Дәріс № 3 ФХҚКМ

**Тақырып**: Луивиль теоремасы, эргоиднты гипотеза.

**Мақсаты**: Лиувиль теориясының және эргоидтық гипотезаның негізгі ережелерін негіздеу.

Жүйенің микрокүйлерін бейнелейтін фазалық нүктелердің қозғалысы 1938 ж. ұсынылған Лиувилл теоремасына бағынады. Теорема бойынша, *фазалық нүктелердің тығыздығы фазалық кеңістікте қозғалысы кезінде тұрақты болады.* Математикалық түрде теорема былай жазылады:

* = 0*. (2.22)

Теореманы қорытып шығару үшін, фазалық нүктелердің қозғалысы сығылмайтын сұйықтықтың қозғалысына ұқсас деген болжам жасалады. (1)-теңдеу «фазалық сұйықтықтың» тығыздық сақталу принципін көрсетеді.

Лиувилл теоремасы басқаша түрде де айтылады: *фазалық нүктелердің белгілі бір саны бар фазалық көлем ансамбль жүйелері күйлерінің өзгерісіне байланысты энергия қабатында қозғалу барысында өзінің шамасын өзгертпейді.* Бұдан фазалық кеңістіктегі көлемнің кез келген элементі (бөлігі) уақыт өтісімен өзінің кескінін өзгерткенімен, не кеңімейді не сығылмайды деген қорытынды шығады. Луивилл теоремасының бұл анықтамасы *фазалық көлемнің сақталу принципі* деп аталады.

Лиувилл теоремасы тепе-теңдіктегі және тепе-теңдікте емес ансамбльдер үшін дұрыс орындалатын теорема.

*Эргоидтік гипотеза*. Лиувилл теоремасына сәйкес, фазалық жүйелердің фазалық кеңістікте қозғалысы кезінде фазалық кеңістіктің барлық бөліктерінің тығыздығы бірдей болады. Статистикалық механиканың негізгі принциптерінің анықтамасын беру үшін бұл қағиданы *эргоидтік* гипотезамен толықтыру қажет. Больцман және Максвелл ұсынған эргоидтік гипотезаның мағынасы: *v, N, U* шамалары тұрақты болатын оқшауланған жүйенің фазалық нүктесі бастапқы күйіне келер алдында фазалық кеңістіктегі барлық нүктелер арқылы өтеді.

Басқаша айтқанда, механикалық жүйе жеткілікті ұзақ уақыт ішінде барлық мүмкін болатын күйлерден өту арқылы өзінің бастапқы күйіне оралады, бұл кезде энергия сақталу заңы орындалады:

*U (или E) = H(q, p) = const*. (2.23)

Эргоидтікгипотезаны Максвелл «жолдың үздіксіздік принципі» деп атаған, бұл принцип дәлелденбейді, сондықтан ол гипотеза деп аталады. Ал реал жағдайларда фазалық нүктелері фазалық кеңістіктің ішіне ешқашан кірмейтін жүйелер болады. Мұндай жүйелер *бейэргоидтік жүйелер* деп аталады. Бейэргоидтік жүйелерге планетарлық жүйе мысал болады. Планетарлық жүйеде планеталар элиптика кеңістігінде орналасқан, ал элиптикаға перпендикуляр кеңістікте орналасатын орбиталдардың болуы да энергиялық жағынан мүмкін құбылыс.

Сөйтіп, эргоидтік гипотеза статистикалық механикада зерттелетін жүйелердің барлығы эргоидтік жүйе болулары шарт деген шектеу қояды.

Эргоидтік гипотеза Луивилл теоремасымен қоса статистикалық механиканың негізгі қағидаларын (принциптерін) береді. Бұл принциптер кейде постулаттар деп те аталады:

1. Тең ықтималдық принципі: оқшауланған жүйелер үшін фазалық кеңістіктің барлық бөліктері тең ықтималды.
2. Орташа мәндер туралы теорема: жүйеде *F(q, p)* шамасының уақыт бойынша анықталған орташа мәні оның ансамбльдер бойынша анықталған орташа мәніне тең.

