ISSN 2518-1467 (Online),
ISSN 1991-3494 (Print)

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ
ҰЛТТЫҚ ҒЫЛЫМ АКАДЕМИЯСЫНЫҢ

Х А Б А Р Ш Ы С Ы

ВЕСТНИК

НАЦИОНАЛЬНОЙ АКАДЕМИИ НАУК
РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

THE BULLETIN

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES
OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

1944 ЖЫЛДАН ШЫҒА БАСТАҒАН
ИЗДАЕТСЯ С 1944 ГОДА
PUBLISHED SINCE 1944

1

АЛМАТЫ
АЛМАТЫ
ALMATY

2017

ҚАҢТАР
ЯНВАРЬ
JANUARY

«Қазақстан Республикасы Ұлттық ғылым академиясының Хабаршысы».
ISSN 2518-1467 (Online),
ISSN 1991-3494 (Print)
Меншіктенуші: «Қазақстан Республикасының Ұлттық ғылым академиясы»РҚБ (Алматы қ.)
Қазақстан республикасының Мәдениет пен ақпарат министрлігінің Ақпарат және мұрағат комитетінде 01.06.2006 ж. берілген **№5551-Ж** мерзімдік басылым тіркеуіне қойылу туралы куәлік

Мерзімділігі: жылына 6 рет.
Тиражы: 2000 дана.

Редакцияның мекенжайы: 050010, Алматы қ., Шевченко көш., 28, 219 бөл., 220, тел.: 272-13-19, 272-13-18, www: nauka-nanrk.kz, bulletin-science.kz

Типографияның мекенжайы: «Аруна» ЖК, Алматы қ., Муратбаева көш., 75.

«Вестник Национальной академии наук Республики Казахстан».
ISSN 2518-1467 (Online),
ISSN 1991-3494 (Print)
Собственник: РОО «Национальная академия наук Республики Казахстан» (г. Алматы)
Свидетельство о постановке на учет периодического печатного издания в Комитете информации и архивов Министерства культуры и информации Республики Казахстан **№5551-Ж**, выданное 01.06.2006 г.

Периодичность: 6 раз в год
Тираж: 2000 экземпляров

Адрес редакции: 050010, г. Алматы, ул. Шевченко, 28, ком. 219, 220, тел. 272-13-19, 272-13-18.
www: nauka-nanrk.kz, bulletin-science.kz

Адрес типографии: ИП «Аруна», г. Алматы, ул. Муратбаева, 75

Bulletin of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan.
ISSN 2518-1467 (Online),
ISSN 1991-3494 (Print)
Owner: RPA "National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan" (Almaty)
The certificate of registration of a periodic printed publication in the Committee of Information and Archives of the Ministry of Culture and Information of the Republic of Kazakhstan N 5551-Ж, issued 01.06.2006

Periodicity: 6 times a year
Circulation: 2000 copies

Editorial address: 28, Shevchenko str., of. 219, 220, Almaty, 050010, tel. 272-13-19, 272-13-18, http://nauka-nanrk.kz /, http://bulletin-science.kz

---

Address of printing house: ST "Aruna", 75, Muratbayev str, Almaty

BULLETIN OF NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES
OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN
ISSN 1991-3494
Volume 1, Number 365 (2017), 49 – 58

V. P. Malyshev, Y. S. Zubrina, A. M. Makasheva

Chemical and metallurgical institute named after Zh. Abishev, Karaganda, Kazakhstan.
E-mail: eia_hmi@mail.ru

BOLTZMANN DISTRIBUTION HOW AN INFINITY SEQUENCE AND THE CONVERGENT ROW

Abstract. The equilibrium Boltzmann distribution is an important and strict tool for the definition of entropy, since this function is not measured and only calculated in accordance with the Boltzmann law.

Thanks developed the commensurability coefficient of discrete and continuous eponymous distributions, which was designed by authors, the article provides an analysis of the statistical sum in the Boltzmann distribution on proportionality with the improper integral of eponymous function in the full range of members of a number of statistical sum at various combinations of temperature and varying of the particle energy. It was installed that a convergence of number on the basis of Cauchy, Maclaurin and equal commensurability of a series and an improper integral eponymous function features in each unit interval of variation series and of eponymous function.

The analysis of the obtained expressions for the commensurability coefficient and statistical sum was conducted, and a general expression for the full and residual statistical sum that can be calculated with any desired accuracy was found.

Key words: distribution, consistency, commensurability, statistical sum, convergent series, analysis.

УДК 541.1

В. П. Малышев, Ю. С. Зубрина, А. М. Макашева

Химико-металлургический институт им. Ж. Абишева, Караганда, Казахстан

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ БОЛЬЦМАНА КАК БЕСКОНЕЧНАЯ ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОСТЬ И СХОДЯЩИЙСЯ РЯД

Аннотация. Равновесное распределение Больцмана является важным строгим инструментом определения энтропии, поскольку эта функция не измеряется, а только вычисляется в соответствии с законом Больцмана.

Благодаря разработанному авторами коэффициенту соразмерности дискретных и непрерывных одноименных распределений, в статье приведен анализ статистической суммы в распределении Больцмана на соразмерность с несобственным интегралом одноименной функции в полном диапазоне членов ряда статистической суммы при различном сочетании температуры и шага варьирования энергии частиц. Установлена сходимость ряда по признаку Коши, Маклорена и равная соразмерность ряда и несобственного интеграла одноименной функции в каждом единичном интервале изменения ряда и одноименной функции.

Проведен анализ полученных выражений для коэффициента соразмерности и статистической суммы, а также найдено общее выражение для полной и остаточной статистических сумм, которое может вычисляться с любой заданной точностью.

Ключевые слова: распределение, последовательность, соразмерность, статистическая сумма, сходящийся ряд, анализ.

