Идеал газ моделінде атомдар бір-бірімен әсерлеспейді деп есептеледі. Сондықтан газдың толық энергиясы атомдардың кинетикалық энергияларының қосындысына тең болады. Ал нақты газда атомдар арасында белгілі бір өзара әсерлесу бар. Осы өзара әсерлесуді ескеру үшін **идеалды емес газ** ұғымы енгізіледі.

Егер атомдар арасындағы әсерлесу әлсіз болса, газды **әлсіз идеалды емес газ** деп қарастыруға болады. Бұл жағдайда өзара әсерлесудің әсерін негізгі идеал газ энергиясына енгізілетін шағын түзету ретінде қарастырамыз.

N атомнан тұратын біратомды газдың Гамильтон функциясы:

$$H = \sum_{i=1 \dots N} p_i^2 / (2m) + U(r_1, r_2, \dots, r_n)$$

Мұндағы: H — газ жүйесінің толық энергиясы; N — газдағы атомдар саны; p_i — i -атомның импульсі; m — атом массасы; $p_i^2 / (2m)$ — i -атомның кинетикалық энергиясы; U — атомдардың өзара әсерлесуінің потенциалдық энергиясы; r_i — i -атомның кеңістіктегі координатасы. Егер атомдардың өзара әсерлесуі жұптық сипатта болса, потенциалдық энергияны:

$$U = \sum_{i < j} \Phi(r_{ij})$$

түрінде жазуға болады.

Мұндағы:

$\Phi(r_{ij})$ — i және j атомдарының өзара әсерлесу потенциалы;

r_{ij} — екі атом арасындағы қашықтық;

$\Sigma (i < j)$ — атомдардың барлық әртүрлі жұптары бойынша қосынды.

Әлсіз өзара әсерлесу жағдайында потенциалдық энергияның шамасы салыстырмалы түрде аз болады. Сондықтан:

$$|U| \ll \Sigma (i=1 \dots N) p_i^2 / (2m)$$

Мұндағы: $|U|$ — өзара әсерлесудің потенциалдық энергиясының модулі; $\Sigma p_i^2 / (2m)$ — атомдардың толық кинетикалық энергиясы. Бұл шарт газдың қасиеттерін идеал газдың қасиеттеріне сүйеніп зерттеуге мүмкіндік береді.

Еркін энергия. Термодинамикалық жүйені сипаттауда маңызды шамалардың бірі — **Гельмгольцтің еркін энергиясы**. Ол температурасы, көлемі және бөлшектер саны берілген жүйенің тепе-теңдік қасиеттерін анықтауға мүмкіндік береді.

Еркін энергия: $F = U - TS$

Мұндағы: F — Гельмгольцтің еркін энергиясы; U — жүйенің ішкі энергиясы; T — абсолют температура; S — энтропия.

Статистикалық физикада еркін энергия статистикалық қосындымен тікелей байланысты:

$$F = -k_B T \ln Z$$

Мұндағы: k_B — Больцман тұрақтысы; T — абсолют температура; Z — канондық статистикалық қосынды.

Статистикалық қосынды жүйенің барлық мүмкін микрокүйлерінің қасиеттерін қамтиды:

$$Z = \Sigma_i \exp(-E_i / (k_B T))$$

Мұндағы: E_i — i -микрокүйдің энергиясы; k_B — Больцман тұрақтысы; T — абсолют температура; Σ_i — барлық мүмкін микрокүйлер бойынша қосынды.

Әлсіз идеалды емес газ үшін еркін энергияны идеал газдың еркін энергиясы мен өзара әсерлесуден туындайтын түзетудің қосындысы ретінде көрсетуге болады:

$$F = F_0 + \Delta F$$

Мұндағы: F_0 — идеал газдың еркін энергиясы; ΔF — атомдардың өзара әсерлесуінен пайда болатын түзету.

Егер атомдар арасындағы әсерлесу өте әлсіз болса, ΔF аз шама болады. Осылайша нақты газдың термодинамикалық қасиеттерін идеал газ моделінен ауытқу арқылы зерттеуге болады.

Ішкі энергия. Газдың **ішкі энергиясы** оның атомдарының микроскопиялық қозғалысының және олардың өзара әсерлесуінің энергияларынан тұрады. Жалпы түрде: $U = U_{\text{кин}} + U_{\text{пот}}$

Мұндағы: U — газдың толық ішкі энергиясы; $U_{\text{кин}}$ — атомдардың кинетикалық энергиясы; $U_{\text{пот}}$ — атомдар арасындағы өзара әсерлесудің потенциалдық энергиясы.

Біратомды идеал газ үшін ішкі энергия: $U_0 = (3/2) N k_B T$

Мұндағы: U_0 — идеал газдың ішкі энергиясы; N — атомдар саны; k_B — Больцман тұрақтысы; T — абсолют температура.

Әлсіз идеалды емес газда атомдардың өзара әсерлесуін ескергендіктен:

$$U = U_0 + \Delta U$$

Мұндағы: U — әлсіз идеалды емес газдың ішкі энергиясы; U_0 — идеал газдың ішкі энергиясы; ΔU — атомаралық өзара әсерлесуден пайда болатын түзету.

Статистикалық физикада ішкі энергияны статистикалық қосынды арқылы да анықтауға болады:

$$U = -\partial \ln Z / \partial \beta$$

мұндағы: $\beta = 1 / (k_B T)$

Мұндағы: Z — статистикалық қосынды; β — кері температураға байланысты шама; T — абсолют температура; ∂ — ішінара туынды белгісі.

Демек, статистикалық қосынды арқылы жүйенің ішкі энергиясын және басқа да термодинамикалық шамаларын анықтауға болады.

Бақылау сұрақтары:

- 1) Байланысқан N атомдары бар газ үшін Гамильтон функциясын көрсетіңіз.
- 2) Идеал біратомды газ үшін конфигурациялық интеграл мәні қандай?
- 3) Әлсіз идеал емес біратомды газ үшін күй теңдеуін жазыңыз.

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