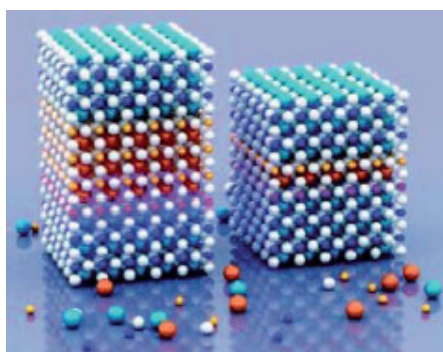


**ЎЗБЕКИСТОН РЕСПУБЛИКАСИ ОЛИЙ ВА ЎРТА МАХСУС
ТАЪЛИМ ВАЗИРЛИГИ**

**ЖИЗЗАХ ДАВЛАТ
ПЕДАГОГИКА УНИВЕРСИТЕТИ**



***ТЕРМОДИНАМИКА ВА СТАТИСТИК ФИЗИКА
МАРУЗАЛАР МАТНИ***

ЖИЗЗАХ – 2022

© Жиззах Давлат Педагогика Университети– 2022. Жиззах.

Термодинамика ва статистик физика фани бўйича ушбу маърузалар матни давлат таълим стандарти асосида ишлаб чиқилган. Маърузалар матни Жиззах Давлат Педагогика Университети Илмий кенгаши томонидан 2021 йил 27 февраль № 2 сонли йиғилиш қарори билан тасдиқланган. Маърузалар матни олий ўқув юртларининг физик-бакалавр мутахассислиги бўйича таълим олаётган талабаларга ва физик мутахассисларга мўлжалланган.

© Н.А. Тайланов *Термодинамика ва статистик физика*
Термодинамика и статистическая физика
Thermodynamics and statistical physics

Маърузалар матни. – 2021 йил.

1- БОБ

СТАТИСТИК ФИЗИКАНИНГ АСОСИЙ ТАСАВВУРЛАРИ ВА УМУМИЙ МЕТОДЛАРИ

1.2. Статистик физикага кириш

Статистик физика атом, молекула, ион каби жуда кўп зарралардан ташкил топган система - макроскопик системаларнинг хоссаларини, уларда кечадиган жараёнларни ва қонуниятларни ўрганади. Макроскопик системанинг зарралари классик ёки квант физика қонунларига бўйсунушига қараб классик ва квант статистик физикага бўлинади, макроскопик системаларда статистик қонуниятлар ўринли бўлади. Микроскопик физика нуктаи-назаридан макроскопик системани ташкил қилган ҳамма зарраларнинг ўрни ва ҳаракат қонуниятлари маълум бўлса, унинг ҳолати аниқланган дейилади. Бошланғич вақтда айрим зарраларнинг ўрни ва уларнинг ҳаракати қонуниятларини билган ҳолда, классик механика ёки квант механика қонунлари бўйича уларни кейинги ихтиёрий вақт моментидаги ҳолатини аниқлаш мумкин. Шундай қилиб, берилган вақтда макроскопик система ҳолатини аниқлаб қолмасдан, балки вақт давомида бу ҳолатнинг ўзгаришини ҳам кузатиш мумкин. Аммо система микроҳолатининг вақт бўйича ўзгариши, зарраларнинг кўплиги ва уларнинг доимий ҳаракати туфайли, ғоят мураккаб ва чигал характерга эга бўлади.

Макроскопик системанинг хоссаларини классик ёки квант физика қонунлари ёрдамида ўрганишни қараб чиқамиз. Ҳар бир зарра уни ўраб турган зарралар ҳосил қилган майдон ва ташқи майдон таъсирида ҳаракат қилади. Ҳар иккала типдаги майдон таъсирида ҳаракат қилаётган зарралар учун ҳаракат тенгламаларини ёзиш мумкин. Бундай тенгламалар сони системанинг эркинлик даражаси сонига тенг бўлади.

Агар система N та заррадан ташкил топган бўлса, тенгламалар сони $3N$ та бўлади. Бундай тенгламаларни ечиш амалда бажариб бўлмайдиган вазифадир. Бу масала амалга оширилган тақдирда ҳам барча зарралар учун бошланғич шартларни ёзиб бўлмайди, демак бу шартларни қаноатлантирувчи ечимни ҳам ёзиб бўлмайди. Шунинг учун унинг динамик ҳаракатларини амалда тадқиқ қилиш мумкин эмас.

Хулоса: Жуда кўп зарралардан ташкил топган системанинг хоссаларини классик ёки квант механика тенгламалари орқали ўрганиб бўлмайди.

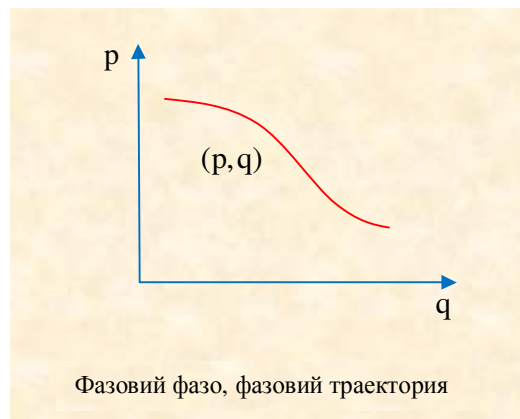
Демак, макроскопик система ҳолатини аниқлаш учун статистик қонуниятни яратиш мақсадга мувофиқ. Бу масала эҳтимоллик назарияси билан боғланган. Шундай қилиб, *статистик физиканинг асосий вазифаси:* эҳтимоллик назариясига асосланиб, тақсимот функцияларини топиш, макроскопик системанинг фундаментал қонуниятларини кашф этиш, тушунтириш, система ҳолатини характерловчи термодинамик катталикларни ва улар орасидаги асосий муносабатларни топишдан иборатдир.

1.2. Фазавий фазо

Макроскопик система ҳолатини, умуман олганда, классик ёки квант механика ёрдамида тавсифлаш мумкинлигини юқорида эслатиб ўтдик. Қулайлик учун аввал классик механика ўринли деб қарайлик. Макроскопик система сифатида N та бир хил зарралардан ташкил топган V ҳажмли *идеал газни* олиб қарайлик. Статистик физикада система ҳолатини қўшма параметрлар мажмуаси (q_i, p_i) билан тавсифлаш қабул қилинган. Бу ерда q_i ва p_i - умумлашган координаталар ва умумлашган импульслар ($i = 1, 2, \dots, 3N$). Зарраларни учта эркинлик даражасига эга бўлган моддий нукталар деб қараймиз. Классик физикада ўзаро таъсирлашмайдиган N заррадан ташкил топган механик системанинг ҳар бир эркинлик даражасига тўғри келган умумлашган координата ва импульс ҳамда вақтга боғлианиши биринчи тартибли $6N$ -та Гамильтон тенгламалар системаси билан аниқланади. Бу ерда p_i – умумлашган импульс ва координаталар қуйидаги муносабатлар орқали аниқланади

$$p_i = -\frac{\partial H}{\partial q_i}, \quad q_i = -\frac{\partial H}{\partial p_i}. \quad (1.1)$$

Микроскопик системани Гамильтон тенгламалари системасининг ўрнига $3N$ та иккинчи тартибли Лагранж тенгламалари системаси билан ҳам тавсифлаш мумкин. Бизга маълумки, бундай катта сондаги тенгламалар системасини аниқ ечиш мумкин эмас. Шунинг учун, катта сондаги зарралардан ташкил топган макроскопик система ҳолатини тавсифлашда статистик метод қўдданилади. Гамильтон принципи билан боғлиқ бўлган фазалар фазоси методи билан танишиб чиқамиз. Координата ўқлари умумлашган координаталар q_1, q_2, \dots, q_N ва умумлашган импульслар, p_1, p_2, \dots, p_N дан иборат бўлган $6N$ ўлчовли фазавий ортогонал фазо - фазалар фазоси дейилади.



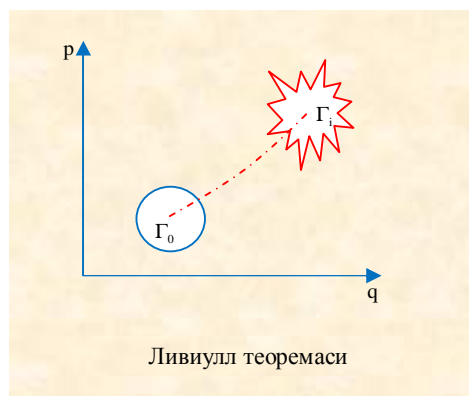
Бундай фазонинг ҳар бир нуқтаси системанинг динамик микроҳолатини ифодалайди. Фазовий координата системасидаги нуқтадан фарқ қилиш учун фазалар фазосидаги нуқта *тасвирий нуқта* деб аталади. Фазалар фазосидаги система ҳолатининг ўзгаришини акс эттирувчи траектория тасвирий траектория ёки системанинг *фазовий портрети* дейилади. Бир хил энергияли ҳолатлар сони айниш карралиги ёки квант ҳолатлар сони *статистик вазн* деб аталади. Квант ҳолатлар сонини билиш статистик физикада муҳим ўрин тутди ва одатда $\Omega(\epsilon)$ ёки $q(\epsilon)$ каби белгиланади, $\epsilon, \epsilon+d\epsilon$ энергия интервалига тўғри келган квант сон $d\Omega$ билан белгиланади. Квант ҳолатлар сонини ҳисоблаш учун шу энергияга тўғри келган фазалар фазоси ҳажмини битта квант ҳолат ҳажми ϵ га бўлиш керак, яъни системанинг эркинлик даражалар сони f та бўлса, квант ҳолатлар сони

$$\Omega(\epsilon)=h^{-f}\Gamma(\epsilon), \quad d\Omega(\epsilon)=h^{-f}d\Gamma(\epsilon)=h^{-f}\frac{\partial\Gamma(\epsilon)}{\partial\epsilon}d\epsilon,$$

бўлади, бу ерда Γ - фазалар фазосининг ҳажми.

1.3. Лиувилл теоремаси

Фазалар фазоси $q = \{q_1, q_2, \dots, q_{3N}\}$, $p = \{p_1, p_2, \dots, p_{3N}\}$ да ихтиёрий ёпиқ S_0 соҳани танлаб оламиз ва ундаги бирорта A нуқтани кўриб чиқамиз. Фазалар фазосида нуқтани танлаш барча умумлашган координата ва импульсларнинг қийматларини олдиндан белгилаб беради. Шунинг учун бирорта t_0 вақт momentiдаги бошланғич шартлар A нуқта орқали берилади, деб фараз қилиш мумкин. Ушбу фикрни S_0 соҳадаги барча нуқталарга қўллаёмиз, яъни S_a соҳадаги барча A_i нуқталарни t_0 вақт momentiда «бошланғич» деб қараймиз. Танланган соҳадаги A_i нуқталар вақт ўтиши билан фазалар фазосида тасвирий траекторияларни чизади ва $t=t_0+\tau$ вақт momentiда улар B_i нуқталарга ўтади. Бу нуқталар янги соҳа S_i ташкил қилади. S_i соҳанинг шакли албатта S_0 нинг шаклидан фарқ қилиши мумкин. Танланган соҳадаги тасвирий нуқталар сони системанинг ҳаракати давомида ўзгармасдан қолади, чунки уларнинг бирортаси ҳам танланган соҳадан ҳеч қачон чиқиб кетолмайди.

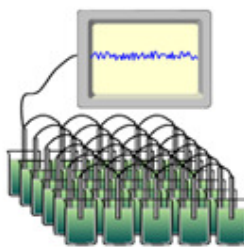


Нукталардан бирортаси соҳа чегарасидан ўтиб кетди деб фараз қилайлик, бу ҳолда у шу моментда чегарадаги бошқа нуктанинг жойини эгаллаган бўлади. Лекин тасвирий нукталарнинг ҳаракати унинг фазалар фазосида берилган вақт моментидида эгаллаган ҳолати билан тўлиқ аниқланади.

Демак, битта нуктанинг чиқиб кетиши иккинчи нуктанинг кириб келишига олиб келади. Шундай қилиб бошланғич вақт моментидида танланган соҳада жойлашган бирорта ҳам нукта ундан ташқарига чиқиб кетолмайди. Демак, бошланғич моментда берилган Γ_0 ҳажмли S_0 соҳа ёрдамида $t=t_0+\tau$ моментда Γ_t ҳажмли S_t соҳани тузиш мумкин экан. Шу маънода Γ_t вақтнинг функцияси бўлади. Табиий равишда савол туғилади: $\Gamma_t = \Gamma(t)$ функция қандай кўринишга эга ва у системанинг ҳаракати давомида қандай ўзгаради? *Лиувил теоремаси:* *Ҳар бир тасвирий нуктанинг фазавий траекторияси бўйлаб ҳаракати туфайли вақт ўтиши билан фазалар фазосида танланган соҳанинг шакли ўзгаради, аммо унинг ҳажми ўзгармасдан қолади.*

Юқорида, кўп зарралардан ташкил топган макроскопик система динамик ҳолатини аниқлаш амалий жиҳатдан мумкин эмаслигини, аммо янги қонуният эҳтимоллик назарияси билан боғланган статистик қонуният ўринли эканлигини эслатиб ўтган эдик. Катта сондаги зарралардан ташкил топган макроскопик система ҳолатини аниқлаш учун термодинамик катталикларнинг ўртача қийматини топиш зарур. Статистик физиканинг асосий вазифаларидан бири динамик катталиклар хоссаларидан фойдаланиб макроскопик катталикларни, масалан, термодинамик функцияларни ҳисоблашдир. Шунинг учун биринчи навбатда тажрибада ўлчаниладиган катталикларнинг статистик таърифи билан танишиб чиқамиз.

Амалда юқорида гапирилган тенгламаларни ечишдаги қийинчиликлар сабабли вақт бўйича ўртачаларни ҳисоблаб бўлмайди. Қийинчиликларни эргодик гипотезага (назария) таяниб четлаб ўтиш мумкин. Бунга асосан вақт бўйича ўртачаларни *ансамбль* бўйича ўртачалар билан алмаштириш мумкин.



Статистик ансамбль

Ансамбль – бир хил шароитда тайёрланган бир хил системалар тўплами. Кейинроқ бу таърифга яна қайтамиз. Бу эҳтимолликни аниқлаш учун катта сондаги зарралардан ташкил топган берк макроскопик системани жуда кўп сондаги системачаларга бўламиз. Бу ерда системачалар ҳам катта сондаги зарралардан ташкил топган деб олинади. Кўпинча системачалар тўплами *статистик ансамбль* деб юритилади. Агар системачаларнинг ўзаро таъсир энергияси шу системача ички энергиясидан жуда кичик бўлса, бундай системачалар ўзаро боғланмаган ёки *мустақил системачалар* деб юритилади. Системачалар тамомила берк бўла олмайди. Аксинча, улар бошқа системачалар билан доимо узлуксиз таъсирлашади. Системачанинг квазиберклиги унча катта бўлмаган вақт оралиғида ўринли бўлади, чунки таъсирлашиш кучсиз бўлишига қарамасдан етарлича узоқ вақт давомида у катта эффектларга олиб келиши мумкин. Шунини таъкидлаш лозимки, системачадаги кучсиз таъсирлар натижасида статистик мувозанат ҳолат юзага келади. Бу шу нарсани англатадики, ҳамма мумкин бўлган микроҳолатлар эҳтимолликларининг йиғиндиси бирга тенг бўлиши керак. Агар статистик тақсимот маълум бўлса, у ҳолда системача ҳолатини аниқловчи термодинамик катталарнинг ўртача қийматларини ҳисоблай оламиз.

Назорат саволлари

1. Агар система N та заррадан ташкил топган бўлса, тенгламалар сони нечта бўлади.
2. Фазалар фазосидаги система ҳолатининг ўзгаришини акс эттирувчи траектория қандай аталади?
3. Лиувилл теоремасини таърифлаб беринг.
4. Қандай системачалар тўплами статистик ансамбль деб юритилади.

2- БОБ

ГИББСНИНГ МИКРО ВА КИЧИК КАНОНИК ТАҚСИМОТЛАРИ. КВАЗИКЛАССИК ВА КЛАССИК ТАҚСИМОТЛАР

2.1. Гиббснинг микро ва кичик каноник тақсимотлари

Замонавий статистик физикада ташқи системалар билан иссиқлик контактида бўлган системанинг микроҳолатларидаги энергия қийматлари Гиббснинг каноник тақсимоти билан тавсифланади. Мувозанат ҳолатнинг тақсимот функциясини аниқлаш учун Гиббс (1901-йил) термодинамик



Джозайя Уиллард
Гиббс
(1839–1903).

мувозанатдаги берк система микроҳолатлари тенг эҳтимолларга эга деган фаразни айтади. Табиийки, системанинг ташқи муҳит билан боғланиш характериға қараб аниқланиши лозим бўлган тақсимот функциялари ҳам ҳар хил (микрoканоник, кичик каноник ва катта каноник тақсимотлар) бўлади.

Системадаги зарралар квант механика қонуниятиға бўйсинувчи зарралар бўлсин. Системани жуда кўп квазибоғланмаган мустақил системачаларға ажратамиз. Бу системачалар орасидаги ўзарo таъсир энергиясининг, система тўла энергиясига ҳиссаси жуда кам бўлсада, аммо система ва системачанинг турли хил энергияли квант ҳолатларға ўтишиға таъсир кўрсатади. Система ҳолатини аниқлаш учун ихтиёрий танлаб олинган системачанинг қандайдир ϵ_i энергияли ҳолатға тушиш эҳтимоллиги $W(\epsilon_i)$ ни топайлик. Системачалар ҳам катта сондаги зарралардан ташкил топган, биз бундан кейин системачани система деб қабул қиламиз.

Берк системани $\epsilon = \epsilon_i + \delta\epsilon_i$ энергия интервалида топиш эҳтимоллиги $W(\epsilon) = W_i(\epsilon_i)$ энергияли квант ҳолатлар сонига пропорционал бўлади, чунки ϵ_i энергияли квант ҳолатлар сони қанча кўп бўлса, системанинг ана шундай энергияли ҳолатда топиш эҳтимоллиги ҳам шунча катта бўлади. Демак, берк системанинг берилган энергияли ҳолатлардан бирида бўлиш эҳтимоллиги квант ҳолатлар сони $\Omega(\epsilon_i)$ га пропорционал бўлади, яъни

$$\Omega = \Omega(\epsilon_i) . \quad (2.1)$$

Бу ифода *Гиббснинг микроканоник тақсимоти* дейилади. Бу яккаланган берк система ҳолати учун, яъни ташқи муҳит билан ўзарo таъсирда бўлмаган, энергияси ва зарралар сони доимий бўлган берк система ҳолати учун *микрoканоник тақсимот* деб юритилади. Реал ҳолларда система ташқи муҳит билан ҳар доим ўзарo таъсирда бўлади. Чунки уни ташқи системадан мутлақо яккалаш мумкин эмас. Шунинг учун кўпинча термостатға туширилган система қаралади. Биз қарайдиган ҳол учун система деб ихтиёрий танланган системачани, термостат деб эса ўша қолган системачалар тўплами олинади. Термостат ва системача энергияси

$$E = E_k^{(0)} + \varepsilon_i + \varepsilon_n \approx E_k^{(0)} + \varepsilon_i,$$

бу ерда $E_k^{(0)}$ – k ҳолатда ётган термостат энергияси, $\varepsilon_n = k$ ҳолатда ётган система энергияси, ε_i - системанинг термостат билан ўзаро таъсир энергияси. Системани $\varepsilon = \varepsilon_i + \delta\varepsilon_i$ энергияли интервалда бўлиш эҳтимоллиги

$$W_i \approx \Omega_0(\varepsilon_i),$$

$$W_i \approx \Omega_0(E - \varepsilon_i)\Omega(\varepsilon_i),$$

$$W_i \approx \Omega_0(E - \varepsilon_i)\Omega_0(\varepsilon_i).$$

Алмаштиришлар натижасида қуйидаги ифодани оламиз

$$W_i = \text{const}, \quad \exp\left(-\frac{\varepsilon_i}{\theta}\right)\Omega_0(\varepsilon_i),$$

$$\text{const} = \frac{1}{\sum_i \exp\left(-\frac{\varepsilon_i}{\theta}\right)\Omega_0(\varepsilon_i)} \quad (2.2)$$

Бу ифода зарралар сони доимий бўлган мувозанатли система ҳолатини аниқловчи каноник тақсимот бўлиб, Гиббснинг *кичик каноник тақсимоти* деб юритилади.

2.2. Гиббснинг классик ва квазиклассик тақсимотлари.

Агар мувозанатдаги берк система катта сондаги зарралардан ташкил топган бўлса, система энергияси узлуксиз бўлади. Чунки ҳар бир квант зарра дискрет энергия спектрига эга. Шу сабабли система энергияси узлуксиз кўринишни олади, системани аниқ бир энергияли ҳолатда топиш мумкин бўлмай қолади. Бундай ҳолларда системанинг аниқ энергияли ҳолатда эмас, балки $\varepsilon = \varepsilon + d\varepsilon$ энергияли интервалда бўлиш эҳтимоллиги қаралади. Бу ҳолатда эҳтимоллик тақсимоти ҳам узлуксиз функция деб қаралади. Бунинг учун узлукли функция $\exp\left(-\frac{\varepsilon_i}{\theta}\right)$ билан, узлуксиз функция $\exp\left(-\frac{\varepsilon}{\theta}\right)$ билан, квант ҳолатлар сони $\Omega(\varepsilon_i)$, энергиянинг $\varepsilon = \varepsilon + d\varepsilon$ интервалидаги квант ҳолатлар сони $\Omega(\varepsilon)$ билан статистик йиғинди статистик интеграл билан, демак, системани ε_i энергияли ҳолатда топиш эҳтимоллиги W_i системани энергия интервалида топиш эҳтимоллиги dW билан алмаштирилади ва натижада қуйидаги кўринишдаги ифодани оламиз

$$dW = \frac{\exp\left(-\frac{\varepsilon_i}{\theta}\right) d\Omega}{\int \exp\left(-\frac{\varepsilon_i}{\theta}\right) d\Omega}. \quad (2.3)$$

Бу ифода *Гиббснинг квазиклассик тақсимоти* дейилади. Бу ифодада Γ - фазалар фазосининг ҳажми. Гиббснинг квазиклассик тақсимоти ифодасини қуйидагича ёзиш мумкин

$$dW = \frac{\exp\left(-\frac{\varepsilon_i}{\theta}\right) d\Gamma}{\int \exp\left(-\frac{\varepsilon_i}{\theta}\right) d\Gamma}. \quad (2.4)$$

Бу ифода *Гиббснинг классик тақсимоти* дейилади. Бу ифодани эҳтимолликнинг нормаллашган зичлиги орқали қуйидагича ёзиш мумкин

$$\rho(p, q) = \frac{\exp\left(-\frac{\varepsilon_i}{\theta}\right)}{\int \exp\left(-\frac{\varepsilon_i}{\theta}\right) d\Gamma}. \quad (2.5)$$

Квазиклассик тақсимотдан фойдаланиб, статистик температура θ ни ҳисоблашни мумкин. Фараз қилайлик, мувозанатли берк система $N = 1$ заррадан ташкил топган бўлсин. Бу ҳолда битта зарра учун ҳолат функцияси ифодаси

$$Z = \int \exp\left(-\frac{\varepsilon}{\theta}\right) d\Omega = \left(\frac{2\pi n\theta}{h^2}\right)^{3/2} V.$$

ифодага тенглигини оламиз. Олинган ифодалардан фойдаланиш натижасида битта заррадан ташкил топган система тақсимот функциясини оламиз

$$dW = \frac{2}{\sqrt{\pi\theta^3}} \exp\left(-\frac{\varepsilon}{\theta}\right) \sqrt{\varepsilon} d\varepsilon.$$

Энергияси $\varepsilon = \varepsilon + d\varepsilon$ интервалда бўлган идеал газлар учун Максвелл тақсимот функцияси

$$dW = \frac{2}{\sqrt{\pi(kT)^3}} \exp\left(-\frac{\varepsilon}{\theta}\right) \sqrt{\varepsilon} d\varepsilon \quad (2.6)$$

га тенг. Ифодаларни солиштиришдан $\theta=kT$ эканлигини аниқлаймиз. Агар N та заррадан ташкил топган берк системани V ҳажмга эга бўлган идеал газ деб карасак, у ҳолда тақсимот функцияси куйидаги кўринишни олади

$$dW = \frac{2}{\Gamma\left(\frac{3N}{2}\right)\sqrt{(\theta)^{3N}}} \exp\left(-\frac{\varepsilon}{\theta}\right) \varepsilon^{\frac{3N}{2}-1} d\varepsilon \quad (2.7)$$

бу ерда $\Gamma\left(\frac{3N}{2}\right)$ - Гамма функция. Катта сондаги зарралардан ташкил топган системанинг тақсимот функцияси кескин максимумга эга бўлади, яъни тақсимот функцияси

$$\varepsilon = \varepsilon_{\max} = \left(\frac{3N}{2} - 1\right)\theta$$

нуқтада максимумга эришади. Системада ε_{\max} энергияга эга бўлган зарраларни топиш эҳтимоллиги энг катта бўлади. Демак,

$$\varepsilon_{\max} = \varepsilon_{\text{ch}} \approx \frac{3N}{2}\theta.$$

Бу ерда $N \gg 1$ эканлигини ҳисобга олдик. Энергиянинг ўртача қийматини тақсимот функциясидан фойдаланиб ҳисоблаш куйидаги натижани беради

$$\bar{\varepsilon} = \frac{3N}{2}\theta.$$

Демак,

$$\varepsilon_{\text{ch}} = \bar{\varepsilon} = \frac{3N}{2}\theta = \frac{3N}{2}NkT. \quad (2.8)$$

Бу N та заррадан ташкил топган идеал газ ички энергиясидир. Бундан муҳим хулоса келиб чиқади: *N та заррадан ташкил топган ҳар қандай макроскопик системанинг ички энергияси статистик метод асосида ҳисобланган системанинг ўртача энергиясига тенг экан.*

Назорат саволлари

1. N та бир атомли молекуладан ташкил топган идеал газ ҳолат интегралини ҳисобланг ва битта молекула ҳолат интегрални орқали ифодаланг.
2. Энергия интервали $\varepsilon = \varepsilon + d\varepsilon$ да Гибсс тақсимотини а) битта молекуладан ташкил топган; б) N та молекуладан ташкил топган бир атомли идеал газ учун аниқланг.

3. Чизикли гармоник осциллятор учун классик яқинлашишда энергия бўйича Гибс тақсимотини ёзинг ва осциллятор энергиясининг ўртача қийматини ҳисобланг.
4. Бир жинсли гравитацион майдондаги идеал газ устунининг оғирлик марказини топинг. Температура T , эркин тушиш тезланиши g .
5. Битта молекуланинг бирлик вақт ичида барча молекулалар билан тўқнашиш тўла сони ва унинг ўртача югуриш йўлини топинг. Молекулаларни R_0 радиусли мутлақ эластик шарлар деб қаранг.

3 – БОБ

МАКСВЕЛЛ - БОЛЬЦМАН ВА МАКСВЕЛЛ ТАҚСИМОТЛАРИ

3.1. Максвелл-Болцман тақсимоти

Гиббснинг кичик каноник тақсимоти зарралар сони доимий бўлган мувозанатдаги системалар учун умумий тақсимот бўлиб ҳисобланади. Масалан, хусусий ҳолда Максвелл, Больцман ва Максвелл-Больцман тақсимотларини оддийгина келтириб чиқариш мумкин. Бунинг учун N та заррадан ташкил топган идеал газни олайлик. Шу системадан ихтиёрий битта молекулани система деб қарасак, қолган $(N-1)$ та молекула термостатни ташкил қилади. Амалда кўпинча бир жинсли ташқи куч майдонида бўлган газ билан иш кўришга тўғри келади. Масалан, оғирлик кучи майдонида бўлган газ. Ана шундай майдондаги ҳар бир молекуланing тўла энергияси

$$\varepsilon = \varepsilon_i + U(x, y, z)$$

бўлади. Бу ерда ε_i - зарранинг кинетик энергияси; $U(x, y, z)$ зарранинг потенциал энергияси. Олинган ифодани Гиббснинг классик тақсимотига кўйиш натижасида у иккита кўпайтувчига ажралганини кўрамиз, яъни

$$dW_{MB} = dW_M dW_B \quad (3.1)$$

ифода *Максвелл-Больцман тақсимоти* дейилади. Бу ерда

$$dW_M = \left(\frac{1}{2\pi mkT} \right)^{3/2} \exp \left(-\frac{(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)}{2mkT} \right) dp_x dp_y dp_z. \quad (3.2)$$

тенглама молекулани импульслар фазосида dp ҳажмда топиш эҳтимоллигини ифодалайди ва у *Максвелл тақсимоти* деб аталади. Қуйидаги

$$dW_B = \frac{\exp \left(-\frac{U(x, y, z)}{kT} \right) dV}{\int \exp \left(-\frac{U(x, y, z)}{kT} \right) dV} \quad (3.3)$$

тенглик эса молекулани координаталар фазосида dV ҳажмда топиш эҳтимоллигини беради ва *Больцман тақсимоти* деб юритилади. Бу иккала тақсимот биргаликда молекулани бир вақтда импульслар фазосининг dp ва координаталар фазосининг dV элементар ҳажмларида топиш эҳтимоллигини беради ва *Максвелл-Больцман тақсимоти* дейилади. Эҳтимолликларни кўпайтириш қоидасига асосан бу шуни англатадики, зарранинг импульс

компонентлари интервалида бўлиш эҳтимоллиги ва заррани берилган нуктада топиш эҳтимоллиги ўзаро боғланмаган воқеалар экан. Бу эса заррани бир вақтнинг ўзида ҳам импульслар, ҳам координаталар фазосида топиш мумкин эканлигини кўрсатади.

3.2. Максвелл тақсимоги

Максвелл тақсимотини мукамал қараб чиқайлик. Аввало ифоданинг кўринишини ўзгартирайлик. Бунинг учун энг аввалода сферик координаталар системасига ўтамиз, яъни $dp = p^2 dp \sin \theta d\theta d\phi$ ва $p^2 = p_x^2 + p_y^2 + p_z^2$ эканлигини ҳисобга оламиз ҳамда бурчаклар бўйича интеграллаб заррачани импульслар интервали $p, p+dp$ да топиш эҳтимоллигини аниқловчи Максвелл тақсимотини оламиз

$$dW(p) = 4\pi \left(\frac{1}{2\pi mkT} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{p^2}{2mkT}\right) p^2 dp.$$

Агар юқоридаги тенгикда $p = mv$ эканлигини ҳисобга олсак, у ҳолда зарра тезликларининг $v, v+dv$ тезлик интервалида бўлиш эҳтимоллигини ҳосил қиламиз

$$dW(v) = \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)}{2kT}\right) dv_x dv_y dv_z.$$

Бу ерда яна сферик координаталар системасига ўтсак, тезлик модули бўйича Максвелл тақсимотини оламиз

$$dW(v) = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) v^2 dv.$$

Энергия ва $p = \sqrt{2m\varepsilon}$ импульс ифода билан боғланганлигини инобатга олсак, зарра энергиясининг $\varepsilon, \varepsilon+d\varepsilon$ энергия интервалида бўлиш эҳтимоллиги Максвелл тақсимотига ўтади

$$dW(\varepsilon) = \frac{1}{\sqrt{\pi(kT)^3}} \exp\left(-\frac{\varepsilon}{kT}\right) \sqrt{\varepsilon} d\varepsilon \quad (3.4)$$

Максвелл тақсимотини иккита зарранинг нисбий ва масса маркази тезликларининг ўртача қийматини аниқлашга тадбиқ қиламиз. Гибс тақсимотига асосан биринчи зарра v_1 , иккинчи зарра v_2 тезликка бир вақтда эга бўлиш эҳтимоллигини қуйидагича ёзиш мумкин

$$dW(v_1, v_2) = C \left(-\frac{m_1 v_1^2 + m_2 v_2^2}{2kT} \right)^{3/2} dv_1 dv_2$$

Қуйидаги нормаллаштириш шартидан

$$\int dW(v_1, v_2) = 1$$

интеграллаш доимийси C ни топиб оламиз

$$C = \left(-\frac{m_1 m_2}{(2\pi kT)^2} \right)^{3/2}$$

Тақсимот функциясини тезликларнинг модуллари бўйича ёзамиз

$$dW(v_1, v_2) = 16\pi^2 \left(\frac{m_1 m_2}{2\pi^2 (kT)^2} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{m_1 v_1^2 + m_2 v_2^2}{2kT}\right) v_1^2 v_2^2 dv_1 dv_2 \quad (3.5)$$

Энди тақсимот функциясини нисбий v ва масса маркази v_0 тезликларининг модуллари орқали ёзамиз

$$dW(v) = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) v^2 dv$$

$$dW(v_0) = 4\pi \left(\frac{M}{2\pi kT} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{Mv_0^2}{2kT}\right) v_0^2 dv_0$$

3.3. Больцман тақсимоми.

Больцман тақсимомининг хусусий ҳоллар учун тадбиғини ер атмосфераси учун кўриб чиқамиз. Маълумки ҳаводаги зарраларга ернинг гравитацион майдони таъсир қилади. Агар z ўқини вертикал ҳолда юқорига йўналтирсак, газ молекуласининг потенциал энергияси $U = mgz$ бўлади ва натижада тақсимот қуйидаги кўринишга эга бўлади

$$dW_B = \frac{\exp\left(-\frac{mgz}{kT}\right) dz}{\int \exp\left(-\frac{mgz}{kT}\right) dz}. \quad (3.6)$$

Агар ҳажм бирлигидаги зарралар сонини киритсак, у вақтда $z, z+dz$ оралиқдаги зарралар сони ушбу тенглик орқали аниқланади

$$dn(z) = n_0 \exp\left(-\frac{mgz}{kT}\right) dz,$$

ва z баландликдаги зарралар зичлиги куйидагига тенг бўлади

$$n(z) = n_0 \exp\left(-\frac{mgz}{kT}\right), \quad (3.7)$$

бу ерда n_0 координатанинг $z=0$ даги ҳажм бирлигидаги зарралар сони. Босимнинг зарралар сонига тўғри пропорционал эканлигини ҳисобга олсак, куйидаги барометрик формулани ҳосил қиламиз

$$p(z) = p_0 \exp\left(-\frac{mgz}{kT}\right), \quad (3.8)$$

бу ерда $z_0 = \delta = \frac{kT}{mg}$ *характеристик баландлик* деб юритилади.

Характеристик баландликда газ молекулалар сони $n(\delta) = \frac{n_0}{e}$, яъни $z=0$ сатҳдагига нисбатан e марта камайишини кузатиш мумкин бўлади.

Назорат саволлари

1. Импульс, тезлик ва энергия бўйича Максвелл тақсимотлари қандай олинади?
2. Максвелл-Больцман тақсимоти.
3. Чексиз баландликдаги газнинг иссиқлик сиғими нимага тенг?
4. Зарралар сонининг тақсимот функцияси қандай ҳолларда ўринли ва ўринсиз бўлади?
5. Максвелл тақсимотининг тадбиқ қилиниш соҳасини айтинг.

4 – БОБ

АСОСИЙ ТЕРМОДИНАМИК ТУШУНЧАЛАР ВА МЕТОДЛАР

Термодинамика ва статистик физика материянинг иссиқлик ҳаракат формасини ўрганади. Уларнинг асосий мазмуни иссиқлик мувозанат ҳолатида бўлган кўп сондаги зарралардан ташкил топган макроскопик системада иссиқлик ҳаракат қонуниятлари ва унда ўтаётган жараёнларни, энг аввало термодинамик метод, сўнг эса статистик метод ёрдамида ўрганишдан иборатдир. Термодинамиканинг феноменологик характериға кўра, иссиқлик мувозанатида бўлган системада ўтадиган жараёнларни ўрганишда муҳим натижаларға келсада, унинг хусусиятларини чуқур ўрганишни чегаралайди ва текшириладиган физик ходисаларнинг ички табиатини очишға имкон бермайди. Термодинамика мувозанат ҳолатдаги макроскопик системада иссиқлик билан боғлиқ бўлган жараён, ходиса ва қонуниятларни тиклашда ва текширишда нафақат тажриба йўли билан олинган муҳим натижалардан фойдаланалади, балки статистик физика методлари асосида олинган умумий қонуниятлар, формулалар ва хулосалардан фойдаланади.

Мувозанатдаги макроскопик системалар ўртача катталиқлар учун статистик физика методи асосида ўтказилган назарий тадқиқотлар феноменологик термодинамика қонуниятларини тиклашға олиб келди ва асослаб берди. Шунинг учун мувозанатдаги система статистик физикаси *статистик термодинамика* деб аталади. Биринчи навбатда феноменологик термодинамикада кўриладиган масалаларни кўриб чиқамиз. Сўнгра эса термодинамика қонунларини статистик физика методлари ёрдамида ўрганамиз.

Термодинамика уч қисмға бўлинади:

1. Физикавий термодинамика.
2. Кимёвий термодинамика.
3. Техник термодинамика.

Физикавий термодинамика - термодинамиканинг умумий назарий асосларини ва аксиомаларини ўрганади. Кимёвий термодинамика эса кимёвий ва физикавий мувозанатларни текширишда термодинамиканинг назарий асосларидан ва методларидан фойдаланади. Техник термодинамика эса иссиқлик ва ишнинг ўзаро бир-бириға алмашилишини ўрганишда термодинамиканинг асосий қонунларидан фойдаланади. Техник термодинамиканинг асосий мақсади - иссиқлик машиналари назариясини ишлаб чиқишдан иборат.

Термодинамикада асосий тушунчалар:

1. Термодинамик система ёки макроскопик система.
2. Термодинамик система ҳолати.
3. Термодинамик мувозанат.
4. Термодинамик жараён.
5. Температура.
6. Термодинамик система ички энергияси.
7. Энергиянинг сақланиш ва айланиш қонуни.

8. Термодинамик иш. Иссиклик миқдори.
9. Ҳолат функцияси.
10. Ҳолат тенгламаси.

Термодинамиканинг текшириш методлари:

1. Даврий жараёнлар методи.
2. Термодинамик потенциаллар методи.

Жараёнлар, хусусан, циклик жараёнлар методи француз олими Сади Карно ва немис олими Клаузиус томонидан ишлаб чиқилган. Термодинамик потенциал методи эса америкалик олим Гиббсга тегишлидир.

Термодинамика асосини ташкил қилувчи қонулар:

1. Термодинамиканинг биринчи қонуни.
2. Термодинамиканинг иккинчи қонуни.
3. Термодинамиканинг учинчи қонуни.

Энди асосий термодинамикamik тушунчалар тушунчалар билан танишиб чиқамиз.

4.1. Макроскопик система.

Макроскопик ёки термодинамик система жуда катта сондаги зарралардан ташкил топган бўлиб, унинг ўлчамлари зарралар ўлчамларидан жуда катта ва яшаш вақти ҳам етарлича катта бўлиши керак. Бундай системанинг ташкил этувчилари моддий зарралардан (атом, молекула, ион, электрон ва бошқалар) ва майдонлардан (масалан, электр ва магнит майдонлари) иборат бўлиши мумкин. Макроскопик система қандай зарралардан ташкил топган бўлишидан қатъий назар у катта сондаги эркинлик даражасига эга бўлган динамик система бўлиб ҳисобланади. Эркинлик даражаси кичик системалар термодинамикада ўрганилмайди. Агар системанинг фақат бир қисмида ўтаётган жараёнларни ўрганаётган бўлсак, системанинг қолган қисмини атроф-муҳит деб ҳисоблаймиз. Кенг маънода атроф-муҳитни системанинг ўрганилаётган қисмига қандайдир шартлар қўядиган *термостат* деб қараш мумкин (масалан босим, температура, кимёвий потенциал ва бошқаларнинг ўзгармаслигини таъминлайди). Термодинамик системалар изоляцияланган ва изоляцияланмаган бўлади. Мустақил, атроф-муҳит билан мутлоқ таъсирлашмайдиган система *изоляцияланган* дейилади. Атроф-муҳит билан модда (энергия, модда, нурланиш) алмашмайдиган система *ёпиқ* дейилади.

1. Термодинамик система ҳолати.

Макроскопик система ҳолатини аниқ физик маънога эга бўлган макроскопик параметрлар (ички энергия, энтальпия, энтропия, температура, босим ва бошқалар) аниқлайди. Бу катталиклар *ҳолат функцияси* деб юритилади. Юқорида санаб ўтилган катталиклар тор маънода ҳолат ўзгарувчилари ҳисобланади. Кенг маънода ҳолат ўзгарувчиларига локал термодинамик мувозанатни белгиловчи катталиклар киради. Ўзаро боғлиқ бўлмаган термодинамик катталикларни шундай танлаш мумкинки, улар система ҳолатини аниқлаш учун зарурий ва етарли бўлиши керак, қолган

Ўзгарувчилар эса уларнинг функцияси бўлади. Ўзаро боғлиқ бўлмаган ўзгарувчилар сони эмпирик йўл билан аниқланади.