Введение. Равновесное распределение Больцмана является важнейшим, если не единственным строгим инструментом определения энтропии, поскольку эта функция не измеряется, а только вычисляется в соответствии с законом Больцмана [1, 2]:

$$P_i = \frac{N_i}{N} = e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}} / \sum_{i=1}^{m} e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}}, \quad (1)$$

где P_i – доля частиц с энергией ε_i ; N_i – число частиц, обладающих этой энергией; N – общее число частиц; m – число учитываемых уровней энергии, которое может быть бесконечным; k – постоянная Больцмана; T – абсолютная температура.

Делитель дроби в (1) представляет собой сумму состояний частиц или статистическую сумму, которая для различных объектов вычисляется тем или иным способом, включая прямой расчет по спектроскопическим данным, либо как непрерывная величина с переходом от суммирования к интегрированию [3]. Однако суммирование и интегрирование не являются тождественными процедурами ни в физическом, ни в математическом отношениях, так как в первом случае необходим учет действительного квантования энергии, к чему обязывает смысл константы Больцмана, а во втором различие возникает из неравенства $\Delta x \neq dx$ в дискретных и непрерывных распределениях даже при стремлении числа уровней энергии m к бесконечности.

Таким образом, вычисление статистической суммы является в той или иной степени приближенным. Однако при всей нетождественности непрерывных и дискретных распределений при некоторых условиях обеспечивается их соразмерность во всем диапазоне изменения функции, как это было показано нами ранее [4], и это создает возможность более строгого расчета статистической суммы и вместе с ней энтропии.

Методика определения соразмерности статистической суммы в дискретном и непрерывном выражениях. Как известно, основой дифференциального и интегрального исчислений служит сводимость дискретных зависимостей к непрерывным при стремлении интервала варьирования аргумента Δx к бесконечно малой величине dx. Но взаимосвязь дискретных и непрерывных распределений может оказаться определенной и продуктивной при фиксированных интервалах варьирования Δx.

В наибольшей мере это проявляется при установлении сходимости ряда, т.е. суммы дискретных величин, с помощью интегрального признака сходимости Коши, Маклорена [5], согласно которому ряд $\sum_{n=1}^{\infty} a_n$ сходится, если для функции $f(x)$, принимающей значения a_n в точках $x = n$, а именно $f(n) = a_n$, и при условии монотонного убывания $f(x)$ в области $x \geq n_0$ с соблюдением неравенства $f(x) \geq 0$, обеспечивается сходимость несобственного интеграла $\int_{n_0}^{\infty} f(x)\, dx$.

Тем самым этим признаком устанавливается определенная эквивалентность дискретного и непрерывного распределений переменной величины. В нашей работе [4] обоснована возможность расчета суммы ряда через несобственный интеграл одноименной функции, если для любого единичного интервала изменения ряда, $(n - 1) \div n$, отношение интеграла одноименной функции в этом интервале, а следовательно ее среднего значения, к соответствующему члену ряда a_n является постоянным, независимым от n:

$$K = \frac{\int_{n-1}^{n} f(x)dx}{a_n} = const \neq f(n). \quad (2)$$

В этом случае и весь несобственный интеграл относится к сумме ряда с таким же коэффициентом соразмерности:

$$K = \frac{\int_0^{\infty} f(x)dx}{\sum_{n=1}^{\infty} a_n}. \quad (3)$$

Отсюда следует формула для расчета суммы ряда

$$S = \sum_{n=1}^{\infty} a_n = \frac{1}{K} \int_0^{\infty} f(x)dx. \quad (4)$$

Применительно к данному выражению статистическую сумму необходимо выразить через общий член ряда, задав некоторый интервал варьирования энергии $\Delta\varepsilon$ и с обеспечением первого уровня энергии, равного нулю, в виде

$$a_n = e^{-(n-1)\Delta\varepsilon/kT}, \quad (5)$$

а одноименную функцию $f(x)$ – в виде

$$f(x) = e^{-\frac{(x-1)\Delta\varepsilon}{kT}}, \quad (6)$$

Здесь следует иметь в виду, что дробь $\Delta\varepsilon/kT$ является для предпринимаемого анализа величиной постоянной, т.е. рассматривается, как обычно, изотермическое распределение функции при некотором заданном значении $\Delta\varepsilon$. Это не мешает в дальнейшем для полученных решений варьировать любые комбинации T и $\Delta\varepsilon$, в том числе и функционально связанные. Поэтому во всех выкладках данную дробь можно обозначить как $b = \Delta\varepsilon/kT$.

Но прежде следует убедиться в сходимости статистической суммы по признаку Коши, Маклорена, взяв несобственный интеграл:

$$\int_0^\infty e^{-(x-1)\Delta\varepsilon/kT}\,dx = \int_0^\infty e^{-bx+b}\,dx = -\frac{1}{b}\left|e^{-bx+b}\right|_0^\infty = \frac{e^b}{b} = \frac{kT}{\Delta\varepsilon}e^{\frac{\Delta\varepsilon}{kT}}. \quad (7)$$

Интеграл сходится для постоянных T и $\Delta\varepsilon$, поэтому сходится и статистическая сумма

$$\sum_{n-1}^{\infty} e^{-(n-1)b} = \sum_{n-1}^{\infty} e^{-(n-1)\Delta\varepsilon/kT}.$$

Коэффициент соразмерности непрерывных и дискретных распределений (4) в данном случае выразится как

$$K = \frac{\int_{n-1}^{n} e^{-bx+b}dx}{e^{-(n-1)b}} = \frac{-\frac{1}{b}\left|e^{-bx+b}\right|_{n-1}^{n}}{e^{-(n-1)b}} = \frac{e^b-1}{b} = \frac{kT}{\Delta\varepsilon}\left(e^{\frac{\Delta\varepsilon}{kT}}-1\right). \quad (8)$$