Тығыздығы тұрақты ортада қозғалатын фазалық нүкте Луивилл теоремасы мен эргоидтік гипотеза бойынша фазалық кеңістіктегі мүмкін болатын барлық нүктелер арқылы өтеді деген тұжырым осы бірінші постулаттан шығады.

Бұл тұжырымды басқаша айтсақ, оқшауланған термодинамикалық жүйені бейнелейтін микроканондық ансамбльде барлық фазалық нүктелер фазалық кеңістікте біркелкі таралады.

Тең ықтималдық принципін қолданып күрделі оқиғалардың ықтималдығын анықтауға болады. Есептелінген теориялық нәтижелердің тәжірибелік нәтижелермен сай келетіні бұл принциптің дұрыстығын дәлелдейді.

Екінші принцип бойынша, жүйенің әр ансамблінің күйі жеткілікті ұзақ уақыт өткенде басқа ансамбльдерінің күйіне келеді. Сондықтан әрбір жеке жүйе үшін уақыт бойынша табылған орташа шама барлық ансамбльдер бойынша табылған орташа шамаға тең болады. Атап айтқанда, орта шамалар туралы теорема жүйенің термодинамикалық айнымалылары (қасиеттері) мен механикалық микроскопиялық сипаттамалары арасындағы байланысты табуға мүмкіндік береді.

Жүйенің кез келген термодинамикалық қасиеттері *Θ*, мысалы қысымы, энергиясы немесе энтропиясы динамикалық айнымалының *Θ (p, q)* уақыт бойынша орташа мәндері арқылы табылады. Мысалы газдың қысымы газдың қозғалыс мөлшерінің ыдыс қабырғасына (1см2, 1дм2-қа) тасымалдануының орташа жылдамдығымен өлшенеді.

Динамикалық айнымалының уақыт бойынша орташа мәні мына теңдеумен анықталады:

**, (2.24)

мұндағы *τ* - анықталатын термодинамикалық қасиеттің мәнін өлшеуге кеткен «жеткілікті ұзақ» уақыт. Ал ансамбльдер бойынша анықталатын орташа мәндері мына теңдеумен есептеледі:

** (2.25)

мұндағы - тығыздық. Бұл теңдеу *Θ-*ның барлық ансамбльдер бойынша  уақыт мерзімінде анықталған орташа мәнін береді.

Сөйтіп, орташа мәндер туралы теореманы былайша өрнектейді:

**. (2.26)

Бұл (5)-теңдеу жүйені бейнелеудің механикалық және термодинамикалық тәсілдерінің байланысын беретін негізгі теңдеу, ол тек эроидтік жүйелер үшін орындалады.

Эргоидтік гипотеза уақыт бойынша есептелген орташаны фазалық кеңістік бойынша есептелген орташамен алмастыруға (теңестіруге), басқаша айтқанда, бір жүйе үшін уақыт өтуі бойынша есептелген орташа мәнді көп жүйелер үшін бір моментте есептелген мәнмен теңестіруге мүмкіндік береді.

Уақыт өтуі бойынша бір фаза үшін есептелген орташа мәндері фазалық кеңістіктің барлық фазалары үшін  уақытта есептелген орташаларына сәйкес (тең) келетін жүйелер *эргоидтік жүйелер* деп аталады. Тең ықтималдық принципі орындалуы үшін жүйенің эргоидті болуы қажетті шарт. Алайда физикалық жүйелердің эргоидтігін тек постулат ретінде ғана айта аламыз.

Литература:

1.Оспанова А.К.,Омарова Р.А. Теоретические основы статистической термодинамики. Алматы. 2011.-с.103.

2.Смирнова Н.А. Методы статистической термодинамики в физической химии. М. 1982.5 экз.