Ўзгарувчилар *ички ва ташқи* бўлади. *Ташқи ўзгарувчилар* системани ўраб турган муҳитнинг ҳолатини аниқлайди. Кўрилаётган система ҳолатини бевосита аниқловчи катталиклар *ички ўзгарувчилар* дейилади. Умуман олганда ўзгарувчиларни *ички ва ташқи*га ажратиш шартли бўлади. Юқоридаги мисолда, масалан, майдонни ўрганилаётган система билан бирга кўрсак, майдон кучланганликлари *ички ўзгарувчига* ўтиб қолади. Шунинг учун энг аввало масалани ўрганишда ўзгарувчиларни *ички ва ташқи*га ажратиш шартларини белгилаб олиш керак, бу айниқса механик контактларда жуда муҳимдир. Ўзгарувчилар ўз навбатида *интенсив ва экстенсивга* ажралади. Термодинамик мувозанатда турган бир жинсли системани фаразий мутлоқ ўтказмайдиган чегара билан иккига ажратсак, бўлақлар ўз мувозанат ҳолатини ўзгартрмайди. Яъни, мувозанат ҳолатда қолишни давом эттиради. Демак, бир жинсли системанинг мувозанат ҳолати унинг *ички хоссаси* бўлиб, системанинг ўлчамларига боғлиқ бўлмаган ўзгарувчилар билан аниқланади. Бундай ўзгарувчилар *интенсив* дейилади. Масалан, температура, босим, кимёвий потенциал. Система юқоридаги каби бўлинганда уни характерловчи ўзгарувчилар бўлақлар ўлчамларига ёки массаларига пропорционал равишда ўзгарса, *экстенсив* дейилади, Масалан, масса, *ички энергия*, энтропия ва бошқалар.

2. Термодинамик мувозанат

Физика материянинг структуравий кўринишларига мос келувчи ҳаракатнинг (механик, иссиқлик, электромагнит) энг оддий шакллари билан боғлиқ бўлган қонуниятларни ўрганади. Уларнинг бир ҳолатдан иккинчи ҳолатга ўтишида ҳаракат шакллариининг умумий ўлчови *энергия* деб юритилади. Атроф-муҳит билан иссиқлик ёки бошқа контактда бўлмаган, изоляцияланган система (масалан, деворлари ўтказмайдиган идиш ичидаги газ) бошланғич ҳолатидан қатъий назар, пировардида шундай ҳолатга ўтадики, бу ҳолат вақт ўтиши билан ўзгармайди. Бу фикрни умумий ҳолда қуйидагича таърифлаш мумкин. Агар система ҳолатини аниқловчи параметрлар вақт ўтиши билан ўзгармаса, ҳолат *стационар* дейилади. Бундан ташқари ҳамма параметрлар вақт бўйича ўзгармас бўлибгина қолмай, қандайдир ташқи манбалар таъсири ҳисобига ҳеч қандай стационар оқимлар бўлмаса, у ҳолда бундай *система мувозанат ҳолатда* дейилади (ёки термодинамик мувозанат ҳолатда дейилади). Мувозанат ҳолат системада етарлича катта вақт оралиғида юзага келади.

Системанинг термодинамик мувозанат ҳолатга ўтиш вақти *релаксация вақти* дейилади. Микроскопик манзара, яъни системани ташкил қилган зарралар ўзининг мураккаб ва тартибсиз ҳаракатини давом эттираверади. Макроскопик ҳолат содда бўлиб, бир нечта параметрлар билан аниқланади, масалан, температура, босим, ҳажм.

Термодинамик мувозанат ҳолат вақт ўтиши билан юзага келади ва ҳеч қачон ўз ҳолича ана шу мувозанат ҳолатидан чиқа олмайди. Бу тасдиқ термодинамиканинг биринчи, ёки асосий постулати бўлиб,

термодинамиканинг биринчи дастлабки фикри ёки термодинамиканинг умумий бошланиши деб юритилади.

3. Термодинамик жараён.

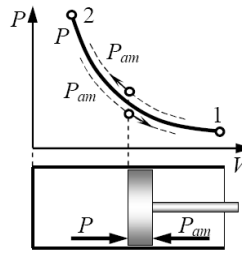


Рис. 2.1

Термодинамик жараён

Термодинамик системанинг бир мувозанат ҳолатидан иккинчи мувозанат ҳолатига ўтиши *термодинамик жараён* деб юритилади. Икки ҳолат ўртасида ҳолатлар термодинамик бўлиши шарт эмас. У ерда кечадиган жараёнлар ўта мураккаб ва чигал бўлиши мумкин. Агар жараён жуда секин кечса, оралик ҳолатлар термодинамик бўлади. Бу ҳолда система оралик ҳолатларда термодинамик мувозанатга ўтиб улгуради.

Термодинамикада иккита жараён фарқ қилинади. Жараён давомида система атроф-муҳит билан доимо термодинамик мувозанатда қоладиган идеал жараёнлар *квазистатик* дейилади. Жараён бундай бўлиши учун у жуда секин кечиши керак, яъни система параметрларининг ўзгариши жуда секин бўлиши керак. Аксинча, газни худди шундай йўл билан кенгайтиришда (тескари ёки қайтиш жараёни) ташқи босим ички босимдан жуда кичик миқдорга кичик бўлиши керак. Юқоридаги мисолда тўғри ва тескари жараёнлар текисликда турли траекториялар бўйича ўтади. Чегаравий ҳолда, ўта секин жараёнда иккала траектория битта траектория бўйлаб турли йўналишларда ўтади ва жараён *қайтувчи* бўлади. *Ноквазистатик* (қайтмас) жараён. Бундай ҳолда тўғри ва тескари жараёнлар турли сценарий бўйича ўтади ва фаза диаграммалари ҳеч қачон устма-уст тушмайди.

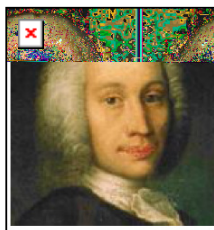
4. Температура.

Таҷрибалар шуни кўрсатадики, термодинамик мувозанат иссиқлик ҳаракатининг махсус кўриниши сифатида ҳам юзага келар экан. Агар турли мувозанат ҳолатдаги иккита система контактга (хусусан, иссиқлик контакти) келтирилса, ташқи параметрлар қандай бўлишидан қатъий назар, улар илгаридегидек термодинамик мувозанат ҳолатда қолиши ёки улардаги мувозанат ҳолатлар бузилиши мумкин.

Биринчи ҳолни учта система мисолида кўриб чиқамиз. Агар мувозанат ҳолатдаги учта системалардан биринчи ва иккинчиси бир-бири учинчи система билан мувозанатда бўлса, у ҳолда биринчи ва иккинчи системалар ҳам ўзаро термодинамик мувозанат ҳолатда бўлади.

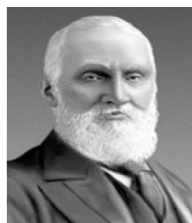
Системаларнинг бундай хоссаси термодинамик мувозанатнинг *транзитивлиги* дейилади.

Иккинчи ҳолда ўзаро контактга келтирилган иккита система маълум вақт ўтгандан сўнг иссиқлик (энергия) алмашилиши натижасида иккала система бир система бўлиб бошқа мувозанат ҳолатга ўтади. Демак, системанинг термодинамик мувозанат ҳолати фақат ташқи параметрлар A_ϕ билан аниқланмасдан, системанинг ички ҳолатини характерловчи яна битта катталиқ T билан аниқланади. Бу катталиқ ички параметр бўлиб, системанинг мувозанат ҳолатини характерлайди. Бир-бири билан мувозанатдаги системалар иссиқлик контактда, контакт давомида ва контакт олингандан кейин ҳам T нинг қиймати бир хил бўлиб қолади. Бу фикр шундай хулосага олиб келадики, термодинамик мувозанат ҳолатининг транзитивлик хоссаси турли хил системаларни тўғридан-тўғри, ўзаро иссиқлик контактига келтирмасдан туриб учинчи система (жисм) ёрдамида T нинг қийматини солиштириш имконини беради. Мувозанатдаги системанинг барча нуқталарида бир хил бўлган, заррачалар сонига боғлиқ бўлмаган, энергия ва ташқи параметрларга боғлиқ бўлган бу катталиқ системанинг ички ҳаракат ҳолатини аниқлайди ва *температура* дейилади. Температура интенсив параметр бўлганлиги учун системадаги иссиқлик ҳаракатининг ўлчови ҳисобланади. Мувозанатдаги система ҳолатининг махсус функцияси сифатида *температуранинг мавжудлиги тўғрисидаги гипотеза термодинамиканинг иккинчи дастлабки гипотезаси ёки нолинчи бошланиши* деб юритилади.



Андерс Цельсий
(1701–1744)

Температура термодинамик мувозанатдаги системалар ҳолатини белгиловчи термодинамик функциядир. Мувозанатда бўлмаган системалар учун температура тушунчасини киритиш маънога эга эмас. Бундай системаларда энергия интенсив алмашилиб туради ва системанинг энергияси унинг бўлаклари энергияларининг йиғиндисига тенг бўлмайди, чунки ўзаро таъсир энергияси катта бўлади ва энергиянинг оддий аддитивлик хоссаси бажарилмайди.



Уильям Кельвин
(1824–1907)

Мувозанатдаги системанинг ҳамма ички параметрлари - ташқи параметрлар ва температуранинг функциясидир (термодинамиканинг иккинчи постулати). Система энергияси унинг ички параметридир, шунинг учун энергия, ташқи параметр ва температуранинг функциясидир. Бу функциядан температуранинг энергия ва ташқи параметр орқали ифодалаб, термодинамиканинг иккинчи дастлабки гипотезасини қуйидагича таърифлаш мумкин: *термодинамик мувозанатда системанинг ҳамма ички параметрлари - ташқи параметрлар ва энергиянинг функциясидир.*

Термодинамиканинг иккинчи дастлабки гипотезаси жисм температурасининг ўзгаришини унинг бирорта ички параметрининг

Ўзгариши бўйича аниқлаш имконини беради. Температуранинг ўлчовчи турли хил термометрларнинг қурилиши шунга асосланган.

Амалда температуранинг аниқлашда модда билан боғланган қандайдир аниқ шкаладан фойдаланишга тўғри келади. Термометрик параметр сифатида одатда шу модда ҳажмидан фойдаланилади. Одатда температура - *Цельсий* шкаласи бўйича ўлчанади. Температура *Кельвин* шкаласи бўйича ҳам ўлчанади. Бу икки шкала орасида қуйидаги боғланиш мавжуд:

$$T = \frac{1}{\alpha} + t = 273.15 + t, \text{ бу ерда } t \text{ ва } T - \text{ мос равишда Цельсий ва Кельвин}$$

шкалалари бўйича олинган температура; α - ҳажмий кенгайиш коэффициентини. Температура тушунчасининг механик системаларга мутлақо алоқаси йўқ. Шунга ўхшаш статистик физикада, хусусан термодинамикада, олинган натижаларни ва киритилган катталикларни тўғридан-тўғри механик системаларга тадбиқ қилиб бўлмайди. Чунки, термодинамика механик ҳаракатдан тубдан фарқ қиладиган ҳаракатнинг махсус қўриниши — *иссиқлик ҳаракати* билан иш қўради.

4.2. Термодинамик системанинг ички энергияси ва термодинамик иш

Термодинамик системани ташкил этувчи кўп сонли зарраларнинг узлуксиз доимий ҳаракати, ташқи майдон ўзаро билан таъсирлашиш энергияси биргаликда *системанинг энергияси* дейилади. Тўлиқ энергия ташқи ва ички энергияларга ажралади. Системанинг бир бутун ҳолдаги ҳаракат кинетик энергияси ва унинг ташқи майдондаги потенциал энергияси *ташқи энергия* дейилади. Энергиянинг қолган қисми ички энергияни ташкил қилади. Термодинамикада системанинг ташқи энергияси ўрганилмайди. Шунинг учун системанинг энергияси деганда одатда ички энергия тушунилади. Термодинамиканинг иккинчи бошланишига асосан ички энергия температура ва ташқи параметрларга боғлиқ бўлади. Температура узлуксиз ошиши билан у ҳам узлуксиз ошади ва лимит ҳолида чексизга интилади. Статистик физикада ички энергия бир неча қисмдан иборат бўлади, яъни, молекулаларнинг илгариланма, айланма ва тебранма ҳаракат кинетик, уларнинг ўзаро таъсир ва молекула ёки атомларнинг ташқи майдондаги потенциал энергияларидан ташкил топган. N та заррадан ташкил топган реал газ ички энергиясини умумий ҳолда қуйидагича ёзиш мумкин

$$E = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} + \sum_{i < j < N} \sum_{j < N} u(|r_i - r_j|) + \sum_{i < 1}^N u(r_i), \quad (4.1)$$

бу ерда биринчи ҳад зарраларнинг кинетик энергияларининг йиғиндиси; $u(|r_i - r_j|)$ - i, j - зарраларнинг ўзаро таъсир энергияси; $u(r_i)$ - i - зарранинг ташқи майдондаги потенциал энергияси. Ички энергия системанинг ички параметри бўлиб ҳисобланади. Ички энергия мувозанат ҳолатда ташқи параметрлар λ_i ва температура T га боғлиқ бўлади

$$E = E(\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3, \dots, \lambda_n, T). \quad (4.2)$$

Бу ифода ҳолатнинг *калорик тенгламаси* деб юритилади. Бу тенгламадан «макроскопик система ички энергияси статистик метод асосида ҳисобланган система ўртача энергияси (\bar{E}) га тенг, яъни $E = \bar{E}$ деган муҳим қоида келиб чиқади. Юқорида таъкидлаганимиздек, термодинамикада энергия, хусусан ички энергия ҳаракат шакллари умумий ўлчови экан. Ҳаракатнинг йўқолмаслиги ва унинг бир шаклдан бошқа шаклга ўтиши энергиянинг *сақланиш ва айланиш қонуни* дейилади. Термодинамикада «иш» тушунчаси муҳим рол ўйнайди. Чунки, системанинг ҳолати ўзгаргандагина термодинамик иш бажарилади. Система ташқи жисмлар билан ўзаро таъсирда бўлгандагина, унинг ҳолати ўзгаради ва ишни миқдорий жиҳатдан аниқлаш имкони бўлади. Ҳақиқатдан ҳам, система нолдан фарқли иш бажариши учун, у ташқи жисмларни «силжитиши» керак. Бунда системанинг ўзининг ҳолати ҳам албатта ўзгаради. Тажрибалар шуни кўрсатадики, система ва уни ўраб олган муҳитнинг ўзаро таъсирлашиши натижасида энергия алмашилиши юз беради. Энергия алмашилиши икки хил йўл билан амалга ошиши мумкин: ташқи параметрларнинг ўзгариши ва ўзгаришсиз ҳолатда. Ташқи параметрларнинг ўзгариши билан боғлиқ бўлган *энергия алмашилишининг биринчи усули иш* дейилади. Ташқи параметрларнинг ўзгаришсиз, аммо янги термодинамик параметр - *энтропиянинг ўзгариши билан боғлиқ бўлган энергия алмашилиши иссиқлик алмашилиши* дейилади.

Иш энергия узатишнинг макроскопик тартибланган шакли бўлса, иссиқлик алмашилиш жараёни эса, система зарралари ташқи муҳит зарралари билан ўзаро таъсирлашиш билан боғлиқ бўлиб, негизида микроскопик жараён ётади. Тажрибалар яна шуни кўрсатадики, система ҳолати ўзгаргандагина, у аниқ энергия миқдорини олади ёки бошқа бирор системага беради. Агар система ҳолати ўзгармаса энергия қабул қилиш ёки узатиш мумкин бўлмайди. Бир жисмдан иккинчи жисмга энергиянинг биринчи йўл билан узатилиши, биринчи жисмнинг иккинчи бирор жисм устида «иш» бажарилиши деб юритилади. Система ҳолати чексиз кичик ўзгаргандаги бажарилган иш

$$\delta A = \sum_i f_i d\lambda_i \quad (4.3)$$

формула ёрдамида топилади. Бу ерда δA - чексиз кичик бажарилган иш, f_i - системага таъсир этувчи умумлашган куч λ_i - умумлашган «координата». Термодинамикада бажарилган ишнинг ишораси қуйидагича қабул қилинган: агар система ташқи кучларга қарши иш бажарса – иш мусбат, агар система устида ташқи кучлар иш бажарса - манфий, ёки система кенгайиш жараёнида бажарилган ишни ифодаловчи юза (текисликда) жараён йўналишини ифодаловчи эгри чизикнинг ўнг томонида ётса - мусбат, агар

чап томонида ётса -манфий деб қабул қилинган. Бу фикрлардан шу нарса келиб чиқадики, система бир ҳолатдан иккинчи ҳолатга ўтганда бажарилган кенгайиш ва сиқилиш ишининг ишораси ўтиш йўлига қараб, ўзгариб турар экан. Шундай қилиб, бажарилган иш ўтиш йўлига боғлиқ экан.

Бу эса иш жараён функцияси бўлишини кўрсатади. Шунинг учун бажарилган иш δA кўринишда яъни, тўлиқмас дифференциал кўринишда ёзилади. Шунга ўхшаш иссиқлик ҳам ҳеч қандай катталиқнинг тўлиқ дифференциали бўла олмайди. Лекин уларнинг йиғиндиси тўлиқ дифференциал бўлади. Ишнинг ишорасини аниқлашга доир мисоллар келтирамиз. Агар оддий система кенгайиш иши бажараётган бўлса $\delta A = pdV$, агар сиқилиш иши бажарилаётган бўлса $\delta A = -pdV$ кўринишда бўлади; бу ерда p - юза бирлигида таъсир этувчи куч бўлиб, *босим* дейилади. Ўзаро боғланмаган макроскопик параметрлар тўплами система ҳолатини белгилайди. Берилган вақтда система ҳолатини тўла ҳолда аниқловчи ва системанинг олдинги вазиятига (ҳолатлари тўпламига) боғлиқ бўлмаган катталиқлар *ҳолат функциялари* дейилади.

4.3. Ҳолатнинг термик ва калорик тенгламалари

Термодинамиканинг иккинчи дастлабки гипотезасидан ички параметрлар - ташқи параметрлар ва температуранинг функцияси бўлиш хоссасидан система ҳолатининг термик ва калорик (ҳолат тенгламалари) тенгламалари мавжудлиги келиб чиқади. Юқоридагига асосан бирорта ички параметр b_k учун калорик тенглама (ички параметр), (температура ва ташқи параметрлар λ_i га боғловчи тенглама) қуйидагича ёзилади

$$b_k = f_k(\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3, \dots, \lambda_n, T). \quad (4.4)$$

Агар ички параметр ички энергия ($b_k = E$) бўлса, у ҳолда энергия тенгламасига ёки ҳолатнинг калорик тенгламасига айланади

$$E = E(\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3, \dots, \lambda_n, T). \quad (4.5)$$

Шундай номланишига сабаб, бу тенглама ёрдамида калорияда ифодаланувчи иссиқлик сиғими ва бошқа шунга ўхшаган катталиқларни топиш мумкин. Агар ички параметр b_k ташқи параметр λ_i га қўшма бўлган умумлашган куч f_i бўлса, у ҳолда тенглама ҳолатнинг термик тенгламасига айланади

$$f_i = f_i(\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3, \dots, \lambda_n, T), \quad (i = 1, 2, \dots, n). \quad (4.6)$$

Ҳолатнинг термик тенгламаси деб юритилишига сабаб, бу ифода ёрдамида температурани ҳисоблаш мумкин. Ҳолатнинг термик ва калорик тенгламаларнинг умумий сони система ҳолатини характерловчи

боғланмаган параметрлар сонига тенг. Бу тенгламалар хусусий ҳосилали дифференциал тенгламалар билан боғланган бўлади. Агар ҳолатнинг термик ва калорик тенгламалари маълум бўлса, у ҳолда системанинг ҳамма термодинамик хоссаларини аниқлаш мумкин.

Мувозанатдаги системаларнинг хусусиятини ўрганишда термодинамика энг аввал оддий системаларнинг хоссаларини ўрганеди. Оддий система деганда иккита параметр билан аниқланувчи бир фазаги системаларга айтилади. Оддий система ҳолатининг термик ва калорик тенгламалари мос равишда қуйидаги кўринишда ёзилади

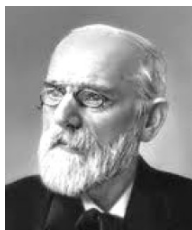
$$f = f(\lambda, T), \quad E = E(\lambda, T).$$

Агар $f = p$ босим, $\lambda = V$ система ҳажми бўлса, системанинг ҳолат тенгламалари

$$p = p(V, T), \quad E = E(V, T). \quad (4.7)$$

кўринишни олади. Идеал газ учун ҳолатнинг термик тенгламаси *Менделеев-Клапейрон тенгламаси* дейилади. Хусусан: $pV = RT$ - бир моль газ учун, $pV = \nu RT$ умумий моль газ учун. Бу ерда $\nu = m/\mu$, m - газ массаси, μ - моляр масса. Ўзгармас температурада идеал газнинг ички энергияси унинг ҳажмига боғлиқ эмаслиги

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T = 0$$



Ван дер Ваальс
(1837–1923)

қоидасидан фойдаланиб, идеал газ калорик тенгламасини қуйидаги кўринишда оламиз

$$dE = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T dV = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V dT,$$

$$E = \int C_V dT + E_0.$$

Таҷрибанинг кўрсатишича, бир атомли идеал газнинг иссиқлик сиғими температурага боғлиқ эмас, шунинг учун унинг калорик тенгламаси $E = C_b T + E_a$ бўлади. У ҳолда системанинг ички энергияси умумий ҳолда қуйидагича ёзилади

$$E = \int C_V dT + \int \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T dV + E_0. \quad (4.8)$$

Ушбу формула ёрдамида ҳар қандай система ички энергиясини топиш мумкин. Ҳозиргача реал газлар учун назарий ва эмпирик равишда ҳолатнинг

150 дан ошиқ термик тенгламалари олинган. Масалан, Ван-дер-Вальс тенгламаси реал газларнинг ҳолатини аниқловчи энг содда тенгламадир

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT. \quad (4.9)$$

Бу тенглама идеал газ ҳолат тенламасидан икки жиҳатдан фарқ қилади. Биринчидан, газни ташкил қилувчи молекулалар ҳажми чекли эканлигини



М. Ломоносов
(1711–11765)

ҳисобга олиб ҳажмга ($b = 4V_0N$, бу ерда $V_0 = \frac{4}{3}\pi r_0^2$ битта

молекуланинг ҳажми) иккинчидан, *ички босимга* $\frac{a}{V^2}$

молекулаларнинг ўзаро тортишиши билан боғлиқ тузатмалар киритилган. Ван-дер-Ваальс тенгламаси содда бўлишига қарамасдан реал газларнинг хоссаларини катта аниқликда тўғри акс эттиради. Идеал газ тенгламасидаги

реал газлар учун тузатма киритишни биринчи марта М.В. Ломоносов иссиқликнинг табиати тўғрисидаги молекуляр-кинетик тасаввурга асосланиб таклиф қилган. Реал газ тенгламаларидан баъзи бирларини келтираимиз

$p(V - b) = RT \exp\left(-\frac{a}{RTV}\right)$ - Дитериченинг I тенгламаси;

$\left(p + \frac{a}{V^{5/3}}\right)(V - b) = RT$. - Дитериченинг II тенгламаси;

$\left(p + \frac{a^1}{V^{5/3}}\right)(V - b) = RT$. - Бертло тенгламаси;

$pV = RT\left(1 + \frac{B}{V} + \frac{C}{V^2} + \frac{D}{V^3} + \dots\right)$ - ҳолатнинг вириал шаклдаги тенгламаси.

Бу ерда B, C, D, ... - температура функцияси бўлиб, улар *вириал коэффициентлар* деб юритилади. Биринчи ҳад идеал газга мос келади, демек бу ерда молекулалар орасида ўзаро таъсир мавжуд эмас, иккинчи ҳад эса молекулалар орасидаги жуфт тўқнашишларни ҳисобга олади ва ҳоказо. Реал газларда молекулалар орасидаги ўзаро таъсир куч яқиндан таъсир этиш характерда эканлигини ҳисобга олиб, Майер ва Боголюбов турли хил методлар ёрдамида ҳолат учун қуйидаги тенгламани ҳосил қилганлар

$$pV = RT\left(1 + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{B_n}{V^n}\right). \quad (4.10)$$

Система ҳолат тенгламаларидан учта термик коэффициентлар (кенгайиш, сиқилиш ва эластиклик) орасида қуйидаги боғланишни ҳосил қилиш мумкин

$$\alpha = p_0 \beta \gamma.$$

бу ерда α , β , γ - мос равишда кенгайиш, сиқилиш ва эластиклик коэффициентлари бўлиб, куйидагича аниқланади

$$\alpha = \frac{1}{V_0} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p, \quad \beta = \frac{1}{V_0} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T, \quad \gamma = \frac{1}{p_0} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \quad (4.11)$$

V_0 ва p_0 - 0 °С температурадаги система ҳажми ва босими.

Назорат саволлари

1. 100 °С ва нормал босимда бир мол сувнинг буғ ҳолига ўтишида буғланиш иши ва берилган иссиқлик миқдорини ҳисобланг.
2. α , β , γ термик коэффициентлар орасидаги боғланишни исботланг. Изотроп диэлектрикнинг кутбланишда ташқи майдоннинг бажарган ишни ҳисобланг.
3. Дитеричининг биринчи тенгламаси билан тафсифланувчи газнинг критик параметрлари ва критик коэффициентини ҳисобланг. Катта ҳажмларда Дитеричи тенгламаси Ван-дер-Ваалс тенгламасига ўтишини кўрсатинг.
4. Дитеричининг иккинчи тенгламаси билан тавсифланувчи газнинг критик коэффициентини ҳисобланг. Натижани экспериментал қийматлар ва Ван-дер-Ваальс гази учун олинган қийматлар билан солиштиринг.
5. Клаузиус тенгламаси тавсифланувчи газнинг критик параметрлари ва критик коэффициентини ҳисобланг.

5-БОБ

ТЕРМОДИНАМИКАНИНГ БИРИНЧИ ҚОНУНИ

5.1 Термодинамиканинг биринчи қонуни.

Термодинамика биринчи қонунининг юзага келиши тарихий жихатдан, бирор кўринишдаги энергияни сарфламасдан ва ташқаридан иссиқлик миқдори олмасдан даврий иш бажара олиш қобилиятига эга бўлган машинани қуриш йўлидаги уринишларнинг оқибатсиз бўлиб чиққанлиги билан боғлангандир. Термодинамиканинг биринчи қонуни энергиянинг сақланиш ва айланиш қонунининг хусусий ҳоли бўлиб, иссиқлик жараёнлари учун тадбиқ қилинади. Биринчи қонуннинг миқдорий ифодасини олишни кўриб чиқамиз. Иккита термодинамик система берилган бўлсин деб фараз қиламиз. Уларни бир-бирига контактга келтирганимизда биринчи системадан иккинчи системага δQ иссиқлик миқдори ўтсин. Натижада иккинчи системанинг ички энергияси ошади ва система кенгайди. Бу ҳол учун энергиянинг сақланиш ва айланиш қонунига асосан

$$\delta Q = dE + \delta A. \quad (5.1)$$

бўлади, бу ерда dE - ички энергиянинг ўзгариши; δA — кенгайишда ташқи кучларга қарши бажарилган иш. Ушбу тенглик термодинамика биринчи қонунининг *миқдорий ифодаси* дейилади. δA тўлиқ дифференциал эмас. Ички энергия система ҳолатини характерлайди ва ҳолат функцияси бўлиб ҳисобланади, шунинг учун dE тўлиқ дифференциал бўлади. Ички энергиянинг ҳолат функцияси эканлигини икки йўл билан, яъни:

- 1) энергиянинг сақланиш ва айланиш қонунига асосан;
- 2) доиравий жараёнларни қараш натижасида исботлаш мумкин.

Доиравий жараён охирида система ўзининг бошланғич ҳолатига қайтиб келади. Демак, ҳамма иссиқлик ва бажарилган ишлар йиғиндиси нолга тенг бўлади. Натижада $\oint dE = 0$ бўлади. Бундан ички энергия система ҳолатининг бир қийматли функцияси эканлиги келиб чиқади. δA - тўлиқ дифференциал бўлмаганлиги ва dE - тўлиқ дифференциал бўлганлиги сабабли, иссиқлик миқдори δQ -тўлиқмас дифференциал бўлиб, бажарилган иш каби жараённинг функцияси бўлади. Термодинамика биринчи қонунининг миқдорий ифодаси ишнинг турига қараб умумий ҳолда

$$dE = \delta Q + \delta A. \quad (5.2)$$

кўринишда ёзилади, бу ерда δA нолдан катта ёки кичик бўлиши мумкин. Шундай қилиб, термодинамиканинг биринчи қонуни: «*бир давр давомида миқдор жиҳатдан ташқаридан олинган энергия миқдорига қараганда, кўпроқ миқдорда иш бажара оладиган даврий ҳаракатланувчи машинани қуриш мумкин эмаслигига олиб келади*». Қайтувчи жараён учун ифода

$$Q = \Delta E + A. \quad (5.3)$$

кўринишни олади. Агарда термодинамик система мураккаб бўлса, яъни бир неча кучлар таъсир этаётган бўлса, у ҳолда термодинамика биринчи қонунининг миқдорий ифодаси

$$dQ = dE + \sum_i f_i d\lambda_i \quad (5.4)$$

кўринишни олади. Бу ерда f_i - умумлашган кучлар, λ_i - умумлашган параметр («кўчиш»).

5.2. Квазистатик жараёнда система ички энергиясининг ўзгариши

Ўзини ўраб олган муҳитда жойлашган жисм билан ўзаро таъсирлашувчи ва бинобарин, у билан энергия алмашинувчи система ички энергиясининг ўзгаришини умумий ҳолда кўриб чиқамиз. Статистик мувозанатда бўлган бундай системанинг ҳолати, босими, ҳажми, температураси ва бошқа параметрлари ташқи шароитга боғлиқ бўлади. Жисм жойлашган ташқи муҳит эса унга таъсир этувчи ташқи майдонлар билан аниқланади ва улар ташқи параметрлар тўплами бирор λ катталиқ орқали характерланади. Система квазистатик жараён давомида мувозанат ҳолатдаги эҳтимоллиги Гиббснинг кичик каноник тақсимооти билан аниқланади. Бу ҳолда система ўртача энергиясининг тўла ўзгариши учун қуйидагини тенглама ўринли бўлади

$$dE = d\epsilon = d\left(\sum_i \epsilon_i W_i\right) = \left(\sum_i \epsilon_i dW_i\right)_{W_i} + \left(\sum_i \epsilon_i dW_i\right)_{\lambda} \quad (5.5)$$

Бу тенгламада, биринчи ҳад система устида бажарилган иш ёки системанинг ташқи кучларга қарши бажарган иши бўлиб, иккинчи ҳад эса, система энергияси ўзгаришининг бир қисми бўлиб, бу ўзгариш ташқи муҳит параметрларнинг ўзгаришига боғлиқ эмас. Бошқача қилиб айтганда, муҳит зарралари томонидан система зарраларига ва аксинча узатилган энергия ўзгариши бўлиб, системага берилган ёки системадан олинган иссиқлик миқдорини билдиради. Демак,

$$dE = \delta A + \delta Q. \quad (5.6)$$

Ушбу тенглама иссиқлик жараёнлари учун энергия сақланиш қонунини, яъни *термодинамиканинг биринчи қонунини* ифодалайди. Статистик физика ёрдамида тенгламага кирувчи катталиқларнинг молекуляр моҳиятини очиб бериш ва соддароқ системалар учун назарий томондан уларни ҳисоблаш мумкин. Иссиқлик миқдорининг молекулар маъносини очиш учун квази-

статик жараён ўтаётган берк бўлмаган ихтиёрий системани олиб қараймиз. Бундай квазистатик жараён ушбу тенглик билан аниқланади

$$dQ = \left(\sum_i \epsilon_i dW_i \right)_\lambda = dE - \left(\sum_i \epsilon_i dW_i \right)_{w_i} = dE - \frac{1}{Z} \left(\sum_i \exp \frac{\epsilon_i}{\theta} \Omega(\epsilon_i) d\epsilon_i \right)_\lambda$$

Бу ифодадан фойдаланиб сақланиш қонуни ифодасини қуйидагича ёзиш мумкин

$$dQ = dE - \theta d \ln Z - E \frac{d\theta}{\theta} = \theta d \left(\frac{E}{\theta} + \ln Z \right) \quad (5.7)$$

Бу ифодадан қуйидаги муҳим хулосага келамиз. Агар макроскопик системада қандайдир жараён ўтаётган бўлса ва система жараён давомида муҳит (термостат) билан мувозанат ҳолатда қолса, у вақтда унинг ички энергиясининг ўзгариши қуйидагича ёзилади

$$dE = \delta A - dQ = -\Lambda d\lambda + \theta d \left(\frac{E}{\theta} + \ln Z \right) \quad (5.8)$$

ва термодинамика биринчи қонунининг миқдорий ифодасини беради. Бу ерда

$$\Lambda = \left(\sum_i f_i dW_i \right)_{w_i}$$

ташқи параметр ўзгариши давомида барча системачаларга таъсир этувчи ўртача куч бўлиб, унинг бажарган иши $\delta A = -\Lambda d\lambda$. Ушбу формуладан кўриш мумкинки, система ички энергиясининг ўзгариши икки қисмдан иборат бўлади: система устида (ёки система томонидан) бажариладиган иш δA га ва система оладиган (ёки берадиган) иссиқлик миқдор δQ тенг бўлади. Бу ерда иссиқлик миқдори - муҳит зарраси томонидан система зарраларига узатилган (ва аксинча) энергия бўлиб ҳисобланади.

5.3. Термодинамикада иссиқлик сизими тушунчаси

Иссиқлик сизими тушунчаси физикада энг муҳим ўрин тутади, чунки у текшириладиган система билан узвий ҳолда боғланган физик катталиқдир. Термодинамикада иссиқлик сизими тушунчаси қуйидагича киритилади: *«иссиқлик сизими деб, ихтиёрий жараёнда системага берилётган (ёки ундан олинаётган) δQ иссиқлик миқдорининг унга мос келувчи температура ўзгариши dT га нисбатига айтилади»*, яъни

$$C = \frac{\delta Q}{dT}. \quad (5.9)$$

Бу ифодада δQ - тўлиқмас, dT эса тўлиқ дифференциал бўлганлиги учун иссиқлик сиғимини бундай аниқлаш, унинг бир қийматли эмаслигидан далолат беради. Термодинамикада иссиқлик сиғимини бир қийматли аниқлаш учун система атроф-муҳит билан қандай жараёнда иссиқлик алмашаётганлигини билиш зарур. Фараз қилайлик, оддий термодинамик система ҳолати макроскопик параметрлар p, V, T орқали аниқлансин. Бундай системага иссиқлик сиғими таърифини қўлласак, изохорик ва изобарик жараёнларда иссиқлик сиғими турлича эканлигини кўрамиз, яъни

$$C_v = \frac{\delta Q_v}{dT} = \left(\frac{\delta Q_v}{dT} \right)_v, \quad C_p = \frac{\delta Q_p}{dT} = \left(\frac{\delta Q_p}{dT} \right)_p,$$

бу ерда катталиқ $\chi = E + pV$ *энтальпия* деб аталади. Ички энергия ва энтальпия ҳолат функцияси, демак, унинг ўзгаришлари тўлиқ дифференциал бўлганлиги учун иссиқлик сиғимлари C_p, C_v лар бир қийматли аниқланади. Мураккаб системалар учун иссиқлик сиғими қуйидагича аниқлаймиз. Фараз қилайлик, умумлашган куч ва системанинг ички энергияси қуйидаги кўринишда бўлсин

$$f_i = f_i(\lambda_1, \dots, \lambda_n, T), \\ E = E(\lambda_1, \dots, \lambda_n, T).$$

Бу ҳолда система иссиқлик сиғими учун юқоридаги тенгликларга асосан қуйидаги ифодани оламиз

$$C_v = \frac{\delta E}{dT} = \left(\frac{\delta E}{dT} \right)_{\lambda_i} + \sum_i L_{\lambda_i} d\lambda_i \quad (5.10)$$

Иссиқлик сиғими орқали термодинамика биринчи қонунининг дифференциал кўриниши қуйидагича ёзилади

$$\delta Q = C_{\lambda_1, \dots, \lambda_n} dT + \sum_i L_{\lambda_i} d\lambda_i \quad (5.11)$$

бу ерда L_{λ_i} - яширин иссиқлик бўлиб, T температура ва λ параметрдан бошқа параметрлар доимий бўлганда ихтиёрий ташқи параметрнинг бир бирликка ўзгариши учун зарур бўлган иссиқлик миқдоридир ва унинг чизикли дифференциал шакли *Пфаффа формаси* дейилади

$$L_{\lambda_i} = \left(\frac{\partial Q}{\partial \lambda_i} \right)_{T, \lambda_1, \dots, \lambda_n} = \left(\frac{\partial E}{\partial \lambda_i} \right)_{T, \lambda_1, \dots, \lambda_n} + f_i. \quad (5.12)$$

Энди бизга ноъмалум бўган иссиқлик сиғимилари C_p ва C_v орасидаги боғланишни топамиз. Фараз қилайлик, система оддий система бўлсин: $f_i = p$, $\lambda_i = V$. Бу ҳолда система ҳолати p, V, T катталиқлар ёрдамида аниқланади, яъни $p = p(V, T)$, $E = E(V, T)$ бўлади. Қайтувчи квазистатик жараёнда бўлган бундай система қабул қилаётган иссиқлик миқдорини куйидагича ёзиш мумкин

$$\delta Q = C_v dT + \left[\left(\frac{\partial Q}{\partial \lambda_i} \right)_T + p \right] dV,$$

демак, умумий ҳолда иссиқлик сиғими

$$C = C_v + \left[\left(\frac{\partial Q}{\partial V} \right)_T + p \right] \frac{dV}{dT}. \quad (5.13)$$

Хусусан, системага иссиқлик бериш жараёни босим ўзгармас бўлган шароитда ($p = \text{const}$) ўтаётган бўлса, бу ҳолда иссиқлик сиғимининг кўриниши куйидагича ёзилади

$$C_p = C_v + \left[\left(\frac{\partial Q}{\partial V} \right)_T + p \right] \left(\frac{dV}{dT} \right)_p. \quad (5.14)$$

Ушбу ифодадан $C_p > C_v$ эканлиги келиб чиқади. Агар газ идеал бўлса, бу ифода *Майер тенгламасига* ўтади

$$C_p = C_v + R.$$

Идеал газда ўтаётган турли хил жараёнлар учун термодинамиканинг биринчи қонунига асосан иссиқлик сиғимлари орасидаги муносабатларни топиш мумкин. Ҳар қандай оддий ёки мураккаб термодинамик системаларда ҳар доим учта асосий жараён мавжуд бўлади:

1. Изотермик жараён ($T = \text{const}$, $C_t = \infty$);
2. Адиабатик жараён ($\delta Q = 0$, $C_s = 0$);
3. Политропик жараён ($C = \text{const}$).

Мураккаб системаларда юқоридагилардан ташқари яна кўп сонли турли хил жараёнлар ўтиши мумкин. Жараёнларнинг сони ва характери системанинг табиатига боғлиқ бўлади. Агар термодинамик система оддий бўлса, у ҳолда қўшимча яна иккита: изохорик ва изобарик жараёнлар ўтади. Кўпинча ана шу жараёнлар асосий *термодинамик жараёнлар* деб

юритилади. Амалда системада ўтаётган жараён юқорида санаб ўтилган асосий жараёнларнинг аралашмасидан иборат бўлади. Шунинг учун реал жараёнларнинг хусусий ҳоли бўлган *политропик жараённи* олиб қараймиз. Чунки юқорида эслатиб ўтилган жараёнлар политропик жараённинг хусусий ҳолларидир. Изотермик, изохорик ва изобарик жараёнлардан фарқли равишда адиабата ва политропа тенгламаларини фақат термик тенглама ёрдамида ҳосил қилиб бўлмайди, чунки термик тенгламада иссиқлик миқдори ва сиғими қатнашмайди. Бу жараёнлар учун ҳолат тенгламаларини олишда термодинамиканинг биринчи қонуни, калорик ва термик тенгламалардан фойдаланиш керак бўлади. Мураккаб термодинамик системалар учун *политропа тенгламасини* кўриб чиқамиз. Ҳолат тенгламаси $F(T, f_i, \lambda_i) = 0$, умумлашган куч $f_i = f_i(T, \lambda_i)$ ва энергия $E = E(T, \lambda_i)$ кўринишда берилган бўлсин деб фараз қиламиз

$$C_{f_i} = C_{\lambda_i} = \left[\left(\frac{\partial Q}{\partial \lambda_i} \right)_T + f_i \right] \left(\frac{\partial \lambda_i}{\partial T} \right)_{f_i}$$

ифодани оламиз. Мураккаб система учун қуйидаги политропа тенгламасини оламиз

$$dT + (n-1) \left(\frac{\partial T}{\partial \lambda_i} \right)_T d\lambda_i = 0, \quad (5.15)$$

$n = \frac{C_{f_i} - C}{C_{\lambda_i} - C}$ - *политропа коэффициенти (кўрсаткичи)* дейилади. Агар

система ҳар томонлама босим кучи таъсири остида бўлган оддий термодинамик система бўлса, яъни $f_i = p$, $\lambda_i = V$ бўлса, у вақтда ифода қуйидаги кўринишни олади

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_T dp + n \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p dV = 0. \quad (5.16)$$

Бу $pV^n = \text{const}$ тенглама идеал газлар учун *политропа* тенгламаси деб юритилади. Политропа коэффициенти $n > 1$ бўлганда, яъни - идеал газ сиқилганда қизийди, $n < 1$ да эса совийди. Юқоридаги тенгламадан иссиқлик сиғими C нинг қабул қилган қийматларига қараб, эслатиб ўтилган жараёнларнинг тенгламалари келиб чиқади. Хусусан, $C=0$ да

$$n = \frac{C_p}{C_p} = \gamma, \quad (5.17)$$

$$pV^n = \text{const}.$$

яъни идеал газ учун адиабата тенгламасини оламин.