Этот коэффициент не зависит от n; следовательно он применим для всего множества $\sum_{n=1}^{\infty} a_n$, которое имеет предел

$$\sum_{n-1}^{\infty} e^{-bn+b} = \frac{1}{K}\int_0^\infty e^{-bx+b}\,dx = \frac{b}{e^b-1}\cdot\frac{e^b}{b} = \frac{e^b}{e^b-1} = \frac{e^{\frac{\Delta\varepsilon}{kT}}}{e^{\frac{\Delta\varepsilon}{kT}}-1}. \quad (9)$$

Таким образом, статистическая сумма, а вместе с ней и распределение Больцмана получают обобщенную математическую определенность, которая в привычной индексации переменных приобретет форму

$$P_i = \frac{N_i}{N} = \frac{e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}}}{\sum_{i=1}^{\infty} e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}}} = \frac{e^{-\frac{(i-1)\Delta\varepsilon}{kT}}}{e^{\frac{\Delta\varepsilon}{kT}}}\left(e^{\frac{\Delta\varepsilon}{kT}}-1\right) = e^{-\frac{i\Delta\varepsilon}{kT}}\left(e^{\frac{\Delta\varepsilon}{kT}}-1\right). \quad (10)$$

В новой форме данная зависимость, как и выражения для коэффициента соразмерности (8) и статистической суммы (9), а вместе с этим и для математической энтропии Больцмана

$$H = -\sum_{i=1}^{\infty} P_i \ln P_i, \quad (11)$$

подходят не только для общего, но и численного анализа, а также прямого расчета всех обсуждаемых характеристик.

Анализ пределов изменения коэффициента соразмерности и статистической суммы. Коэффициент соразмерности (8) удобен для анализа пределов изменения в форме

$$K = \frac{e^{\frac{\Delta\varepsilon}{kT}}-1}{\frac{\Delta\varepsilon}{kT}}. \quad (12)$$

В методическом отношении важно убедиться в стремлении к полной соразмерности дискретного и непрерывного выражений статистической суммы при стремлении интервала варьирования энергии частиц к нулю. В самом деле, первоначально возникающая неопределенность

$$\lim_{\Delta\varepsilon\to 0}\frac{e^{\frac{\Delta\varepsilon}{kT}}-1}{\frac{\Delta\varepsilon}{kT}} = \frac{0}{0}$$

далее раскрывается по правилу Лопиталя с результатом

$$\lim_{\Delta\varepsilon\to 0}\frac{d\left(e^{\frac{\Delta\varepsilon}{kT}}-1\right)}{d\left(\frac{\Delta\varepsilon}{kT}\right)} = e^{\frac{\Delta\varepsilon}{kT}} \Rightarrow 1, \quad (13)$$

который указывает на отождествление сравниваемых распределений при $\Delta\varepsilon \to d\varepsilon$.

Но при очень грубом задании интервалов изменения энергии частиц получается противоположный результат, и рассматриваемые распределения становятся несоизмеримыми:

$$\lim_{\Delta\varepsilon\to\infty}\frac{e^{\frac{\Delta\varepsilon}{kT}}-1}{\frac{\Delta\varepsilon}{kT}}=\frac{\infty}{\infty}\Rightarrow\frac{d\left(e^{\frac{\Delta\varepsilon}{kT}}-1\right)}{d\left(\frac{\Delta\varepsilon}{kT}\right)}=e^{\frac{\Delta\varepsilon}{kT}}=\infty. \quad (14)$$

Этим определяется неизбежность ошибок при прямой замене дискретной суммы на непрерывную.

Что касается влияния температуры на соразмерность дискретного и интегрального выражений статистической суммы, то из самой формулы коэффициента соразмерности следует противоположный характер этого влияния в сравнении с $\Delta\varepsilon$: при $T\to 0$ $K\to\infty$, а при $T\to\infty$ $K\to 1$. Подобное влияние вполне естественно, поскольку при бесконечно высокой температуре относительная роль любых заданных интервалов варьирования энергии сводится к нулю, а при абсолютном нуле температуры имеется только нулевой уровень энергии, и любой заданный интервал варьирования энергии по отношению к нулевому значению энергии становится бесконечно большим, определяя невозможность вообще каких-либо распределений.

Влияние температуры на величину статистической суммы (9) выражается пределами:

$$\lim_{T\to 0}\frac{\frac{\Delta\varepsilon}{kT}}{e^{\frac{\Delta\varepsilon}{kT}}-1}=\frac{e^{\infty}}{e^{\infty}-1}=1, \quad (15)$$

$$\lim_{T\to\infty}\frac{\frac{\Delta\varepsilon}{kT}}{e^{\frac{\Delta\varepsilon}{kT}}-1}=\frac{1}{1-1}=\infty. \quad (16)$$

Такие пределы связаны с тем, что при $T = 0$ существует только первый, нулевой уровень энергии, вклад которого в статистическую сумму всегда равен единице, что непосредственно следует из формулы (5). При бесконечно высокой температуре несобственный интеграл (7) становится расходящимся, и это по признаку Коши, Маклорена определяет несходимость одноименного ряда. Физическая картина подобного состояния весьма условна и сводится к своеобразному равномерному «размазыванию» конечного числа частиц по бесконечному разнообразию энергетических уровней [3] и даже находится в противоречии с информационным вырождением термодинамической системы при бесконечно высокой температуре, когда разнообразие системы определяется только общим числом частиц и соответствующим пределом энтропии [6-11]. Однако эта особенность выходит за пределы предпринимаемого анализа статистической суммы и согласуется с существующим формальным подходом к подобному анализу [1-3]. Что касается влияния $\Delta\varepsilon$ на статистическую сумму, то оно и здесь противоположно воздействию температуры: при $\Delta\varepsilon\to 0$ эта сумма для данной температуры стремится к бесконечности, а при $\Delta\varepsilon\to\infty$ вся конечная энергия системы формально относится уже к первому «интервалу» и так же формально становится нулевой с первым и единственным членом ряда, равным единице.