Назорат саволлари

1. Термодинамик тизимга механика қонунларини татбиқ қилиб, термодинамиканинг биринчи қонунининг миқдорий ифодаси олинсин.
2. p, V ва (p, V) ўзгарувчиларда идеал газнинг политропа ва адиабата тенгламалари олинсин ва бошқа термодинамик жараёнлар учун таҳлил қилинсин.
3. Политропик жараёнда газ кенгайганда 10 ккал иссиқлик олади. Агар газ ҳажми 10 марта кенгайса, босим 8 марта камаяди. Политропа кўрсаткичи, жараён коэффициенти ва ички энергиянинг ўзгариши ҳисоблансин.
4. Бир жинсли оғирлик кучи майдонида цилиндрга жойлашган, юқоридан чегараланмаган идеал газ устунининг иссиқлик сиғими C_p га тенглиги кўрсатилсин.
5. $C_p - C_v$ айирманинг ҳажмий кенгайиш коэффициенти α ва термик сиқилиш коэффициенти β билан боғлиқлиги кўрсатилсин.

6-БОБ

ТЕРМОДИНАМИКАНИНГ ИККИНЧИ ҚОНУНИ. ЭНТРОПИЯ ВА ТЕРМОДИНАМИКАНИНГ АСОСИЙ ТЕНГЛАМАСИ

6.1 Термодинамиканинги иккинчи қонуни

Термодинамиканинги иккинчи қонунини яратилиши иссиқлик машиналарини ишлаш принципини таҳлил қилиш билан боғланган. Иссиқлик машиналарини ишлаш принципи назарий ҳолда 1824- йилда Сади Карно томонидан кўриб чиқилган. Кейинчалик Клаузиус ва Томсон уларнинг замонавий таърифини берган. Термодинамиканинги иккинчи



Сади Карно
(1796–1832)

қонуни худди биринчи қонун каби тажриба натижаларини умумлаштириш натижасини инъикосидир. Бундан ташқари - иссиқликнинг ишга ва ишнинг иссиқликка айланиш жараёнини ўрганиш ҳам ушбу қонунини шаклланишига муҳим туртки бўлди. Бу қонун энтропиянинг мавжудлигини акс эттириб, изоляцияланган ёки адиабатик изоляцияланган системаларда кечаётган ҳар қандай жараёнларда энтропиянинг камаймаслигини таъкидлайди.

Тажрибалар шуни кўрсатадики, иссиқликни ишга компенсациясиз айлантириш мумкин эмас, ишни эса тўла ҳолда компенсациясиз иссиқликка ёки бошқа кўринишдаги энергияларга айлантириш мумкин. Ушбу тенгсизлик табиий жараёнларнинг бир ёқлама эканлигини кўрсатади. Термодинамиканинги иккинчи қонунини умумий таърифи бу иккита қонуннинг бир-бирига боғланмаганлигидан келиб чиқади

$$Q \geq A, \quad A \equiv Q. \quad (6.1)$$

$Q \geq A$ - биринчи қоида мувозанатдаги системалар учун абсолют термодинамик температура ва ҳолатнинг янги бир қийматли функцияси энтропиянинг мавжудлигига олиб келади. Бу ифодадан термодинамика иккинчи қонунини турли хил таърифлари келиб чиқади:

Клаузиус таърифи - «Иссиқлик ўз ҳолича совуқ жисмдан иссиқ жисмга ўта олмайди».

Томсон-Планк таърифи - «Ўзини ўраб олган муҳитда ҳеч қандай ўзгариш ҳосил қилмасдан, фақат бирор жисмнинг совиши ҳисобига иссиқликни узлуксиз ҳолда мусбат ишга айлантириб турувчи даврий ҳаракатланувчи машинани қуриш мумкин эмас» .

Бирор жисмнинг иссиқлигини компенсациясиз тўла ҳолда ишга айлантирувчи қурилма иккинчи тур *перпетуум мобиле* деб юритилади. Аммо, аслида иссиқликни компенсациясиз тўла ҳолда ишга айлантиришнинг иложи йўқ. Иккинчи тур абадий двигателни яратиш мумкин эмаслиги тўғрисидаги иккинчи қонуннинг умумий таърифидан мувозанатли жараёнларда, термик томондан бир жинсли системаларнинг ҳар бир ҳолати яқинида, шундай ҳолатлар мавжуд бўладикки, унга мувозанатли адиабатик йўл билан эришиш мумкин эмаслиги келиб чиқади. Бу *Каратеодорининг*

«адиабатик йўл билан эришиш мумкин эмас» принципи деб юритилади. Каратеодори шу принципи асосида абсолют температура ва энтропия тушунчаларини киритади ва уларнинг математик исботини изохлаб беради.

6.2 Энтропия ва термодинамиканинг асосий тенгламаси

Квазистатик жараёнда система томонидан қабул қилинган ёки берилган иссиқлик миқдорини қуйидаги кўринишда ёзиш мумкин

$$\delta Q = \theta dS, \quad (6.2)$$

бу ерда $dS = d\left(\frac{E}{\theta} - \ln Z\right)$ ихтиёрий берилган функциянинг ўзгаришини ифодалайди. Одатда, тенглик

$$dS = d\left(\frac{E}{\theta} + \ln Z\right) \quad (6.3)$$

системанинг *энтропияси* деб юритилади. Бу ўлчамсиз катталиқ Гиббснинг кичик каноник тақсимотини чиқаришда киритилган бўлиб, ушбу ифода термодинамиканинг иккинчи қонунининг *миқдорий ифодасини тавсифлайди*. Термостат билан мувозанат ҳолатда бўлган макроскопик системада бирор квазистатик жараён содир бўлаётган бўлса, система энергиясининг ўзгариши қуйидаги кўринишда ифодаланади

$$dE = \delta A + \delta Q = -\Lambda d\lambda + \theta d\left(\frac{E}{\theta} + \ln Z\right) = -\Lambda d\lambda + \theta dS$$

$$\theta dS = dE + \Lambda d\lambda.$$

Оддий система учун $\Lambda = p$, $\lambda = V$ эканлигини ҳисобга олиб, юқоридаги тенгликни қайта ёзамиз

$$\theta dS = dE + pdV. \quad (6.4)$$

Ушбу формулаларга *термодинамиканинг асосий тенгламалари* деб юритилади. Ҳар иккала тенгламани биргаликда ечиб система энергиясининг ўзгариши учун ифода қуйидаги формулани ҳосил қиламиз

$$dE = \left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_\lambda dS + \left(\frac{\partial E}{\partial \lambda}\right)_S d\lambda. \quad (6.5)$$

Шундай қилиб, термодинамик системанинг ички энергияси ўзаро боғланмаган S , λ ва V ўзгарувчиларнинг функцияси сифатида қараш мумкин. Шу билан бирга

$$\theta = \left(\frac{\partial E}{\partial S} \right)_\lambda$$

ва $\theta > 0$ шартидан, ички энергия энтропиянинг монотон функцияси эканлиги келиб чиқади. Бу ифодадан

$$dS = \frac{\partial Q}{\theta},$$

тенгликни ҳосил қиламиз. dS функция тўлиқ дифференциал бўлганлиги учун $\frac{\partial Q}{\theta}$ ҳам тўлиқ дифференциал бўлади. Демак, энтропия S система ҳолатининг бир қийматли функцияси бўлиши билан биргаликда, қуйидаги шарт ўринли бўлади

$$\int dS = \int \frac{\partial Q}{\theta} = 0.$$



Э. Клаузиус
(1822–1888)

Бу муносабат *Клаузиус тенглиги* дейилади. Интеграллаш доимийси система ҳолатини характерловчи параметрларга боғлиқ бўлмаганлиги учун, ушбу доимийни энтропияни ҳисоблашнинг санок боши деб олиш мумкин. У ҳолда энтропия қуйидаги $S = \frac{E}{\theta} + \ln Z$ кўринишни олади. Агар система статистик мувозанат ҳолатида ягона $\epsilon_{ch} = \bar{\epsilon}$ энергияли ҳолатда бўлиши мумкинлигини ҳисобга олсак, ушбу тақсимот ўринли бўлади

$$Z = \sum_i \exp\left(-\frac{\epsilon_i}{\theta}\right) \Omega(\epsilon_i) = \exp\left(-\frac{\bar{\epsilon}}{\theta}\right) \Omega(\bar{\epsilon}) = \exp\left(-\frac{E}{\theta}\right) \Omega(\bar{\epsilon}). \quad (6.6)$$

Охирги тенгликни ҳисобга олиб, система энтропиясининг янги ифодасини қуйидагича ёзиш мумкин

$$S = \frac{E}{\theta} \ln \left[\exp\left(-\frac{\bar{\epsilon}}{\theta}\right) \Omega(\bar{\epsilon}) \right] = \ln \Omega(\bar{\epsilon}). \quad (6.7)$$

Бу ифодадан макроскопик квазиберк системанинг энтропияси мувозанат ҳолатда ётган система квант ҳолатлар сони $\Omega(\bar{\epsilon})$ нинг логарифмига тенг бўлиши келиб чиқади. Квант ҳолатлар сони $\Omega(\bar{\epsilon})$ мултипликативлик хусусиятига эга эканлигидан, мураккаб система энтропияси уни ташкил этувчи алоҳида қисмларининг энтропияларининг йиғиндисига тенг дейилган муҳим аддитивлик қонуният келиб чиқади,

$$S = \ln \Omega = \sum_n \ln \Omega_n = \sum_n S_n. \quad (6.8)$$

6.3. Энтропиянинг ўсиш қонуни.

Больцман формуласидан шундай хулоса келиб чиқадики, агар берк макроскопик система бир ҳолатдан иккинчи ҳолатга ўтиш жараёнида унинг энтропияси ошса ёки доимий бўлиб қолса, бундай жараён энг катта эҳтимоллик билан содир бўлади. У ҳолда

$$\Delta S \geq 0,$$

бўлиб, бу ерда «катта» белгиси, система статистик мувозанатга яқинлашиш жараёнларига таалуқли, «тенглик» белгиси эса система мувозанат ҳолатда бўлиш жараёнига тегишлидир. Бу ҳолларни, яъни энтропия ўзгаришини ёки доимийлигини қайтмас ва қайтувчи жараёнлар критерийси деб қараш мумкин. Қайтмас жараёнларда ҳолида система мувозанат ҳолатга яқинлашади ва энтропия ошади, қайтувчи жараёнларда эса система энтропияси доимий бўлиб қолади.

Энтропиянинг ўсиш қонунини иссиқликдан изоляцияланган берк бўлмаган системаларда кўрайлик. Иссиқликдан изоляцияланган система деб, ташқи параметрлари ўзгарадиган системани тушунамиз. Ташқи параметрларнинг ўзгариши, система энергетик сатҳларининг ўзгаришига олиб келади, аммо эҳтимолликлар тақсимотининг ўзгаришига олиб келмайди. Шунинг учун, иссиқликдан изоляцияланган системада кам эҳтимолли ҳолатдан катта эҳтимолли ҳолатга ўтиш, худди берк системада ўтиш каби бўлади. Демак, бундай системаларда энтропия ўзгариши $\delta S > 0$ тенгсизлик билан аниқланади. Ўзини ўраб олган жисмлар билан ихтиёрий равишда энергия алмашинувчи берк бўлмаган системалар учун умумий ҳолда қуйидаги тенгсизликни ёзиш мумкин

$$dS \geq \frac{\delta Q}{\theta}. \quad (6.9)$$

Бу тенгсизликни ҳисобга олиб, қайтар ва қайтмас жараёнлар учун термодинамиканинг асосий тенгсизлигини қуйидаги кўринишда ифодалаш мумкин

$$dE \leq \theta dS + \delta A \quad (6.10)$$

бу ерда «тенглик» белгиси қайтар жараёнларга, «кичик» белгиси эса қайтмас жараёнларга тегишлидир. Ушбу ифода энергиянинг сақланиш ва энтропиянинг ўзгариш қонунларини бирлаштиручи тенгсизлик бўлиб, у кўпинча термодинамика биринчи ва иккинчи қонунларини бирлашган

шакли ҳам деб юритилади. Юқорида келтириб чиқарилган ифодалар статистик ва абсолют температури ҳисоблаш усуллари аниқлашга имкон беради. Маълумки, статистик температура қуйдагича $\theta = kT$ бўлиб, бу ерда k - Больцман доимийси, T - абсолют температура. Система ўлчамли энтропияси $S = kS$ эканлигини ҳисобга олсак, у ҳолда энтропия ёки термодинамиканинг асосий тенгламасини қуйдаги кўринишда ёзиш мумкин

$$S = k \ln W + \text{const} = \frac{E}{T} + k \ln Z + \text{const}. \quad (6.11)$$

Оддий система учун тенгсизлик эса қуйдаги кўринишни олади

$$TdS \geq dE + pdV. \quad (6.12)$$

Назорат саволлари

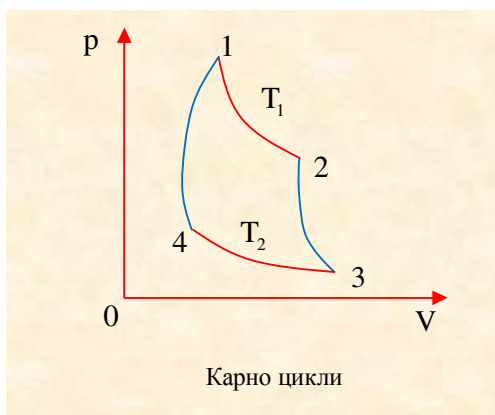
1. Термодинамиканинг иккинчи қонунининг умумий таърифини беринг.
2. Энтропия ва термодинамиканинг асосий тенгламасини ёзинг.
3. Иккинчи тур абадий двигателини яратиш мумкин эмаслиги қайси қонуннинг моҳиятини ташкил этади.
4. Клаузиус тенглигини ёзинг.
5. Энтропиянинг ўсиш қонуни мазмунини ёритиб беринг.

7 - БОБ

КАРНО ЦИКЛИ ВА КАРНО ТЕОРЕМАСИ. ЭНТРОПИЯНИ ТЕРМОДИНАМИК АНИҚЛАШ

7.1. Карно цикли ва Карно теоремалари

Иссиқлик машиналарининг ишлаш принципи Сади Карно томонидан 1924-йилда «Оловнинг ҳаракатга келтирувчи кучи ҳақида фикрлаш ва бу кучни юзага келтирувчи машиналар тўғрисида» номли асарида келтирилган. Карно идеал газларда қайтар айланма жараёнларни ўрганиб, қуйидаги иккита теоремага таъриф беради. Бу теоремаларнинг биринчиси қуйидагича таърифланади: *қайтар жараёнлар асосида ишловчи даврий машиналарнинг фойдали иш коэффициентини (ФИК) фақат иситгич ва совутгичнинг температураларига боғлиқ бўлиб, ишловчи жисмларнинг табиатига ва турига боғлиқ бўлмайди.*



Биринчи теоремани исбот қилиш учун Карно номи билан аталувчи циклни кўриб чиқамиз. Бу цикл навбат билан такрорланувчи иккита изотерма ($1 \Rightarrow 2; 3 \Rightarrow 4$) ва иккита адиабатадан ($2 \Rightarrow 3, 4 \Rightarrow 1$) иборат бўлган айланма жараёндир. Диаграммада $1 \Rightarrow 2$ жараёнда ишловчи жисм Q_1 иссиқлик миқдорини иситгичдан олади. $3 \Rightarrow 4$ жараёнда ишловчи жисм Q_2 иссиқлик миқдорини совутгичга қайтаради. Бундай айланма жараён билан ишловчи иссиқлик машиналарининг фойдали иш коэффициенти цикл давомида бажарилган ишнинг иситгичдан олган иссиқлик миқдorigа нисбатига тенг, яъни

$$\eta = \frac{A}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1}. \quad (7.1)$$

Бу ифодани абсолют температуралар орқали ёзиш учун Клаузиус тенглигидан фойдаланамиз. Карно цикли учун ифодадаги интеграл тўрт қисмга, яъни иккита изотерма ва иккита адиабата бўйича олинган интегралга ажралади. Адиабаталарда $\delta Q = 0$ бўлганлиги учун интеграллар нолга тенг бўлади. Изотермаларда $T = \text{const}$ бўлганлиги учун интеграллар содда кўринишни олади. Натижада Клаузиус тенглигини қуйидаги кўринишда ёзиш мумкин

$$\frac{1}{T_1} \int \delta Q + \frac{1}{T_2} \int \delta Q = 0, \quad T_1 > T_2. \quad (7.2)$$

Бу ерда биринчи интеграл T_1 температурада машина олган иссиқлик миқдори Q_1 га тенг. Иккинчи интеграл машина совитгичга қайтарган иссиқлик миқдори $-Q_2$ га тенг. Буларни ҳисобга олиб охириги тенгликни қуйидагича ёзамиз

$$\frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2} = 0. \quad (7.3)$$

Бундан

$$\frac{Q_1}{T_1} = \frac{Q_2}{T_2}. \quad (7.4)$$

Ушбу нисбатдан фойдаланиб Карно цикли учун фойдали иш коэффициентини қуйидагича ёзиш мумкин

$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}. \quad (7.5)$$

Олинган ушбу натижа Карно биринчи теоремасининг исботи ҳисобланади. Демак, биринчи теоремага асосан иссиқлик машинаси даврий ишлаши учун иситгичдан ташқари совитгич ҳам бўлиши шарт эканлигини кўрсатади.

Бундан ташқари иситгич ва совитгич абсолют температураларининг ўзгариши фойдали иш коэффициентининг турлича ўзгаришига олиб келади. Ҳақиқатан ҳам, η дан T_1 ва T_2 бўйича ҳосилаларни солиштириб,

$$\left| \frac{\partial \eta}{\partial T_1} \right| < \left| \frac{\partial \eta}{\partial T_2} \right| \quad (7.6)$$

шартни ҳосил қиламиз. Бунга асосан совитгич температурасининг ўзгариши иситгич температурасининг ўзгаришига нисбатан η га кўпроқ таъсир қилар экан. Карно биринчи теоремасини энтропиядан фойдаланмасдан исбот

қилдик. Теоремани энтропия ёрдамида ҳам исбот қилиш мумкин. Бунинг учун ҳолат диаграммасини (S,T) ўзгарувчиларда кўриш керак.

Карнонинг иккинчи теоремаси қуйидагича: *қайтмас жараёнлар билан ишловчи иссиқлик машиналарининг ФИК қайтувчи жараёнлар билан ишловчи машиналарнинг ФИК дан кичик бўлади.* Амалда Карно циклида ишлайдиган бирорта ҳам иссиқлик машинаси бўлмасда, Карно теоремалари иссиқлик машиналарининг фойдали иш коэффициентини ошириш йўллари кўрсатади. Бу циклда ишлайдиган иссиқлик машиналарининг фойдали иш коэффициенти берилган температураларда энг катта бўлиб, бошқа циклларда ишлайдиган машиналарнинг фойдали иш коэффициентлари учун чегаравий қийматни кўрсатади.

7.2. Энтропияни феноменологик аниқлаш

Карно циклидан фарқ қилувчи қайтар ва қайтмас доиравий жараёнларни кўриб чиқамиз ва уларга термодинамиканинг иккинчи қонунини тадбиқ қиламиз. Аммо ҳар қандай мураккаб жараёнларни оддий жараёнларга олиб келиб, текшириш мумкин. Бунинг учун энг аввало тенгсизликни қуйидаги кўринишда ёзайлик

$$\frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2} \leq 0. \quad (7.7)$$

Бу ерда $Q_1=Q_2$ деб ёздик. ифода *Клаузиус тенгсизлиги* деб юритилади. Иссиқлик машинаси ҳар қайсиси ўз циклини бажарувчи бир нечта ишловчи термодинамик системага эга бўлса, у вақтда бундай мураккаб циклни ҳар бири учун юкоридаги ифодани қўллаш мумкин ва бундай жараёнлар учун термодинамика иккинчи қонунининг миқдорий таърифи қуйидаги кўринишни олади

$$\sum \frac{\delta Q}{T} \leq 0. \quad (7.8)$$

Қайтувчи мураккаб жараёнлар учун

$$\sum \frac{\delta Q}{T} = 0. \quad (7.9)$$

Фараз қилайлик, қандайдир система мураккаб доиравий қайтувчи цикли бажараётган бўлсин. Бу циклни контури ичида температура узлуксиз равишда ўзгариб турсин. Бундай цикли изотерма ва адиабата саткалари билан кесиб, уларнинг сонини ошириб бориш натижасида, бу контурлар қараладиган контурга қўшилиб кетади ва бу ҳолда ифода кўринишдаги йиғиндидан ёпиқ контур бўйича олинган интегралга ўтамиз

$$\int \frac{\delta Q}{T} = 0.$$

Бу ифодадан ва энтропиянинг таърифидан

$$dS = \frac{\delta Q}{T}. \quad (7.10)$$

ҳосил бўлади. Шундай қилиб, ифодадан келиб чиқадиган

$$\delta Q = TdS.$$

тенглама қайтувчи жараёнлар учун термодинамика иккинчи қонунининг яна бир кўриниши бўлади. Демак, система энтропияси S - ҳолат функцияси ва унинг ўзгариши тўлиқ дифференциал экан. Термодинамиканинг биринчи ва иккинчи қонунлари ифодаларига асосан қуйидагини ёзиш мумкин

$$TdS = dE + \sum_i f_i d\lambda_i. \quad (7.11)$$

Маълумки, бу термодинамиканинг асосий тенгласидир. Қайтувчи жараёнларда система бир ҳолатдан иккинчи ҳолатга ўтганда юқоридаги ифодага кўра энтропиянинг ўзгаришини ҳисоблаш формуласи

$$S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{1}{T} \left[dE + \sum_i f_i d\lambda_i \right]. \quad (7.12)$$

кўринишни олади. Бу ифодадан энтропиянинг ўзгаришини ҳисоблаш учун ҳолатнинг термик ва калорик тенгламаларини билиш кераклиги келиб чиқади. Калорик ва термик катталикларни боғловчи ифодага қаранг

$$T \left(\frac{\partial f_i}{\partial T} \right)_{\lambda_i} = T \left(\frac{\partial E}{\partial \lambda_i} \right)_T + f_i$$

дифференциал тенгламадан фойдаланиб ифодани қайта ёзамиз

$$S_2 - S_1 = \int_1^2 \tilde{N}_V \frac{dT}{T} + \sum_i \int_1^2 \left(\frac{\partial f_i}{\partial T} \right)_V.$$

Агар система оддий, яъни $f_i = p$ ва $\lambda_i = V$ бўлса, энтропиянинг ўзгаришини ҳисоблаш формуласи қуйидаги кўринишга ўтади

$$S_2 - S_1 = \int_1^2 \tilde{N}_v \frac{dT}{T} + \sum_i \int_1^2 \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v dV + S_0 \quad (7.13)$$

Бир мол идеал газ учун $pV = RT$, $\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v = \frac{R}{V}$. эканлигини инобатга

олиб, энтропиянинг ўзгаришини ҳисоблаш учун ниҳоят қуйидаги ифодани оламиз

$$S_2 - S_1 = \tilde{N}_v \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{V_2}{V_1} = \tilde{N}_v \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{v_2}{v_1}$$

бу ерда v битта молекулага тўғри келган ҳажм. T температурада V ҳажмни эгаллаган v мол идеал газнинг энтропияси

$$S = v \left[\tilde{N}_v \ln T + R \ln \frac{V}{N} + S_0 \right]. \quad (7.14)$$

ифода билан аниқланади. Бу ерда N - молекулалар сони. Юқоридаги натижаларни таҳлил қилиб Гиббс қуйидаги теоремани таърифлайди: *агар аралашмага кирган ҳар бир идеал газ бутун ҳажмни эгалласа, газ аралашмасининг энтропияси ҳар қайси газ энтропияларининг йиғиндисига тенг бўлади*, яъни $S = S_1 + S_2 + S_3 + \dots + S_n$. Шундай қилиб, энтропия ички энергия каби аддитив катталиқдир. Бу теореманинг мазмунини очиш учун бир хил температурада ($T = T_1 = T_2$) турли ҳажмларни эгаллаган ва газлар миқдори турлича ($v_1 \neq v_2$) ёки ($N_1 \neq N_2$) бўлган икки хил идеал газнинг энтропияси қуйидагича ҳисобланади

$$\Delta S = v_1 \left[R \ln \frac{V_1 + V_2}{V_1} \right] + v_2 \left[R \ln \frac{V_1 + V_2}{V_2} \right]. \quad (7.14)$$

Хусусий ҳолда $v_1 = v_2$, $V_1 = V_2$ бўлса,

$$\Delta S = 2v R \ln 2. \quad (7.15)$$

Бинобарин, газ ҳолати вақтнинг бошланғич momentiда бир хил шароитда ва миқдорда бўлганда эди ушбу фарқ бўлмас эди. Бунда умумий энтропия алоҳида олинганига нисбатан икки марта катта бўлади. Бундай зиддиятнинг пайдо бўлишини, яъни бир хил газлар аралашмасининг турли хил газлар аралашмасининг чегаравий холи эмаслигини одатда *Гиббс парадокси* деб аталади.

7.3. Номувзанат жараёнлар учун термодинамиканинг 2-қонунининг асосий тенгламаси

Табиатда учрайдиган жараёнлар қайтар ва қайтмас бўлади. Ана шу жараёнларда энтропия тушунчасини кўриб ўтайлик. Бу ҳолда юқоридаги ифода қуйидаги кўринишни олади

$$\int \frac{\delta Q}{T} \leq 0. \quad (7.16)$$

Бу тенгсизликни Афанасов-Эренфест кўрсатиб берган. Чизмадаги ҳол учун интеграл юқоридаги ифодани ACE ва BDA қайтмас ва қайтар бўлақларига тўғри келган иккита интегралга ажратиш мумкин

$$(C) \int_A^B \frac{\delta Q}{T} + (D) \int_B^A \frac{\delta Q}{T} \leq 0.$$

ёки

$$(C) \int_A^B \frac{\delta Q}{T} \leq -(D) \int_B^A \frac{\delta Q}{T} \leq 0.$$

$$(D) \int_A^B \frac{\delta Q}{T} \geq (C) \int_B^A \frac{\delta Q}{T}. \quad \text{ёки} \quad (D) \int_A^B dS \geq (C) \int_B^A \frac{\delta Q}{T}.$$

Интегралаш натижасида

$$\Delta S = S_B - S_A \geq (C) \int_A^B \frac{\delta Q}{T}. \quad (7.17)$$

ёки дифференциал формада

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T}. \quad (7.18)$$

тенгсизликни оламиз. Бу тенгсизликлардан шу нарса кўриниб турибдики, қайтмас жараёнларда система энтропияси ўсиб борар экан. Ўсиш мувзанат ҳолат юзага келгунча давом этади. Адиабатик қайтмас жараёнларда эса $\Delta S \geq 0$ ёки $\Delta S \leq 0$ бўлади, яъни ёки

$$\Delta S > \int_A^B \frac{\delta Q}{T}. \quad \text{ёки} \quad dS > \frac{\delta Q}{T}. \quad (7.19)$$

Бу тенгсизлик номувзанат жараёнлар учун термодинамика иккинчи қонунининг миқдорий ифодаси деб юритилади. Қайтмас ва қайтар

жараёнлар учун термодинамиканинг асосий қонуни умумий ҳолда куйдагича ёзилади

$$TdS \geq dE + \sum_i f_i d\lambda_i. \quad (7.20)$$

Назорат саволлари

1. Доимий босим остида жисм кенгайишида унинг энтропиясининг ўзгариши ҳисоблансин.
2. Бир хил температура оралиғида Карно цикли бошқа циклларга нисбатан энг катта ФИК эга эканлиги кўрсатилсин.
3. N_1 ва N_2 та зарралардан ташкил топган икки хил газ аралаштирилганда энтропиянинг ўзгариши ҳисоблансин.
4. Гиббс энергияси ўзгармас бўлган системалар учун ҳолат ва калорик тенгламалар топилсин.
5. Паст температураларда металларда электрон газининг энтропияси температурага пропорционалдир. Иссиқлик сиғимлар айирмаси $C_p - C_v$ нинг температурага боғлиқлиги топилсин.

8 -БОБ

МУРАККАБ СИСТЕМАЛАР УЧУН ТЕРМОДИНАМИК ПОТЕНЦИАЛЛАР

8.1 Ҳолатнинг термик ва калорик тенгламалари орасидаги боғланиш

Термодинамиканинг биринчи ва иккинчи қонуни система ҳолатининг термик ва калорик тенгламаларини билмаган ҳолда улар орасидаги боғланишни аниқлаш имконини беради. Бу масалани аввал *мураккаб система* учун кўриб чиқамиз. Бизга маълумки, термодинамиканинг биринчи ва иккинчи қонунлари

$$\begin{aligned}\delta Q &= dE + \sum_i f_i \delta \lambda_i, \\ \delta Q &= T dS.\end{aligned}\tag{8.1}$$

кўринишда ёзилади. Бу иккала тенгламани бирлаштириб умумий тенгламани ҳосил қила оламиз

$$dS = \frac{1}{T} \left(dE + \sum_i f_i \delta \lambda_i \right).\tag{8.2}$$

Энтропия ($S = S(T, \lambda_i)$) ва ички энергия ($E = E(T, \lambda_i)$) ҳолат функцияси эканлигини ҳисобга олиб, бу тенгламадаги дифференциалларни ҳисоблаймиз. Аввало, бир хил дифференциаллар олдидаги катталикларни тенглаштириб, мос равишда, ўзгармас температура бўйича ҳосила оламиз, олинган натижалардан термик ва калорик катталиклар орасидаги муҳим боғланишни оламиз

$$\left(\frac{\partial f_i}{\partial T} \right)_{\lambda_i} = \frac{1}{T} \left(\left(\frac{\partial E}{\partial \lambda_i} \right) + f_i \right).$$

Бу ифодаларга асосан энтропияни ҳисоблаш формулалари қуйидаги кўринишларни олади

$$S - S_0 = \int \frac{1}{T} \left(\left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_{\lambda_i} dT + T \sum_i \left(\frac{\partial f_i}{\partial T} \right)_{\lambda_i} d\lambda \right).\tag{8.3}$$

Содда система учун юқоридаги боғланиш қуйидагича ёзилади

$$T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T + p.$$

Ушбу ифода бир қатор термодинамик масалаларни ечиш учун қулайлик яратади. Масалан, Ван-дер-Ваальс газидан адиабата тенгламасини ёзайлик. Бу масалани ечиш учун тенгламага кирувчи катталикларни Ван-дер-Ваальс газидан ёзиб оламиз

$$p = \frac{R}{V-b} - \frac{a}{V^2}. \quad (8.4)$$

Бу ифодани энтропиянинг ифодасига қўйсак, Ван-дер-Ваальс газидан энтропияси учун қуйидаги тенгликни оламиз

$$S = \int \frac{dT}{T} R \ln(V-b) + S_0.$$

Бу ерда иссиқлик сизими C_v температурага кучсиз боғланган деб фарз қилсак, юқоридаги ифода

$$S = C_v \ln T + R \ln(V-b) + S_0. \quad (8.5)$$

кўринишни олади. Адиабатик жараёнларда энтропия ўзгармас бўлганлиги сабабли, $C_v = \text{const}$ бўлган ҳол учун Ван-дер-Ваальс газидан нисбатан адиабата тенгламаси қуйидагича ёзилади

$$T(V-b)^{\frac{R}{C_v}} = \text{const}. \quad (8.6)$$

кўринишни олади. Бу тенгламани умумлашган ҳол учун ёзамиз

$$\left(p + \frac{a}{V^2} \right) (V-b)^{\frac{1+R}{C_v}} = \text{const}. \quad (8.7)$$

Иссиқлик сизими температурага боғлиқ бўлса, у ҳолда қуйидаги тенгламани оламиз

$$(V-b) \exp\left(-\frac{1}{R} \int \frac{C_v}{T} dT\right) = \text{const}. \quad (8.8)$$

8.2. Больцман принципи

Больцман принципига кўра система энтропияси S ҳолат эҳтимоллиги W билан функционал боғланган бўлади, яъни $S = f(W)$. Бу боғланишни аниқлаш учун системани икки бўлақдан ташкил топган деб фарз қиламиз. У ҳолда ушбу принципга асосан $S_1 = f(W_1)$, $S_2 = f(W_2)$ бўлади. Энтропия аддитив бўлганлиги учун эса

$$S = S_1 + S_2 = f(W_1) + f(W_2) = f(W).$$

бўлади. Алмаштиришлар натижасида қуйидаги дифференциал тенгламани ҳосил қиламиз

$$dS = k \frac{dW}{W}. \quad (8.9)$$

Бу тенгламани интеграллаб, система энтропияси ҳолат эҳтимоллиги билан

$$S = k \ln W. \quad (8.10)$$

кўринишда боғланган эканлигини оламиз. Бундай боғланиш *Больцман принципи* дейилади.

8.3. Термодинамиканинг учинчи қонуни. Нернст теоремаси



Г. Нернст
(1864–1941).

Паст температуралар соҳасида жисмларнинг хусусиятларини текшириш натижасида В. Нернст XX аср бошларида (1906-йил) термодинамиканинг учинчи қонунини таърифлайди. Учинчи қонун тўғридан-тўғри паст температураларда ўтадиган жараёнларга тадбиқ қилинади. Аммо, учинчи қонунни кенг температура оралиқлари учун ҳам тадбиқ қилиш мумкин. Термодинамика учинчи қонунининг яратилиши, турли моддаларнинг бир-бирлари билан кимёвий реакцияга кириш қобилиятини аниқлаш билан боғлангандир. Бу эса кимёвий реакция вақтида кучнинг бажарган максимал иши билан аниқланади. Нернст учинчи қонуни қуйидагича таърифлайди:

Абсолют нол температурага яқинлашганда ҳар қандай мувозанатдаги система энтропияси, изотермик жараёнларда, ҳолатнинг термодинамик параметрларига боғлиқ бўлмай қолади ва $T \rightarrow 0$ яқинида ҳамма системалар учун бир хил доимий универсал қиймат қабул қилади, бу қийматни нолга тенг дейиш мумкин

$$\lim [S(T, \chi_2) - S(T, \chi_1)] \rightarrow 0. \quad (8.11)$$

Демак, учинчи қонун бўйича: *нол изотерма нол изоэнтропия ва адиабата билан мос тушади. Бу таъриф Нернстнинг иссиқлик теоремаси* деб юритилади. Термодинамиканинг учинчи қонунидан қуйидаги натижалар келиб чиқади:

1. Абсолют нол температурага етишиш мумкин эмас.
2. $T \Rightarrow 0\text{K}$ да термик коэффициентлар нолга интилади.
3. $T \Rightarrow 0\text{K}$ да иссиқлик сифимлари нолга тенг бўлади.
4. $T \Rightarrow 0\text{K}$ да система энтропиясини ҳисоблаш фақат иссиқлик сифимларининг температурага боғлиқлигини топишга олиб келади, яъни

$$S(T, V) = \int_0^T \frac{C_v}{T} dT \quad S(T, p) = \int_0^T \frac{C_p}{T} dT . \quad (8.12)$$

Учинчи қонунга асосан, $T \Rightarrow 0$ да энтропия $S \Rightarrow 0$ га интилиши учун C_v ва C_p лар T чизиқли функциясига нисбатан тезроқ нолга интилиши келиб чиқади. $T \Rightarrow 0$ да идеал газ ўзининг идеаллик хусусиятини йўқотади, яъни айниган ҳолатда бўлади. Термодинамиканинг учинчи қонуни системанинг квант хусусиятидан келиб чиқади ва барча уринишларга қарамадан классик физика доирасида уни назарий исбот қилиб бўлмайди. Классик физикада бу қонун тажриба натижалари асосида яратилган. Нернстнинг иссиқлик теоремаси ва ундан келиб чиқадиган ҳулосалар статистик физика қонунлари асосида жуда осон тушинтирилади. Иссиқлик сиғими ҳар доим мусбат катталиқ бўлганлиги учун температура ошиши билан системанинг ички энергияси ҳам ошиб боради, ва аксинча, температура пасайиши билан энергия камаяди. Температура абсолют нолга интилганда эса энергия нолга интилади.

8.4. Термодинамик методлар ва термодинамик потенциаллар

Термодинамикада асосан иккита текшириш методи қўлланилади. Булар *доиравий жараёнлар ва термодинамик потенциаллар* методидир.

1. *Доиравий жараёнлар методи.* Методнинг мазмуни шундан иборатки, физик ҳодисалар учун аниқ қонуниятларни тиклашда, унга мос ҳолда танланган қайтувчи цикл қаралади ва бу танланган циклни таҳлил қилиш учун термодинамиканинг биринчи ва иккинчи қонунларининг микдорий ифодалари

$$\begin{aligned} \int \delta Q &= A, \\ \int \frac{\delta Q}{T} &= 0, \\ dS &= \frac{\delta Q}{T}. \end{aligned} \quad (8.13)$$

тадбиқ қилинади. Танланган қайтувчи циклни фаразий кичик бўлақларга бўламиз. Бунда аксарият ҳолларда ҳар бир бўлақка Карно циклини мос келтириш мумкин. Кичик Карно цикллари учун юқоридаги ифодалар ўринли бўлади, демак, тўлиқ цикл учун ҳам шу ифодалар ўринли бўлади. Бу йўл системанинг хусусиятларини очиш, цикл учун максимал ишни топиш ва юқоридаги ифодаларга кирувчи зарурий катталикларни ҳисоблаш имкониятини беради. Бу ифодалар ёрдамида циклнинг ҳамма элементлари учун изланаётган номаълум қонуниятларни очиш мумкин бўлади.

Цикллар методи устида кўп тўхталмаймиз, фақат шуни таъкидлаймизки, унинг ёрдамида электр юритувчи кучнинг, сирт таранглик

коэффициентининг ва тўйинган буғ босимининг ва χ , κ ларнинг температурага боғлиқлигини аниқлаш мумкин.

2. Термодинамик потенциаллар методи

Бу метод Гиббс томонидан ишлаб чиқилган ва термодинамиканинг асосий тенгламасига асосланади. Термодинамик потенциаллар методида термодинамиканинг асосий тенгламаси асосида ҳар хил шароитларда система ҳолатини ҳарактерловчи янги функциялар киритилади. Система ҳолати ўзгарганда бу функцияларнинг ўзгариши тўлиқ дифференциални беради. Бу функциялар ёрдамида физикавий ҳодисаларни таҳлил қилишда зарур бўлган термик, калорик ва бошқа типдаги тенгламаларни тузиш мумкин. Биз энг аввал оддий системани олиб қарайлик. Термодинамиканинг асосий тенгламасида $f_1 = p$ ва $\lambda_1 = V$ десак, у ҳолда

$$TdS = dE + pdV. \quad (8.14)$$

Бу тенглама бешта термодинамик катталиқ T , S , V , p , E ларни бири-бирига боғлайди. Оддий система ҳолати ўзаро боғланмаган иккита параметр орқали аниқланади, агар бешта ўзгарувчи катталиқлардан иккитасини ўзаро боғланмаган ўзгарувчилар деб танлаб олсак, у вақтда тенглама учта номаълумни ўз ичига олади. Бу учта номаълум катталиқларни топиш учун яна иккита тенглама бўлиши зарурдир. Бундай тенглама - ҳолатнинг термик ва калорик тенгламалари бўлиши мумкин. Натижада учта тенглама ёрдамида номаълум бўлган учта катталиқларни аниқлаш мумкин бўлади.

Аммо номаълум катталиқларни ҳисоблашда қулайроқ метод мавжуд экан. Гиббснинг фикрича шундай функцияни топиш мумкинки, учта тенглама тузмасдан туриб, учта номаълум катталиқни топиш мумкин бўлади. Бу *термодинамик потенциаллар методи* деб юритилади. Оддий система ҳолатини аниқловчи шундай функциялардан ўнтасини топиш мумкин. Аммо бу функциялар ичида энг кўп ишлатиладиганлари тўрттадир

$$E = E(S, V), \quad F = F(T, V), \quad \Phi = \Phi(T, p), \quad \chi = \chi(S, p) \quad (8.15)$$

8.5. Ички энергия

Агар ички энергия энтропия ва ҳажмнинг функцияси бўлса, у ҳолда у термодинамик u функция бўла олади. Ҳақиқатан ҳам, юқоридаги тенгламадан дифференциал олиб қуйидагини

$$dE = TdS - pdV. \quad (8.16)$$

ҳосил қиламиз. Бу ифода ёрдамида қолган иккита номаълум термик ўзгарувчилар T ва p ни топиш мумкин

$$\left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_V = T \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_S = -p. \quad (8.17)$$

Бу ифодадан иккинчи тартибли дифференциал оламиз

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial^2 T}{\partial S^2}\right)_V &= \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V, \\ \left(\frac{\partial^2 E}{\partial V^2}\right)_S &= -\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S. \end{aligned} \quad (8.18)$$

Ушбу тенгликлардан иссиқлик сиғими C_V ва изоэнтропик эластиклик модули K_S ни топиш мумкин. Иккинчи тартибли аралаш дифференциал олиш натижасида муҳим тенгликни ҳосил қиламиз

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V. \quad (8.19)$$

Ушбу тенглама адиабатик ва изохорик жараёнларда система хоссаларини бир-бирига боғлайди. Ана шундай боғланишларни топиш термодинамик потенциаллар методининг мазмунини ташкил қилади. Юқоридаги катталиқларни олиш учун ички энергияни ошқора билиш шарт эмас. Бинобарин, $E(S, V)$ тенглик система ҳолатини тўлиқ аниқлайди, яъни система учун характеристик функция ёки термодинамик потенциал бўлади.

8.6. Эркин энергия

Агар оддий система учун ўзаро боғланмаган ўзгарувчилар сифатида T ва V танланса, у ҳолда Лежандр методига кўра тенгламанинг иккала томонига $d(-TS)$ ни қўшиш туфайли

$$dF = -SdE - pdV. \quad (8.20)$$



Л. Гельмгольц
(1821–1894).

тенгликни оламиз. Бу ерда $F = E - TS$ бўлиб, *эркин энергия* ёки *Гельмгольц энергияси* ҳам деб юритилади. Температура ва ҳажм бўйича дифференциаллаш туфайли номаълум катталиқлар энтропия S ни, босим p ни ва $E = F + TS$ дан ички энергияни топамиз. Юқоридаги тенгламадан иккинчи тартибли дифференциал олиш натижасида иссиқлик сиғими C_V ва термик сиқилиш коэффициенти β ни топа оламиз. Агар тенгламадан T ва V бўйича иккинчи тартибли аралаш дифференциал олсак, термодинамикада муҳим бўлган навбатдаги тенгликни топамиз

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V. \quad (8.21)$$

Эркин энергия шундай энергияки, адиабатик жараёнларда ички энергия қандай рол ўйнаса, изотермик жараёнларда эркин энергия шундай рол ўйнайди. Бошқача қилиб айтганда, изотермик жараёнларда иш эркин энергиянинг камайиши ҳисобига бажарилади, яъни

$$\delta E = -(\Delta F)_T = -(F_2 - F_1). \quad (8.22)$$

Бир моль Ван-дер-Ваалс газининг қайтувчи изотермик кенгайишида бажарилган иши ифодасини ҳисоблаймиз

$$A = R \ln \frac{V_2 - b}{V_1 - b} + a \left(\frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1} \right). \quad (8.23)$$

8.7. Гиббснинг термодинамик потенциали

Агар ўзаро боғланмаган ўзгарувчи сифатида T ва p бўлса, у ҳолда $\Phi = \Phi(T, p)$ функция термодинамик потенциал бўла олади. Ана шу термодинамик потенциалнинг кўринишини ҳосил қилиш учун тенгламанинг ҳар икки томонига $d(pV)$ тўла дифференциални қўшамиз, натижада

$$d\Phi = -SdE + Vdp. \quad (8.24)$$

муносабатни топамиз. Бу ерда

$$\Phi = F + pV = E - TS + pV \quad (8.25)$$

катталиқ *Гиббс термодинамик потенциали* деб юритилади. Ушбу тенгламани доимий температура ва босимда дифференциаллаб, қолган номаълум катталиқлар энтропия S , ҳажм V ва $E = \Phi + TS - pV$ дан фойдаланиб ички энергияни топишимиз мумкин. Юқоридаги тенгламани иккинчи марта дифференциаллаб иссиқлик сифими C_p ва термик сиқилиш коэффициентини β ни топамиз. T ва p бўйича иккинчи тартибли аралаш дифференциал олсак, у ҳолда термодинамикада муҳим бўлган учинчи муносабатни оламиз

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_\mu = - \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T. \quad (8.26)$$

Гиббс термодинамик потенциалининг физик маъноси изотермик-изобарик жараёнларда механик бўлмаган кучларнинг бажарган иши Гиббс термодинамик потенциалининг камайиши содир бўлишини билдиради, яъни

$$A_n = -(\Delta \Phi)_{T,p} = -(\Phi_2 - \Phi_1)_{T,p}$$

8.8 Энтальпия

Агар оддий система учун ўзаро боғланмаган ўзгарувчилар қилиб, энтропия S ва босим p жуфти олинса, у ҳолда тенгламанинг ҳар икки томонига $d(pV)$ тўлиқ дифференциални қўшиш туфайли

$$d\chi = TdE + Vdp. \quad (8.27)$$

тенгламани оламиз. Бу ерда

$$\chi = E + pV \quad (8.28)$$

катталиқ термодинамик системанинг *энтальпияси* деб юритилади. Тенгламадан номаълум бўлган катталиқлар температура T , ҳажм V ва ички энергия $E = \chi - pV$ топиш мумкин. Масалан, ушбу тенгламани S ва p бўйича икки маротаба дифференциаллаб иссиқлик сизими C_p ва изоэнтропик эластиклик модули K_s ни топиш мумкин бўлади. Тенгламадан S ва p бўйича иккинчи тартибли аралаш дифференциал олганимизда термодинамикада муҳим бўлган тўртинчи муносабатни топамиз

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_s = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p. \quad (8.29)$$

8.9. Идеал газлар учун термодинамик потенциаллар

1. Идеал газлар учун термодинамик потенциаллар

Система ҳолатини аниқловчи характеристик функциялар, яъни термодинамик потенциаллар методи термодинамиканинг муҳим ютуғи эканлигини кўриб чиқдик. Афсуски, термодинамика доирасида потенциалларнинг ошқора кўринишини топиш мумкин эмас. Фақат айрим ҳолларда, хусусан, идеал газ ва мувозанатли нурланиш ҳоллари учунгина потенциалларнинг ошқора кўринишини топиш мумкин. Бошқа ҳолларда потенциаллар тажриба натижалари асосида тикланади ёки статистик методлар ёрдамида ҳисобланади. Бизга маълумки идеал газ ички энергияси

$$E = C_v T + E_0 \quad (8.30)$$

кўринишга эга. Ички энергия бу кўринишда термодинамик потенциал бўла олмайди. Термодинамик потенциал бўлиши учун у ҳажм ва энтропиянинг функцияси, яъни $E = E(S, V)$ кўринишда бўлиши керак. Ички энергия термодинамик потенциал бўлиши учун температурани энтропия орқали ифодалаш керак. Бизга маълумки, идеал газ энтропияси $S = C_v \ln T + R \ln V + S_0$ кўринишда ёзилади. Бу ифодадан температурани топиб, ички энергия ифодасига қўямиз ва қуйидагини ҳосил қиламиз

$$E(S, V) = \frac{C_v}{V^{\gamma-1}} \exp\left(\frac{S-S_0}{C_v}\right) + E_0. \quad (8.31)$$

Бу ифода термодинамик потенциал бўла олади. Ундан фойдаланиб идеал газ ҳолат тенгламаси $pV = RT$ ва адиабата тенгламаси $pV^\gamma = \text{const}$ ни топиш мумкин. Эркин энергия $F(T, V) = E - TS$ ни, ички энергия ва энтропия ифодаларини билган ҳолда, қуйидагича ёзиш мумкин

$$F(S, V) = C_v T \ln(1 - \ln T) - RT \ln V - TS_0 + F_0.$$

бу ерда F_0 - эркин энергиянинг $T=0$ даги қиймати. Шунга ўхшаш Гибсс энергиясини қуйидагича ёзамиз

$$\hat{O}(T, p) = C_p T \ln(1 - \ln T) - RT \ln p - TS_0 + \hat{O}_0.$$

бу ерда Φ_0 - Гибсс энергиясининг $T=0$ даги қиймати. Ички энергияни термодинамик потенциалга келтириш йўли билан эркин ва Гибсс энергияларини ҳам термодинамик потенциал кўринишига келтириш мумкин. Бошқа термодинамик катталикларни ҳам термодинамик потенциал кўринишда ёзиш мумкин. Масалан, бунга мисол қилиб идеал газ энтальпиясининг потенциал кўринишини келтириш мумкин

$$\chi(S, p) = E + pV = C_p p^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} e^{\frac{S-S_0}{C_p}} + \chi_0. \quad (8.32)$$

2. Мураккаб системалар термодинамик потенциаллари

Бир нечта ташқи кучлар таъсири остида бўлган мураккаб системанинг термодинамик потенциалларини кўриб чиқамиз. Бунинг учун термодинамиканинг асосий тенгламаси

$$TdS = dE + \sum_i f_i \delta\lambda_i \quad (8.33)$$

дан фойдаланамиз. Агар системанинг ҳолати умумлашган ташқи параметрлар λ_i ва энтропия S орқали аниқланса, бу системанинг термодинамик потенциал сифатида ички энергия $E = E(S, V)$ олинади ва унинг ўзгариши қуйидагича ёзилади

$$dE = TdS - \sum_i f_i \delta\lambda_i \quad (8.34)$$

Агар системанинг ҳолати ташқи параметрлар λ_i ва T температура орқали аниқланса, у ҳолда термодинамик потенциал сифатида эркин энергия $F = F(S, \lambda_i)$ ни олиш мумкин

$$dF = -SdT - \sum_i f_i \delta\lambda_i \quad (8.35)$$

Агар системанинг ҳолати берилган ўзгарувчилар $T, p, \lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_n$ орқали аниқланса, у ҳолда Гиббс термодинамик потенциали $\Phi = \Phi(T, p, \lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_n)$ термодинамик потенциал сифатида хизмат қилади. Гиббс термодинамик потенциалининг $\Phi = \Phi(T, p, \lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_n)$ ўзгариши эса

$$d\hat{O} = -SdT - Vdp - \sum_i f_i \delta\lambda_i \quad (8.36)$$

тенглик билан аниқланади. Агар ўзаро боғланмаган параметрлар бўлиб, $p, S, \lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_n$ ҳисобланса, у ҳолда, $\chi = \chi(p, S, \lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_n)$ энталпия термодинамик потенциал бўлиб ҳисобланади ва мос ҳолда унинг ўзгариши

$$d\chi = TdS + Vdp - \sum_i f_i \delta\lambda_i \quad (8.37)$$

кўринишда бўлади. Юқорида олинган барча термодинамик потенциаллар аддитив ва ҳолатнинг бир қийматли функциялари бўлиб ҳисобланади. Бу термодинамик потенциалларнинг ўзгариш жараёнларидан берилган шароитларда системага таъсир этувчи кучларнинг бажарган ишини аниқлашимиз мумкин бўлади.

8.10. Гиббс-Гельмгольц тенгламалари

Термодинамик характеристик функциялар бир-бири билан ўзаро боғлангандир. Агар бу функциялардан бирортаси маълум бўлса, қолганларини ҳам аниқлаш мумкин.

1-ҳол. Эркин энергия $F = E - TS$ берилган бўлса, у ҳолда ички энергия E ни ҳисоблаш мумкин. Энтропия S ни тегишли ифодадан топиб, ўрнига қўйиш натижасида ички энергия қуйидагига тенг бўлади

$$E = F - T \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V \quad (8.38)$$

2-ҳол. Гиббснинг термодинамик потенциали $\Phi = \chi - TS$ берилган ҳолда энталпия χ ни ҳисоблаб топиш мумкин

$$\chi = \Phi - T \left(\frac{\partial \Phi}{\partial T} \right) \quad (8.39)$$

Бу иккита тенглама *Гиббс-Гельмгольс тенгламалари* дейилади. Агар $T = 0$ да $F = E_0$ ва $\Phi = \chi$ бўлишини эътиборга олсак, юқоридаги тенгламаларнинг умумий ечимлари қуйидагича бўлади

$$F = E_0 - T \int_0^T \frac{E - E_0}{T^2} dT, \quad \Phi = \chi_0 - T \int_0^T \frac{\chi - \chi_0}{T^2} dT. \quad (8.40)$$

Гиббс-Гельмгольц тенгламалари ёрдамида изотермик жараёнларда механик кучларнинг ва изотермик-изобарик жараёнда номеханик кучларнинг бажарган максимал ишларини ҳисоблаш мумкин.

Назорат саволлари

1. Баъзи тизимларда Гиббс энергияси $\Phi = \alpha(T - \ln T) + RT - TS_0$ -ўзгармас катталиклар .Шу тизимнинг термик ва калорик тенгламалари топилсин.
2. Идеал электрон газининг ҳолат тенгламаси қуйидаги $pV = \frac{2}{3}U$ тенглама билан берилади. Бу газнинг адиабата тенгламасини p, V ва T, V ўзгарувчиларда аниқланг.
3. Бир атомли идеал газнинг бир моли учун F, Z, T термодинамик потенциалларни аниқланг.
4. Агар қандайдир системанинг Гиббс термодинамик потенциали қуйидагича $Z = \alpha(T - \ln T) + RT \ln p - TS_0$ берилган бўлса, система учун термик ва калорик ҳолат тенгламаларини аниқланг.
5. p, H ва T, Φ ўзаро боғланмаган ўзгарувчилар орқали термодинамик потенциалларни аниқланг.

ГИББСНИНГ КАТТА КАНОНИК ТАҚСИМОТИ

9.1 Зарралар сони ўзгарувчан системалар учун термодинамик потенциаллар

Юқорида физикавий система ва уни ўраб турган муҳит - яъни термостат ўртасидаги ўзаро таъсирлашув натижасида улар бир бири билан фақат энергия алмашинади деб ҳисобладик. Аммо табиатдаги кўп ҳодисаларда ўзаро таъсирлашув жараёнида энергия алмашиш билан бир қаторда зарралар алмашилиши ҳам юз бериши табиийдир. Система ичкарисига кирувчи ва ундан чиқиб кетувчи зарралар ўзи билан энергия ташиганлиги учун ҳам энергия алмашилиши ҳодисаси содир бўлади. Шу сабабли зарралар сони ўзгарувчи системаларнинг хоссаларини термодинамик методлар воситасида таҳлил қилиш муҳим аҳамият касб этади. Системада зарралар сони ва миқдори турли сабаблар билан ўзгариши мумкин ва биз ҳозир ушбу муаммога доир бир неча мисолларни кўриб ўтамиз.

1. Тўйинган буг билан мувозанатдаги бўлган суюқлик. Бундай системаларда умумий ҳажм ёки температуранинг ўзгариши суюқлик ва унинг буғидаги зарралар сони нисбатининг ўзгаришига олиб келади.

2. Системада юз бераётган кимёвий реакциялар. Бу ҳолда ҳам температура ёки бошқа параметрларнинг ўзгариши натижасида реакцияда иштирок этаётган ва шунинг натижасида ҳосил бўлаётган зарраларнинг сони ўзгариб ва узлуксиз бири иккинчисига ўтиб туради.

3. Мувозанатли нурланиш. (мувозанатли иссиқлик нурланиши). Бу ҳодисада ҳам температура ўзгариши натижасида нурланиш спектрида нурланиш квантлари - фотонларнинг сони ўзгариб боради.

4. Ўзаро богланмаган мустақил системалар. Бундай системалар орасидаги ўзаро таъсир натижасида ҳам зарралар сони ўзгариб боради..

Шуни эсда сақлаш керакки, системада ташқи ёки ички параметрларнинг ўзгариши натижасида системадаги мувозанат бузилади. Биз асосан *мувозанатдаги системаларни* ўрганиш билан чекланамиз. Демак, ўрганилаётган системада зарралар сони ўзгарувчи бўлса ҳам, системанинг мувозанат ҳолатдан чиқиб кетмаслиги талаб этилади. Зарралар сони ўзгариб турувчи системанинг ҳолати температура T , параметрлар ва берилган турдаги зарралар сони N_1, N_2, \dots, N_r ёки бунга тўғри келувчи концентрация

$c_i = \frac{N_i}{\sum N_k}$ билан аниқланади. Бундай системалар ички энергиясининг

ўзгариши фақат узатилган иссиқлик ва система томонидан бажарилган иш ҳисобига юзага келмасдан, балки системада зарралар сонининг ўзгариши ҳисобига ҳам юзага келади. Бу ҳолни ҳисобга олувчи қайтар ва қайтмас жараёнлар учун термодинамиканинг асосий тенгсизлиги қуйидагича ёзилади

$$TdS \geq dE + \sum_i f_i d\lambda_i - \sum_k \mu_k dN_k .$$

Бу ерда $\mu_k - k$ турдаги зарраларнинг кимёвий потенциали. Юқоридаги ифодада охириги ҳад зарралар сонининг ўзгаришини акс эттиради. Умумий қоидаларга асосан ёзилган бу тенгсизликни оддий система учун ёзамиз. Зарралар сони ўзгармайдиган система учун термодинамиканинг асосий тенгламасига кирувчи катталиклар E , S ва V лар аддитив бўлганлиги учун тенгламани бу катталикларнинг битта заррага тўғри келган солиштирма қийматлари учун ҳам ёзиш мумкин, яъни

$$d\left(\frac{E}{N}\right) = Td\left(\frac{S}{N}\right) - pd\left(\frac{V}{N}\right). \quad (9.1)$$

Бу тенглама умумий ҳарактерга эга бўлиб, тенглама унинг таркибига кирувчи катталикларнинг нима сабабдан ўзгаришига боғлиқ эмас. Ҳақиқатан ҳам, солиштирма катталиклар учун ўзгариш катталикларнинг ўзининг ўзгариши ҳисобигами ёки зарралар сони ўзгариши сабаблими тамоман фарқи йўқ. Демак, тенгламада зарралар сони N ўзгарувчи бўлиши учун уни қуйидагича ёзиш мумкин

$$\frac{dE}{N} = E \frac{dN}{N^2} + T \frac{dN}{N^2} - TS \frac{dN}{N^2} - p \frac{dV}{N} + pV \frac{dN}{N^2}. \quad (9.2)$$

Қуйидаги белгилаш $\mu = \frac{1}{N}(E - TS + pV)$ ни киритамиз ва уни юқоридаги тенгламага қўямиз

$$dE = TdS - pdV + \mu dN. \quad (9.3)$$

Бу тенглама зарралар сони ўзгарувчи оддий система учун *термодинамиканинг асосий тенгламаси* ҳисобланади. Бу тенгламага асосан кимёвий потенциални қуйидагича аниқлаймиз

$$dE \left(\frac{\partial E}{\partial S} \right)_{VN} d + \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_{SN} dV + \left(\frac{\partial E}{\partial N} \right)_{SV}, \quad (9.4)$$

$$\mu = \left(\frac{\partial E}{\partial N} \right)_{SV}, \quad \frac{\mu}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial N} \right)_{EV}.$$

Ҳар томондан p босим таъсири остида бўлган системадаги қайтувчи жараён учун термодинамик потенциаллар дифференциалини Лежандр методи билан топамиз.

$$\begin{aligned}
dE &= TdS - pdV - \sum_i \mu_i dN_i, \\
dF &= -SdT - pdV + \sum_i \mu_i dN_i, \\
d\Phi &= -SdT + Vdp + \sum_i \mu_i dN_i, \\
d\chi &= TdS - Vdp + \sum_i \mu_i dN_i.
\end{aligned}
\tag{9.5}$$

Бу ерда dE , dF , $d\Phi$, $d\chi$ мос равишда эркин, Гельмгольц, Гиббс энергияси ва энтальпия дифференциалларидир. Бу тенгламалардан зарралар сони ўзгарувчан системада кимёвий потенциал μ_i ни аниқлаймиз

$$\mu = \left(\frac{\partial E}{\partial N_i} \right)_{Sp} = \left(\frac{\partial F}{\partial N_i} \right)_{TV} = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial N_i} \right)_{Tp} = \left(\frac{\partial \chi}{\partial N_i} \right)_{Sp}.
\tag{9.6}$$

Бу ифодалардан кўриниб турибдики, кимёвий потенциални ихтиёрий термодинамик потенциалдан зарралар сони бўйича олинган ҳосила билан аниқлаш мумкин экан. Ҳамма термодинамик потенциаллар аддитив функциялардир. Бир хил тоифадаги зарралардан ташкил топган система учун бу шуни англатадики, агар зарралар сони N неча марта ўзгарса, термодинамик потенциаллар шунга мос равишда ўзгаради

$$\begin{aligned}
E &= Nf_1\left(\frac{S}{N}, \frac{V}{N}\right), & F &= Nf_2\left(T, \frac{V}{N}\right), \\
\Phi &= Nf_3(T, p), & \chi &= Nf_4\left(\frac{S}{N}, p\right).
\end{aligned}
\tag{9.7}$$

Бу тенгламалар системасидан қуйидагини ҳосил қиламиз

$$\mu = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial N} \right)_{Tp} = f_3(T, p).
\tag{9.8}$$

Демак, битта заррага тўғри келган Гиббс термодинамик потенциали (энергияси) кимёвий потенциалга тенг экан. Ҳар хил турдаги зарралардан ташкил топган система бўлса, у ҳолда Гиббс термодинамик потенциали қуйидагича ёзилади

$$\Phi = \sum_i \mu_i N_i
\tag{9.9}$$

Зарралар сони ўзгарувчан бўлган системаларни ўрганишда, одатда, катта термодинамик потенциал

$$B(T, V, \mu_i) = E - TS - \sum_i \mu_i N_i = F - \Phi = -pV.$$

катталиги киритилади. Бу потенциал ёрдамида системадаги ҳар бир турдаги зарралар сони N_i ни топиш мумкин бўлади. Лежандр методига асосан қуйидаги тенгликни

$$dB = -SdT - pdV - \sum_i \mu_i dN_i. \quad (9.10)$$

ни оламиз. Бу тенгликлардан энтропия S , босим p ва зарралар сони N ни топиш мумкин.

9.2 Гиббснинг катта каноник тақсимоти

Гиббснинг кичик каноник тақсимоти зарралар сони ўзгармас бўлган мувозанатдаги берк системалар учун ўринлидир. Бунда системанинг термостат билан ўзаро таъсирлашуви фақат энергия алмашинувидан иборат деб фараз қилинади. Аммо реал ҳолатда мувозанат ҳолатдаги система билан термостат ўртасида узлуксиз энергия ва зарралар алмашинуви содир бўлади. Умумий ҳолда система ва термостатнинг энергия алмашинуви фақат ўзаро таъсир орқали эмас, балки системага кираётган ва системадан чиқиб кетаётган энергия ташувчи зарралар орқали ҳам амалга ошади. Бу ҳолда фақат энергия эмас, балки системани ташкил қилувчи зарралар сони ҳам ўзгарувчан катталик бўлади. Шунинг учун система ҳолатини ўрганишда берк системанинг тўлиқ энергияси билан биргаликда зарралар сонини ҳам ҳисобга олиш керак бўлади. Зарралар сони ўзгармас бўлган система ва термостат ўзаро мувозанатда бўлиши учун уларнинг температуралари ва босимлари ҳам бир бирига тенг бўлиши керак. Зарралар сони ўзгарувчан системанинг мувозанатда бўлиши учун эса юқоридагидан ташқари уларнинг *кимёвий потенциаллари* ҳам ўзаро тенг бўлиши лозим.

Ўзаро таъсир туфайли система ва термостат турли хил энергияли ва зарралар сони ўзгарувчан бўлган ҳолатларда бўла олади. Система i - ҳолатида бўлиши ва шу ҳолатда n та заррага эга бўлиш эҳтимоллигини Гиббснинг катта каноник тақсимоти W_{in} аниқлайди. Гиббс катта каноник тақсимоти W_{in} нинг ошқора кўринишини аниқлаймиз. Система билан термостатдаги тўлиқ зарралар сони N ўзгармас бўлади. Тақсимот функциясини олиш учун қуйидаги катталикларни киритамиз

$$\Omega(\epsilon_i) \rightarrow \Omega(\epsilon_i, n), \quad \Omega_0(E_i) \rightarrow \Omega_0(E_i, N_0). \quad (9.11)$$

Бу ерда $E_i = E - \epsilon_i$ ва $N_0 = N - n$ мос равишда, термостат энергияси ва термостатдаги зарралар сонидир. E, N — система ва термостатнинг тўлиқ энергияси ва зарралар сони

$$W_{in} \approx \Omega_0(E_i - \epsilon_i, N - n) \Omega(\epsilon_i, n).$$

Ҳолатлар сони $\Omega_0 = (E - \varepsilon_i, N - n)$ ни куйидаги

$$\Omega_0(E - \varepsilon_i, N - n) = e^{S(E - \varepsilon_i, N - n)}. \quad (9.12)$$

ифода билан алмаштириб $\varepsilon_i \ll E$ ва $n \ll N$ эканлигини ҳисобга олиб, $\Omega_0 = (E - \varepsilon_i, N - n)$ ни кичик катталикларнинг даражалари бўйича қаторга ёямиз ва ўзгарувчиларнинг биринчи даражали ҳадлари билан чегараланамиз, натижада куйидаги тақсимотни ҳосил қиламиз

$$W_{in} = \text{const} \exp\left(\frac{\mu n - \varepsilon_i}{\theta}\right) \Omega(\varepsilon_i, n). \quad (9.13)$$

Бу ерда const - нормаллаштириш шарти $\sum_i \sum_n W_{in} = 1$ тенгликдан аниқланади. Натижада энергияси ва зарралар сони ўзгарувчан ҳамда термостат билан мувозанатда бўлган система учун Гиббснинг катта каноник тақсимотининг ошкора кўринишини оламиз

$$W_{in} = \frac{\exp\left(\frac{\mu n - \varepsilon_i}{\theta}\right) \Omega(\varepsilon_i, n)}{\sum_i \sum_n \exp\left(\frac{\mu n - \varepsilon_i}{\theta}\right) \Omega(\varepsilon_i, n)} = \frac{\exp\left(-\frac{\varepsilon_i}{\theta}\right) \Omega(\varepsilon_i, n)}{\tilde{Z}}. \quad (9.14)$$

Бу ерда

$$\tilde{Z} = \sum_i \sum_n \exp\left(\frac{\mu n - \varepsilon_i}{\theta}\right) \Omega(\varepsilon_i, n).$$

$\mu = -\left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{n=0}$ - кимёвий потенциал ёки парциал потенциал, $\Omega(\varepsilon_i, n)$ - энергияси ε_i ва зарралар сони n бўлган ҳолатлар сони ёки оддийгина *ҳолатлар сони* деб юритилади. \tilde{Z} эса энергияси ва зарралар сони ўзгарувчан система ҳолат функцияси ёки *катта статистик йиғинди* дейилади. Агар системадаги зарралар сони $n = \bar{n} = N$ бўлса, у ҳолда катта каноник тақсимот кичик каноник тақсимотга ўтади. Системадаги ҳолатлар сони $\Omega(\varepsilon_i, n) \hbar^{-3} \Delta\Gamma$ ушбу ифода билан аниқланади. Бу ерда $\Delta\Gamma_n$ n -та заррани ўз ичига олган ε_i энергияли фазалар фазосининг ҳажми

$$\Delta\Gamma_n = \Delta p_1, \Delta p_2, \dots, \Delta p_{3N}, \Delta q_1, \Delta q_2, \dots, \Delta q_{3N}. \quad (9.15)$$

Юқоридагиларни ҳисобга олиб, катта каноник тақсимот ифодасини қуйидагича ёзиш мумкин

$$dW_{in} = \frac{1}{\tilde{Z}h^{3n}} \exp\left(-\frac{\varepsilon_i}{\theta}\right). \quad (9.16)$$

Гиббснинг катта каноник тақсимотидан фойдаланиб, энергияси ва зарралар сони ўзгарувчан бўлган системаларнинг ҳолатини аниқловчи термодинамик катталикларнинг ўртача қийматини ҳам аниқлаш мумкин.

9.3. Ҳолат катталиклари

Бир атомли N заррадан ташкил топган идеал газ ҳолатини характерловчи катталикларни Гиббс катта каноник тақсимотидан фойдаланиб ҳисоблашни ўрганамиз. Дастлаб катта статистик йиғиндини, яъни системанинг ҳолат функциясини ҳисоблаймиз. Идеал газда атомлар эркин ҳаракатда бўлганлиги учун ҳолатлар квантланмаган бўлади. Шунинг учун $\varepsilon_i \rightarrow \varepsilon(p) = \frac{p^2}{2m}$ ва катта статистик йиғиндини интеграл билан алмаштирамиз, яъни

$$\tilde{Z} = \sum_{in} \exp\left(\frac{\mu n - \varepsilon_i}{\theta}\right) \Omega(\varepsilon_i, n) = \sum_n \exp\left(\frac{\mu n}{\theta}\right) \int \exp\left(-\frac{\varepsilon(p)}{\theta}\right) \Omega(\varepsilon(p), n). \quad (9.17)$$

Кичик каноник тақсимотни ҳисоблашдаги амалларни бажариб \tilde{Z} учун қуйидаги ифодани ёзамиз

$$\tilde{Z} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} \left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3n/2} V^n \exp\left(\frac{\mu n}{kT}\right). \quad (9.18)$$

Бу ерда

$$\frac{h}{\sqrt{2\pi mkT}} = \lambda$$

белгилаш киритамиз ва уни Де-Бройл «иссиқлик» тўлқини узунлиги деб атаймиз. Бу белгилашда катта статистик йиғинди қуйидаги кўринишни олади

$$\tilde{Z} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} \left(\frac{V}{\lambda^3}\right)^n \exp\left(\frac{\mu n}{kT}\right). \quad (9.19)$$

Ушбу йиғиндини ҳисоблаб, катта статистик йиғинди учун қуйидагини ҳосил қиламиз

$$\tilde{Z} = \exp \left[\frac{V}{\lambda^3} \exp \left(\frac{\mu m}{kT} \right) \right]. \quad (9.20)$$

Ҳолат функцияси ёрдамида, масалан идеал газ учун исталган термодинамик катталикларни ҳисоблаш мумкин. Биринчи навбатда кўрилатган V ҳажмдаги ўртача зарралар сонини топамиз. Бу катталикни икки йўл билан ҳисоблаш мумкин. Биринчиси Гиббснинг катта каноник тақсимоти ёрдамида бўлса, иккинчиси эса бевосита катта статистик йиғинди ёрдамида ҳисоблаш мумкин. Натижада катта \tilde{N} учун қуйидаги ифодани оламиз

$$\bar{n} = N = kT \frac{\partial \ln \tilde{Z}}{\partial \mu} = \frac{V}{\lambda^3} \exp \left(\frac{\bar{\omega}}{kT} \right). \quad (9.21)$$

Бу ифодадан кимёвий потенциал

$$\mu = kT \ln \frac{\bar{n} \lambda^3}{V}. \quad (9.22)$$

Идеал газ босими

$$p = kT \frac{\partial \ln \tilde{Z}}{\partial V} = \frac{kT \bar{n}}{V}. \quad (9.23)$$

Идеал газнинг ички энергияси

$$E = kT^2 \frac{\partial \ln \tilde{Z}}{\partial T} = \frac{3}{2} kT \bar{n}. \quad (9.24)$$

Идеал газнинг энтропияси

$$S = \frac{E}{T} + k \ln \tilde{Z} = \frac{3}{2} kT \bar{n}. \quad (9.25)$$

аниқланади. Идеал газ учун бошқа термодинамик катталикларни ҳам шу усуллар билан ҳисоблаш мумкин. Амалий машғулотларда талабаларга бу формулаларни келтириб чиқариш ва хусусий ҳоллар учун ҳисоблаш ўргатилади.

Назорат саволлари

1. Зарралар сони ўзгарувчан системалар учун термодинамик потенциаллар қандай кўринишга эга?
2. Термодинамиканинг асосий тенгламасини ёзинг.
3. Гиббс термодинамик потенциали нимани ифода этади?
4. Гиббснинг катта каноник тақсимоти ифодасини ёзинг.
5. Катта статистик йиғинди деб нимага айтилади?

10 – БОБ

ТЕРМОДИНАМИК СИСТЕМАЛАРНИНГ МУВОЗАНАТ ШАРТЛАРИ

10.1. Гомоген ва гетероген системаларда мувозанат шартлари

Термодинамик системаларнинг мувозанат шартлари Гиббс томонидан, статистик механикадаги кичик кўзгалишлар принципини умумлаштириш йўли билан ишлаб чиқилган. Бу назарияга кўра, системанинг мувозанат ҳолатдан четга чиқиши, унинг ички параметрлари мувозанат ҳолатидаги қийматларидан кичик четланиш натижаси деб қаралади ва термодинамик системаларда мувозанат ва барқарорликнинг умумий шартлари топилади. Ноквзистатик жараён учун термодинамиканинг асосий тенгсизлиги асосида

$$TdS > dE + pdV - \sum_i \mu_i dN_i \quad (10.1)$$

мувозанат ва барқарорликнинг умумий шартларини тиклаш мумкин. Бу шартлар термодинамик нуктаи-назаридан етарли ҳисобланади. Лекин системаларда флуктуацияларнинг мавжудлиги эса зарурий шарт бўлиб ҳисобланади. Бу масалани аниқ мисолларда қараймиз.

1. Қайтмас адиабатик жараён юз берувчи изоляцияланган берк системанинг мувозанат шартини қараб чиқайлик. Бундай системада $E = \text{const}$, $V = \text{const}$, $N = \text{const}$ бўлади. Бу ҳолда юқоридаги ифодадан $\delta S > 0$ келиб чиқади. Демак, ноквзистатик жараёнларда изоляцияланган берк системаларда энтропия ўсиб боради. Бундай системаларда мувозанатнинг умумий шarti

$$\Delta S < 0, \quad \partial S = 0, \quad \partial^2 S < 0 \quad (10.2)$$

бўлади. Бу ерда $\Delta S = S - S_0$ - бошланғич мувозанатда бўлмаган ҳолатдаги, S_0 - мувозанат ҳолатдаги энтропия, ∂S - унинг биринчи вариацияси, $\partial^2 S$ - иккинчи вариацияси. Система мувозанат ҳолатида $S = S_{\text{max}}$ бўлиши керак экан.

Аниқ мисол сифатида, бир компонентали икки фазаги системанинг (сув-буғ) мувозанат шартини кўриб чиқайлик. Агар фазалардаги катталиклар: температура, босим, зарралар сони, битта заррага тўғри келган энергия, энтропия ва ҳажмни белгилаб олиб, биринчи фазадаги (сув) солиштирма энергия, ҳажм, зарралар сони N ўзаро боғланмаган параметрлар деб қабул қилсак, у ҳолда системанинг мувозанат шarti $\delta S = 0$ ни системадаги кичик ўзгаришни аниқловчи $\delta E = 0$, $\delta V = 0$, $\delta N = 0$, тенгламалар билан бирга ечиш ва тегишли ифодаларни ҳисобга олиш натижасида қараладиган система мувозанат ҳолатда бўлиши учун температура, босим ва кимёвий потенциаллари мувозанат нуктасида демак, мувозанат эгрилигида тенг бўлиши керак, яъни

$$T^I = T^{II}, \quad p^I = p^{II}, \quad \mu^I(T, p) = \mu^{II}(T, p) \quad (10.3)$$

Турли компонентли системаларда унинг ташкил этувчи қисмлари ўртасида кимёвий реакциялар ва бошқа жараёнлар содир бўлиши мумкин. Бу жараёнлар тўғри ва тескари йўналишда ўтади, яъни умумий зарралар сони ўзгармаган ҳолда турли компонентдаги зарраларнинг узлуксиз равишда бири-бирига ўтиб туриши натижасида зарралар сони ўзгариб туради ва бу ўзгаришлар системада мувозанат ҳолат юз берганда тўхтайди. Тўғри ва тескари реакциялар бир хил тезликда ўта бошлаганда мувозанат барқарорлашади. *Бундай системалар гомоген дейилади.* Ҳар қандай кимёвий реакция формуласи символик кўринишда қуйидагича ёзилади

$$\sum_i \nu_i g_i = 0. \quad (10.4)$$

Бу ерда g_i - реакцияда қатнашувчи моддаларнинг кимёвий белгиси, ν_i - реакцияда қатнашувчи модда молекулалари сони. Энди кимёвий реакция учун мувозанат шартини ёзамиз. Агар системада кимёвий реакция ўзгармас температура ва ўзгармас босим остида ўтаётган бўлса, кимёвий мувозанат шarti

$$\sum_i \nu_i \mu_i = 0. \quad (10.5)$$

Идеал газлар учун кимёвий реакцияларнинг мувозанат шартини кўриб чиқамиз. Идеал газлар аралашмасида ҳар бир компонента ўзини мустақил равишда тутади. Шу сабабли уларнинг кимёвий потенциаллари парциал босим орқали аниқланади. Идеал газлар учун кимёвий потенциалнинг ошқора кўриниши термодинамик метод ёрдамида олинади

$$\mu = kT \ln p + \mu_0(T) \quad (10.6)$$

бу ерда $\mu_0(T)$ - энтропия билан боғлиқ бўлган ўзгармасдир. Бу ерда

$$p_i = p c_i, \quad \mu_i = kT \ln p_i + \mu_{i0}(T)$$

парциал босим, c_i - газ компонентининг концентрацияси. Бу ҳолда кимёвий потенциал ушбу кўринишда бўлади

$$\begin{aligned} \mu_i &= kT \ln p c_i + \mu_{i0}(T), \\ p_i &= p \frac{N_i}{\sum N_i} = p c_i. \end{aligned} \quad (10.7)$$

Маълумки, кўп фазали системалар *гетероген системалар* дейилади. k та компонентли n та фазадан ташкил топган системада фазалар мувозанатини

текширайлик. Юқоридан шу нарса кўринадики: икки фазали бир компонентли системада (суб-буғ) мувозанатда бўлиши учун температуралари, босимлари ва кимёвий потенциаллари ҳар иккала фазада тенг бўлиши керак, яъни

$$T' = T'', p' = p'', \mu'(T, p) = \mu''(T, p) \quad (10.8)$$

n та фазали ва k компонентли системанинг мувозанатда бўлишининг умумий шarti - Гиббс потенциалининг биринчи вариацияси $\delta\Phi = 0$ бўлиши керак. Бу потенциал аддитив катталиқ бўлганлиги учун тўлиқ потенциал ҳар бир фазадагиларнинг йиғиндисига тенг бўлади, яъни

$$\Phi = \sum_{i=1}^n \Phi^i(T, p, N_1^i, \dots, N_k^i), \quad (10.9)$$

$$\sum_{i=1}^n N_j^i = N_j, \quad (j = 1, 2, \dots, k).$$

Бу тенгламаларга асосан минимумлик шarti, тўлиқ Гиббс потенциалдан олинган биринчи вариацияга тенг бўлиши керак, яъни

$$\delta\Phi = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^k \mu_j^i \delta N_j^i = 0 \quad (10.10)$$

келиб чиқади. Демак, k та компонентли n та фазадан ташкил топган системаларда мувозанат юзага келиши учун: температуралари, босимлари ва ҳар бир компонентнинг кимёвий потенциаллари ҳамма фазалари тенг бўлиши керак, яъни

$$T' = T'' = T''' = \dots = T^{(n)},$$

$$p' = p'' = p''' = \dots = p^{(n)},$$

$$\mu_1' = \mu_2' = \dots = \mu_n',$$

$$\mu_k' = \mu_k'' = \dots = \mu_k^{(n)}. \quad (10.11)$$

Бу шартлардан биринчиси - *термик*, иккинчиси - *механик*, қолганлари *кимёвий мувозанатни* таъминлаб беради. Бу тенгликлар k та компонентли, n та фазадан ташкил топган *гетероген системаларнинг мувозанат шarti* деб юритилади.

10.2 Гиббснинг фазалар шarti

k та компонентли n та фазадан иборат бўлган гетероген системаларда мувозанат шarti, бир вақтнинг ўзида фазалардан қанча қисми мувозанат ҳолатда бўла олишини ёки гетероген системанинг мувозанат ҳолатини бузмасдан, унда ўзаро боғланмаган ўзгарувчилар сонини ўзгартиришни аниқлаш мумкинлигини кўрсатиб беради. Бу масала Гиббс томонидан ҳал

қилингани учун *Гиббснинг фазалар қоидаси* деб юритилади. Ана шу қоидани қараб чиқамиз. Мувозанат ҳолатда ҳар бир компонентнинг кимёвий потенциаллари ҳамма фазаларда бир хилда бўлиши керак

$$\mu_j^i = \mu_j^s, \quad (j=1,2,\dots,k, l, \quad s1,2,\dots,n). \quad (10.12)$$

Гетероген системаларнинг мувозанат шартини ифодаловчи бундай тенгламалар сони $k(n-1)$ та бўлади. Гетероген системанинг ҳолати температура, босим ва ҳар бир фазада ўзаро боғланмаган $k-1$ та концентрация билан аниқланади (ҳар бир фазадаги барча компонентлар концентрацияларининг йиғиндиси бирга тенг). Демак, гетероген системада температура ва босимни ўзгарувчи деб ҳисобласак, у вақтда системадаги ҳамма ўзгарувчилар сони $n(k-1)+2$ та бўлади. $k(n-1)$ та тенглама ечимга эга бўлиши учун $k(n-1) \leq n(k-1)$ бўлиши керак. Бундан $n \leq k+2$ шарт келиб чиқади. Бу «*Гиббснинг фазалар қоидаси*» дейилади. Демак, гетероген системаларда бир вақтнинг ўзида энг кўпи билан $k+2$ фаза мувозанат ҳолатда бўла олар экан. Агар $n > k+2$ бўлса, у ҳолда фарқи $f = k+2-n$.