Теоретически и практически целесообразной представляется задача по определению необходимого числа членов статистической суммы для расчета ее с некоторой заданной точностью. В рамках предпринятого подхода для рассмотрения подобной суммы в качестве сходящегося ряда данная задача имеет следующее решение.

Как показано в нашей работе [4], коэффициент соразмерности непрерывных и дискретных распределений (2) может быть использован не только для выражения полной суммы ряда (4), но и любой частичной суммы S_n через несобственный интеграл одноименной функции с верхним пределом n:

$$S_n=\frac{1}{K}\int_0^n f(x)dx. \quad (17)$$

Это интеграл для рассматриваемой задачи определяется как

$$S_n=\sum_{n=1}^{n}a_n=\frac{1}{K}\int_0^n e^{-(x-1)b}dx=-\frac{1}{Kb}\left|e^{-bx+b}\right|_0^n=\frac{e^b}{Kb}\left(1-e^{-bn}\right). \quad (18)$$

Подставляя сюда выражения для K (8) и $b = \Delta\varepsilon/kT$, получим формулу для расчета частичных сумм

$$S_n=\sum_{n=1}^{n}a_n=\frac{e^{-\frac{n\Delta\varepsilon}{kT}}-1}{e^{-\frac{\Delta\varepsilon}{kT}}-1}. \quad (19)$$

С ее помощью можно определить размер остаточной суммы

$$R_n = S - S_n = \frac{e^{\frac{\Delta\varepsilon}{kT}}}{e^{\frac{\Delta\varepsilon}{kT}}-1} - \frac{e^{-\frac{n\Delta\varepsilon}{kT}}-1}{e^{-\frac{\Delta\varepsilon}{kT}}-1} = \frac{e^{\frac{(1-n)\Delta\varepsilon}{kT}}}{e^{\frac{\Delta\varepsilon}{kT}}-1}. \quad (20)$$

Очевидно, что отношение остаточной суммы к полной сумме ряда может служить критерием точности ее расчета при ограничении числом членов n. С помощью формул (20) и (9) находим

$$\frac{R_n}{S} = e^{-\frac{n\Delta\varepsilon}{kT}}. \quad (21)$$

Вполне очевидно, что с увеличением учитываемых членов ряда вклад остаточной суммы уменьшается и ее доля, как и ошибка расчета, стремится к нулю. Но самое важное то, что отсюда можно непосредственно найти необходимое число членов ряда для расчета суммы ряда с заданной точностью, равной R_n/S в долях единицы:

$$n = -\frac{kT}{\Delta\varepsilon}\ln\frac{R_n}{S}. \quad (22)$$

Все выкладки данного раздела статьи подлежат численной проверке для конкретного представления о возможностях обсуждаемого подхода к анализу распределения Больцмана.

Расчетная часть и примеры использования полученных формул. В таблице 1 приведены результаты расчетов коэффициента соразмерности K и статистической суммы $S = \sum_{n=1}^{\infty} a_n$ в широком диапазоне температур и характерного шага варьирования энергии частиц с округлением до четырех значений цифр. При этом первый интервал варьирования энергии задан численно равным постоянной Больцмана, $\Delta\varepsilon = 1{,}3806505\cdot10^{-23} \approx 1{,}381\cdot10^{-23}$ Дж. Вычисления проводились с точностью до 7 разрядов числа в диапазоне $10^{-99}\div10^{99}$.

Из данных таблиц следует, что при наименьшем шаге варьирования $\Delta\varepsilon = 1{,}381\cdot10^{-23}$ Дж, начиная с 10 К, с точностью до 5% и лучше статистическая сумма сопоставима по коэффициенту соразмерности с соответствующей интегральной величиной. При более грубом интервале варьирования $\Delta\varepsilon$ подобная сопоставимость сдвигается в область более высоких температур: для $\Delta\varepsilon = 10^{-22}$ Дж – начиная со 100 К, для $\Delta\varepsilon = 10^{-21}$ Дж – с 1000 К, для $\Delta\varepsilon = 10^{-20}$ Дж – с 10^{-4} К, $\Delta\varepsilon = 10^{-19}$ Дж – с 10^5. При меньших температурах отождествление дискретного и непрерывного сумми-рования недопустимо.

Таблица 1 – Зависимость статистической суммы $S = \sum_{n=1}^{\infty} a_n$ (9)
и коэффициента соразмерности K (8) от температуры T и интервала варьирования энергии частиц $\Delta\varepsilon$

T, К	S и K при $\Delta\varepsilon$, Дж									
	$1{,}381\cdot10^{-23}$		10^{-22}		10^{-21}		10^{-20}		10^{-19}	
	S	K	S	K	S	K	S	K	S	K
0	1	∞	1	∞	1	∞	1	∞	1	∞
1	1,582	1,718	1,001	192,9	1,000	$3{,}94\cdot10^{29}$	1,000	$>10^{99}$	1,000	$>10^{99}$
10	10,51	1,052	1,940	1,468	1,001	192,9	1,000	$3{,}94\cdot10^{29}$	1,000	$>10^{99}$
50	50,50	1,010	7,415	1,076	1,307	2,248	1,000	$1{,}35\cdot10^{5}$	1,000	$5{,}53\cdot10^{60}$
100	100,5	1,005	14,31	1,037	1,940	1,468	1,000	192,9	1,000	$3{,}94\cdot10^{29}$
200	200,5	1,002	28,12	1,018	3,291	1,205	1,028	10,05	1,000	$1{,}48\cdot10^{14}$
300	300,5	1,002	41,92	1,012	4,662	1,131	1,098	4,217	1,000	$6{,}94\cdot10^{8}$
400	400,5	1,001	55,73	1,009	6,038	1,096	1,196	2,825	1,000	$4{,}04\cdot10^{6}$
500	500,5	1,001	69,53	1,007	7,415	1,076	1,307	2,248	1,000	$1{,}35\cdot10^{5}$
1000	1000	1,000	138,6	1,004	14,31	1,037	1,940	1,468	1,000	192,9
2000	2001	1,000	276,6	1,002	28,12	1,018	3,291	1,205	1,028	10,05
3000	3000	1,000	414,7	1,001	41,92	1,012	4,662	1,131	1,098	4,217
4000	4001	1,000	522,8	1,001	55,73	1,009	6,038	1,096	1,196	2,825
5000	5001	1,000	690,8	1,001	69,53	1,007	7,415	1,076	1,307	2,249
10^4	10^4	1,000	1381	1,000	138,6	1,004	14,31	1,037	1,940	1,468
10^5	10^5	1,000	$1{,}38\cdot10^{4}$	1,000	1381	1,004	138,6	1,004	14,31	1,037
10^6	10^6	1,000	$1{,}39\cdot10^{5}$	1,000	$1{,}38\cdot10^{4}$	1,000	1381	1,000	138,6	1,004