Бу тенглик ҳам *Гиббснинг фазалар қоидаси* дейилади. Бу қоида гетероген система ҳолатини, яъни юқоридаги шартни бузмасдан компонент k ва фазалар сони n ни исталганча ўзгартириш мумкинлигини кўрсатади. Шунинг учун, f га система *термодинамик эркинлик даражалари сони* дейилади. Агар гетероген системага умумлашган q та куч таъсир этаётган бўлса, у ҳолда Гиббснинг фазалар қоидаси қуйидаги кўринишни олади

$$n \leq k+q+1; \quad f = k+q+1-n. \quad (10.13)$$

Агар система бир компонентли бўлса, бу ҳолда системанинг мувозанат ҳолатида бир вақтнинг ўзида *учта фаза* мувозанат ҳолатида бўла олади. Ҳақиқатан ҳам, $n = k+2$ дан $n = 3$. Бу нуқта *учламчи нуқта* дейилади. Учламчи нуқта қуйидаги тенгламалар асосида чизилган *учта эгри чизикнинг*, яъни фазаларнинг мувозанат эгри чизикларининг кесишган нуқтасидир

$$\begin{aligned} \mu^i(T, p) &= \mu^s(T, p); \\ \mu^i(T, p) &= \mu^m(T, p). \end{aligned} \quad (10.14)$$

- бу тенгламалар икки ўзгарувчили тенгламалардир. Сув учун учламчи нуқтада босим $p = 509 \text{ Па} = 4,58 \text{ мм. сим. уст.}$, температура $t = 0,0100 \text{ }^\circ\text{C}$ тенглиги тажрибада аниқланган. Бинар системалар учун ҳам фаза эгри чизикларини олиш мумкин. Икки компонентли бинар системада Гиббс фазалар қоидасига асосан бир вақтнинг ўзида *тўртта фаза* мувозанатда бўлиши мумкин.

Назорат саволлари

1. Турли хил моддали иккита фазанинг мувозанат шarti, яъни ҳар бир компонент битта фаза таркибига кирувчи икки фазали икки компонентли системанинг мувозанат шartини аниқланг.
2. Ташқи майдондаги системанинг мувозанат шarti аниқлансин.
3. Агар бир жинсли система барқарорлик ҳолатида $\frac{\partial p}{\partial V} = 0$ бўлса, бу ҳолатда $\frac{\partial^2 p}{\partial V^2} = 0$ ва $\frac{\partial^3 R}{\partial V^3}$ эса мусбат ҳам, манфий ҳам бўлиши кўрсатилсин.
4. Бир жинсли системанинг баъзи ҳолатларида $\frac{\partial p}{\partial T} = 0$. Бу ҳолатнинг барқарорлик шarti қандай бўлади?
5. Термодинамик мувозанат ҳолатида физикавий бир жинсли ва изотроп системанинг ҳамма қисмларида температура ва босимнинг бир хил эканлигини кўрсатинг.

11 – БОБ
СИРТ ҲОДИСАЛАРИ ТЕРМОДИНАМИКАСИ.
БИРИНЧИ ТУР ФАЗАВИЙ ЎТИШЛАР

11.1. Сирт ҳодисалари

Сирт ҳодисалар термодинамикаси Гиббс томонидан ишлаб чиқилган. Фазалар мувозанатини ўрганишда сиртда мавжуд бўлган иккита факторни:

- 1) иккита фазанинг ўзаро таъсир энергиясини;
- 2) фазалар сирти яқинида модда ҳолатининг шу модда ичидаги ҳолатидан фарқ қилишлигини ҳисобга олиш муҳим аҳамиятга эга. Ушбу иккала факторнинг таъсири, фазаларни чегараловчи сиртнинг кўпайиши билан янада ошади. Шунинг учун чегаравий сиртни яна бир фаза деб ҳисоблаган ҳолда системанинг мувозанат шартларини келтириб чиқарамиз. Агар сирт ўзгариши изотермик-изохорик жараён остида содир бўлса, у ҳолда сиртни ўзгартиришдаги иш эркин энергиянинг камайиши ҳисобига бажарилади

$$dF = -SdT + pdV + \gamma d\Sigma = 0 \quad (11.1)$$

Ушбу ифодадан бажарилган иш

$$\delta A = -(dF_\Sigma)_{TY} = -\gamma d\Sigma \quad (11.2)$$

эканлиги келиб чиқади. Бу ерда $\gamma = dF_\Sigma / d\Sigma$ бирлик сиртга тўғри келган эркин энергия бўлиб, *сирт таранглиги* дейилади. Сиртдаги эркин энергия $F_\Sigma = \gamma\Sigma$ бўлиб, бу ерда Σ — чегаравий сиртнинг юзаси. Агар сирт фазасини ҳисобга олган ҳолда, бир компонентли икки фазали (сув-буғ) системаси учун мувозанат шартини ёзсак, у ҳолда қуйидаги ифодани оламиз

$$T' = T'', \quad \mu' = \mu'', \quad p' = p'' \quad (11.3)$$

Мувозанат ҳолатда эркин энергия минимум бўлишидан ($\delta F = 0$), изотермик жараёнда

$$p'dV - p''dV + \gamma d\Sigma = 0 \quad (11.4)$$

бўлади. Система берк бўлганлиги учун $V' + V'' = V$, $dV' = -dV''$ бўлади, натижада

$$p' = p'' + \gamma \frac{d\Sigma}{dV} \quad (11.5)$$

$d\Sigma / dV$ - чегаравий сиртнинг эгрилигини аниқлайди. Агар чегаравий сирт сфера кўринишида бўлса, у ҳолда

$$p' = p'' + \frac{2\gamma}{r}$$

Агар сирт ихтиёрий бўлса,

$$p' = p'' + \gamma \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right). \quad (11.6)$$

Бу ерда r_1, r_2 - чегаравий сиртнинг асосий эгрилик радиуслари. Бу формулалар *Лаплас формуласи*, $\frac{2\gamma}{r}$ - *Лаплас босими* дейилади.

11.2. Клайперон-Клаузиус тенгламаси.

Критик нукта мавжудлигини илк бор Эндрю (1869) карбонат ангидридни ўрганиш жараёнида кузатган. Бир қанча вақтдан кейин Ван-дер-Ваальс ўзининг машҳур тенгламасини таклиф қилади. Бу тенгламанинг муҳим хоссаси, битта тенглама бир вақтнинг ўзида ҳам газ, ҳам суюқ ҳолатни тавсифлай олган. Бундай ҳолдан қутилиш учун Максвелл тенг юзалар қоидасини киритди. Ван-дер-Ваальс тенгламаси ҳамда Максвелл



Э. Клапейрон
(1799–1864).

тенг юзалар қоидаси биргаликда *конденсация ҳодисасини* тушунтириб берди. Ўша вақтда модданинг бир агрегат ҳолатдан иккинчисига ўтиши *фаза ўтиши ёки фазавий ўтиш* деган ном олган. Шундай қилиб, фазалар ўтиши назариясига асос солинган. Турли системалар устида олиб борилган тадқиқотлар фаза ўтиш газ ҳолатдан суюқлик ҳолатига ўтиш билан чегараланган, аммо кейинги илмий текширишлар унинг жуда кўп қиррали эканлигини намоён этди.

Мувозанат ҳолатдаги гетероген системада ташқи таъсирларнинг ўзгаришида модда бир фазадан бошқа фазага ўтади. Масалан: суюқ ҳолатдан газ ҳолатга, бир кристалл модификациядан бошқасига, нормал ўтказгич ҳолатдан ўта ўтказгич ҳолатга, ферромагнит ҳолатдан парамагнит ҳолатга ва ҳ.к. Фаза ўтишлар назариясини аввал термодинамик нуктаи - назардан кўриб чиқамиз. Фаза ўтишлар ҳар доим баъзи бир термодинамик катталиклар узлуксизлигининг бузилиши билан боғлангандир. *Ўтиш нуктасида Гиббс термодинамик потенциалнинг биринчи ёки иккинчи тартибли ҳосилаларининг узилиши содир бўлишига қараб, фаза ўтишлар биринчи ва иккинчи тур фаза ўтишларга бўлинади.*

Агар Гиббс термодинамик потенциалдан олинган биринчи тартибли ҳосилада узилиш содир бўлса, иккинчи тартибли ҳосила эса узлуксиз бўлса, бундай фаза ўтиш *биринчи тур фаза ўтишлар* деб юритилади. Агар аксинча бўлса, у ҳолда *иккинчи тур фаза ўтишлар* деб юритилади. Биринчи тур фаза ўтишларда солиштирма ҳажм, солиштирма энтропия ўтиш нуктасида узилишга дучор бўлади. Биринчи тур фаза ўтишларда яширин иссиқликнинг ютилиши ёки ажралиши кузатилади. Бундай ўтишга эриш, буғланиш, сублимация, бир кристалл ҳолатдан иккинчи кристалл ҳолатга ўтиш киради.

Биринчи тур фаза ўтишлар тенгламаси Клапейрон-Клаузиус томонидан аниқланган. Бу тенгламани ҳосил қилишда фазалар мувозанатида

иккала фазадаги кимёвий потенциалларнинг тенглик шарти $\mu'(T, p) = \mu''(T, p)$ дан фойдаланамиз. Бунинг учун ушбу тенгликнинг ҳар иккала томонидан тўлиқ дифференциал оламиз

$$\begin{aligned}d\mu' &= -s' dT + v' dp; \\d\mu'' &= -s'' dT + v'' dp; \\d\mu'(T, p) &= d\mu''(T, p).\end{aligned}\tag{11.7}$$

Мос дифференциалларни солиштириб қуйидаги ифодани ҳосил қиламиз

$$\frac{dp}{dT} = \frac{s'' - s'}{v'' - v'};\tag{11.8}$$

$$\frac{dp}{dT} = \frac{s' s'' - s'' s'}{s' s'' - s'' s'}.\tag{11.9}$$

Бу ерда s ва v - битта заррага тўғри келган энтропия ва ҳажм. Бу тенглама мувозанат эгрилигининг дифференциал тенгламаси бўлиб, у *Клајперон-Клаузиус тенгламаси* дейилади. Кўпинча бу тенглама қуйидаги кўринишларда ҳам ёзилади

$$\begin{aligned}\frac{dp}{dT} &= \frac{\lambda}{T(v'' - v')}; \\ \frac{dp}{dT} &= \frac{L}{T(v'' - v')}.\end{aligned}\tag{11.10}$$

Бу ерда λ ёки $L = \lambda N$ - *ўтиш иссиқлиги* ёки *яширин иссиқлик* деб юритилади, $\Delta v = v'' - v'$; ёки $\Delta V = V'' - V'$ - мос равишда моляр солиштирма ҳажм ёки моляр ҳажм ўзгариши. Юқоридаги тенгламалар

$$\begin{aligned}\frac{dT}{dp} &= \frac{T \Delta v}{\lambda}; \\ \frac{dT}{dp} &= \frac{T \Delta v}{L}.\end{aligned}\tag{11.11}$$

кўринишида ёзилиши - фаза ўтишда, босим ўзгаришига қараб ўтиш температурасининг ўзгаришини аниқлайди (масалан, музлаш ёки қайнаш нуқтаси). Суюқликнинг буғга ўтишида иссиқлик берилади ва ҳажм ҳар доим ортади, демак,

$$\frac{dT}{dp} > 0\tag{11.12}$$

бўлади, яъни босим ошганда қайнаш температураси ҳар доим ортади. Аммо, эришда эса икки ҳол учрайди:

1) $\Delta v = v'' - v' > 0$ бўлса, у ҳолда $\frac{dT}{dp} \rightarrow 0$ бўлади, демак босим ортиши

билан эриш температураси кўтарилади. Бундай ҳол деярли барча қаттиқ жисмлар учун бажарилади.

2) $\Delta v = v'' - v' < 0$ бўлса, у ҳолда $\frac{dT}{dp} < 0$ бўлади, демак босим ортиши

билан эриш температураси пасаяди.

Назорат саволлари

1. Сирт таранглигининг температурага боғлиқлигини билган ҳолда, парданинг адиабатик кенгайишида температура ўзгариши ва унинг изотермик кенгайишида ютилган иссиқлик миқдори топилсин.
2. Жуда кичик зарядланган томчининг фақат ўта тўйинган буғда ўсиб қолмасдан, балки тўйинишга етмаган буғда ҳам ўсиб бориши кўрсатилсин.
3. Фаза ўтиш иссиқлигининг температурага боғлиқлиги $\frac{d\lambda}{dp} > 0$ топилсин.
4. Тўйинган буғ иссиқлик сиғими учун ифода олинсин. 100°C да тўйинган сув буғини адиабатик сиқганда нима учун конденсацияланмаслиги тушунтирилсин.
5. Паст температурада металлларнинг иссиқлик сиғими C_p температурага пропорционал. Агар металл ўта ўтказувчанлик ҳолатига ўтса, унинг иссиқлик сиғими C_s температуранинг кубига пропорционал. Критик температурада $C_s = 3C_p$ бўлиши кўрсатилсин.

12 - БОБ

ИККИНЧИ ТУР ФАЗАВИЙ ЎТИШЛАР

12.1 Иккинчи тур фазавий ўтишлар. Эренфест тенгламалари

Бир қатор металллар ва қотишмалар абсолют ноль температура яқинида, яъни жуда паст температураларда ўта ўтказувчанлик ҳолатига ўтади ва фазавий ўтишлар содир бўлади. Бу ҳолатда модданинг муҳим хусусиятларидан бири ўтказгичнинг электр қаршилигининг тўла йўқолишидир. Бу ҳодиса биринчи марта Камерлинг-Оннес (1911) тажрибаларида кузатилган. Бундан ташқари нормал фазадан ўта ўтказувчан фазага ўтиш яқин-яқинларгача фақат абсолют нол температура яқинида кузатилади эди. Ҳозирги кунда жуда кўп материалларда бундай фазавий ўтишлар суюқ азот температураси ва ундан юқори температураларда кузатилмоқда.

Металларнинг ўта ўтказувчанлик ва нормал ҳолатлари бир-биридан фақат ўта ўтказувчанлик хоссаси билан эмас, балки соф термодинамик катталарнинг турли фазаларда ўзини тутиши билан ҳам фарқ қилади. Бу фарқ модда турли термодинамик фазаларда бўлишидан далолат беради. Шунга ўхшаш ҳолат суюқ гелийда кузатилади – бу эса *ўта оқувчанлик ҳодисаси* дейилади. Металлнинг нормал ҳолатдан ўта ўтказувчан ҳолатга ўтиши унинг магнит хусусиятларининг ўзгариши билан биргаликда юз беради. Бу ўзгариш шундан иборатки, массив ўта ўтказгичнинг ичига магнит майдон киролмайди, аниқроғи магнит майдон фақат 10^{-5} см қатламдагина мавжуд бўла олади. Демак, ўта ўтказгич ичида магнит майдон индукцияси нолга тенг бўлади.

Магнит индукция векторининг нормал ташкил этувчиси узлуксиз ва у нолга тенг бўлганлиги учун ўта ўтказгич ичида магнит индукция вектори сиртга ўтказилган уринма бўйлаб йўналган бўлади. Бу *Вейс қонуни* деб юритилади. Олдинги мавзуда эслатдикки, агар бир фазадан иккинчи фазага ўтиш нуқтасида Гиббс термодинамик потенциалидан олинган биринчи тартибли ҳосила узлуксиз бўлиб, иккинчи тартибли ҳосиласида узилиш юзберса, бундай фазавий ўтишлар *иккинчи тур фазавий ўтишлар* дейилади. Бу ҳолда иссиқлик сиғими C_p , иссиқликдан кенгайиш коэффициенти α , термик сиқилувчанлик коэффициенти β ва бошқалар ўтиш нуқтасида сакраб ўзгаради.

Агар иккинчи тартибли ҳосилалар ўтишда чексизликка айланса - *критик ўтишлар* дейилади. Бунда модда хусусиятининг аномал табиати *критик ҳодисалар* деб юритилади. «Иккинчи тур фазавий ўтишлар» тушунчаси (1933) Эренфест томонидан киритилган. Эренфест иккинчи хил фаза ўтишларни суюқ Не - I ни суюқ Не - II га (ўта оқувчанлик ҳолати) ўтишида кузатади. Шунинг учун ҳам иккинчи хил фаза ўтишлар *Эренфест тенгламалари билан* ифодаланади. *Эренфест тенгламалари* биринчи тур фазавий ўтишларни ифодаловчи Клайперон-Клаузиус тенгламасини Лопитал қоидаси бўйича ўзгартириш натижасида қуйидаги кўринишда олинади

$$\Delta C_p = -T \left(\frac{dp}{dT} \right)^2 \Delta \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_T ; \Delta \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_T = -\frac{dp}{dT} \Delta \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_T. \quad (12.1)$$

Агар системага умумлашган куч f_i таъсир этаётган бўлса, у ҳолда Эренфест тенгнамалари умумий кўринишни олади

$$\Delta C_p = -T \left(\frac{dp}{dT} \right)^2 \Delta \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_T ; \Delta \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_T = -\frac{dp}{dT} \Delta \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_T. \quad (12.2)$$

$$\Delta C_{f_i} = -T \left(\frac{df_i}{dT} \right)^2 \Delta \left(\frac{\partial \lambda_i}{\partial f_i} \right)_T ; \Delta \left(\frac{\partial \lambda_i}{\partial T} \right)_{f_i} = -\frac{df_i}{dT} \Delta \left(\frac{\partial \lambda_i}{\partial f_i} \right)_T. \quad (12.3)$$

Ўта ўтказувчанлик фаза ўтиш термодинамикасида ҳажмнинг ўзгаришини ва H_c нинг босимга боғлиқлигини ҳисобга олиб, иссиқлик ҳажмий кенгайиши ва эластиклик модулининг ўзгаришларини топамиз. Бу масалани содда ечиш учун ўта ўтказгич V ҳажмли квазичексиз цилиндрдан иборат бўлсин деб фараз қиламиз. Цилиндр ўқига параллел йўналган магнит майдонга жойлаштирилган бўлсин. Бу ҳолда майдон мавжуд бўлган ва у йўқ бўлгандаги Гиббс термодинамик потенциалининг фарқи

$$\hat{O}_s(H, T) - \hat{O}_s(0, T) = \frac{V_s H^2}{8\pi} \quad (12.4)$$

ифода билан аниқланади. Ўта ўтказувчанлик учун термодинамиканинг асосий тенгнамасидан ўзгармас T да босим

$$\hat{O}_n(H_c, T) - \hat{O}_s(0, T) = \frac{V_s H_c^2}{8\pi} \quad (12.5)$$

бўйича ҳосила олиб, критик майдонда ҳажмлар фарқи қуйидагига тенглигини топамиз

$$V_n(H_c, T) - V(0, T) = \frac{H_s^2}{8\pi} \left(\frac{\partial V_s}{\partial p} \right)_T - \frac{V_s H_s}{4\pi} \left(\frac{\partial H_s}{\partial p} \right)_T. \quad (12.6)$$

Ўта ўтказувчан ва нормал фазаларда ҳажмлар фарқи

$$V_n(H_c, T) - V_s(H, T) = \frac{V_s H_s}{4\pi} \left(\frac{\partial H_c}{\partial p} \right)_T \quad (12.7)$$

тенглама билан аниқланишини топамиз. Бу тенгламанинг ҳар иккала томонидан T ва p бўйича ҳосилалар олиб, мос равишда, иссиқлик ҳажмий кенгайиш ва эластиклик модулининг ўзгаришлари учун ифодаларни топамиз

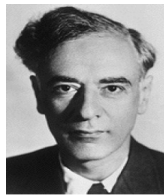
$$\alpha_n - \alpha_s = \frac{1}{4\pi} \frac{\partial H_c}{\partial T} \frac{\partial H_c}{\partial p}; \quad K_n - K_s = \frac{K_c^2}{4\pi} \left(\frac{\partial H_c}{\partial p} \right)^2. \quad (12.8)$$

Бу ифодаларни олишда $H=H_c$ деб ҳисобланган.

12.2. Рутгерс формуласи. Ландау ва Янг-Ли назарияси.

Эренфест тенгламаларини магнит майдон кучланганлиги ($H=0$) ҳолда, ўтказгичнинг нормал ҳолатдан ўта ўтказувчан ҳолатга ўтишига тадбиқ қилайлик. Ана шундай ўтишлар баъзи ўтказгичларда аниқ T температурада амалга ошади. Агар кучли магнит майдон H_c қўйилса, у ҳолда ўта ўтказувчанлик ҳолатини бузиш мумкин. Критик майдон кучланганлиги H_c нинг температурага боғлиқлиги парабола кўринишида бўлади

$$H_c(T) = H_0 \left[1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^2 \right]. \quad (12.9)$$



Л. Д. Ландау
(1908 -1968)

Агар ўтказгич магнит майдонда жойлашган бўлса ($H \neq 0$), у ҳолда унинг ўта ўтказувчанлик ҳолатига ўтишида иссиқлик ажралиши кузатилади. Демак, бу ўтиш биринчи хил фазавий ўтиш бўлади ва Клайперон-Клаузиус тенгламаси ёрдамида аниқланади. Магнит майдони қатнашмаганда ўтиш иссиқлиги нолга тенг бўлади ва нормал (n) ҳолатдан ўта ўтказгич (s) ҳолатига ўтиши иккинчи хил фазавий ўтиш бўлади. Ташқи магнит майдонда ўта ўтказгич ўзини диамагнит каби тутади ва Мейсснер ҳодисасига асосан магнит индукция вектори нолга тенг бўлади

$$B_c = H + 4\pi M_s, \quad (12.10)$$

Бу ифодадан

$$M_c = -\frac{1}{4\pi} H, \quad M_n = \frac{\mu - 1}{4\pi} H. \quad (12.11)$$

B_c - магнит индукцияси, M_c - магнит моменти. Агар нормал ўтказгич учун эканлигини ҳисобга олсак, у вақтда тенгламадан ($\lambda_i = M$, $\mu = 1 + 4\pi \approx 1$ - магнит қабул қилувчанлик) магнит майдон қатнашмаганда ҳолатдан ҳолатга ўтишда иссиқлик сифими ўзгаришини қуйидаги кўринишда оламиз

$$\Delta C = C_s - C_n = \frac{T_s}{4} \left(\frac{\partial H_c}{\partial T} \right)_{H=0}^2 \quad (12.12)$$

Бу ифода *Рутгерс формуласи* дейилади. Бу формула ёрдамида олинган натижалар қалай, галлий, индий устида олиб борилган тажриба натижалари билан жуда катта аниқликда мос келади. Биз юқорида биринчи ва иккинчи фазавий ўтишлар мавжудлигини термодинамика нуқтаи назаридан кўриб чиқдик. Фазавий ўтишларнинг мавжуд бўлиши статистик физика учун қутилмаган ҳодиса бўлган. Чунки, статистик йиғинди система ҳолатини характерловчи термодинамик катталиклар: босим, температура, ҳажм ва бошқа параметрларнинг узлуксиз функциясидир. Бу масаланинг моҳиятини очиш ва таҳлил қилиш учун бир қатор назариялар яратилган. Буларнинг ҳаммасини баён қилиш мураккаб вазифа. Чунки, улар назарий физиканинг алоҳида бўлимлари бўлиб, махсус математик ва физик билимларни талаб қилади. Бу ерда фазавий ўтишлар ҳодисасининг баъзи содда назариялари билан танишиб чиқамиз.

Эренфест томонидан иккинчи хил фазавий ўтишлар тушунчаси киритилгандан сўнг унинг термодинамик назарияси Ландау томонидан (1937- й.) берилган. Бу назария жисм симметриясининг ўзгариши билан ёки атомларнинг жойлашишидаги тартибланишга боғлиқ бўлган фазавий ўтишларга таалуклидир. Иккинчи хил фазавий ўтишларда маълум бир температурада бир симметрияга эга бўлган фазадан бошқа симметрияга эга бўлган фазага сакраб ўтилади. Бу нуқтада биринчи хил фаза ўтишлардан фарқли равишда турли фазалар мувозанатда бўлмайди, балки улар орасидаги фарқ йўқолади. Бу температура T билан белгиланади ва *критик температура* дейилади. Бундай фазавий ўтишлар, асосан, кристалларда рўй беради. Хулоса қилиб, шундай ёзиш мумкин: Агар фаза ўтиши қандайдир температурада содир бўлса, у ҳолда:

1. $T > T_c$ даги фаза тартибланишмаган фаза дейилади;
2. $T < T_c$, даги фаза тартибланишган фаза дейилади;
3. $T = T_c$, да иккала фаза орасидаги фарқ йўқолади.

Иккинчи хил фаза ўтишлар математик нуқтаи-назардан термодинамик катталиклар учун *махсус нуқта* ҳисобланади. Бу нуқта мавжудлигини босим, температура, ҳажм ва шу каби термодинамик катталиклар ёрдамида тушунтириб бўлмайди.

Назорат саволлари

1. Модданинг газ ва қаттиқ жисм ҳолатларининг мувозанат шартига асосланиб, идеал газнинг энтропия доимийлигини ҳисоблаш учун ифода топилсин.
2. Фазавий ўтиш иссиқлигининг температурага боғлиқлигини топинг.
3. Тўйинган буғнинг иссиқлик сиғими учун ифода олинсин.

4. Критик нуқтада термодинамик система босимдан ҳажм ва температура бўйича олинган иккинчи тартибли ҳосиласининг ноқадан фарқли эканлигини кўрсатинг.
5. Буғ конденсациясида суюқлик томчисининг радиуси ҳисоблансин.
6. Критик нуқтада Жоул-Томсон коэффициентини ҳисоблансин.

13-БОБ

КВАНТ ИДЕАЛ ГАЗЛАР УЧУН ТЕРМОДИНАМИК КАТТАЛИКЛАРНИ ҲИСОБЛАШ

13.1 Бир атомли квант идеал газлар

Биз аввалги маърузаларда статистик физика методлари ёрдамида макроскопик системанинг термодинамик катталикларини топишнинг асосий принципларини кўриб чиқдик. У ерда мисол тариқасида идеал газларда бир атомли ҳолатлар учун статистик йиғинди ёки ҳолат функцияси

$$z = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} V$$

бўлишини кўрсатдик. Газ N та атомдан ташкил топганлигини ҳисобга олувчи ва уни бир бугун система сифатида ҳолатларини аниқловчи статистик йиғиндини қуйидаги кўринишда ёзамиз

$$z = \sum_{i=1}^N \exp\left(-\frac{\epsilon_n}{kT}\right) \Omega(\epsilon_n) . \quad (13.1)$$

Бу ерда ϵ_n - газнинг n - квант ҳолат энергияси, $\Omega(\epsilon_n)$ - шу энергияга эга бўлган ҳолатлар (сони) вазни. Формулада йиғинди барча энергетик ҳолатлар бўйича олинади ва асосий масала ифодадаги йиғиндини ҳисоблашдир. N та атомдан ташкил топган идеал газ учун квант механика масаласи ечимга эга бўлса, йиғиндини ҳисоблаш муаммо бўлмайди. Аммо, бу масалани ечиш ҳаттоки, идеал газлар учун ҳам амалга ошириб бўлмайди. Шунинг учун ҳолат функциясини ҳисоблашни турли шароитларда амалга оширамиз. Биринчи навбатда нисбатан юқори температураларни кўриш билан чекланамиз. Бу ҳолда энергетик сатҳлар орасидаги масофа иссиқлик энергиясидан жуда кичик бўлади ($\Delta\epsilon_n \ll kT$), демак, ифодада йиғиндини интеграл билан алмаштириш мумкин, яъни

$$z = \int \exp\left(-\frac{\epsilon}{kT}\right) d\Omega(\epsilon)$$

Бу ерда

$$\epsilon = \sum_i \epsilon_i, \quad d\Omega = \prod d\Omega_i = \prod \frac{1}{h^{3N}} dp_i dq_i.$$

Штрих белгиси кўпайтмада фақат турли ҳолатлар иштирок этишини кўрсатади. Ҳолатлар сони $\Omega(\epsilon)$ ни ҳисоблашни кўриб чиқамиз. Квант назарияси бўйича газдаги барча атомларнинг айнан бир хил заррачалар

эканлиги ҳолат сонини аниқлашда ва интегрални ҳисоблашда муҳим рол ўйнашини эътиборга олиб квант ҳолатлар сонини топамиз. Бу масалани аввал иккита атомли ҳолат мисолида кўриб чиқамиз.

Фазалар фазосида икки атомли ҳолатни акс эттирувчи (r_1, p_1) ва (r_2, p_2) тасвирий нуқталар билан аниқланади. Шу икки зарра (r_1, p_2) ва (r_2, p_1) ҳолатда ҳам бўлиши мумкин. Бу икки ҳолат зарралари айнан бир хил бўлганлиги учун энергетик маънода ва, умуман, бир-биридан фарқ қилмайди. Демак, импульслар бўйича интеграл олганимизда битта ҳолатни икки марта ҳисобга олмамиз. Агар система учта заррадан иборат бўлса, йиғиндини ҳисоблашда битта ҳолатни $3!$ марта ҳисобга олаётган бўлиб чиқамиз.

Системанинг N та заррали ҳолат функциясини ҳисоблашда ҳар бир ҳолат бир марта инобатга олинишини таъминлаш учун ифоданинг ўнг томонини тасвирий нуқталарнинг фазалар фазосида ўзаро ўрин алмаштириш сони $N!$ га тенг бўлиши керак ва ҳолатлар сонини аниқловчи кўпайтмада «штрих» белгисини олиб ташлаш мумкин. Натижада

$$Z = \frac{1}{N!} \int \exp\left(-\frac{\varepsilon}{kT}\right) \prod_t \frac{1}{h^{3N}} dp_i dq_i. \quad (13.2)$$

Бу ерда

$$\varepsilon = \sum_i \varepsilon_i, \quad \varepsilon_i = \frac{p_i^2}{2m}$$

эркин зарра энергияси. Зарралар айнан бир хил эканлигини инобатга олсак, интегрални куйидаги кўринишда ёзиш мумкин

$$Z = \frac{1}{N!} \frac{1}{h^{3N}} \prod_t \int \exp\left(-\frac{\varepsilon_i}{kT}\right) dp_i dq_i = \frac{Z^N}{N!} \quad (13.3)$$

бу ерда Z - битта молекула учун ҳолат интегралли. Уни ўрнига қўйиш натижасида N та заррадан ташкил топган бир атомли квант идеал газ ҳолат функциясини оламиз

$$Z_d = \frac{1}{N!} \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{\frac{3N}{2}} V^N.$$

Бу ерда ҳолат функциясини $N!$ га бўлиш квант статистик физикасида зарраларнинг айнан бир хиллиги принципи асосида бевосита келиб чиқади.

13.2. Квант идеал газлар учун термодинамик катталикларни ҳисоблаш

Атомлари асосий ҳолатда жойлашган бир атомли квант идеал газларнинг термодинамик катталикларини ҳисоблашни кўриб чиқамиз. Термодинамик катталикларни 3- боб да келтириб чиқазилган формулалар асосида ҳисоблаймиз. Идеал газ ички энергияси юқоридаги формулага асосан ҳисобланади

$$E = kT^2 \frac{\partial \ln Z}{\partial T} = \frac{3}{2} NkT.$$

Иссиқлик сиғими эса энергия формуласига асосланиб ҳисобланади

$$\tilde{N}_V = \frac{3}{2} Nk.$$

Газнинг эркин энергияси формуласини юқоридаги энергия ифодаси ва Стирлинг формуласи $N! = N^N (2\pi N)^{\frac{1}{2}} \exp(-N)$ ни ҳисобга олган, ҳолда элементар ҳисоблашлар натижасида оламиз

$$F = -kT \ln Z = -NkT \ln \left[\frac{eV}{N} \left(\frac{2mkT}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \right].$$

Идеал газ босими эса эркин энергия формуласидан ҳисобланади

$$p = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T = \frac{NkT}{V}.$$

Ушбу тенглама бизга жуда яхши таниш бўлган идеал газнинг ҳолат тенгламасидир. Бу тенглама илгари тажриба натижалари асосида ёзилган эди. Бу ерда уни соф назарий йўл билан ҳосил қилдик. Идеал газ энтропиясини эркин энергия ифодасига асосан ҳисоблаймиз

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = Nk \ln \frac{V}{N} + C_V \ln kT + \frac{5}{2} Nk + Nkj.$$

Идеал газнинг ҳолат тенгламаси асосида ҳажми босим орқали ифодаласак

$$S = C_V \ln kT - Nk \ln \rho + \frac{5}{2} Nkj.$$

Бу ерда: $j = \ln \left(\frac{2\pi m}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}}$ - *кимёвий доимий* деб юритилади. Газнинг

кимёвий потенциали учун эса қуйидаги кўринишдаги ифодани оламиз

$$\mu = \frac{\Phi}{N} = kT \ln \left[\frac{N}{V} \left(\frac{h^2}{2\pi mkT} \right)^{\frac{3}{2}} \right].$$

Мисол сифатида бир атомли ультрарелятивистик газ учун ҳолат функцияси ва термодинамик катталикларни ҳисоблаймиз ва бу ҳолда ҳолат функциясининг аниқ ифодасини олиш мумкин. Релятивистик зарранинг энергияси

$$\varepsilon = \sqrt{p^2 c^2 + m^2 c^4}$$

ифода билан аниқланади. Ультрарелятивистик ҳолда $pc \gg mc^2$ бўлганлиги учун $\varepsilon \cong pc$ бўлади. Ультрарелятивистик атомлардан ташкил топган газнинг ҳолат функцияси

$$Z = \frac{z^N}{N!} = \frac{1}{N!} \left[\int \exp\left(-\frac{pc}{kT}\right) \frac{dp}{h^3} \right]^N.$$

Ушбу ифодадаги интеграл осон ҳисобланади. Натижада

$$Z = \left(8\pi e \left(\frac{kT}{hc} \right)^3 \frac{V}{N} \right).$$

Энди ҳолат функцияси ёрдамида ультрарелятивистик газ учун термодинамик катталикларни ҳисоблаймиз.

$$1. \text{ Газнинг эркин энергияси } F = -kT \ln Z = -kT \ln \frac{AVT^3}{N}.$$

$$2. \text{ Газнинг энтропияси } S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = kN \ln \frac{AVT^3}{N} + 3Nk.$$

$$3. \text{ Газнинг ички энергияси } E = F + TS = 3NkT.$$

Ультрарелятивистик газнинг ички энергияси ифодасидан иссиқлик сифими ифодасини оламиз

$$S = -\left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V = 3Nk = 2C_V^{ny}.$$

Демак, ультрарелятивистик идеал газнинг иссиқлик сифими норелятивистик идеал газ иссиқлик сифимидан икки марта катта экан.

13.3. Максвелл ва Максвелл-Больцман тақсимотларини Гиббс тақсимоти кўринишида ёзиш.

Квант статистикасида статистик тақсимотларни яна бир бор кўриб чиқамиз. Бунинг учун квант механикасининг иккита муҳим тушунчасидан фойдаланамиз.

Биринчи тушунча: квант физика қонунлари билан тавсифланувчи системалар классик системалардан тубдан фарқ қилувчи хусусиятга эга, яъни уларнинг ҳолатларини аниқловчи катталиклар дискрет (узлукли) қийматларни қабул қилади, яъни система дискрет энергетик ҳолатларда бўлади. Термодинамик системаларни статистик физика ёрдамида ўрганишда ҳолатларнинг дискрет эканлигини албатта инобатга олиш керак.. Системанинг бундай хусусияти статистик йиғиндини ҳисоблашда инобатга олинади. Юқори температуралар соҳасини ўрганиш билан чекланилганда бу ҳолат четлаб ўтилади.

Иккинчи тушунча: элементар зарраларнинг айнийлик принципи - яъни элементар зарраларни бир-биридан тамоман фарқ қилмаслиги тўғрисидаги принцип. Бу принцип олдинги мавзуларни ўрганишда қатъийлик билан ҳисобга олинмаган, фақат зарраларнинг ўринларини алмашиши туфайли фарқланувчи ҳолатларни битта физикавий ҳолат деб қаралган. Ҳолат функциясини ҳисоблашда N та заррадан ташкил топган система учун квант ҳолатлар сонини $N!$ га бўлинган. Бу усул квант механика яратилганга қадар ҳам шундай қилинган, яъни классик статистик йиғинди ёрдамида термодинамик катталиклар учун тўғри ифодаларни олиш учун шу йўлдан фойдаланилган, лекин ўтказилган ҳисоблашлар. тўла изчилликка эга бўлмаган. Шу сабабли зарраларни айнийлик принципи асосида зарраларни айнан бир-бирига ўхшашлигини қатъийлик билан ҳисобга олиб янги статистик тақсимотларни оламиз.

Зарраларнинг айнийлик принципи асосида Максвеллнинг классик тақсимоти исботини қайта кўриб чиқамиз. Фараз қилайлик, газ молекулалари илгариланма ҳаракат энергияси $\epsilon_1, \dots, \epsilon_k, \dots$ бўлган квант ҳолатларда ётган бўлсин. Газда зарраларнинг ҳолатлар бўйича қандайдир тақсимоти мавжуд яъни ϵ_1 энергияга эга бўлган зарралар сони n_1 , ϵ_2 энергияли зарралар сони n_2 , ϵ_k энергияли зарралар сони n_k Шулар ичидан ихтиёрий танланган ϵ_k энергияли квант ҳолатларда ётган ҳамма зарраларни система сифатида танлаб оламиз. Бошқа энергетик сатҳларда ётган зарралар эса термостатни ташкил қилсин. Системадаги зарраларнинг ўзаро ва термостатдаги зарралар билан таъсирлашиши туфайли улар, бошқа энергетик ҳолатларга ўтиб туради. Шу вақтнинг ўзида термостатдаги зарралар ҳам ϵ_k энергетик ҳолатга ўтиши мумкин. Шу сабабли системадаги зарралар сони n_k ўзгаради.. Система энергиясини $\epsilon = \sum \epsilon_k n_k$ эканлигини ҳисобга олсак, у ҳолда зарралар сонининг ўртача қиймати \bar{n}_k ни юқоридаги ифодага асосан қуйидаги кўринишда ёзиш мумкин:

$$\bar{n}_k = kT \frac{\partial}{\partial \mu} \ln \sum_{n_k} \exp\left(\frac{\mu - \varepsilon}{kT}\right)^{n_k} \Omega(n_k)$$

Бу ифода ёрдамида Максвелл, Максвелл-Больцман, Ферми-Дирак ва Бозе-Эйнштейн тақсимотларини келтириб чиқарамиз. Бу тақсимотларни чиқаришда квант ҳолатлар сони $\Omega(n_k)$ ни ҳисоблашда ёндашиш турлича бўлади. Бу зарраларнинг айнийлигини ҳисобга олиш билан боғланган, Максвелл тақсимотини келтириб чиқарамиз. Бу ҳолда n_k та зарраларнинг фазовий ўрнини алмаштириш натижасида ҳосил бўладиган система алмаштиришгача бўлган системадан фарқ қилмайди. Шу сабабли бундай системанинг ҳолатлари $n_k!$ каррали айниган бўлади. Квант ҳолатлар сони

$$\Omega(n_k) = \frac{1}{n_k!} \frac{d\Gamma}{h^3} = \frac{1}{n_k!} \frac{h^3}{h^3} = \frac{1}{n_k!}.$$

бўлади. Натижада

$$\bar{n}_k = \exp\left(\frac{\mu - \varepsilon_k}{kT}\right).$$

Агар системадаги зарраларнинг ҳолати ва энергияси узлуксиз ҳолда ўзгарса, у ҳолда энергияли ҳолат ўрнига энергияси интервалда ётган ҳолат қаралади:

$$dn = n d\Omega \quad \text{ёки} \quad dn = \exp\left(\frac{\mu - \varepsilon}{kT}\right) \frac{d\gamma}{h^3}.$$

Бу ерда $d\gamma$ – энергия интервали $\varepsilon, \varepsilon + d\varepsilon$ га мос келувчи фазалар фазосининг ҳажми, $\frac{d\gamma}{h^3}$ шу энергияли ҳолатлар сони ва μ ~ парциал потенциал. Бу ифода Максвелл тақсимоти билан мос тушади. Агар кўриляётган система ташқи майдон таъсири остида бўлса, у ҳолда тақсимот функцияси қуйидаги кўринишни олади:

$$dn = \exp\left(\frac{\mu - \varepsilon - U}{kT}\right) \frac{d\gamma}{h^3}.$$

Бу ифода *Максвелл-Больцман тақсимоти* дейилади.

Назорат саволлари

1. N та молекуладан ташкил топган квант идеал газ учун эркин энергия, босим, энтропия ва Гиббс термодинамик потенциали топилсин.
2. N та заррадан ташкил топган бир атомли идеал газ энтропияси, ички энергияси ва ҳажмга қандай боғланганлиги топилсин.
3. N та заррадан ташкил топган икки атомли идеал газ энтропияси ички энергияси ва ҳажмга қандай боғланганлиги топилсин.
4. Энергияси импульси билан $\varepsilon = cp^2$ муносабат орқали боғланган зарралардан ташкил топган бир атомли идеал ультрарелятивистик газнинг эркин энергияси ва ҳолат тенгламаси келтириб чиқарилсин

14 - БОБ

БОЗЕ-ЭЙНШТЕЙН ВА ФЕРМИ-ДИРАК ТАҚСИМОТЛАРИ

14.1 Бозе-Эйнштейн тақсимоти

Газнинг берилган зичликларида етарлича паст температураларда классик тақсимот функциясидан фойдаланиб бўлмайди. Бу ҳолда квант ҳолатлари орасидаги масофани иссиқлик энергиясидан кичик деб бўлмайди ва шу сабабли статистик тақсимот ифодаларини юқоридаги шартларни ҳисобга олган ҳолда кўриб чиқиш керак. Бу тақсимот N та заррадан ташкил топган система қандай тоифадаги тўлқин функциясининг аниқланишига



Вз Э. Паули
(1890 -1958).

боғлиқ. Зарраларнинг айнанлик принципига асосан, тўлқин функцияси ихтиёрий иккита зарранинг ўрнини алмаштиришга нисбатан симметрик ёки антисимметрик бўлади. Симметрик тўлқин функция билан аниқланувчи система зарраларининг спинлари бутун, антисимметрик тўлқин функция ҳолида эса Планк доимийсининг ярим қийматига тоқ каррали бўлади. Иккинчи ҳолдаги зарралар

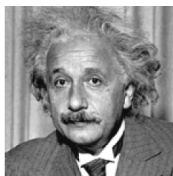
Паули принципига бўйсинади, яъни битта квант ҳолатда фақат битти зарра жойлашиши мумкин.

Идеал газлар мисолида квант статистикасини алоҳида кўриб чиқамиз. Бир атомли квант идеал газлар учун статистик тақсимотларни келтириб чиқаришда, зарраларнинг айнанлик принципини изчиллик билан ҳисобга олайлик. Бунинг учун турли хил энергетик сатҳларда ётган зарраларни тартиблаб, бутун газ ҳолатини кўрсатиш ўрнига берилган ҳолатлардаги зарралар сонини кўрсатиш зарур, яъни бошқача қилиб айтганда: ϵ_1 энергияли ҳолатда n_1 та зарра; ϵ_2 энергияли ҳолатда n_2 та зарра ва ҳ.к. зарра бўлишлигини кўрсатиш зарур деб ҳисоблаймиз. Бу ҳолда ҳар бир ҳолат тенг статистик вазнга эга бўлади, яъни $d\Omega(n_k)=1$ бўлади. Натижада тақсимот куйидаги кўринишни олади

$$N = kT \frac{\partial}{\partial \mu} \ln \sum_{n_k} \left[\exp \left(\frac{\epsilon - \mu}{kT} \right) \right]^{n_k}. \quad (14.1)$$

Квант механикасидан маълумки элементар зарралар, жумладан, атом ёки молекулалар, спин моментига қараб икки хил тоифага бўлинади, шу сабабли юқоридаги ифодадаги йиғинди шу икки хил тоифадаги зарралар учун турлича ҳисобланади. Биринчиси, Паулининг таъқиқлаш принципига бўйсинмайдиган (спинлари бутун) зарралар ва иккинчиси (спинлари $\frac{1}{2}$ га тоқ каррали) унга бўйсинувчи зарралар. Таъқиқлаш принципига бўйсинувчи зарралар учун ҳар бир ҳолатдаги зарралар сонига ҳеч қандай шарт қўйилмайди. Шу сабабли юқоридаги ифодада йиғинди 0 дан N гача бўлган қийматларни қабул қилади, яъни

$$n_k = kT \frac{\partial}{\partial \mu} \sum_{n_k} \left[\exp \left(\frac{\varepsilon - \mu}{kT} \right) \right]^{n_k}. \quad (14.2)$$



А. Эйнштейн
(1879–1955).

бу ерда $N \gg 1$ бўлганлиги учун йигиндининг юкори чегараси ∞ билан алмаштирилди. Ихтиёрий энергетик ҳолатда зарраларнинг ўртача сони чекли бўлганлиги учун қатор яқинлашувчи бўлиши керак, яъни $\mu < \varepsilon$ шарт ўринли бўлиши керак. Бу ҳолда қатор чексиз камаювчи геометрик прогрессия бўлганлигидан осон ҳисобланади

$$n_k = \frac{1}{\exp \left(\frac{\varepsilon - \mu}{kT} \right) - 1}. \quad (14.3)$$



Б. Ш. Бозе
(1894 – 1974).

Ушбу ифода зарралари Паули таъқиқлаш принципига бўйсинмайдиган идеал газда ε_k энергияли зарраларнинг ўрта сони бўлиб, *Бозе-Эйнштейн тақсимоми* деб юритилади. Бу тақсимомот спинлари $s=0, 1, 2, \dots$ бўлган зарралар учун ўринлидир. Одатда, спинлари нол ва бутун бўлган элементлар зарраларга «*бозон*»лар деб юритилади. Бундай элементар зарралар симметрик тўлқин функция билан ифодаланади.

14.2 Ферми-Дирак тақсимоми

Энди таъқиқланиш қондасига бўйсинувчи элементар зарралар учун статистик тақсимомотни қараб чиқайлик. Бу ҳол учун ҳар бир энергетик сатҳлардаги зарралар сони $n_k > 1$ бўлмаслиги керак, яъни $n_k \ll 1$ ёки «1» қийматларни қабул қилиши мумкин. У ҳолда юкоридаги ифодадан фойдаланиб, қуйидаги кўринишдаги статистик тақсимомотни олиш мумкин

$$n_k = \frac{1}{\exp \left(\frac{\varepsilon - \mu}{kT} \right) + 1}. \quad (14.4)$$



Энрико Ферми
(1901–1954)

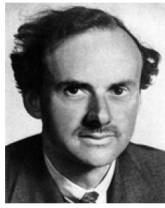
Бу *Ферми-Дирак тақсимоми* дейилади ва спинлари $s = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2}, \dots$ ярим ва ярим бутун элементар зарралар учун ўринли бўлади. Бундай зарраларни «*фермион*»лар деб юритилади ва квант механикада антисимметрик тўлқин функция билан ифодаланади. Амалда $\Delta \varepsilon \ll kT$ бўлганлиги сабабли, энергетик сатҳдаги ўртача зарралар сони ўрнига $\varepsilon, \varepsilon + d\varepsilon$ энергия интервалидаги ўртача зарралар сони $dn = \bar{n} d\Omega$ ёки

$$dn = \frac{1}{\exp\left(\frac{\varepsilon - \mu}{kT}\right) + 1} \frac{d\gamma}{h^3}. \quad (14.5)$$

қидирилади. Умуман

$$dn = gf(\varepsilon)d\Omega.$$

кўринишда ёзилади. Бу ерда $g = 2s + 1$, s - зарра спини. Агар $\exp\left(\frac{\varepsilon - \mu}{kT}\right) \gg 1$ шарт бажарилса, ифодадаги ҳар иккала тақсимот



Поль Дирак
(1902–1984).

Максвеллнинг классик тақсимотиға ўтади. Шу сабабли бу шартни классик тақсимотнинг тадбиқ қилиш шарти сифатида қабул қилиш мумкин. Шартда иккита катталиқ ε ва μ иштирок этмоқда. Берилган газ учун энергия ихтиёрий қийматларни қабул қилиши мумкин, лекин кимёвий потенциал аниқ қиймат қабул қилади. Шу сабабли классик тақсимотни ўринли бўлиш чегарасини кимёвий потенциалга нисбатан ёзиш тўғри бўлади. Бунинг учун биринчи навбатда тақсимот функциясининг нормаллаштириш шартидан μ ни аниқлаймиз. Максвелл тақсимотининг фазалар фазоси бўйича интеграл бир томондан берилган ҳажмдаги зарралар сонига тенг бўлади. Иккинчи томондан интеграл остидаги g катталиқ ўрнига эркин зарра энергиясини қўйиб интегрални ҳисобласак, қуйидаги натижани оламиз

$$N = V \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} \exp\left(\frac{\mu}{kT}\right). \quad (14.6)$$

Бу натижага асосан классик тақсимотнинг тадбиқ қилиш чегарасини қуйидагича ёзиш мумкин

$$\exp\left(-\frac{\mu}{kT}\right) = \frac{V}{N} \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} \exp\left(\frac{\mu}{kT}\right) \gg 1. \quad (14.7)$$

Ушбу ифодага кўра классик тақсимотнинг тадбиқ қилиш чегараси бир вақтнинг ўзида газ зарраларининг массаси, температураси ва зичлиги билан белгиланади. Юқоридаги шарт бажарилиши учун зарра массаси катта, газ температураси юқори ва зичлиги кичик бўлиши керак. Агар бу шартнинг тескараси бажарилса, у ҳолда газ айниган ҳолатда бўлади. Айниш чегараси

$$\frac{V}{N} \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} = 1. \quad (14.8)$$

дан бошланади. Бу ифода айниш температурасини аниқлаб беради

$$T_0 = \frac{2\pi\hbar^2}{kT} (n)^{2/3}. \quad (14.9)$$

Шундай қилиб, зарраларнинг айнанлигини изчиллик билан инобатга олиш асосида Гиббс тақсимоти бир-биридан сифат жиҳатдан тубдан фарқ қиладиган тақсимотларга олиб келди.

14.3. Абсолют нол температурага яқин температураларда Ферми газ

Паст температураларда V ҳажмдаги эркин фермионлардан ташкил топган газ - Ферми-газ табиатини ўрганиш муҳим аҳамиятга эгадир. Бу моделни металллардаги электрон газга тадбиқ қилиш бир неча тахминга асосланган. Биринчидан, металлдаги барча атомлар бир қарра ионланган деб қаралса, берилган ҳажмда электронлар сони атомлар сони N га тенг бўлади. Паули принципига асосан битта энергетик ҳолатда иккита электрон бўлиши мумкинлигини ҳисобга олсак, улар энг қуйи $N/2$ та ҳолатни эгаллаган бўлади. Юқори ҳолатлар қуйи ҳолатлардан иссиқлик энергияси kT билан ажралиб туради. Иккинчидан, металлдаги электрон газ хоссаларини изотроп модел доирасида ўрганамиз, яъни уларни эркин деб қабул қиламиз. У ҳолда электронлар энергияси квазиузлуксиз спектрни ташкил қилади. У ҳолда дисперсия қонуни

$$\varepsilon(p) = \frac{p^2}{2m_0}. \quad (14.10)$$

ифода билан аниқланади. Бу ерда m_0 - электроннинг эффектив массаси бўлиб, металллар учун эркин электроннинг массасига яқин қийматларни қабул қилади. Учинчидан, металлдаги электронларнинг зичлиги жуда катта (10^{22} - 10^{23} cm^{-3}) бўлишига қарамасдан электронларнинг ўзаро ва ионлар билан таъсирлашишини ҳисобга олмаймиз. Бундай тахмин икки тоифадаги таъсир бамисоли ўзаро бир-бирини компенсациялайди деган фикрга асосланган бўлиб, паст температураларда назарий ва экспериментал тасдиғини топган. Шундай қилиб, паст температураларда металлдаги электрон газни - сийрак идеал Ферми газ деб ҳисоблаб, унинг хоссаларини ўрганамиз. Фараз қилайлик, V ҳажмда N та электрон бўлсин. Электронлар сони Ферми-Дирак тақсимоти билан қуйидагича боғланган

$$N = \int dn = \int df(\varepsilon)d\Omega = \int \frac{g}{\exp\left(\frac{\varepsilon-\mu}{kT}\right)+1} \frac{d\gamma}{h^3}. \quad (14.11)$$

Бу ерда $g = 2S + 1$, , электронлар учун $g = 2$, $d\gamma = dpdr$. Натижада металл ҳажмидаги тўла электронлар сони қуйидаги кўринишни олади

$$N=4\pi\left(\frac{2m}{h^2}\right)^{1/2} V \int \frac{\sqrt{\varepsilon}}{\exp\left(\frac{\varepsilon-\mu}{kT}\right)+1} d\varepsilon. \quad (14.12)$$

Паст температуралар соҳасида электронларнинг тақсимотини, биринчи навбатда $T \Rightarrow 0$ да Ферми-Дирак тақсимотини ўрганамиз ва натижада V ҳажмдаги электронлар сони учун қуйидаги ифодани топамиз

$$N = \frac{8\pi}{3} \left(\frac{2m\varepsilon_F}{h^2}\right)^{3/2} V = \frac{8\pi V}{3h^2} p_{\max}^2. \quad (14.13)$$

Металлардаги электрон газининг энергияси эса

$$E = \int dn = 4\pi \left(\frac{2m}{h^2}\right)^{3/2} V \int_0^{\varepsilon_F} \varepsilon^{3/2} d\varepsilon = \frac{3}{5} N\varepsilon_F. \quad (14.14)$$

бўлади. Юқоридаги ифодадан битта электронга тўғри келган энергия ва μ_0 қуйидаги

$$E_0 = \frac{E}{N} = \frac{3}{5} \varepsilon_F, \quad \mu_0 = \varepsilon_F = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{N}{V}\right)^{2/3}. \quad (14.15)$$

тенгликлар билан аниқланишини топамиз. Агар электрон газнинг зичлиги маълум бўлса, у ҳолда E_F нинг қиймати аниқ бўлади. Юқоридаги ифодалардан фойдаланиб, электронларни у ўртача квадратик тезлигини, электрон газ босимини ҳисоблаш мумкин, яъни

$$p_0 = \frac{1}{5} \left(\frac{3}{8\pi}\right)^{3/2} \frac{\hbar^2}{m} \left(\frac{N}{V}\right)^{5/2}. \quad (14.16)$$

Бу ерда p_0 - абсолют нол температурада электрон газнинг босими. Шундай қилиб ҳатто абсолют нолда ҳам металлдаги электронларнинг босими нолдан фарқли экан.

Назорат саволлари

1. Гиббснинг катта каноник тақсимотидан фойдаланиб Ферми-Дирак ва Бозе-Эйнштейн тақсимот функциялари олинсин.
2. Энергия бўйича тақсимот функциясига асосланиб ярим спинли фермионлар учун тезликлар бўйича тақсимот функцияси аниқлансин..
3. Абсолют нол температурада электрон газнинг зарралар сони, босими ва ички энергияси топилсин.

4. Энергия бўйича тақсимот функциясига асосланиб бутун спинли бозонлар учун тезликлар бўйича тақсимот функцияси аниқлансин.
5. Абсолют нол температурада фотон газининг зарралар сони, босими ва ички энергияси топилсин.
6. Ферми –Дирак тақсимотига бўйсинувчи электронлар гази учун \bar{v} . \bar{v}^2 каби катталиклар ҳисоблансин.

15 – БОБ МЕТАЛЛАРДА ЭЛЕКТРОН ГАЗИ

15.1. Металларда электрон гази

Металларнинг иссиқлик сифимини Максвелл-Больцман тақсимотидан фойдаланиб ҳисоблангандаги назарий натижалар тажриба натижаларидан жиддий фарқ қилган. Бу масалага тўғри жавоб топиш учун, иссиқлик сифимини ҳисоблашда металлдаги кучсиз боғланган валент электронларини Ферми-Дирак тақсимотига бўйсинувчи эркин электрон деб қараш етарли экан. Шу сабабли юқорида олинган натижаларни $T=0$ дан фарқли паст температураларда ҳам металлдаги электрон газнинг табиатини ўрганишга тадбиқ қилиш мумкин. Паст температура шarti: $kT \ll \mu$ ёки $kT \ll \epsilon_F$. Бу шарт иссиқлик таъсирида E_F Ферми сатҳидан пастдаги электронлар чегарадан юқоридаги қўшни энергетик сатҳларга ўтиши мумкинлигини кўрсатади. Бу ҳолда ферми тақсимоти пункт чизикқа ўтади. Тақсимотдаги ёйилишнинг ярим кенглиги $\Delta\epsilon \sim kT$ эканлигини аниқлаш мумкин. Бу энергетик интервалда электронларнинг сони жуда кичик бўлади, яъни электрон газини *сийрак Ферми газ* деб қараш мумкин. Бу ҳол учун термодинамик катталикларни топишда қуйидаги кўринишдаги

$$I_n = \int_0^{\infty} \frac{\epsilon^n d\epsilon}{\exp\left(\frac{\epsilon_k - \mu}{kT} + 1\right)} - \int_0^{\infty} f(\epsilon)\epsilon^n d\epsilon \quad (15.1)$$

интегрални ҳисоблашни кўрайлик. Ушбу интегрални аниқ ҳисоблаш деярли мумкин эмас. Шунинг учун $(\epsilon - \mu)kT = x$ деб белгилаб олиб, уни бир марта бўлаклаб интеграллаймиз. Натижада қуйидаги ифода ҳосил бўлади

$$I_n = \frac{\mu^{n+1}}{n+1} \int_{-\infty}^{\infty} \left(1 + \frac{kT}{\mu} x\right)^{n+1} \frac{\partial f}{\partial x} dx . \quad (15.2)$$

Бу ерда $-\partial f / \partial x$ функция $\Delta x \approx kT/\mu$ ораликда нолдан фарқли бўлганлиги учун интегралнинг қуйи чегараси билан алмаштирдик. Шу сабабли интеграл остидаги $\left(1 - \frac{kT}{\mu} x\right)^{n+1}$ функцияни қаторга ёйиб, биринчи иккита ҳад билан чегараланамиз. У ердаги интегралларни ҳисоблаб, қуйидаги электронлар сони учун ифодани ҳосил қиламиз

$$N = \frac{8\pi}{3} \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} V \mu^{3/2} \left[1 + \frac{\pi^2}{8} \left(\frac{kT}{\mu}\right)^2\right] \quad (15.3)$$

T – нинг нолга тенг бўлмаган ҳолларида охириги ифодани кимёвий потенциалга нисбатан ечиш учун кетма-кет яқинлашиш методидан фойдаланамиз, натижада потенциалнинг температурага боғланиши учун қуйидаги ифодани оламиз

$$\mu = \mu_0 \left(1 - \frac{\pi^2}{8} \left(\frac{kT}{\mu} \right)^2 \right). \quad (15.4)$$

Электрон газ энергиясини ҳисоблашда, қуйидаги ифодани ҳосил қиламиз

$$E = \frac{3}{5} N \mu_0 \left(1 + \frac{5\pi^2}{12} \left(\frac{kT}{\mu} \right)^2 \right). \quad (15.5)$$

Металлардаги электрон газнинг ҳолатини аниқлаш учун термодинамик катталикларни ҳисоблаш керак. Бунинг учун энг қулай катта термодинамик потенциални билиш керак. Чунки катта термодинамик потенциалнинг ўзгариши ёрдамида бир қатор термодинамик катталикларни ҳисоблаш мумкин. Катта термодинамик потенциал қуйидаги ифода билан аниқланади

$$V = \pm g k T \int \ln \left[1 \pm \exp \left(\frac{\mu - \epsilon_k}{kT} + 1 \right) \right]. \quad (15.6)$$

Катта термодинамик потенциал орқали энтропия, босим, зарралар сони, эркин энергия каби термодинамик катталиклар учун ифодалар келтириб чиқарилади. Ферми-Дирак тақсимотини тадбиқ қилиш соҳаси жуда кенг бўлиб тақсимот квант механика қонуниятига бўйсинувчи ва спинлари ярим ва бутун ярим бўлган системалар (металлардаги электрон газ, яримўтказгичлардаги электрон ва тешиқлар газлари, ультрарелятивистик электрон газ ва ҳ.к.) ҳолатини ва унда ўтаётган жараёнларни аниқлашда тадбиқ қилинади. Бу ерда энг оддий ҳол, металларда чиқиш иши маълум бўлган электронларнинг термоэлектрон эмиссия токини аниқлашни кўрайлик. Фараз қилайлик, электроннинг чиқиш иши $A = e\phi$ билан аниқлансин ва $A - \mu \gg kT$ бўлсин. Электронларнинг ҳаракат йўналиши «х» ўқи билан мос тушса, эмиссия токи

$$J_x = en\bar{v}_x.$$

Бу ерда e — электрон заряди, n — электронларнинг зичлиги. Ўртача тезлик эса қуйидаги ифода билан аниқланади

$$\bar{\vartheta} = 4g \frac{kT}{m} \left(\frac{m}{\hbar}\right)^3 \int_0^\infty \ln \left[1 \pm \exp\left(\frac{\mu - e\varphi}{kT} + 1\right) \exp\left(\frac{m(\vartheta_y^2 + \vartheta_z^2)}{2kT}\right) \right] d\vartheta_y d\vartheta_z . \quad (15.7)$$

Интегрални ҳисоблаш натижасини ток зичлиги ифодасига қўйиб, ток зичлиги учун *Ричардсон квант формуласини* оламиз

$$J_z = \frac{4\pi enm}{\hbar^3} (kT)^2 \exp\left(-\frac{\omega}{kT}\right) \quad (15.8)$$

бу ерда $\omega = e\varphi - \mu$ эффектив чиқиш иши.

15.2. Бозе-Эйнштейн конденсацияси

Паст температураларда Бозе-газ хусусиятидан Ферми-газ хусусияти тубдан фарқ қилади. Бозе-газ табиатини ўрганиш учун зарралар сонини ва энергиясини ҳисоблаш формулаларини ёзамиз

$$\frac{N}{A} = A \int_0^\infty \frac{\sqrt{\varepsilon} d\varepsilon}{\exp\left(\frac{\varepsilon - \mu}{kT} - 1\right)}, \quad (15.9)$$

$$E = AV \int_0^\infty \frac{\sqrt{\varepsilon}^3 d\varepsilon}{\exp\left(\frac{\varepsilon - \mu}{kT} - 1\right)},$$

Бу ерда $A = 2\pi \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2}$, $g = 1$, V - Бозе газ эгаллаган ҳажм. Бу ифода барча температураларда ўринли бўлиши учун $\mu \leq 0$ бўлиши керак. Агар газ зичлигини ўзгармас сақлаб, унинг температурасини пасайтирсак, зарралар сони ифодасига асосан μ манфий бўлган ҳолда абсолют қиймати камая боради ва маълум $T = T_0$ температурада у нолга тенг бўлади. Бу температурани аниқлаш учун юқоридаги ифодадаги интегрални ҳисоблаймиз ва Гамма функция орқали ифода оламиз. Ҳосил бўлган ифодани таҳлил этиш натижасида унинг $T = T_0$ даги температура қийматини аниқлаймиз

$$T_0 = 0.084 \frac{\hbar^2}{mk} \left(\frac{N}{V}\right)^{2/3}. \quad (15.10)$$

Одатда, T_0 температурани *конденсация температураси* деб юритилади. Газнинг температурасини T_0 дан ҳам пасайтириш натижасида юқоридаги ифодага га кўра $\mu > 0$ бўлиб қолади, лекин Бозе статистикасида $\mu \leq 0$ бўлиши керак. Биринчи қарашдаги бундай қарама-қаршилик N ва E ни

хисоблашда йиғиндидан интегралга ўтишдан келиб чиқади. Ҳақиқатан ҳам, бундай ўтишда йиғиндидаги биринчи ($\epsilon_k=0$) ҳад $\sqrt{\epsilon_k}$ га кўпайтирилади, яъни йиғиндидан тушиб қолади. Шу вақтда температурани пасайтириш натижасида зарралар энг кичик энергияли ҳолатга ($T_0=0$) уларнинг ҳаммаси тушгунча йиғила боради. $\mu \Rightarrow 0$ йиғиндидаги барча ҳадлар чекли қиймат қабул қилади, лекин биринчи ҳад ($\epsilon=0$) чексизга интилади. Чексизликдан қутилиш учун μ ни нолга эмас, балки қандайдир чекли жуда кичик қийматга интилтириш керак. Бу эса мумкин эмас. Бу ҳолатни қуйидагича таҳлил қиламиз. Энергияси $\epsilon > 0$ зарралар $\mu=0$ да қуйидагича тақсимланган бўлади

$$dN_s = AV \frac{\sqrt{\epsilon} d\epsilon}{\exp\left(\frac{\epsilon}{kT} - 1\right)}. \quad (15.11)$$

Демак, энергияси нолдан катта бўлган зарраларнинг тўлиқ сони

$$N_{\epsilon>0} = \int dN_\epsilon = N \left(\frac{T}{T_0}\right)^{3/2}. \quad (15.12)$$

Қолган қисми $\epsilon=0$ қуйидагига тенг бўлади: N - бозонлар сони доимий катталиқ. Бозе-газ ички энергияси фақат $\epsilon > 0$ энергетик сатҳлардаги зарралар билан аниқланади. Демак, T_0 шундай чегаравий кичик температураки, $T < T_0$ температурадан бошлаб зарралар $\epsilon > 0$ ҳолатлардан $\epsilon=0$ ҳолатга ўта бошлайди. Яъни, шу нарса кўринадики $T=0$ да ҳамма бозонлар $\epsilon=0$ энергетик сатҳда тўпланар экан. Бу ҳодиса газ-суюқлик конденсацияси каби *Бозе-Эйнштейн конденсацияси* деб юритилади. Реал фазода юз берувчи оддий конденсациядан фарқли равишда бундай конденсация *фазалар фазосида* юз беради. Энг қуйи ҳолатдаги $\epsilon=0$ зарралар «конденсат», кўзғалган ҳолатдагилари эса «конденсат усти» деб юритилади. (15.9) дан Бозе-Эйнштейн газининг энергияси

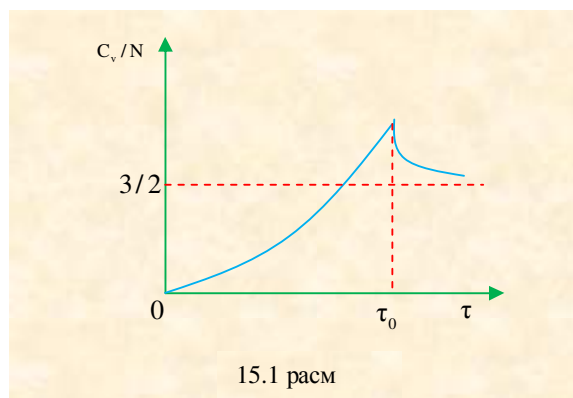
$$E^{603} = 1.78AV(kT)^{5/2} = \frac{31.6V}{\hbar^3} m^{3/2} (kT)^{5/2}. \quad (15.13)$$

иссиқлик сигими

$$C_v = \frac{5}{2} \frac{E}{T} = 4.45AV(kT)^{3/2} = \frac{79V}{\hbar^3} m^{3/2} (kT)^{3/2}. \quad (15.14)$$

Ҳудди шундай усуллар асосида катта термодинамик потенциал, энтропия ва босим ифодаларини олиш мумкин, бу хисоблашлар амалий

машғулотларда ўрганилади. Шундай қилиб, Нернст теоремасига асосан, Бозе-Эйнштейн газ энтропияси билан иссиқлик сиғими, температура абсолют нолга интилганда нолга интилар экан (15.1-расм). Шу нуқтаи назардан, Бозе-Эйнштейн гази тўйинган буғ хусусиятлари билан ўхшашдир. Бу ўхшашлик шу билан тушунтириладики, $\varepsilon = 0$ бўлган ҳолатда конденсат зарралари импульсга эга бўлмайди ва босимга ҳисса қўша олмайди.



Бозе-Эйнштейн конденсацияси зарралар сони ўзгармас бўлган системалардагина юз беради. Фотон газида конденсация тушунчаси умуман йўқ, чунки бу системада мувозанат ҳолатда ҳам зарралар - фотонлар сони ўзгариб туради. Бозе- ва Ферми-газларининг термодинамик характеристикаларидан энг муҳими - ҳолат тенгламасидир. Бизга маълумки, катта термодинамик потенциал ҳолат функцияси билан қуйидаги кўринишда боғланган

$$B = -kT \ln \bar{Z} \quad (15.15)$$

ёки ҳолат тенгламаси

$$pV = kT \ln \bar{Z} \quad (15.16)$$

Гиббснинг микроканоник тақсимоми ёрдамида ҳолат функцияси аниқланади.

$$\bar{Z} = \prod_{k=0}^{\infty} \sum_n \exp\left(\frac{(\mu_k - \varepsilon_k)n}{kT} + 1\right). \quad (15.17)$$

Бу ерда $n_k - k$ ҳолатда бўлиши мумкин бўлган зарралар сони. Ферми-газ учун $n_k = 0.1$ қийматларни қабул қилишини ҳисобга олсак,

$$\bar{Z} = \prod_{k=0}^{\infty} \left(1 + \exp \left(\frac{(\mu_k - \varepsilon_k) n}{kT} \right) \right)^{-1}. \quad (15.18)$$

Бозе газ учун $n_k = 0, 1, 2, \dots$ қийматларни қабул қилишини инобатга олиб, қуйидагини оламиз

$$\bar{Z} = \prod_{k=0}^{\infty} \left(1 - \exp \left(\frac{\mu_k - \varepsilon_k}{kT} \right) \right)^{-1}. \quad (15.19)$$

Ферми ва Бозе-газлар учун олинган ҳолат функциясининг ифодалари асосида ҳолат тенгламасини ёзамиз

$$pV = \pm kT \sum_{k=0}^{\infty} \ln \left[1 \pm \exp \left(\frac{\mu_k - \varepsilon_k}{kT} \right) \right]. \quad (15.20)$$

Бу ерда «+» ишора Ферми-газга, «—» ишора Бозе газга тегишли. Шунини таъкидлаб ўтиш лозимки, агар газ турли навли молекулалардан ташкил топган бўлса, ҳолат функцияси ҳар бир алоҳида навли молекулалардан ташкил топган система ҳолат функцияларининг йиғиндисидан иборат бўлади, яъни

$$\tilde{Z} = \sum \tilde{Z}_i \quad (15.21)$$

Зарралар сони жуда катта бўлганда узлукли ҳолатлар орасидаги масофа жуда кичик бўлади ва уни узлуксиз деб, йиғиндини интеграл билан алмаштириш мумкин, яъни

$$pV = \pm gkT \int \ln \left[1 \pm \exp \left(\frac{\mu_k - \varepsilon_k}{kT} \right) \right] d\Omega. \quad (15.22)$$

Назорат саволлари

1. Абсолют нол температурада электрон газнинг зарралар сони, босими ва ички энергияси топилсин.
2. $T=0$ К температурада айниган Ферми-газ термодинамик потенциали Φ , эркин энергияси F ва энталпияси χ аниқлансин.
3. Бозе газининг тўла энергияси ва иссиқлик сиғимини конденсация температурасидан паст температураларда аниқланг.
4. Норелятивистик Ферми газ заррачасининг ўртача энергиясини абсолют температурада аниқланг.
5. Тўла айниган ультрарелятивистик Ферми газ (электрон газ) учун электронлар-нинг идиш девори бирлик юзаси билан бирлик вақтдаги тўқнашишлар сонини аниқланг.

16 - БОБ

ҚАТТИК ЖИСМЛАР ИССИҚЛИК СИҒИМИ

16.1 Қаттиқ жисмлар иссиқлик сиғими

Қаттиқ жисмларда атомлар кристал панжаралари тугунларида жойлашган ва ўзларининг мувозанат ҳолати атрофида тебранма ҳаракатда бўладилар. Паст температураларда тебраниш унча катта бўлмайди ва потенциал энергия атомларнинг мувозанат ҳолатларига нисбатан силжишининг квадратига пропорционал бўлади. Бу ҳолда панжара тугунларидаги ҳар бир атомнинг тебранма ҳаракатини гармоник осциллятор деб қараш мумкин. Бу эса қаттиқ жисм энергиясининг гармоник осцилляторлар энергияси тенг дейиш имконини беради. Агар кристалдаги



Пьер Луи Дюлонг
(1785–1838)

атомлар сони N та бўлса, у ҳолда система $(3N - 6) \approx 3N$ эркинлик даражасига эга бўлади. Гармоник осцилляторнинг битта эркинлик даражасига тўғри келган ўртача энергия $\bar{\epsilon} = kT$ бўлади. Шундай қилиб, классик назария бўйича қаттиқ жисм энергияси $E = 3NkT$ ва иссиқлик сиғими эса $C_v = 3Nk = 6 \text{ кал/мол} \cdot \text{град}$ бўлади. Бу

Дюлонг-Пти қонуни деб юритилади. Бу қонун кўпчилик қаттиқ жисмлар учун уй температураси соҳасида ўринли бўлади, аммо паст температураларда бу қонун умуман яроқсиз бўлиб қолади. Паст температураларда барча кристалларнинг иссиқлик сиғими температура пасайиши билан камаяди. Бундан ташқари олмос кристалининг иссиқлик сиғими юқори температураларда ҳам Дюлонг-Пти қонунига бўйсинмайди.



Алекси Терез Пти
(1791–1820)

Демак, кристал мисолида биз яна классик статистикадаги энергиянинг эркинлик даражалари бўйича текис тақсимланиш қонунининг ўринсиз бўлишига дуч келдик. 1906-йилда Эйнштейн қаттиқ жисмлар иссиқлик сиғимини паст температураларда Дюлонг-Пти қонунидан четга чиқишини таҳлил этади ва уни қуйидагича тушунтиради. Кристал панжара тугунларидаги тебранувчи ҳар бир атомни учта

эркинлик даражасига эга бўлган *квант осциллятор* деб қараш керак. Бир хил танланган атомлардан ташкил топган кристал панжараларида ҳамма атомлар тенг ҳуқуқли бўлади ва бир хил ν частота билан мувозанат ҳолат атрофида тебранади.

Агар қаттиқ жисм N та атомдан ташкил топган бўлса, у ҳолда ўртача энергия қуйидагича аниқланади

$$E = 3N \frac{\hbar\nu}{2} + \frac{3N\hbar\nu}{\exp\left(\frac{\hbar\nu}{kT}\right) - 1}, \quad (16.1)$$

Бу ерда $E_0 = 3N \frac{\hbar\nu}{2}$ нолинчи энергия дейилади. Бу ифода кичик частоталар соҳасида классик формула, яъни Дюлонг-Пти қонунига ўтади ва катта частота ҳамда паст температуралар соҳасида

$$E = E_0 + 3N\hbar\nu \exp\left(\frac{\hbar\nu}{kT}\right), \quad (16.2)$$

кўринишни олади. Бу ифодадан қаттиқ жисм иссиқлик сифими учун қуйидаги ифодани оламиз

$$C_v^k = 3Nk \exp\left(\frac{\hbar\nu}{kT}\right)^2 \exp\left(-\frac{\hbar\nu}{kT}\right). \quad (16.3)$$

Бу бир қарашда олинган формула асосида ўтказилган ҳисоблашлар тажриба натижалари билан мос тушгандай, лекин аслида бундай эмас экан, чунки қаттиқ жисмларнинг иссиқлик сифимининг температурага боғланиш графигини ўргансак, паст температуралар соҳасида иссиқлик сифимининг температурага боғланиши $C_v \sim T^3$ бўлиши зарурлиги келиб чиқади.

16.2. Қаттиқ жисмлар иссиқлик сифими. Дебай назарияси

Қаттиқ жисмларнинг иссиқлик сифими назарияси 1912- йилда Дебай томонидан ҳал қилинган деб ҳисобланади. Дебай назариясига яқинроқ назария Борн ва Карман томонидан ҳам берилган. Дебай назариясига кўра, қаттиқ жисмда иккита кўндаланг ва битта бўйлама тўлқин тарқалади. Қаттиқ жисмларда бу тўлқинларнинг тарқалиши кристал панжара дискретлигига кўра частота бўйича чегараланган бўлади. Тўлқин узунлиги кристал панжара доимийсидан кичик бўлган тўлқинлар қаттиқ жисм бўйлаб тарқала олмайди. Шунга кўра қаттиқ жисмда частоталари $\nu=0$ ва $\nu=\nu_{\max}$ интервалда бўлган тўлқинларгина тарқала олади. Агар V ҳажмдаги қаттиқ жисм N та атомдан ташкил топган бўлса, у ҳолда қаттиқ жисм $3N$ та гармоник квант осцилляторлар тўпламидан иборат деб қаралади. Бу осцилляторлар хусусий ν_k частота билан тебранади. Ҳар бир квант осцилляторнинг ўртача энергияси ва V ҳажмдаги қаттиқ жисмнинг ўртача энергияси

$$E_k = \frac{\hbar\nu_k}{2} + \frac{\hbar\nu_k}{\exp\left(\frac{\hbar\nu_k}{kT}\right) - 1}, \quad (16.4)$$

$$E = E_0 + \sum_{k=1}^{3N} \frac{\hbar\nu_k k}{\exp\left(\frac{\hbar\nu_k}{kT}\right) - 1}.$$

бўлади. Бу ерда

$$E_0 + \sum_{k=1}^{3N} \frac{\hbar \nu_k}{2} \quad (16.5)$$

нолинчи энергия. N жуда катта сон эканлигини ҳисобга олсак, $\nu, \nu+d\nu$ частота интервалидаги квант осцилляторлар учун қуйидаги кўринишни олади

$$E = E_0 + \int_0^{\nu} \frac{\hbar \nu}{\exp\left(\frac{\hbar \nu}{kT}\right) - 1} g(\nu) d\nu. \quad (16.6)$$

Бу ерда $g(\nu)d\nu$ - частота $\nu, \nu+d\nu$ интервалдаги квант осцилляторлар сони ёки кўндаланг ва бўйланма тебранишлар сони. Квант осцилляторлар сони $3N = \sum_k g(\nu_k)$. Бу ерда сумма мумкин бўлган ҳамма частоталар бўйича олинган. Агар $g(\nu)$ маълум бўлса, у ҳолда бу тенгликдан ν_{\max} частотани ҳисоблаш мумкин. Вазифа $g(\nu_k)$ ни ҳисоблашдан иборат. $g(\nu_k)$ моддага тегишли кўндаланг ва бўйлама тебранишлар сони. Ҳисоблашлар натижасида кўндаланг ва бўйлама тўлқинлар ёки квант осцилляторлар сони учун қуйидаги ифодани оламиз. Натижада

$$3N = \int_0^{\nu} 4\pi V \left(\frac{2}{c_1^3} + \frac{1}{c_1^3} \right) \nu^3 d\nu \quad (16.7)$$

Кўндаланг ва бўйлама тўлқинларнинг тарқалиш тезликлари тенг бўлган ҳоли учун қуйидаги ифодани оламиз

$$E = E_0 + \frac{12\pi V}{c^3} \int_0^{\nu} \frac{\hbar \nu^3}{\exp\left(\frac{\hbar \nu}{kT}\right) - 1} d\nu. \quad (16.8)$$

Бу қаттиқ жисм энергиясини ифодалайди. Паст температуралар соҳасида, яъни $T \ll \frac{\hbar \nu}{k}$ да интегралнинг юқори чегарасини чексиз билан алмаштириш мумкин. Натижада қаттиқ жисмларнинг энергияси

$$E = E_0 + \alpha T^4 \quad (16.9)$$

кўринишини олади. Бу ерда $\alpha = \frac{4\pi^5 k^4 V}{5c^3 h^3}$. Паст температураларда қаттиқ жисмнинг иссиқлик сиғими $C_v = \beta T^3$ кўринишни олади. Қаттиқ жисмнинг иссиқлик сиғими ифодаси қуйидагича бўлади

$$C_v = \frac{12\pi^4 NkT^3}{5T_D^3}. \quad (16.10)$$

Бу натижа тажриба натижалари билан микдорий жиҳатдан тўла мос келади.

16.3 Кристал панжаранинг ҳолат функцияси.

Қаттиқ жисмнинг ҳолатини аниқловчи термодинамик катталикларни ҳисоблашни катта термодинамик потенциалдан фойдаланиб аниқлаш мумкинлигини юқорида эслатдик. Аммо термодинамик катталикларни кристал жисмнинг ҳолат функциясини билган ҳолда ҳисоблаймиз ва кристалнинг ҳолат тенгламасини ёзамиз. N та атомдан ташкил топган кристалда иссиқлик ҳаракат частотаси 0 дан ν_{\max} оралиқда ётган $3N$ та боғланмаган квант осцилляторлари тўплами билан характерланади. Бугун кристалнинг ҳолат тенгламасини топиш учун $3N$ та боғланмаган осциллятордан ташкил топган системанинг ҳолат функциясини аниқлаш керак. Осцилляторлар боғланмаган бўлгани учун, бу ҳолат функция ҳамма осцилляторлар ҳолат функциялари кўпайтмаси кўринишида ёзилади

$$Z = \sum_{n=1}^{3N} z_n. \quad (16.11)$$

Атомлар квант осцилляторлари билан алмаштирилгани учун n - атомнинг ҳолат функцияси

$$z_n = \frac{\exp\left(-\frac{h\nu_k}{kT}\right)}{1 - \exp\left(\frac{h\nu_k}{kT}\right) - 1} \quad (16.12)$$

кўринишга эга бўлади. Термодинамик катталикларни ҳисоблаш учун, одатда, ҳолат функцияси эмас, балки унинг логарифми керак бўлади. Шунинг учун ифодани логарифмлаймиз ва тегишли ифодага кўямиз

$$\ln Z = \sum_{n=1}^{3N} \ln \frac{\exp\left(-\frac{h\nu_k}{2kT}\right)}{1 - \exp\left(\frac{h\nu_k}{kT}\right) - 1}. \quad (16.13)$$

Бу йиғиндини ҳисоблаш учун кристал панжаранинг ҳамма мумкин бўлган тебраниш частоталарини билиш зарур. Бу ерда Дебай яқинлашиши билан чегараланамиз ва йиғиндини интеграл билан алмаштирамиз

$$\ln Z = -\frac{9N}{\nu_m^3} \int_0^{\nu_m} \left[-\frac{h\nu}{2kT} - \ln \left(1 - \exp \left(-\frac{h\nu}{kT} \right) \right) \right] \nu^3 d\nu. \quad (16.14)$$

Бу интегрални ҳисоблаш учун $x = \frac{h\nu}{2kT}$ янги ўзгарувчи киритамиз.

Натижада $\ln Z$ учун қуйидаги ифодани оламиз

$$\ln Z = -\frac{9NT_D}{8T} - 9N \left(\frac{T}{T_D} \right)^3 \int_0^{T_D/2T} \ln(1 - e^{-x}) x^3 dx. \quad (16.15)$$

Бу ерда T_D бизга маълум бўлган Дебай температураси ёки кристалнинг характеристик температурасидир.