Что касается самой величины статистической суммы, то она косвенно свидетельствует о необходимости учета все большего числа членов своей последовательности, разумеется, с некоторой заданной точностью вычисления каждого члена ряда. Исходя из того, что любая статистическая сумма начинается с единицы и продолжается убывающими членами, можно утверждать, что в этой сумме необходимо учесть, по крайней мере, число членов $n = S$. Это число увеличивается с повышением температуры и с уменьшением интервала варьирования $\Delta\varepsilon$. Так для $\Delta\varepsilon = 1{,}381 \cdot 10^{-23}$ Дж и температуры 500 К потребуется учет более 500 членов суммы.

На самом деле при низких температурах и больших интервалах варьирования энергии, для которых характерен крутой спад в распределении членов суммы, необходимое их число для расчетов этой суммы с заданной точностью гораздо больше S.

Более непосредственно и строго это раскрывается с помощью выведенной формулы (22) (таблица 2) с округлением до целых чисел в бóльшую сторону.

Таблица 2 – Зависимость необходимого числа членов n от заданной точности расчета R_n/S суммы S при вариации шага $\Delta\varepsilon$ и температуры T

T, К	S и n при $\Delta\varepsilon = 10^{-22}$ Дж				S и n при $\Delta\varepsilon = 10^{-20}$ Дж			
	S	n при R_n/S			S	n при R_n/S		
		10^{-3}	10^{-4}	10^{-5}		10^{-3}	10^{-4}	10^{-5}
10	1,940	10	13	16	1,000	1	1	1
50	7,415	48	64	80	1,000	1	1	1
100	14,31	96	128	159	1,000	1	2	2
200	28,12	191	255	318	1,028	2	3	4
400	55,73	382	509	634	1,196	4	6	7
600	83,36	573	764	954	1,427	6	8	10
800	111,0	764	1018	1272	1,679	8	11	13
1000	138,6	954	1272	1590	1,940	10	13	16
2000	276,6	1908	2544	3180	3,291	20	26	32
3000	414,7	2862	3816	4770	4,662	29	39	48
4000	522,8	3816	5088	6360	6,038	39	51	64
5000	690,8	4770	6360	7950	7,415	48	64	80
10^4	1381	9540	12720	15900	14,31	96	128	159
10^5	$1{,}38 \cdot 10^4$	$9{,}54 \cdot 10^4$	$1{,}27 \cdot 10^5$	$1{,}59 \cdot 10^5$	138,6	954	1272	1590
10^6	$1{,}39 \cdot 10^5$	$9{,}54 \cdot 10^5$	$1{,}27 \cdot 10^6$	$1{,}59 \cdot 10^6$	1381	9540	12720	15900

Здесь помимо более наглядного выражения возрастающей зависимости необходимого числа членов суммы от задаваемой точности расчета этой суммы и явного численного превосходства n по сравнению с величиной суммы S во всех вариациях $\Delta\varepsilon$ и T приведены численные значения n, которые подлежат прямой проверке.

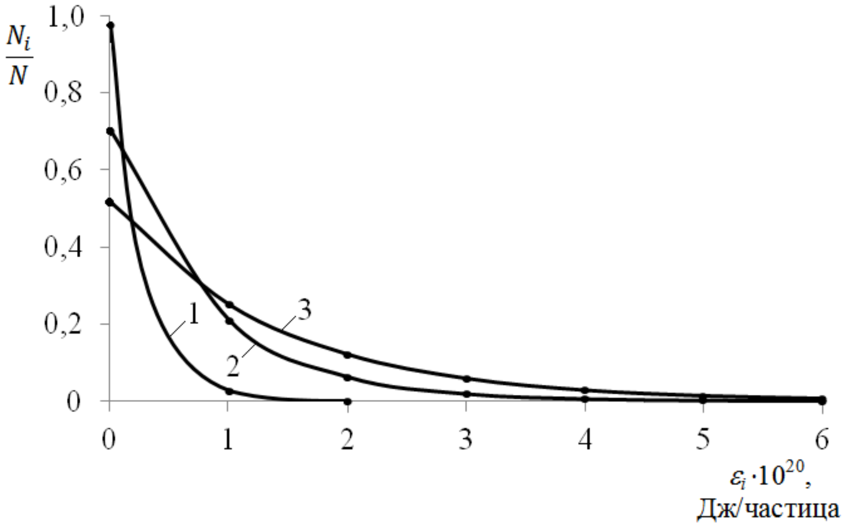
Это можно проиллюстрировать примером расчета a_n по формуле (5) при различных температурах, задав произвольное значение $\Delta\varepsilon = 10^{-20}$ Дж (таблица 3). Здесь же приведены подсчитанные с округлением до четвертого знака после запятой, а следовательно с точностью 10^{-4}, значения суммы ряда (обозначены как S_n) и полные значения суммы, рассчитанные по формуле (9) (обозначены как S и представленные с большей точностью, 10^{-5}), а также долевые величины членов суммы, рассчитанные по формуле (10), с целью определения в дальнейшем энтропии по формуле (11).