а) Юқори температуралар соҳаси $T \gg T_D$ да интеграл $x \ll 1$ соҳани ўз ичига олади. Бу ҳолда қуйидагини оламиз

$$\ln Z = -\frac{9NT_D}{8T} - 9N \left(\frac{T}{T_D} \right)^3 \int_0^{T_D/2T} \ln(1 - e^{-x}) x^3 dx. \quad (16.16)$$

Бу ердаги интегрални ҳисоблаб, $\ln Z$ учун қуйидаги ифодани ҳосил қиламиз

$$\ln Z = -\frac{9NT_D}{8T} - 3N \ln \frac{T}{T_D}. \quad (16.17)$$

б) Паст температуралар соҳаси $T \gg T_D$ да интегралнинг юқори чегарасини чексиз билан алмаштириш мумкин. Интегрални ҳисоблаб, қуйидаги натижани оламиз

$$\ln Z = -\frac{9NT_D}{8T} - \frac{\pi^4 N}{5} \left(\frac{T}{T_D} \right)^3. \quad (16.18)$$

Олинган ифодалардан фойдаланиб юқори ва паст температураларда кристалнинг термодинамик потенциалларини топиш ва ҳолат тенгламасини ёзиш мумкин.

Назорат саволлари

1. Планк формуласидан фойдаланиб, V ҳажмдаги мувозанатли нурланишнинг Гибс термодинамик потенциали аниқлансин.

2. Қаттиқ жисмнинг эластик тебранишларини Дебай моделидаги Бозе статистикасига бўйсинувчи фононлар гази деб, энергияси ва иссиқлик сифимини топинг. Жисм ҳажми V , бўйлама ва кўндаланг тўлқинларнинг

тарқалиш тезликлари мос ҳолда c_l ва c_l . Масала кичик температуралар интервали учун ишлансин..

3. Электрон газининг иссиқлик сиғими литий кристал панжарасининг иссиқлик сиғимига тенг бўлгандаги температура аниқлансин. Литий учун Дебай температураси $T_D = 404\text{K}$ ундаги эркин электронлар концентрацияси $n = 4,6610^{28} \text{ m}^{-3}$

4. Атомлар тебранишини гармоник деб ҳисоблаб, қаттиқ жисмнинг моляр иссиқлик сиғими ҳисоблансин. Чизиқли гармоник осцилляторнинг Гамильтон функцияси қуйидаги кўринишда олинсин

$$H(p, q) = \frac{p^2}{2m} + \frac{\mu\omega^2}{2} r^2$$

5. Қаттиқ жисмнинг эластик тебранишларини Дебай моделидаги Бозе статистикасига бўйсинувчи фононлар гази деб, энергияси ва иссиқлик сиғими формулаларини аниқланг.

17 - БОБ
КЎП АТОМЛИ ИДЕАЛ ГАЗЛАР ИССИҚЛИК СИҒИМИНИНГ
КЛАССИК НАЗАРИЯСИ

17.1. Кўп атомли идеал газлар иссиқлик сиғимининг классик назарияси

Кўп атомли молекулалардан ташкил топган газни кўрамиз. Бунда молекулалар илгариланма ҳаракатдан ташқари айланма ва тебранма ҳаракатда бўлади. Молекула энергияси шунинг учун уч қисмдан иборат бўлади

$$\varepsilon = \varepsilon_{il} + \varepsilon_{al} + \varepsilon_{tb} .$$

Бу ерда электрон ва ядро ҳолатларига тўғри келган ички энергияни ҳисобга олмадик. Бундай газ ҳолатини ўрганишда куйидаги иккита фаразни қабул қиламиз:

1. Молекуляр системаларга умумий статистик қонунларни татбиқ қилиш мумкин.
2. Айрим олинган молекулаларнинг ҳаракатини ҳарактерлашда классик механика қонунлари қўллаш мумкин.

Газ иссиқлик сиғими энергия каби уч қисмдан иборат бўлади, яъни

$$C_v = C_{il} + C_{al} + C_{tb} .$$

Иссиқлик сиғимини ҳисоблаш учун газ ички энергиясини ҳисоблаш керак. Биз энг аввало икки атомли молекулалардан ташкил топган газни олиб қараймиз. Икки атомли молекулаларни массага эга бўлган чексиз кичик шарлардан иборат бўлган кичик гантел кўринишида тасаввур этамиз. Бунда 3та эркинлик даражасига эга бўлган илгариланма ҳаракат, гантел ўқига перпендикуляр ўқлар атрофида иккита айланма ҳаракат ва атомларни боғловчи ўқ бўйича тебранма ҳаракатлар мавжуд деб ҳисоблаймиз. Бундай икки атомли молекуланинг ҳолати 12 ўлчовли фазалар фазосида аниқланади, яъни олгита координата ва олгита импульс ёрдамида аниқланади. Бу координаталар ва импульслар - молекулаларнинг илгариланма, айланма ва тебранма ҳаракатларини характерловчи координата ва импульслардир. Молекулани квазиберк система деб қараб, унга Гиббснинг кичик каноник тақсимотини қўллаймиз. У ҳолда

$$dW = dW(\varepsilon_{il}) + dW(\varepsilon_{al}) + dW(\varepsilon_{tb})$$

Бу ерда

$$dW = \frac{1}{h^3 z_{il}} \exp\left(\frac{\epsilon_{il}}{kT}\right) d\Gamma(\epsilon_{il}),$$

$$dW = \frac{1}{h^3 z_{al}} \exp\left(\frac{\epsilon_{al}}{kT}\right) d\Gamma(\epsilon_{al}),$$

$$dW = \frac{1}{h^3 z_{tb}} \exp\left(\frac{\epsilon_{tb}}{kT}\right) d\Gamma(\epsilon_{tb}).$$

Молекуланинг илгариланма, айланма ва тебранма ҳаракатлари ўзаро боғланмаган ҳаракатлар эканлигидан фойдаланиб, уларнинг эҳтимолликларини ҳисоблаймиз. Буларни ҳисоблаш учун илгариланма, айланма ва тебранма ҳаракат энергияларини ифодаларини ёзамиз

$$\epsilon_{il} = \frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2\mu},$$

$$\epsilon_{tb} = \frac{I\omega_1^2 + I\omega_2^2}{2},$$

$$\epsilon_{al} = \frac{p_q^2}{2\mu} + \frac{\mu\omega^2 q^2}{2}$$

Бу ерда $I = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} a^2$ - молекуланинг инерция моменти; a - атомлар орасидаги масофа; ω_1 ва ω_2 - молекуланинг айланма ҳаракат бурчак тезликлари; $\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$ - келтирилган масса; p_q - тебранма ҳаракат импульси. z_{il} , z_{al} , z_{tb} - илгариланма, айланма ва тебранма ҳаракатларнинг ҳолат интеграллари. Илгариланма, айланма ва тебранма ҳаракатни характерловчи эҳтимолликлардаги доимийлар нормировка шартидан топилади. Натижада қуйидаги ифодаларни оламиз

$$dW(\epsilon_{il}) = \left(\frac{1}{2\pi\mu kT}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2\mu kT}\right) dp_x dp_y dp_z,$$

$$dW(\epsilon_{al}) = \frac{1}{2\pi kT} \exp\left(-\frac{I\omega_1^2 + I\omega_2^2}{2kT}\right) d\omega_1 d\omega_2,$$

$$dW(\epsilon_{tb}) = \frac{\omega}{2\pi kT} \left(\frac{\omega}{2\pi kT}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{p_q^2}{2\mu} + \frac{\mu\omega^2 q^2}{2}\right) dp_q dq.$$

Икки атомли молекуланинг ўртача энергияси

$$\bar{\epsilon} = \bar{\epsilon}_{il} + \bar{\epsilon}_{al} + \bar{\epsilon}_{tb}$$

$$\bar{\epsilon} = \frac{3}{2} kT, \quad \bar{\epsilon}_{al} = \frac{2}{2} kT, \quad \bar{\epsilon} = \frac{3}{2} kT.$$

Юқоридагиларни ўзаро қўшсак, қуйидагини оламиз

$$\bar{\varepsilon} = \frac{7}{2} kT.$$

Агар илгариланма, айланма ва тебранма ҳаракатдаги молекула энергияси ифодасидаги квадратик ҳадлар сонини «эркинлик даражаси» деб ҳисобласак, у вақтда ҳар бир квадратик ҳадга $\frac{kT}{2}$ энергия тўғри келар экан.

Бу энергиянинг эркинлик даражалари бўйича *текис тақсимот қонуни* деб юритилади. Бу қонун ҳар қандай сондаги атомлардан ташкил топган молекулалар учун ҳам ўринли бўлади. Агар n та атомли молекуладан ташкил топган газ бўлса, у ҳолда чизикли боғланган молекуланинг ўртача энергияси ва ва ночизикли боғланган молекула ўртача энергияси қуйидагича бўлади

$$\bar{\varepsilon}_r = \frac{3}{2} kT + \frac{2}{2} kT + (3n - 1)kT,$$

$$\bar{\varepsilon}_{nr} = \frac{3}{2} kT + \frac{3}{2} kT + (3n - 1)kT.$$

Агар газ молекуласи энергиясидаги квадратик ҳадлар сонини r билан белгиласак, у ҳолда молекула ўртача энергияси $\bar{\varepsilon} = \frac{r}{2} kT$ га тенг бўлади.

Агар газ N та кўп атомли молекулалардан ташкил топган бўлса, у ҳолда энергия $\bar{\varepsilon} = \frac{r}{2} kTN$ бўлади. Иссиқлик сиғими эса $C_u = \frac{r}{2} Nk = \frac{r}{2} R$ ($N=N_0$ - Авогадро сонига тенг бўлса) бўлади. Бу эса кўп атомли молекулалардан ташкил топган газлар иссиқлик сиғими ўзгармас бўлишини кўрсатади.

Тажриба натижалари эса иссиқлик сиғими фақат юқори температураларда ўзгармас бўлиб, паст температураларда температурага боғлиқ эканлигини кўрсатади. Температура пасайиши билан иссиқлик сиғими камайиб боради, аввало тебранма ҳаракатга ва кейин айланма ҳаракатга тўғри келувчи иссиқлик сиғими нолга интилиб борар экан. Бу эса эркинлик даражаси бўйича *энергияни текис тақсимланиш қонуни* паст температураларда ўринсиз эканлигини кўрсатади. Бошқача қилиб айтганда, кўп атомли молекулалардан ташкил топган газлар учун иссиқлик сиғимининг олинган ифодалари классик назария тажрибада тўпланган далилларига жавоб бера олмаслигини, яъни тушунтира олмаслигини кўрсатади.

17.2 Энергиянинг эркинлик даражалари бўйича текис тақсимланиш теоремаси

Мувозанат ҳолатдаги системаларнинг классик статистик назариясидаги бир қатор масалалар Гиббс статистикасининг умумий масалалари - кинетик энергияни эркинлик даражалари бўйича текис тақсимот қонуни ва вириал теорема ёрдамида жуда содда ечилади. Энергияни эркинлик даражалари бўйича текис тақсимот қонунини олдинги мавзуда исботладик, ҳар бир эркинлик даражасига $\frac{\kappa T}{2}$ энергия тўғри келишини кўрдик. Бу қонуниятни классик статистик механиканинг умумий теоремасидан хусусий ҳол сифатида келиб чиқишини исботлаймиз. Каноник ансамбл (ўзаро боғланмаган системачалар) бўйича $\Gamma_n \frac{\partial N}{\partial \Gamma_i}$ катталиқнинг фазавий ўртачасини кўриб чиқамиз, яъни

$$\left\langle \Gamma_i \frac{\partial N}{\partial \Gamma_k} \right\rangle = -\theta \int \Gamma_i \frac{\partial}{\partial \Gamma_k} \exp\left(\frac{F-N}{\theta}\right) d\Gamma.$$

Энг аввал битта Γ_k бўйича интегрални ҳисоблаймиз бир қанча соддалаштиришлардан сўнг қуйидаги ифодани оламиз

$$\left\langle \Gamma_i \frac{\partial N}{\partial \Gamma_k} \right\rangle = \theta \delta_{ik}.$$

Бу умумий ифодадан импульс ва координата учун иккита хусусий натижаларни оламиз.

$$\left\langle p_k \frac{\partial N}{\partial p_k} \right\rangle = \theta, \quad \left\langle q_k \frac{\partial N}{\partial q_k} \right\rangle = \theta.$$

Тенгликларнинг биринчиси энергиянинг текис тақсимланиш теоремаси ва иккинчиси эса *вириал ҳақидаги теорема* дейилади.. Механикадан маълумки, агар кинетик энергия импульснинг квадратик функцияси бўлса, қуйидаги тенглик ўринли бўлади

$$2K = \sum p_k \frac{\partial N}{\partial p_k}.$$

Бу теоремани содда системаларга, масалан чизиқли гармоник осцилляторга татбиқ этиб, гармоник осциллятор учун ўртача кинетик ва потенциал энергияларнинг тенглигини, ангармоник осциллятор учун ҳамда сийрак газлар учун иссиқлик сўғими масаласига татбиқ этиб тегишли натижаларни оламиз. Бу ҳисоблашларни амалий машғулотда ўтказамиз.

Назорат саволлари

1. Икки атомли молекуланинг ўртача энергияси ифодасини ёзинг.
2. Молекуланинг илгариланма, айланма ва тебранма ҳаракатлари қандай ҳаракатлардан иборат?
3. Икки атомли молекуланинг ҳолати қайси ўлчовли фазалар фазосида аниқланади?
4. Энергиянинг эркинлик даражалари бўйича текис тақсимланиш теоремасини таърифланг.
5. Вириал ҳақидаги теоремани тавсифланг.

18 - БОБ

ИККИ АТОМЛИ КВАНТ ИДЕАЛ ГАЗ

18.1. Икки атомли квант идеал газ

Кўп атомли молекулалардан ташкил топган квант идеал газ иссиқлик сиғимини аниқлашдан аввал икки атомли квант идеал газ иссиқлик сиғимини ҳисоблашни кўриб чиқамиз. Бунинг учун газ ички энергиясини ҳисоблайлик. Газ ички энергиясини ҳисоблаш учун ҳолат функциясини ҳисоблаш керак.

$$z = \sum_i \exp\left(-\frac{\varepsilon_i}{\theta}\right) g(\varepsilon_i).$$

Бу ерда ε_i алоҳида олинган молекуланинг энергияси бўлиб, уч қисмдан: бир бутун ҳолдаги илгариланма, айланма ва молекулани ташкил қилган атомларнинг нисбий тебранма ҳаракат энергияларидан ташкил топган:

$$\varepsilon_i = \varepsilon_{il} + \varepsilon_{al} + \varepsilon_{tb}.$$

Энергиянинг уч қисмдан иборат эканлигини ҳисобга олсак, ҳолат функцияси қуйидаги кўринишни олади:

$$Z = Z_{il} Z_{al} Z_{tb}.$$

Агар газ N та икки атомли молекулалардан ташкил топган бўлса, у ҳолда газнинг ҳолат функцияси

$$Z = \frac{1}{N!} (z_{il})^N (z_{al})^N (z_{tb})^N.$$

Газ молекулаларининг ҳаракат турларига мос равишда унинг ички энергияси ва иссиқлик сиғими ҳам уч қисмдан иборат бўлади, яъни

$$E = kT^2 \frac{\partial \ln Z}{\partial T} = E_{il} + E_{al} + E_{tb}.$$

$$C_V = C_V^{il} + C_V^{al} + C_V^{tb}.$$

Бу ифодаларни ёзишда электрон ва ядро ҳаракатлари энергияси ва у билан боғлиқ бўлган иссиқлик сиғимлари ҳисобга олинмади. Асосий масала идеал газнинг ҳолат функцияси ифодасига кирган ҳолат функцияларини ҳисоблашдан иборат. Молекуланинг илгариланма ҳаракат ҳолат функцияси ҳисобланган. Шунга кўра E_{il} ҳам маълум. Тебранма ҳаракат ҳолат функцияси z_{tb} ни ҳисоблаш учун икки атомли молекулани массаси

келтирилган массага тенг бўлган чизикли квант осциллятор деб караш мумкин. Гармоник осциллятор энергияси

$$\varepsilon_n = h\nu \left(n + \frac{1}{2} \right)$$

дискрет кийматлар қабул қилади. Гармоник квант осциллятор энергия сатҳлари айнамаган бўлади ва тебранма ҳаракатдаги қўшни энергия сатҳлари орасидаги фарқ ҳар доим $\Delta\varepsilon_{tb} = \varepsilon_n^{tb} - \varepsilon_{n-1}^{tb} = h\nu$ бўлади ва квант сони n га боғлиқ бўлмайди. Айланма ҳаракатдаги молекула ҳолат функцияси Z_{al} ни ҳисоблаш учун, икки атомли молекулани $I = \mu a^2$ инерция моментли оғирлик маркази атрофида айланувчи *ротатор* деб караш мумкин. Бундай ротаторнинг энергияси

$$\varepsilon_{al} = B h j(j+1)$$

бўлади. Бу ерда $B = \frac{h}{8\pi^2} I$, j - орбитал квант сон, μ - келтирилган масса, a - атомлар орасидаги масофа. Ротаторнинг энергия сатҳлари $2(j+1)$ каррали айнамаган ҳолатда бўлади ва қўшни энергия сатҳлари орасидаги фарқ $\Delta\varepsilon_{al} = B h (j+1)$ бўлади. Бу ерда шу нарсани ҳисобга олиш керакки, тебранма ҳаракатдаги қўшни энергия сатҳлари орасидаги фарқ ҳар доим айланма ҳаракатдаги қўшни энергия сатҳлари орасидаги фарқдан жуда катта бўлади, яъни $\Delta\varepsilon_{tb} \gg \Delta\varepsilon_{al}$ бўлади. Шундай қилиб, тегишли ифодалар ёрдамида

$$z_{tb} = \sum \exp\left(-\frac{\varepsilon_{tb}}{kT}\right) g(\varepsilon_{tb}),$$

$$z_{al} = \sum \exp\left(-\frac{\varepsilon_{al}}{kT}\right) g(\varepsilon_{al}).$$

ҳолат функцияларини ва натижада икки атомли N та молекуладан ташкил топган газ ички энергиясини, иссиқлик сиғимини ва термодинамик катталикларни ҳисоблаш мумкин бўлади. Ҳар бир турдаги ҳаракат билан боғлиқ бўлган масалани алоҳида кўриб чиқамиз.

Икки атомли молекулани $E_n = h\nu \left(n + \frac{1}{2} \right)$ квант осциллятор деб қараймиз.

Шу сабабли энергия сатҳлари айнамаган бўлади, демак статистик вазн ёки квант ҳолатлар сони $g(\varepsilon_{tb}) = 1$ бўлади. У ҳолда ҳолат функциясига кирувчи йиғинди камаювчи геометрик прогрессия бўлади:

$$Z_{tb} = \frac{\exp\left(-\frac{h\nu}{2kT}\right)}{1 - \exp\left(-\frac{h\nu}{kT}\right)}.$$

Агар $T_c = \frac{h\nu}{kT}$ - характеристик температура эканлигини ҳисобга олсак, тебранувчи молекуланинг ҳолат функцияси

$$Z_{tb} = \frac{\exp\left(-\frac{T_c}{2T}\right)}{1 - \exp\left(-\frac{T_c}{2T}\right)}.$$

ва ўртача энергия

$$\bar{\varepsilon} = kT^2 \frac{\partial \ln Z_{tb}}{\partial T} = \frac{kT_c}{2} \frac{T_c}{2T} = \frac{h\nu}{2} \frac{h\nu}{2T}$$

бўлади. Агар газ N та икки атомли молекулалардан ташкил топган бўлса, у ҳолда газ ички энергияси

$$E_{tb} = N\bar{\varepsilon}_{tb} = N \frac{kT_c}{2} \frac{T_c}{2T} = N \frac{h\nu}{2} \frac{h\nu}{2T}.$$

Тебранма ҳаракатнинг газ иссиқлик сиғимига қўшган ҳиссаси эса қуйидаги ифода билан ифодаланади

$$\tilde{N}_V^{tb} = \frac{Nk}{4} \left(\frac{T_c}{T}\right)^2 \operatorname{sh}^{-2}\left(\frac{T_c}{2T}\right) = \frac{Nk}{4} \left(\frac{h\nu}{kT}\right)^2 \operatorname{sh}^{-2}\left(\frac{h\nu}{2kT}\right).$$

Юқоридаги ифодалардан кўринадик, тебранма ҳаракатга тўғри келган энергия ва иссиқлик сиғими температура ва характеристик температура T_c нинг муррақаб функцияси экан. Иккита чегаравий ҳол учун қарайлик. Юқори температура ёки кичик частоталарда $E_{tb} = NkT$ ва $C_V^{tb} = Nk$ бўлади. Бу классик қонун асосида олинган натижа билан мос тушади.

18.2 Икки атомли идеал газнинг ҳаракати

Иккита эркинлик даражасига эга бўлган икки атомли молекула айланма ҳаракат энергияси билан ифодаланади. Агар айланма ҳаракат характеристик температураси $T_c = \frac{h^2}{8\pi^2Ik}$ ни киритсак, у ҳолда айланма ҳаракатнинг ҳолат функцияси

$$z_{al} = \sum \exp\left(-\frac{\epsilon_{al}}{kT}\right) g(\epsilon_{al}).$$

қуйидаги кўринишни олади

$$z_{al} = \sum_{j=0}^{\infty} (2j+1) \exp\left(-\frac{T_c j(j+1)}{T}\right).$$

қаторни иккита чегаравий ҳоли учун қараб чиқайлик:

1. Юқори температураларда айланма ҳаракатда энергия сатҳлари орасидаги масофа ўртача энергияга нисбатан кичик бўлади, яъни

$$Z_{al} = \frac{T}{T_c} \left[1 + \frac{T_c}{3T} + \frac{1}{15} \left(\frac{T_c}{T} \right)^2 \right].$$

Жуда катта температурада

$$Z_{al} = \frac{T}{T_c} = \frac{8\pi^2 I k T}{h^2}$$

бу эса классик ифода билан мос тушади. N та икки атомли молекулалардан ташкил топган газнинг айланма ҳаракат ички энергияси

$$E_{al} = NkT \left[1 - \frac{T_c}{3T} - \frac{2}{15} \left(\frac{T_c}{T} \right)^2 \right].$$

Иссиқлик сиғими эса $\tilde{N}_V^{ib} \sim Nk$ бўлади.

2. Паст температураларда ($T_c \gg T$) ҳолат функцияси тез камайиб боради. Шунинг учун биринчи икки ҳад билан чегараланиш кифоя

$$Z_{al} = 1 + \exp\left[-\frac{2T_c}{T}\right].$$

Газ ички энергияси:

$$E_{al} \approx NkT^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln \left[\left(1 + 3 \exp\left[-\frac{2T_c}{T}\right] \right) \right] \cong 6NkT_c \exp\left[-\frac{2T_c}{T}\right].$$

Иссиқлик сиғими:

$$C_V^{\text{al}} \approx 12Nk \left(\frac{T_c}{T} \right)^2 \exp \left[-\frac{2T_c}{T} \right].$$

Нернст теоремаси билан мос ҳолда $T \Rightarrow 0$ да C_V^{al} ва E_{al} нолга интилар экан. Айланма ҳаракат ҳолатини аниқловчи термодинамик катталиклар олинган формулалар асосида юқори ва паст температураларда ҳисобланади. Юқори ва паст температура тушунчаси тебранма ва айланма ҳаракатлар учун турличадир. Масалан уй температураси айланма ҳаракат учун юқори температура бўлса, тебранма ҳаракат учун паст температурадир.

Назорат саволлари

1. Бозе-Эйнштейн статистикасига бўйсунувчи идеал газнинг босими, ҳажми ва тўлиқ энергияси орасидаги боғланиш топилсин.
2. Иккита квант ҳолатда ётган N та заррадан ташкил топган икки атомли квант идеал газ ички энергияси ва иссиқлик сиғими ҳисоблансин.
3. N та икки атомли молекулалардан ташкил топган квант идеал газнинг тебранма ҳаракатига тўғри келган иссиқлик сиғими аниқлансин.
4. N та икки атомли молекулалардан ташкил топган квант идеал газнинг айланма ҳаракатига тўғри келган иссиқлик сиғими аниқлансин.
5. Планк формуласидан фойдаланиб, V ҳажмдаги мувозанатли нурланишнинг Гиббс термодинамик потенциали аниқлансин.

19 БОБ

НОИДЕАЛ СИСТЕМАЛАРНИНГ СТАТИСТИК НАЗАРИЯСИ

19.1. Реал газларнинг статистик назарияси

Ўзаро таъсирлашувчи зарралар системаси, яъни реал газларнинг статистик назариясини қараб чиқамиз. Идеал газларнинг ҳолат тенгламасини айрим ҳолларда катта аниқлик билан реал газларга ҳам тадбиқ этиш мумкин. Бу яқинлашиш етарли бўлмаган ҳолларда молекулалар орасидаги ўзаро таъсирлашиш ҳисобига реал газларнинг идеалликдан четлашишини ҳисобга олишга тўғри келади. Агар молекулалар орасидаги масофа етарлича кичик бўлган ҳолларда молекулаларнинг жуфт, учталаб, тўртталаб таъсирлашиш ҳолатлари юзага келади. Шу ҳолда газни яна етарлича сийрак деб олиб фақат жуфт ўзаро таъсирларни эътиборга оламиз. Газ молекулалари кўп атомли бўлса ўзаро таъсир улар орасидаги масофадан ташқари, уларнинг ориентацияларига ҳам боғлиқ бўлади. Ҳозир биз фақат бир атомли газларни қараб чиқамиз, улар орасидаги ўзаро таъсир фақат атомлар орасидаги масофага боғлиқ деб ҳисоблаймиз. Агар газ сийраклаштирилган бўлса, молекулалар орасидаги ўртача масофа молекула ўлчамидан анча катта бўлади. Шундай газ ҳолатини аниқлаш учун, ҳар қандай статистик система каби, ҳолат функциясини билиш зарур. Ҳолат функциясини ҳисоблаш учун молекулаларнинг ўзаро тўқнашиши, жуфт-жуфт юз беради деб ҳисоблаймиз ва бир вақтда учта, тўртта ва ҳ.к. молекулаларнинг тўқнашишларни ҳисобга олмаймиз. Бу ҳолда газ энергияси молекулаларнинг кинетик ва ўзаро таъсир потенциал энергияларидан иборат бўлади

$$\varepsilon = \varepsilon_k + U. \quad (19.1)$$

Натижада N та молекуладан ташкил топган сийрак газнинг ҳолат функцияси қуйидаги кўринишда бўлади

$$Z = \frac{1}{N! \hbar^{3N}} \left(\int \exp\left(-\frac{p^2}{2mkT}\right) d^3p \right)^N \int \exp\left(-\frac{U}{kT}\right) dV_1 dV_2 \dots dV_N$$

ёки

$$Z = \frac{1}{N! \hbar^{3N}} \left(-\frac{2\pi mkT}{\hbar^2} \right)^{\frac{3N}{2}} I, \quad (19.2)$$

бу ерда $I = \int \exp\left(-\frac{U}{kT}\right) dV_1, dV_2, \dots, dV_N$ *конфигурация интеграл*и деб юритилади. Газда жуфт-жуфт тўқнашишлар ҳисобга олиниши туфайли, ўзаро таъсир энергияси жуфт-жуфт тўқнашишлар энергияларининг йиғиндисидан иборат бўлади

$$U = \sum u(r_{ik}) \quad (19.3)$$

бу ерда $u(r_{ik})$ – i – ва k - зарраларнинг ўзаро таъсир энергияси. Жуфт-жуфт тўқнашишлар сони N та молекуланинг иккитадан тузилган комбинациялари сонига тенг бўлади, яъни $N(N-1/2!) \cong \frac{N^2}{2}$. Бу ерда $N \gg 1$ эканлиги ҳисобга олинди. Демак, юқоридаги ифода $\frac{N^2}{2}$ та ҳадлар йиғиндисидан иборат бўлади. У ҳолда

$$\exp\left(-\frac{U}{kT}\right) = \prod (1 + f_{ik}), \quad (19.4)$$

бу ерда

$$f_{ik} = \left(\exp\left(-\frac{u(r_{ik})}{kT}\right) - 1 \right)$$

корреляция функцияси деб юритилади. Жуфт-жуфт таъсирга мос келувчи (f_{ik}) ҳадлардан ташқари учталаб (f_{12}, f_{23}, \dots), тўртталаб ($f_{12}, f_{34}, f_{12}, f_{23}, f_{34}, \dots$) ва ҳ.к. - таъсирларни ҳисобга олувчи ҳадлар бор. Газ сийрак бўлганлиги учун учта ва ундан ортиқ зарраларнинг бир вақтнинг ўзида ўзаро таъсир доирасида бўлиш эҳтимоллиги жуда кичик бўлади. Шундай қилиб юқоридаги формулада фақат жуфт-жуфт таъсирга мос келувчи (f_{ik}) ҳадларни сақлаб қоламиз, яъни

$$\exp\left(-\frac{U}{kT}\right) = 1 + \sum f_{ik}. \quad (19.5)$$

Йиғиндидаги қўшилувчилар сони жуфтлар сони $\frac{N^2}{2}$ га тенг бўлади. Газдаги молекулалар бир-биридан фарқланмаганлиги учун (f_{ik}) лар ихтиёрий жуфт учун бир хил деб қараш мумкин, у ҳолда, қуйидагини оламиз

$$\exp\left(-\frac{U}{kT}\right) \leq 1 + \frac{N^2}{2} f_{ik}.$$

Юқоридаги алмаштиришлар натижасида конфигурация интегрални учун қуйидаги ифодани қайта ёзамиз

$$I = V^N \left(1 + \frac{N^2}{2V^2} \int f_{ik} dV_1 dV_2 \right) \quad (19.6)$$

Ушбу интегрални сферик координаталар системасига ўтказиб ва қуйидаги белгилашни киритиб

$$\beta = 4\pi \int \left[\exp\left(-\frac{U(r)}{kT}\right) - 1 \right] r^2 dr, \quad \text{ва} \quad I = V^N \left(1 + \frac{N^2}{2V} \beta \right)$$

бир атомли реал газнинг ҳолат функциясини қуйидагича аниқлаймиз

$$Z = Z_{ik} \left(1 + \frac{N^2}{2V} \beta \right), \quad (19.7)$$

бу ерда

$$Z = \frac{1}{N!} \left(-\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{\frac{3N}{2}} V^N.$$

Газ сийрак бўлганлиги учун қўшимча ҳад $\frac{N^2}{2V} \beta \ll 1$ шартни қаноатлантиради.

19.2. Ноидеал газнинг ҳолат тенгламаси

Ноидеал газларнинг ҳолат тенгламасини келтириб чиқариш учун газ босимининг қуйидаги ифодасини ёзамиз

$$p = p_{id} + kT \frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{N^2}{2V} \beta \right) - \frac{NkT}{V} - \frac{N^2 kT}{2V^2} \beta. \quad (19.8)$$



И. Ван-дер-Ваальс
(1837–1923)

Бу ифода бир атомли молекулалардан ташкил топган сийрак ноидеал газнинг ҳолат тенгламаси ҳисобланади. Бу ерда асосий масала параметр β ни ҳисоблашдан иборат. Бунинг учун N та бир атомли молекулалардан ташкил топган ноидеал газ - *Ван-дер-Ваальс газини* кўриб чиқамиз. Ван-дер-Ваальс газининг ҳолат тенгламаси

$$\left(p + \frac{\alpha N^2}{V^2} \right) (V - Nb) = NkT. \quad (19.9)$$

бундан

$$p = \frac{NkT}{V} + \frac{N^2 kTb}{V^2} - \frac{\alpha N^2}{V^2}. \quad (19.10)$$

Юқоридаги ифодаларни таққослаш натижасида β ва a , b лар орасидаги боғланишни ёзамиз

$$\frac{\beta}{2} = \frac{a}{kT} - b. \quad (19.11)$$

бу ерда « a » ва « b » молекулаларнинг ўзаро таъсирини ва хусусий ҳажмини ҳисобга олувчи параметрлардир. Параметр β нинг ушбу катталиклар билан боғланишини қуйидагича аниқлаймиз

$$\beta = 4\pi \int_0^d \left[\exp\left(-\frac{U(r)}{kT} - 1\right) \right] r^2 dr + 4\pi \int_0^\infty \left[\exp\left(-\frac{U(r)}{kT} - 1\right) \right] r^2 dr. \quad (19.12)$$

Бу ифодага молекулаларнинг ўзаро таъсир қонунини кўрсатувчи ифодаларни қўллаш натижасида қуйидаги ифодани оламиз

$$\beta = -\frac{4\pi d^3}{3} + \frac{4\pi}{kT} \int_d^\infty U(r) r^2 dr \quad (19.13)$$

a ва b параметрларни топамиз

$$b = \frac{2\pi d^3}{3} = -4v_0,$$

бу ерда $v_0 = \frac{4\pi}{3} r_0^3$ битта молекуланинг эгаллаган хусусий ҳажми,

$$a = 2\pi \int_d^\infty U(r) r^2 dr$$

иккита зарранинг ўзаро таъсир потенциал энергиясини ҳисобга олувчи параметр

$$\beta = \frac{2a}{kT} - 8v_0.$$

Бу ифодадан кўринадики, температурага қараб, параметр β мусбат ва манфий бўлиши мумкин экан. Паст температураларда $\left(kT < \frac{a}{4v_0} \right)$, $\beta > 0$

юқори температураларда $\left(kT < \frac{a}{4v_0} \right)$, $\beta < 0$, эса бўлади. Агар a ва b учун

олинган қийматларни Ван-дер-Ваальс тенгласига қўйсақ, у қуйидаги кўринишни олади

$$p = \frac{NkT}{V} \left(1 + \frac{4v_0 N}{V} - \frac{2\pi N}{kTV} \int_d^\infty |U(r)| r^2 dr \right). \quad (19.14)$$

Ушбу кўринишдаги босим ифодасидаги биринчи (мусбат) ва иккинчи (манфий) тузатмалар аниқ физик маънога эга. Бу икки тузатма ноидеал газларни идеал газлардан четлашиш даражасини кўрсатади. Биринчи тузатма реал газ молекулаларининг хусусий ҳажмини ҳисобга олади. Иккинчи тузатма эса бирлик ҳажмда мавжуд бўлган ҳамма жуфт молекулалар ўзаро таъсир энергиясининг ўртача қийматини ҳисобга олади. Демак, иккинчи тузатма реал газ молекулаларининг ўзаро бир-бирига тортиши туфайли, газ молекулаларининг идиш деворига берган босимининг камайишини кўрсатади. Шунинг учун ҳам реал газларнинг босими ҳар доим идеал газлар босимидан кичик бўлади. Ван-дер-Ваалс тенгламаси нафақат сийраклантирилган реал газларнинг табиатини эмас, балки зичлиги катта бўлган газларнинг ва суюқликларнинг ҳам табиатини характерлайди. Аммо Ван-дер-Ваалс тенгламасининг кўриниши катта зичликдаги реал газ ҳолатини аниқлай олмайди. Шунинг учун Ван-дер-Ваальс тенгламасини куйидаги кўринишда ёзамиз

$$p = \frac{NkT}{V \left(1 - \frac{Nb}{V}\right)} - \frac{aN^2}{V^2} \quad (19.15)$$

ва бу тенглама куйидаги хусусиятларни ўзида акс эттиради:

- 1) $V \rightarrow Nb$ да p чегараланмаган ҳолда ортади;
- 2) $V \gg Nb$ да p босимнинг ифодаси назарий ҳисобланган формулага ўтади. Босим учун тенглама зичликнинг кенг интервалида газлар ҳолатини ифодаловчи *Ван-дер-Ваальснинг тўла тенгламаси* бўлиб ҳисобланади. Катта зичликдаги газларда a ва b катталиклари аниқ эмас, улар фақат газ ҳажми ва ўзаро таъсирни характерловчи катталиклари бўлиб қолаверади, аммо энди улар ўзгармас бўлмасдан температуранинг функцияси ҳисобланади. Бу ноқулайликдан қутулиш учун ҳолатнинг бошқа эмпирик тенгламалари таклиф қилинган. Шунга қарамадан Ван-дер-Ваальс тенгламасининг устунлиги шундаки, у газлар табиатини сифат жиҳатдан жуда тўғри тушунтира олади, газларнинг суюқлик ҳолатига ўтишини ва критик ҳодисани тўғри акс эттиради. Агарда сийрак реал газларда учталаб, тўртталаб ва ҳ.к. тўқнашишлар ҳисобга олинса, у ҳолда ҳолат тенгламаси

$$p = \frac{NkT}{V} \left(1 + \frac{B(T)}{V} + \frac{C(T)}{V^2} + \dots\right) \quad (19.16)$$

кўринишни олади. Агар бир атомли молекулалардан ташкил топган сийрак реал газ ҳолатини аниқлаш керак бўлса, у ҳолда юқорида олинган ифодаларга асосланиб, термодинамик катталиклари ҳисобланади. Бундай газнинг ички энергияси

$$E = \frac{3}{2} NkT - \frac{aN^2}{V} = E_K + E_T. \quad (19.17)$$

Бу ерда $E_0 = -\frac{aN^2}{V}$ - молекулаларнинг ўзаро таъсир энергияси. Демак, $E < E_K$ бўлар экан. Юқоридаги натижаларни Ван-дер-Ваальс тенгламасига бўйсинувчи бир атомли сийрак газ ҳолатини аниқловчи термодинамик катталикларни ҳисоблашга тадбиқ қиламиз. Бу ерда ҳисоблаш ишлари содда ва аниқ бўлиши учун $u(r) = U_0$ деб оламиз. У вақтда газ ҳолатини характерловчи статистик интеграл ва битта зарра учун $b = 4u_0$, $a = 4U_0v_0$, га тенг эканлигини аниқлаймиз. Буларни ҳисобга олсак β қуйидагига тенг бўлади: $\beta = \frac{8U_0v}{kT} - 8v_0$ бу ифодага асосланиб ҳолат функцияси

$$Z = Z_{id} \left[1 + 4v_0 n N \left(\frac{U_0}{kT} - 1 \right) \right] \quad (19.18)$$

кўринишни олади. Бундай реал газнинг ички энергияси

$$E = E_{id} - \frac{nbU}{1 + nb \cdot \exp\left(\frac{U_0}{kT} - 1\right)}. \quad (19.19)$$

Ван-дер-Ваалс газига бўйсинувчи реал газнинг эркин энергияси қуйидагича ёзилади

$$F = F_{id} - kT \left[1 + nb \left(\frac{U_0}{kT} - 1 \right) \right]. \quad (19.20)$$

Гиббс термодинамик потенциали

$$\Phi = \Phi_{id} + 2nb(kT - U) \quad (19.21)$$

Газ босими

$$p = p_{id} + \frac{nb}{V}(kT - U). \quad (19.22)$$

Реал газнинг энтропияси

$$S = S_{id} + k \ln \left[1 + nb \left(\frac{U_0}{kT} - 1 \right) \right] + \frac{1}{T} \frac{nbU}{1 + nb \cdot \left(\frac{U_0}{kT} - 1 \right)}. \quad (19.23)$$

Реал газнинг иссиқлик сиғими:

$$S = S_V^{id} - k \left(\frac{nbU}{kT} \right)^2 \frac{1}{1 + nb \cdot \left(\frac{U}{kT} - 1 \right)} . \quad (19.24)$$

19.2. Жуфт корреляцион функциялар назарияси.

Классик статистик физиканинг асосий масаласи ўзаро таъсирлашувчи N та заррадан (молекула, атом ва бошқалар) ташкил топган системанинг статистик йиғиндисини топишдир. Юқорида бу масалани ўта сийрак газлар учун ечишга ҳаракат қилдик, яъни, конфигурация интегралини ўта сийраклаштирилган газлар учун ҳисобладик. Бу масала сийрак газлар учун ҳам анча қийин масала бўлганлиги учун, уни ечишда бир қатор соддалаштиришлар киритдик. Катта зичликдаги газлар ва суюқликлар учун конфигурация интегралини ҳисоблаш масаласи етарли даражада мураккаб бўлганлиги учун, бундай системаларнинг статистик хусусиятларини ўрганишда турли хил методлар мавжуд, масалан улардан бири *статистик йиғиндини вириал қаторга ёйиш* методидир. Бундан ташқари, ушбу масалани ечиш учун Майернинг гуруҳлар бўйича қаторга ёйиш методи ҳам мавжуд, лекин бу метод ҳам катта зичликларда қутилган натижани бермайди. Бу методлардан энг қулайи ва самаралиси Н.Н.Боголюбов томонидан берилган *корреляцион функциялар методи* бўлиб ҳисобланади. Корреляцион функциялар методида конфигурация интегралини ҳисоблаш масаласи зарраларнинг фазовий жойлашиши, уларнинг ўзаро корреляциясини характерловчи функциялар системасини ўзаро боғловчи интегро-дифференциал тенгламалар занжири билан алмаштирилади.

Корреляцион функциялар методи тўғридан-тўғри Гиббс статистикасининг натижаси бўлиб ҳисобланади. Коррелятив функциялар методини татбиқ этишда ўзаро таъсирлашувчи зарраларнинг фазовий тақсимоти асосий рол ўйнайди.