Из этой таблицы следует, что с заданной точностью расчета при учете семи значащих цифр и с округлением до 0,0001 статистические суммы совпадают как при почленном суммировании по формуле (5), так и при прямом расчете по формуле (9). Сравнивая с данными таблицы 2 при $\Delta\varepsilon = 10^{-20}$ Дж с заданной точностью 10^{-4}, удостоверяемся в практическом совпадении необходимого числа членов для вычисления частичной суммы в таблице 3: при 200 К n = 3, при 400 К n = 6, при 600 К n = 8 и n = 9, при 800 к n = 11, при 1000 К n = 13 и n = 14. Это же относится и к долевому распределению P_n.

Таблица 3 – Распределение членов статистической суммы a_n и их долевых значений P_n в зависимости от температуры

n	200 К		400 К		600 К		800 К		1000 К	
	a_n	P_n	a_n	P_n	a_n	P_n	a_n	P_n	a_n	P_n
1	1	0,9732	1	0,8364	1	0,7009	1	0,5955	1	0,5152
2	0,0268	0,0260	0,1636	0,1368	0,2991	0,2096	0,4045	0,2409	0,4848	0,2498
3	0,0007	0,0007	0,0268	0,0224	0,0895	0,0627	0,1636	0,0974	0,2350	0,1211
4	0	0	0,0044	0,0037	0,0268	0,0188	0,0662	0,0394	0,1139	0,0587
5	0	0	0,0007	0,0006	0,0080	0,0056	0,0268	0,0159	0,0552	0,0284
6	0	0	0,0001	0,0001	0,0024	0,0017	0,0108	0,0064	0,0268	0,0138
7	0	0	0	0	0,0007	0,0005	0,0044	0,0026	0,0130	0,0067
8	0	0	0	0	0,0002	0,0002	0,0018	0,0011	0,0063	0,0032
9	0	0	0	0	0,0001	0	0,0007	0,0004	0,0030	0,0016
10	0	0	0	0	0	0	0,0003	0,0002	0,0015	0,0008
11	0	0	0	0	0	0	0,0001	0,0001	0,0007	0,0004
12	0	0	0	0	0	0	0	0	0,0004	0,0002
13	0	0	0	0	0	0	0	0	0,0002	0,0001
14	0	0	0	0	0	0	0	0	0,0001	0
15	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
S_n	1,0275	–	1,1956	–	1,4268	–	1,6792	–	1,9408	–
S	1,02750	–	1,19561	–	1,42681		1,67922	–	1,94082	–
ΣP_n	–	1,000	–	1,000	–	1,000	–	1,000	–	1,000

Зависимость абсолютного и долевого распределений членов статистической суммы от температуры по мере ее повышения становится более сглаженной и требует учета большего числа членов. На рисунке представлена более наглядная картина изменения долевого содержания членов статистической суммы, а значит и долевого распределения частиц от температуры и уровня энергии частиц. Эти данные непосредственно нужны для расчета энтропии системы.



Зависимость распределения частиц по энергиям от температуры: 1 – при 200 К, 2 – 600 К, 3 – 1000 К.
Точки – a_n по формуле (5), линии – $f(x)$ по формуле (6)

Соответственно математическая энтропия системы по данным таблицы 3 и в соответствии с формулами (10) и (11) характеризуется следующей зависимостью от температуры:

T, К	200	400	600	800	1000
H	0,1267	0,5328	0,8705	1,3331	1,344

Относительно невысокие значения энтропии вполне коррелируют с резкими распределениями статистических сумм в выбранном примере довольно грубой вариации уровней энергии с шагом $\Delta\varepsilon = 10^{-20}$ Дж/частица. При меньшей величине $\Delta\varepsilon$, как отмечалось выше, потребовался бы учет гораздо большего числа членов – сотен и тысяч, и в этом случае точное знание ее предела по предложенной формуле (9) позволило бы применять обоснованные решения по ограничению числа членов суммы по формуле (22) с точностью, принимаемой для вычисления самой суммы. В свою очередь, это определило бы и точность расчета энтропии.

В любом случае возможность свободного комбинирования условий, влияющих на расчет статистической суммы, распределения Больцмана и энтропии, расширяет пределы использования этих основополагающих физико-химических величин и закономерностей.

Заключение.

1. На основании разработанного авторами коэффициента соразмерности дискретных и непрерывных одноименных распределений проведен анализ статистической суммы в распределении Больцмана на соразмерность с несобственным интегралом одноименной функции в полном диапазоне членов ряда статистической суммы при произвольном сочетании температуры и интервала (шага) варьирования энергии частиц. Установлена сходимость ряда по признаку Коши, Маклорена и равная соразмерность ряда и несобственного интеграла одноименной функции в каждом единичном интервале изменения ряда и одноименной функции.

2. Независимость коэффициента соразмерности от номера членов ряда

$$K = \frac{\int_{x=n-1}^{x=n} e^{-(x-1)\Delta\varepsilon/kT}dx}{e^{-(n-1)\Delta\varepsilon/kT}} = \frac{kT}{\Delta\varepsilon}\left(e^{\frac{\Delta\varepsilon}{kT}} - 1\right)$$

позволяет выразить полную статистическую сумму через этот коэффициент и определенное значение несобственного интеграла

$$\int_0^\infty e^{-(x-1)\Delta\varepsilon/kT}dx = \frac{kT}{\Delta\varepsilon}e^{\frac{\Delta\varepsilon}{kT}}$$

в виде расчетной формулы

$$\sum_{n=1}^{\infty} e^{-(n-1)\Delta\varepsilon/kT} = \frac{1}{K}\int_0^\infty e^{-(x-1)\Delta\varepsilon/kT}dx = \frac{e^{\frac{\Delta\varepsilon}{kT}}}{e^{\frac{\Delta\varepsilon}{kT}} - 1}.$$

Соответственно распределение Больцмана, необходимое для расчета энтропии по формуле $H = -\sum_{i=1}^{\infty} P_i \ln P_i$, получает более определенное выражение

$$P_i = e^{-\frac{i\Delta\varepsilon}{kT}}\left(e^{\frac{\Delta\varepsilon}{kT}} - 1\right).$$

В рамках этой же соразмерности определена возможность расчета необходимого числа членов суммы для вычисления ее с заданной точностью, равной отношению остаточной и полной суммы ряда R_n/S, в виде формулы

$$n = -\frac{kT}{\Delta\varepsilon}\ln\frac{R_n}{S}.$$

3. Анализ полученных выражений для коэффициента соразмерности и статистической суммы устанавливает ее тождество с одноименным несобственным интегралом только в области $\Delta\varepsilon \to 0$ и $T \to \infty$. В остальных комбинациях $\Delta\varepsilon$ и T прямая замена статистической суммы несобственным интегралом сопровождается ошибкой, доходящей до $K \to \infty$ при $\Delta\varepsilon \to \infty$ и $T \to 0$. Поэтому найденное общее выражение для полной статистической суммы является аналитически корректным и может вычисляться с любой заданной точностью.

4. Эта сумма при различных комбинациях $\Delta\varepsilon$ и T может изменяться от единицы (при $T \to 0$ или $\Delta\varepsilon \to \infty$) до бесконечности (при $T \to \infty$ или $\Delta\varepsilon \to 0$), соответственно определяя либо крутой спад, либо полную равномерность распределения членов суммы, а тем самым близкую нулю либо

бесконечно большую энтропию системы. В любом случае прямой расчет статистической суммы, а также долевого распределения частиц по энергиям в соответствии с законом Больцмана позволяет более строго применять этот закон к различным задачам статистической физики и физической химии.

ЛИТЕРАТУРА

[1] Больцман Л. Избранные труды. Молекулярно-кинетическая теория газов. Термодинамика. Статистическая механика. Теория излучения. Общие вопросы физики. – М.: Наука, 1984. – 590 с.

[2] Черчиньяни К. Теория и приложения уравнения Больцмана / Пер. с англ. – М.: Мир, 1978. – 496 с.

[3] Жуховицкий А.А., Шварцман Л.А. Физическая химия: Учебник для вузов. – 4-е изд., перераб. и доп. – М.: Металлургия, 1987. – 688 с.

[4] Малышев В.П., Макашева А.М., Зубрина Ю.С. О взаимосвязи и соразмерности дискретных и непрерывных зависимостей // Доклады НАН РК. – 2016. – № 1. – С. 49-56.

[5] Бронштейн М.Н., Семендяев К.А. Справочник по математике для инженеров и учащихся втузов. 13-е изд., исправленное. – М.: Наука, 1987. – 544 с.

[6] Малышев В.П. Основы термодинамики вещества при бесконечно высокой температуре. – Алма-Ата: Наука, 1986. – 64 с.

[7] Малышев В.П., Бисенбаева Ш.А., Мулдахметов З.М. Об информационном вырождении термодинамической системы при изобарическом нагревании до бесконечно высокой температуры // Докл. АН СССР. – Т. 318, № 2. – С. 368-371.

[8] Малышев В.П. Вероятностно-детерминированное отображение. – Алматы: Ғылым, 1994. – 376 с.

[9] Malyshev V.P., Kuspekova Sh.A., Nurmagambetova (Makasheva) A.M.. Thermodynamics of matter at infinite high temperature // 5th World Congress of Theoretically Oriented Chemists "WATOC'99". – London, 1999. – P. 222.

[10] Турдукожаева (Макашева) А.М. Применение распределения Больцмана и информационной энтропии Шеннона к анализу твердого, жидкого и газообразного состояний вещества (на примере металлов): Автореф. дис. ... докт. техн. наук: 05.16.08. – Караганда. – 36 с.

[11] Malyshev V.P., Turdukozhaeva A.M. New physical and chemical constants and prospects of its use for the explicit expression of thermodynamic functions // Journal of Chemistry and Chemical Engineering, ISSN 1934-7375, USA, David Publishing Company. – 2013. – Vol. 7, N 5. – P. 468-482.

REFERENCES

[1] Boltzmann L. Selected works. The molecular-kinetic theory of gases. Thermodynamics. Statistical mechanics. Radiation Theory. General questions of physics. M.: Nauka, 1984. 590 p. (in Russ.).

[2] Cercignani C. The theory and application of the Boltzmann equation. Trans. from English. M.: Mir, 1978. 496 p. (in Russ.).

[3] Zhuhovickij A.A., Shvarzman L.A. Physical chemistry: textbook for high schools. 4-th ed., Revised and ext. M.: Metallurgija, 1987. 688 p. (in Russ.).

[4] Malyshev V.P., Makasheva A.M., Zubrina Ju.S. Doklady NAN RK, **2016**, 1, 49-56 (in Russ.).

[5] Bronstein M.N., Semendjaev K.A. Handbook of mathematics for engineers and technical colleges students. 13-th ed., Revised. M.: Nauka, 1987. 544 p. (in Russ.).

[6] Malyshev V.P. Fundamentals of thermodynamics of matter at an infinitely high temperature. Alma-Ata: Nauka, 1986. 64 p. (in Russ.).

[7] Malyshev V.P., Bisenbaeva Sh.A., Muldahmetov Z.M. Dokl. AN SSSR, 318, 2, 368-371 (in Russ.).

[8] Malyshev V.P. Probabilistic and deterministic mapping. Almaty: Fylym, 1994. 376 p. (in Russ.).

[9] Malyshev V.P., Kuspekova Sh.A., Nurmagambetova (Makasheva) A.M.. Thermodynamics of matter at infinite high temperature. 5th World Congress of Theoretically Oriented Chemists "WATOC'99", London, 1999. P. 222 (in Eng.).

[10] Turdukozhaeva (Makasheva) A.M. Application of Boltzmann distribution and information entropy of Shannon to the analysis of solid, liquid and gaseous states of matter (on metals): Abstract of diss. Doctor of technical sciences: 05.16.08. Karaganda. 36 p. (in Russ.).

[11] Malyshev V.P., Turdukozhaeva A.M. Journal of Chemistry and Chemical Engineering, **2013**, 7, 5, 468-482 (in Eng.).

В. П. Малышев, Ю. С. Зубрина, А. М. Макашева

Ж. Әбішев атындағы Химия-металлургия институты, Қараганды, Қазақстан

ЖИНАҚТАЛАТЫН ҚАТАР ЖӘНЕ БІТПЕЙТІН РЕТТІЛІК СИЯҚТЫ БОЛЬЦМАННЫҢ БӨЛУІ

Аннотация. Больцманның бөлу тепе-теңдігінде бұл функция Больцман заңына сәйкес өлшембей, тек қана есептелінетіндіктен энтропиияны анықтаудың маңызды нақты құралы болып табылады.

Үздіксіз және дискретті бір аттас бөлулердің мөлшерлестік коэффициенті бойынша авторлардың арқасында дайындалған мақалада бөлшектердің энергиясын түрлендірудің әр түрлі үйлемсіміндегі температурасы мен қадамының статистикалық сома қатары мүшесінің толық диапазонындағы бір аттас функцияның меншіксіз интегралы мен мөлшерлестіктегі Больцманның бөлуінде статистикалық соманың талдауы келтірілген. Маклорен, Коши белгілері бойынша қатардың жинақтылығы мен қатардың тең мөлшерлестігі және бір аттас функция мен қатардың өзгеруінің әр даралық шегінде аттас функцияның меншіксіз интергралы анықталған.

Статистикалық сома және мөлшерлестік коэффицент үшін алынған көрініске талдау жасалды, сонымен қатар кез келген тағайындалған дәлдікпен есептелініп алатын, толық және қалдық статистикалық соманың жалпы көрінісі табылды.

Түйін сөздер: бөлу, реттілік, мөлшерлестік, статистикалық сома, жинақталатын қатар,талдау.

Сведения об авторах:

Малышев Виталий Павлович – доктор технических наук, профессор, академик Международной академии информатизации, заведующий лаборатории энтропийно-информационного анализа Химико-металлургического института им. Ж. Абишева, e-mail: eia_hmi@mail.ru

Зубрина Юлия Сергеевна – магистр технических наук, младший научный сотрудник лаборатории энтропийно-информационного анализа Химико-металлургического института им. Ж. Абишева, e-mail: eia_hmi@mail.ru

Макашева Астра Мундуковна – доктор технических наук, профессор, главный научный сотрудник лаборатории энтропийно-информационного анализа Химико-металлургического института им. Ж. Абишева, академик Международной академии информатизации, e-mail: eia_hmi@mail.ru

Publication Ethics and Publication Malpractice
in the journals of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan

For information on Ethics in publishing and Ethical guidelines for journal publication see http://www.elsevier.com/publishingethics and http://www.elsevier.com/journal-authors/ethics.

Submission of an article to the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan implies that the described work has not been published previously (except in the form of an abstract or as part of a published lecture or academic thesis or as an electronic preprint, see http://www.elsevier.com/postingpolicy), that it is not under consideration for publication elsewhere, that its publication is approved by all authors and tacitly or explicitly by the responsible authorities where the work was carried out, and that, if accepted, it will not be published elsewhere in the same form, in English or in any other language, including electronically without the written consent of the copyright-holder. In particular, translations into English of papers already published in another language are not accepted.

No other forms of scientific misconduct are allowed, such as plagiarism, falsification, fraudulent data, incorrect interpretation of other works, incorrect citations, etc. The National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan follows the Code of Conduct of the Committee on Publication Ethics (COPE), and follows the COPE Flowcharts for Resolving Cases of Suspected Misconduct (http://publicationethics.org/files/u2/New_Code.pdf). To verify originality, your article may be checked by the Cross Check originality detection service http://www.elsevier.com/editors/plagdetect.

The authors are obliged to participate in peer review process and be ready to provide corrections, clarifications, retractions and apologies when needed. All authors of a paper should have significantly contributed to the research.

The reviewers should provide objective judgments and should point out relevant published works which are not yet cited. Reviewed articles should be treated confidentially. The reviewers will be chosen in such a way that there is no conflict of interests with respect to the research, the authors and/or the research funders.

The editors have complete responsibility and authority to reject or accept a paper, and they will only accept a paper when reasonably certain. They will preserve anonymity of reviewers and promote publication of corrections, clarifications, retractions and apologies when needed. The acceptance of a paper automatically implies the copyright transfer to the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan.

The Editorial Board of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan will monitor and safeguard publishing ethics.

Правила оформления статьи для публикации в журнале смотреть на сайте:

www:nauka-nanrk.kz

ISSN 2518-1467 (Online), ISSN 1991-3494 (Print)

http://www.bulletin-science.kz/index.php/ru/

Редакторы *М. С. Ахметова, Д. С. Аленов, Т. М. Апендиев*
Верстка на компьютере *Д. Н. Калкабековой*

Подписано в печать 24.02.2017.
Формат 60х881/8. Бумага офсетная. Печать – ризограф.
12,4 п.л. Тираж 2000. Заказ 1.

Национальная академия наук РК
050010, Алматы, ул. Шевченко, 28, т. 272-13-18, 272-13-19