Гиббс тақсимотини ҳамма импульслар бўйича интегралаш натижасида зарралар системасининг берилган конфигурация эҳтимоллиги учун қуйидаги ифодани оламиз

$$dW_t = \frac{1}{I} \exp \left(- \frac{U(r_1, r_2, \dots, r_N)}{kT} \right) dr_1, dr_2, \dots, dr_N \quad (19.25)$$

бу ерда конфигурация интеграли

$$I = \int \exp \left(- \frac{U(r_1, r_2, \dots, r_N)}{kT} \right) dr_1, dr_2, \dots, dr_N \quad (19.26)$$

ифода билан аниқланади. Агарда dW_r ни битта заррадан бошқа қолган ҳамма зарралар координаталари бўйича интегралласак, у ҳолда юқоридаги ифода қуйидагича ёзилади

$$dW_{\dot{a}}^{(1)} = \frac{1}{I} d r_1 \int \exp\left(-\frac{U(r_1, r_2, \dots, r_N)}{kT}\right) d r_2, \dots, d r_N \quad (19.27)$$

Бу ерда $dW_r^{(1)}$ - системадаги $N-1$ та зарраларнинг фазода жойлашиши қандай бўлишидан қатъий назар «1» заррани $d r_1$ ҳажм элементида бўлиш эҳтимоллигини беради. Бу ифодани ҳажм элементида битта заррани топиш эҳтимоллик зичлиги ёки «ординар» функция орқали ёзамиз

$$\frac{\rho_1(r_1)}{V} = dW_{\dot{a}}^{(1)} = \frac{1}{I} \int \exp\left(-\frac{U(r_1, r_2, \dots, r_N)}{kT}\right) d r_2, \dots, d r_N . \quad (19.28)$$

Юқоридаги фикрларни иккита зарра учун тадбиқ қиламиз ва ифодани «1» ва «2» зарралардан бошқа қолган зарралар координаталари бўйича интеграллаш натижасида, «1» заррани $d r_1$ ва «2» заррани $d r_2$ ҳажм элементида топиш эҳтимоллигини аниқлаймиз ва уни *жуфт корреляцион функция* орқали ёзамиз

$$\frac{\rho_2(r_1, r_2)}{V^2} = dW_t^{(12)} = \frac{1}{I} \int \exp\left(-\frac{U(r_1, r_2, \dots, r_N)}{kT}\right) d r_3, \dots, d r_N . \quad (19.29)$$

$\rho_2(r_1, r_2)$ - бинар ёки *жуфт корреляцион функция* деб аталади. Худди шунга ўхшаш исталган тартибдаги тақсимот функцияларини топиш мумкин. Масалан, m - тартибдаги тақсимот функция «1» заррани $d r_1$ ҳажм элементида, «2» заррани $d r_2$ ҳажм элементида ва ҳ.к. заррани $d r_m$ ҳажм элементида бўлиш эҳтимоллигини беради

$$\frac{\rho_m(r_1, r_2)}{V^m} = \frac{1}{I} \int \exp\left(-\frac{U(r_1, r_2, \dots, r_N)}{kT}\right) d r_{m+1}, \dots, d r_N . \quad (19.30)$$

Агар бизни системага кирган ҳамма зарраларнинг туган ўрни эмас, балки баъзи бир зарраларнинг туган ўрни билан боғлиқ бўлган система ҳолати қизиқтирса, у ҳолда тақсимот функцияси Гиббс тақсимоли ролини ўйнайди. Чунки унинг ёрдамида бизни қизиқтирган система ҳолатини характерловчи катталикларнинг ўртача қийматини ҳисоблаш мумкин.

Назорат саволлари

1. N та молекулалардан ташкил топган сийраклаштирилган газ зарралари учун ўзаро таъсир потенциали маълум деб ҳисоблаб, ганинг иссиқлик сиғими аниқлансин.
2. Ван-дер-Ваальс тенгламасига бўйсинувчи газ учун энтропия ифодаси олинсин.

3. Ван-дер-Ваальс тенгламасига бўйсинувчи газ учун Гиббснинг термодинамик потенциали ҳисоблансин.
4. Ван-дер-Ваальс тенгламасига бўйсинувчи газ учун газ ҳолатининг калорик тенгламаси олинсин ва эркин энергияси ҳисоблансин
5. Зарралар орасидаги ўзаро таъсир потенциал энергияси ифодаси берилган ҳол учун Ван-дер-Ваальс тенгламасидаги a параметр ҳисоблансин.

20 – БОБ

ФЛУКТУАЦИЯНИНГ ТЕРМОДИНАМИК ВА СТАТИСТИК НАЗАРИЯЛАРИ

20.1. Флуктуациянинг термодинамик назарияси

Ўтган мавзуларда макроскопик системани ифодаловчи физик катталиклар жуда катта аниқлик билан ўртача қийматларига тенг эканлиги кўп марта таъкидланди. Аслида физик катталиклар ўртача қийматлари атрофида флуктуация мавжуд бўлади. Шу сабабли уларнинг тақсимот функциясини топиш талаб этилади. Флуктуация содир бўлган макроскопик система ўз ҳолича энг катта эҳтимоллик ҳолатдан энг кичик эҳтимоллик ҳолатга ўтади. Флуктуация туфайли мувозанат ҳолатдаги макроскопик системани характерловчи катталикларнинг ўртача қийматларидан тасодифий четланишлари юзага келади. Ана шу ҳодисага *флуктуация ҳодисаси* деб юритилади. Берк системаларда флуктуациянинг эҳтимоллигини Больцман формуласи ёрдамида топиш мумкин. Флуктуация бир қатор физик ҳодисаларни - Броун ҳаракатини, ёруғликнинг сочилишини, осмоннинг ҳаво рангда бўлишини ва ҳ.к. тушунтиришга ёрдам берди. Флуктуация ҳодисаси амалда икки ҳолда кузатилиши мумкин:

- 1) система ўлчами етарли даражада кичик бўлганда. Бу ҳолда флуктуация тез-тез содир бўлади ва нисбатан катта бўлади;
- 2) ўлчами унча катта бўлмаган системаларда. Бу ҳолда кичик флуктуациялар мавжуд бўлади.

Аввало ихтиёрий макроскопик системада содир бўлаётган кичик флуктуацияларнинг умумий назариясини қараб чиқайлик. Фараз қилайлик, энтропияси S_0 бўлган мувозанат ҳолатдаги макроскопик берк системанинг ҳолати ўзгариб, энтропияси S га тенг бўлган номувозанат ҳолатга ўтсин. Система ҳолатининг ўзгаришини ички параметр ξ характерлайди. ξ нинг қиймати системанинг ҳолатига боғлиқ бўлади (ички параметр ξ сифатида зарралар сони, зичлиги, энергиясини ва ҳ.к. ларни қабул қилиш мумкин). Система энтропияси S ҳам параметр ξ га боғлиқ бўлади. Ёпиқ системанинг $\xi, \xi+d\xi$ интервалдаги ҳолатга тушиш эҳтимоллиги Больцман формуласига асосан

$$dW = \text{const} \cdot \exp\left[\frac{\Delta S}{k}\right] d\xi$$

содир бўлади. Бу ерда *const* нормаллаштириш шартидан топилади; $\Delta S = S(\xi) - S(\xi_0)$ бўлади. Кўпинча тажрибада флуктуация ҳодисаси берк системада эмас, балки берк системанинг бир бўлагини ташкил қилган квазиберк система (системача) да қаралади. Бундай квазиберк система учун ўзгармас температурали ва ўзгармас босимли термостатга туширилган системачани олиб қараш мумкин. Флуктуация туфайли берк системанинг (термостат+система) энтропияси ΔS га ўзгаради. Бу ҳолда система устида $\Delta A(\lambda) = TdS$ ташқи куч томонидан иш бажарилади. Флуктуация вақтида

система термостат билан мувозанат ҳолатда бўлмайди. Мувозанат ҳолатдан номувозанат ҳолатга ўтганда A нинг қиймати ҳам ўзгаради, натижада системани характерловчи термодинамик катталиклар ҳам ўзгаради. Ташқи манба иши $\Delta A(\lambda)$ таъсирида системанинг $\lambda, \lambda + d\lambda$ ҳолатга ўтиш эҳтимоллиги

$$dW = \text{const} \cdot \exp\left[\frac{\Delta S}{k}\right] d\lambda. \quad (20.1)$$

Бу ерда $\Delta S = \Delta S_0 + \Delta S_c, \dots$. Макроскопик параметрлар секин ўзгаради деб, система энтропиясининг ўзгариши ΔS ни топиш учун мувозанат ҳолат тенгламасидан фойдалансак бўлади. У ҳолда

$$\Delta S_a = \frac{\Delta E_c + p_0 \Delta V_c - \Delta A}{T_c}.$$

Бу ерда T_0 ва p_0 - термостатнинг мувозанат ҳолатидаги температура ва босими, $p_0 \Delta V_0$ - система устида термостат бажарган иш. ΔA - система устида ташқи кучларнинг бажарган иши. Термостат энтропиясининг ўзгариши қуйидагича аниқланади

$$\Delta S_0 = \frac{\Delta E_0 + p_0 \Delta V_0}{T_0}.$$

Системанинг ташқи манба иши таъсирида янги ҳолатга ўтиш эҳтимоллиги

$$dW = C \exp\left\{\frac{T\Delta S - \Delta E - p\Delta V}{kT}\right\} d\lambda \quad (20.2)$$

тенглама билан ифодаланади. Айрим термодинамик катталикларнинг флуктуацияси бир-бирига боғлиқ бўлади. Масалан, ички энергия флуктуацияси учун қуйидаги ифодани оламиз

$$\Delta E - T\Delta S + p\Delta V = \frac{1}{2}(\Delta S\Delta T - \Delta p\Delta V),$$

$$dW = C \exp\left\{\frac{\Delta p\Delta V - \Delta S\Delta T}{2kT}\right\} d\lambda. \quad (20.3)$$

Бу ифода системада ҳажм, температура, энтропия ва босим флуктуацияларининг эҳтимоллигини беради.

20.2. Бир жинсли системаларда термодинамик катталыклар флуктуацияси

Флуктуациянинг миқдорий ўлчови ишбўлиб, бажарилган иш системани бошланғич мувозанат ҳолатдан охириги флуктуация ҳолатига ўтказди. Флуктуациялар кичик бўлганлигидан бир ҳолатдан иккинчисига ўтишни *қайтувчи* деб қараб, термостатнинг бир бўлаги бўлган система устида бажарилган ишнинг умумий кўринишини ёзамиз

$$\Delta A = \Delta E + T_0 \Delta S + p_0 \Delta V. \quad (20.4)$$

Бу ерда ΔE , ΔS , ΔV - мувозанат ҳолатдан флуктуация ҳолатига ўтишда системанинг энергияси, энтропияси ва ҳажмининг ўзгаришларидир. Ўзаро боғланмаган ўзгарувчилар сифатида қайси катталыкларни олишга боғлиқ ҳолда бажарилган ишнинг аниқ кўринишини олиш ва бинобарин, турли термодинамик катталыкларнинг флуктуациясини топиш мумкин. Ўзаро боғланмаган ўзгарувчанлар сифатида V ва T ни оламиз

$$dW = C \exp \left\{ -\frac{C_v}{2kT^2} (\Delta T)^2 + \frac{1}{2kT} \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right) (\Delta V)^2 \right\} d\lambda. \quad (20.5)$$

Бу ифода фақат ΔT ва ΔV га боғлиқ бўлган иккита кўпайтувчига ажралади. Демак, температура ва ҳажм флуктуацияси статистик ҳолда боғланмаган. Шунинг учун $\Delta \bar{T} \Delta \bar{V} = 0$ ўртача қиймати нолга тенг, юқоридаги ифода бир вақтда ҳажм ва температуранинг флуктуацияга дучор бўлиш эҳтимоллигини беради. Бу ифодадан $V = \text{const}$ бўлганда, система температурасининг флуктуацияга дучор бўлиш ва унинг температураси $T, T + \Delta T$ температура интервалида бўлиш эҳтимоллиги ифодасини олиш мумкин

$$dW_T = C_1 \exp \left\{ -\frac{C_v}{2kT^2} (\Delta T)^2 \right\} dT. \quad (20.6)$$

Шунингдек, температура ўзгармас бўлганда система ҳажмининг флуктуацияга дучор бўлиши ва унинг ҳажмини $V = V + dV$ ҳажм интервалида бўлиш эҳтимоллигини беради. Доимийлар нормаллаштириш шартларидан топилишини эътиборга олсак қуйидаги ифодаларни оламиз

$$dW_T = \sqrt{\frac{C_v}{2kT^2}} \exp \left\{ -\frac{C_v}{2kT} (\Delta T)^2 \right\} dT,$$

$$dW_V = \sqrt{\frac{1}{2\pi kT} \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T} \exp \left\{ \frac{(\Delta V)^2}{2kT} \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T \right\} dV.$$

Бу ифодалар ёрдамида температура ва ҳажмининг квадратик ўртача флуктуациялари учун қуйидаги ифодаларни оламиз

$$(\Delta T)^2 = \frac{kT^2}{C_v},$$

$$(\Delta V)^2 = \frac{kT}{\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T}.$$

Ўзаро боғланмаган ўзгарувчилар сифатида p ва S ни оламиз. У ҳолда бу ифодалардан энтропия ва босимнинг квадратик ўртача флуктуациялари учун ифодаларни оламиз

$$(\Delta S)^2 = kC_p$$

$$(\Delta p)^2 = -kT \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S. \quad (20.7)$$

Битта заррага тўғри келган ҳажм V/N , $N = \text{const}$ квадратик ўртача флуктуациясини қуйидагича аниқлаймиз

$$\left(\Delta \frac{V}{N}\right)^2 = \frac{1}{N^2} \frac{kT}{\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T} = \frac{V^2}{N^2} (\Delta N)^2.$$

Худди шундай усуллар билан зичлик, энергия ва бошқа катталиклар учун ҳам флуктуация ифодаларини олиш мумкин.

20.3. Флуктуациянинг статистик назарияси

Идеал газларнинг кичик ҳажмида жойлашган зарралар сонининг катта флуктуациясини қараб чиқамиз. Идеал газларнинг берилган ҳажмида зарралар сонининг квадратик ўртача флуктуацияси $\langle \Delta N^2 \rangle = \bar{N}$ га тенг бўлишини кўрсатдик. Бу катталик учун мос флуктуацияларни Гаусс эҳтимоллик тақсимотини қуйидагича ёзиш мумкин

$$\rho_N dN = \frac{1}{\sqrt{2\pi\bar{N}}} \exp\left\{-\frac{(N-\bar{N})^2}{2\bar{N}}\right\} dN. \quad (20.8)$$

Аммо бу формула фақат кичик флуктуациялар учун ўринли бўлиб, зарралар сонининг ўртачадан четлашиши $(N - \bar{N})$ зарралар сонига нисбатан кичик бўлиши керак. Агар ажратиб олинган газда ҳажм V етарли даражада кичик бўлса, у вақтда ундай зарралар сони унчалик катта бўлмайди. Бу ҳолда $(N - \bar{N}) \approx \bar{N}$ ўринли бўладиган катта флуктуацияларни қарашга тўғри келади.

Бу ҳол фақат Больцман газлари учун ўринли бўлиб, Ферми-Дирак ва Бозе-Эйнштейн газлари учун ўринсиз бўлади. Чунки квант флуктуациялар етарли даражада катта бўлган, жуда кичик ҳажмда ўринли бўлади. Қўйилган масалани оддийгина ечиш учун қуйидагича фараз қиламиз V_0 ва N_0 - газнинг тўла ҳажми ва ундаги зарралар сони, V эса V_0 га нисбатан жуда кичик бўлган газ бўлагининг ҳажми. Газнинг бир жинслилиги туфайли V/V_0 берилган зарранинг V ҳажмда бўлиш эҳтимолини беради, $(V/V_0)^N$ эса аниқ N та зарранинг шу кичик ҳажмда бўлиш эҳтимолидир. Худди шунга ўхшаш берилган зарранинг V ҳажмда бўлмаслик эҳтимоли $V_0 - V/V_0$; $N_0 - N$ зарраларнинг шу кичик ҳажмда бўлмаслик эҳтимоли $(V_0 - V/V_0)^{N_0 - N}$ бўлади. Натижада V ҳажмда қандайдир N та зарранинг бўлиш эҳтимоли $\rho_N N_0$ заррадан N тасини танлашда мумкин бўлган усуллар сонига тенг бўлади

$$\rho_N = \frac{N_0!}{N!(N_0 - N)!} \left(\frac{V}{V_0}\right)^N \left(1 - \frac{V}{V_0}\right)^{N_0 - N}. \quad (20.9)$$



С.-Д. Пуассон
(1781–1840)

Бизни қизиқтирувчи ҳол ($V \ll V_0$) ҳамда N сон ўзининг ўртача қиймати \bar{N} дан жуда катта фарқ қилсада, газдаги тўла зарралар сони N_0 га нисбатан кичик деб фараз қилинади, у ҳолда $N_0! = (N_0 - N)! N_0^N$ эканлигини ҳисобга оламиз

$$\rho_N = \frac{1}{N!} \left(\frac{VN_0}{V_0}\right)^N \left(1 - \frac{V}{V_0}\right)^{N_0}.$$

бу ерда $N_0 V/V_0$ ифода V ҳажмдаги зарралар сонининг ўртача қиймати \bar{N} ни беради, у ҳолда

$$\rho_N = \frac{\bar{N}^N}{N!} \left(1 - \frac{V}{V_0}\right)^{N_0}. \quad (20.10)$$

кўринишни олади. Системадаги зарралар сони жуда катта эканлигини ҳисобга олсак N_0 чексизга интилади

$$\lim_{N_0 \rightarrow \infty} \left(1 - \frac{V}{V_0}\right)^{N_0} = e^{-\bar{N}}.$$

бу ҳолда ρ_N қуйидагича бўлади

$$\rho_N = \frac{\bar{N}^N}{N!} e^{-\bar{N}}. \quad (20.11)$$

Бу Пуассон формуласи дейилади

Назорат саволлари

1. Бир жинсли термодинамик системада ҳажмнинг квадратик ўртача флуктуацияси аниқлансин.
2. Термостат ичида жойлаштирилган системада температуранинг квадратик ўртача флуктуацияси аниқлансин.
3. Ўзаро боғланмаган T ва V ўзгарувчиларда энергиянинг квадратик ўртача флуктуацияси топилсин.
4. Ўзаро боғланмаган T ва V ўзгарувчиларда $\Delta T \Delta p$ топилсин.
5. Гиббс тақсимоли ўринли бўлган термостатда ётган система учун энергия флуктуацияси топилсин.
6. Паст температураларда металллардаги электрон гази энергиясининг нисбий флуктуацияси топилсин

21 - БОБ

НОМУВОЗАНАТ ЖАРАЁНЛАР ТЕРМОДИНАМИКАСИ АСОСЛАРИ

21.1 Локал мувозанат

Номувозанатдаги системалар термодинамикаси назарий физиканинг нисбатан ёш ва интенсив тараққий этаётган бўлими ҳисобланиб, кучсиз номувозанат (мувозанатдан кичик четлашган) ҳолатлар термодинамикасини ўрганеди. Классик термодинамика номувозанат жараёнларни таҳлил қилишда система ҳолатини характерловчи катталикларни боғловчи тенгсизликлар ёрдамида у ёки бу жараёнларнинг йўналишини кўрсатади, аммо миқдорий хулосалар олишга имкон бермайди. Қайтмас жараёнларнинг тўлиқ ва чуқур назарияси статистик физиканинг кинетика бўлимида берилади. Номувозанат жараёнларга классик термодинамика натижаларини умумлаштириш энг аввал локал мувозанат тасаввурига асосланади. Мувозанатдаги система ҳолат параметрлари ҳар доим бутун системага тааллуқли бўлса, қайтмас жараёнлар ўтаётган системада эса термодинамик параметрлар фақат системанинг айрим бўлақларига тааллуқли бўлади деб қаралади. Ҳар қандай макроскопик жисми кичик макроскопик бўлақларга бўлиш мумкин. Бу кичик макроскопик бўлақлар ҳам жуда катта сондаги зарралардан ташкил топган бўлади. Бундай бўлақлар ўзининг таркиби, физик хоссалари ва бошқа баъзи хусусиятлари билан уни ўраб турган системадан фарқланади. Яъни, *квази берк ёки квази яккаланган система* деб қараш мумкин.

Бутун термодинамик система мувозанат ҳолатга келгунга қадар мувозанат энг аввало жисмнинг ана шу кичик қисмларида тикланади. Бундай мувозанат *локал мувозанат* дейилади. Локал мувозанатдаги қисмларга аниқ температура, босим, кимёвий потенциал ва бошқа термодинамик катталиклар тўғри келади. Одатда, бу параметрлар *локал параметрлар* деб юритилади.

Бундай мувозанат ҳолатни характерловчи термодинамик катталиклар фазовий координаталар бўлиб, вақтнинг функцияси бўлади. Локал мувозанатга келиш вақти бўлақ ўлчамига боғлиқ бўлади. Номувозанат термодинамикада, асосан, *очиқ системада* ўтиши мумкин бўлган жараёнлар тўла-тўқис ўрганилади. Очиқ системада муҳит билан модда, иссиқлик, иш ва ҳ.к. алмашилишлар юз бериб туради. Ҳамма реал макроскопик системалар қандайдир даражада очиқ система бўлади. Очиқ системаларда ташқи муҳит билан алмашилиш оқим шаклида амалга оширилади (модда оқими, энергия оқими, энтропия оқими ва ҳ.к.). Шунинг учун оқим тушунчаси қайтмас жараёнлар термодинамикасида муҳим тушунча бўлиб ҳисобланади. Бир жинсли бўлмаган системада содир бўладиган ўзгаришлар икки сабабдан пайдо бўлади. Биринчиси, системани ташкил қилган айрим бўлақлар ва зарраларнинг ўзаро таъсири туфайли бўлса, иккинчиси, ташқи майдон таъсирида юз беради. Ҳар икки хил жараён ўзининг табиатига кўра, бир-биридан тубдан фарқланади. Система энтропиясининг «пайдо» бўлишига

зарраларнинг ўзаро таъсири туфайли ҳолатнинг ўзгариши сабаб бўлади. Хусусан, газлардаги қайтмасликнинг сабаби ундаги зарраларнинг тўқнашувидир. Эркин оқимлар ўртacha майдон туфайли бўладиган эффектлар энтропиясининг пайдо бўлишига сабаб бўлмайди. Шундай қилиб, қайтмаслик юзага келиши учун ўзаро таъсирнинг бўлиши шарт.

Жуда кўп типдаги қайтмас жараёнлар мавжуд бўлсада, уларни шартли равишда икки гуруҳга ажратиш мумкин:

1. Турли фазаларнинг аралашishi билан боғлиқ бўлган қайтмас жараёнлар.
2. Диссипатив типдаги қайтмас жараёнлар.

Биринчи мисол. *Биринчи типдаги* қайтмас жараёнга плазманинг қайтмас ҳолати мисол бўла олади. Плазмада етарлича узоқ вақт зарядларнинг тўплами локал тебраниб тура олиши мумкин. Бу тебранишлар, ҳатто тўқнашишлар содир бўлмаса ҳам сўниши мумкин. Бу *Ландау сўниши* деб ҳам юритилади. Бундай тебранишларнинг содир бўлиши бошланғич ҳолатга боғлиқдир. Энтропия термодинамик системанинг хоссасини ифодаловчи ички параметр бўлиб ҳисобланади. Шу сабабли энтропиянинг «ўзгариши» деган сўзнинг ўрнига «пайдо» бўлади деган атамани ишлатиш ноўриндир. Энтропиянинг ўсиш қонунига асосан, у ҳеч қачон камаймайди, шу сабабли номувозанатли термодинамикада энтропиянинг «пайдо» бўлиши деган атама ўрнашиб қолган.

Иккинчи мисол. Фараз қилайлик, бошланғич вақтда деворлари идеал қайтаргич бўлган қутича ичида бир-бири билан ўзаро таъсирда бўлмаган зарралар дастаси бўлсин. Қандайдир вақт ўтгандан кейин зарралар бир жинсли ҳолатга ўтади. Жараённинг давом этишини кўрсатадиган бу вақт, система (дасталар)нинг бошланғич ҳолати «тайёрланиш»га бевосита боғлиқдир. Бу типдаги қайтмас жараёнларга мисол сифатида диффузия жараёнини кўриб чиқиш мумкин. Бу жараёнда ниҳоятда бетартиб ва жуда кўп ўзаро таъсир туфайли бошланғич ҳолат эсдан чиқарилади. Бундан кўришиб турибдики, диффузия жараёни фазавий аралашмали жараёнлардан тубдан фарқ қилади. Бундаги жараён, бир томондан ўзаро таъсир динамикасига, иккинчи томондан, системанинг умумий макроскопик хоссаси: зичлик, температура, босим ва шу кабиларга боғлиқдир. Диссипатив типдаги жараёнга маълум масштабли вақт тегишли бўлиб, у системанинг бошланғич ҳолатига боғлиқ бўлмайди.

Номувозанатли термодинамика усулининг марказий қисми - термодинамиканинг иккинчи қонунидир. Бу қонун қайтмас жараёнлар билан бевосита боғлиқ. Бу қонунга кўра, системанинг ҳолат функцияси - энтропиянинг мавжудлигидир. Шунинг учун ҳам, системанинг макроскопик миқёсдаги эволюциясини характерлайдиган катталиқ - номувозанатли термодинамиканинг асосларидан бирини ташкил этган *энтропия* бўлиб ҳисобланади. Яккаланган системада қайтмас жараёнлар содир бўлганда унинг энтропияси ортади. Система мувозанат ҳолатига келгандагина энтропиянинг ортиши тўхтади ва у максимум қийматга эришади. Номувозанатли термодинамиканинг асосий вазифаси шу қайтмас жараён энтропияси ёки аниқроғи, энтропия пайдо бўлиш тезлиги билан

номувозанатли ҳолатдаги қайтмас жараёнлар параметрлари орасидаги боғланишни аниқлашдан иборат.

21.2. Номувозанат термодинамикасининг асосий тенгламаси

Маълумки, термодинамик мувозанатдаги системаларда температура ва кимёвий потенциал бутун система бўйлаб ўзгармас бўлади

$$\begin{aligned} \text{grad } T &= 0, \\ \text{grad } \mu &= 0. \end{aligned} \quad (21.1)$$

Агар бу шартлар бажарилмаса, яъни, температура ва кимёвий потенциалнинг градиенти нолга тенг бўлмаса, у ҳолда системада масса, энергия, электр заряди ва ҳ.к. оқимларни пайдо қилувчи қайтмас жараёнлар юзага келади. Фараз қилайлик, термодинамик параметрлар - масса, энергия, энтропия ва шу кабилар зичлигининг локал қийматлари мавжуд бўлсин, яъни чексиз кичик ҳажмда бу параметрлар маънога эга бўлсин ва булар учун маълум термодинамик муносабатлар ўринли бўлсин. Системанинг локал мувозанатдаги бўлагининг ҳолати Гиббс тенгламаси ёрдамида аниқланади

$$Tds = dE_0 + pdv - \sum \mu_i dc_i . \quad (21.2)$$

Бу ерда μ_i - i - компонентнинг кимёвий потенциали, $c_i = \frac{M_i}{M}$ -

«солиштирма» масса, $v = \frac{V}{M}$ - «солиштирма» ҳажм, $s = \frac{S}{M}$ - «солиштирма»

энтропия, $E_0 = \frac{E}{M}$ - «солиштирма» энергия. Ҳамма катталиклар локал

катталиклар бўлиб ҳисобланади. Қайтмас жараёнлар учун адиабатик системаларнинг бирлик ҳажмида энтропиянинг пайдо бўлиш тезлиги

$$\sigma = \frac{d(\rho s)}{dt} = \sum_i \frac{\partial(\rho s)}{\partial a_i} \frac{da_i}{dt} , \quad (21.3)$$

бу ерда $\rho \cdot S$ - бирлик ҳажмга тўғри келган энтропия. Термодинамик оқим термодинамик параметрларнинг ўзгариш тезлигини аниқлайди. Энтропиянинг юзага келиш тезлигини ифодаловчи бу тенгликни қуйидагича ёзиб оламиз

$$\sigma = \frac{d(\rho s)}{dt} = \sum_i \frac{\partial(\rho s)}{\partial a_i} \frac{da_i}{dt} \quad (21.4)$$

$$\sigma = \sum_i I_i X_i . \quad (21.5)$$

Система умумий энтропияси айрим бўлақлар энтропиялари йиғиндисидан иборат бўлади

$$S = \int \rho s dV . \quad (21.6)$$

Энди баланс тенгламаси ва турли хил катталиқларнинг сақланиш қонунларини топайлик. Ҳар қандай экстенсив катталиқ $B(x, y, z, t)$ баланс

$$\frac{\partial B}{\partial t} = -\text{div } I_B + \sigma_B . \quad (21.7)$$

тенгламасига бўйсинади, бу ерда I_B - B катталиқнинг оқим зичлиги, $B = \rho \times \sigma$ (ρ - зичлик, σ - бирлик массага тўғри келган қиймати), $\sigma_B = 0$ бўлса, u узлуксизлик тенгламасига ўтади ва B нинг сақланиш қонунини ифодалайди

$$\frac{\partial B}{\partial t} + \text{div } I_B = 0 . \quad (21.8)$$

Бу тенглама асосида массанинг, энтропиянинг ва энергиянинг сақланиш қонунлари ҳисобланади.

21.3. Чизикли қайтмас жараёнлар. Онзагер муносабатлари

Системанинг мувозанат ҳолатидан кичик четланишларда у ёки бу қайтмас жараёнларда «сабаб» ва «натижаси» орасида чизикли боғланишлар юзага келади. Номувозанат жараёнлар термодинамикасида оқим («натижаси») берилган майдон хусусиятини характерловчи градиент («сабаб») туфайли юзага келади. Масалан, иссиқлик оқими температура градиенти туфайли юзага келади (Фурье қонуни)

$$I = N \text{ grad } T, \quad (21.9)$$

бу ерда N - иссиқлик ўтказувчанлик коэффициентини. Аралашма компоненти оқимининг концентрация градиентига пропорционаллиги тўғрисидаги диффузия қонуни (Фик қонуни) эса қуйидагича ёзилади

$$I = -D \text{ grad } C. \quad (21.10)$$

Баъзи ҳолларда «сабаб» ва «натижаси» ўринларини алмаштириш мумкин. Масалан, адиабатик ёпиқ системаларда қайтмас жараён ўтаётган бўлса, u ҳолда система энтропияси ўсади. Қайтмас жараёнлар ва энтропия ўсиши ўзаро бири бирига боғлиқ ходисалар бўлганлиги учун, бу ерда система энтропиясининг ўсиши («сабаб») туфайли қайтмас жараён содир бўлади.

Агарда бир вақтнинг ўзида бир нечта қайтмас жараёнлар бирга содир бўлса, у ҳолда навбатдаги янги ҳодисалар юзага келади. Масалан, иссиқлик ўтказувчанлик ва электр ўтказувчанлик жараёнларини қўшилишидан термоэлектрик ҳодиса юзага келади

$$I = -N \operatorname{grad} T - \sigma \operatorname{grad} \phi . \quad (21.11)$$

Диффузия ва иссиқлик ўтказувчанлик жараёнларининг қўшилишидан эса термодиффузия ҳодисаси юзага келади

$$I = -D \operatorname{grad} C - N \operatorname{grad} T. \quad (21.12)$$

Чизикли номувозанат жараёнлар термодинамик назарияси Л. Онзагер (1931-йил) нинг ишлари билан бошланган. Онзагер ўз ишларида чизикли номувозанат жараёнларнинг феноменологик термодинамикасини таърифлайди ва кинетик коэффициентлар орасидаги муносабатни топади. Мувозанат ҳолатда термодинамик кучлар X_i , оқимлар I_i ва энтропияни юзага келиш тезлиги σ нолга тенг бўлади. Шунинг учун мувозанат ҳолатдан кичик четланишларда оқимлар ва кучлар орасида чизикли боғланиш мавжуд бўлади (*чизикли қонуният*)

$$I_i = \sum_{k=1}^n L_{ik} X_k . \quad (21.13)$$

Бу чизикли қонуниятда L_{ik} коэффициентлар *феноменологик кинетик коэффициентлар* деб юритилади. Диагонал коэффициентлар L_{ii} «тўғри», нодиогонал коэффициентлар «айқаш» ёки «қўшма» ҳодисаларнинг узлуксиз боғланишини аниқлайди. Айқаш ёки қўшма ҳодисаларга термоэлектрик ва термодиффузия ҳодисалари мисол бўлади. Чизикли қонунда катта сондаги феноменологик параметрлар L_{ii} таркибига киради. Аммо, вақт ва фазовий симметрияни ҳисобга олиб, бу кинетик коэффициентларнинг ўзаро боғланмаганларининг сонини камайтириш мумкин. 1931- йилда Онзагер томонидан, оқим L ва куч X ларни мос равишда танлашда кинетик коэффициентлар матрицасининг симметрик бўлиши кўрсатилди

$$L_{ik} = L_{ki} \quad (i, k = 1, 2, \dots, n) . \quad (21.14)$$

Бу ифодалар *Онзагернинг ўзаролик муносабати* деб юритилади. Онзагернинг ўзаролик муносабати турли хил жараёнларнинг ўзаро таъсири қандайдир симметрияга эга бўлишини билдиради (масалан, температура градиенти, концентрация градиентини юзага келтиради ва ҳ.к.). Қайтмас жараёнлар термодинамикасининг чизикли қонунларига асосланиб, тўғридан-тўғри кинетик коэффициентларининг қатор хусусиятларини аниқлаш мумкин бўлади. Ҳақиқатдан ҳам, шундай жараёнлар учун умумий формулага кўра энтропияни ҳосил қилиш, термодинамик кучлар бўйича

квадратик (чизиқли физик қонуниятлар учун умумий қоида) кўриниш қабул қилади

$$\sigma = \sum_{ik} L_{ik} X_i X_k, \quad (21.15)$$

$\sigma > 0$ бўлиши учун кинетик коэффициентларга ҳам қандайдир чегараланган ($L_{ik} > 0$) бўлиши кераклиги тўғрисидаги шарт қўйилади.

Қайтмас жараёнлар термодинамикасининг асосий қонунлари ва тенгламалари классик термодинамика ҳамда чизиқли жараёнлар қонуниятларини умумлаштириш натижасида ишлаб чиқилган. Ана шундай индуктив методдан ташқари қайтмас жараёнлар термодинамикасининг асосий тенгламаларини умумий принциплардан дедуктив методлар бўйича ҳам олиш йўллари мавжуд. 1931- йилда биринчи бўлиб Онзагер чизиқли жараёнлар учун ўзаролик муносабати қандайдир вариацион принципга эквивалент эканлигини кўрсатди. Онзагер шу принципти «*энергиянинг энг кичик (минимал) сочилиш принципи*» деб атади, стационар ҳолатда бу принцип Онзагер томонидан киритилган диссипатив функцияларнинг (сочилиш функциялари) минимуми билан ифодаланади. Қайтмас жараёнларни таҳлил қилиш натижасида Онзагер томонидан иккита диссипатив функция киритилади

$$\Phi(X, X) = \frac{1}{2} \sum_{ik=i}^n L_{ik} X_i X_k \geq 0,$$

$$\Phi(I, I) = \frac{1}{2} \sum_{ik=i}^n L_{ik}^{-1} X_i X_k \geq 0.$$

Бу функциялар

$$\sigma(I, X) = \sum I_{ik} X_i. \quad (21.16)$$

параметр каби қайтмас жараёнларнинг локал ўлчовини беради ва бу функциялар бир-биридан фақат номувозанат ҳолатни тавсифлаш усули билан фарқ қилади. Чизиқли қонунлар ҳолида σ параметр Онзагер диссипатив функцияларининг иккиланганлигига тенг бўлади. Онзагер ўзаролик муносабатидан фойдаланиб, бу функцияларнинг потенциал характерда эканлигини кўрсатиш мумкин. 1947-йилда Пригожин - стационар жараёнлар энтропиянинг юзага келиш мунимумини характерлашини аниқлади. Пригожин принципи қайтмас жараёнлар термодинамикасининг *янги боғланмаган принципи* ҳисобланади. 1965-йилда *Джармати* энергиянинг энг кам сочилиш вариацион принципининг умумий таърифини беради. Унинг фикрига кўра, Онзагер принципидан фарқли ҳолда Пригожин принципи, фақат стационар жараёнлар учунгина ўринли бўлади ва у энергиянинг энг кам сочилиш принципига эквивалентдир. 1961-йилда

Циглер энтропиянинг юзага келишида максимал тезлик принципини таърифлайди. Бу таърифга кўра, берилган термодинамик кучлар таъсири остида бўлган система ўзининг охириги ҳолатига энг қисқа мумкин бўлган усул билан интилади. Циглернинг фикрича, Пригожин принципи Онзагер принципига эквивалент экан. Шундай қилиб, қайтмас жараёнлар термодинамикасининг энг умумий вариацион принципи - «энергиянинг энг минимал сочилиш принципи» бўлар экан.

Назорат саволлари

1. Квази берк ёки квази яккаланган система деб нимага айтилади.
2. Локал мувозанатнинг таърифини беринг.
3. Ландау сўниши нимани англатади.
4. Яккаланган системада қайтмас жараёнлар содир бўлганда унинг энтропияси ортадимми ёки камаядимми?
5. Номувозанат термодинамикасининг асосий тенгламасини ёзинг.

22 – БОБ

ФИЗИКАВИЙ КИНЕТИКА АСОСЛАРИ

22.1 Физикавий кинетиканинг асосий тушунчалари

Қайтмас жараёнлар статистик назариясининг энг асосий масалаларидан бири ушбу жараёнларни ифодаловчи тенгламаларни келтириб чиқаришдан иборатдир. Қайтмас жараёнлар назариясининг ривожланишида Ланжевен, Фоккер, Планк, Эйнштейн каби олимлар катта ҳисса қўшганлар. Фараз қилайлик, термостат ичига туширилган системада номувозанат жараёнлар ўтаётганлиги сабабли система термодинамик мувозанат ҳолатдан четланган бўлсин. Бу жараёнларга мисол қилиб, диффузия, иссиқлик узатиш, кимёвий реакциялар ва бошқаларни олиш мумкин. Номувозанат жараёнларни атом-молекулар тасаввурлар асосида ўрганиш номувозанат статистик ёки физикавий кинетиканинг асосини ташкил қилади. Статистик физиканинг бу бўлими физика ва кимёнинг бир қатор замонавий масалаларини ҳал қилишда муҳим рол ўйнайди. Умуман, номувозанат ҳолатлар ва жараёнлар бир-биридан принципиал ҳолда фарқ қилувчи иккита феноменологик ва микроскопик методлар ёрдамида ўрганилади.

Кинетик метод статистик физика методларини умумлаштирувчи ва унинг кейинги тараққиётини белгилаб берувчи назария бўлиб, у номувозанат ҳолатлар ва жараёнларни ўрганишда система ҳолатини характерловчи тақсимот функциясидан кенг фойдаланади. Номувозанат функция умумлашган координата, умумлашган импульс ва вақтга боғлиқ бўлади. Ташқи майдонлар бўлмаган ҳолда ҳам номувозанат тақсимот функцияси координатага боғлиқ бўлади. Кинетиканинг асосий масаласи: биринчидан, фазо ва вақт (замон ва маконда) бўйича тақсимот функциясининг ўзгаришини аниқловчи тенгламани топиш ва иккинчидан, тақсимот функцияси ҳамда система ҳолатини характерловчи термодинамик катталиклар оқимлари орасидаги боғланишни аниқлашдан иборат. Номувозанат ҳолатлар ва жараёнлар учун тақсимот функциясини топиш масаласи мувозанат ҳолатни характерловчи тақсимот функциясини топишга нисбатан анча мураккабдир.

Мувозанат ҳолатни характерлашда умумий тақсимот функцияси - Гиббс тақсимот функцияси бўлиб ҳисобланади. Номувозанат ҳолатни характерлашда эса, системага таъсир этувчи турли хил ташқи кучларнинг таъсири мавжудлиги туфайли, Гиббс тақсимот функциясига ўхшаш универсал тақсимот функциясини топиш мумкин эмас. Бундан ташқари кўп ҳолларда кинетик тенгламанинг ўзини жуда кучли чекланишлар асосида ёзиш мумкин бўлади. Классик кинетикада номувозанат жараёнларни текширишда, газнинг «сийрак» ёки «зич» бўлишига қараб, икки хил метод мавжуддир. Маълумки, газ нейтрал зарралардан ташкил топган бўлса, молекулалар орасидаги ўзаро таъсир улар орасидаги масофа ортиши билан камаяди. Шунинг учун фараз қилиш мумкинки, зарралар орасидаги қандайдир масофа r_0 дан бошлаб уларнинг ўзаро таъсир энергияси $U(r_0)$



М. Смолуховский
(1872–1917)

ҳисобга олмаслик даражада кичик бўлади. Ана шу r_0 масофага молекулалараро кучнинг таъсир радиуси дейилади. Ўзаро таъсир энергияси $U(r_0)$ ва иссиқлик ҳаракат ўртача энергияси бир тартибда деб олиб r_0 катталикнинг қийматини баҳолаш мумкин. Сийраклантирилган газларда ўтаётган номувозанат жараёнлар Больцман кинетик методи ёрдамида ўрганилади. Агар $\lambda \ll r_0$ бўлса, у ҳолда газ зич деб ҳисобланилади ва тўқнашиш тушунчаси маъносини йўқотади, чунки зарралар ҳамма вақт қўшни зарралар таъсир сфераси доирасида бўлади. Зичлиги катта газларда ўтаётган номувозанат жараёнлар Смолуховский ва Фоккер-Планк кинетик методи ёрдамида ўрганилади.

Броун ҳаракати - суюқлик ёки газларда муаллақ зарраларнинг муҳит молекулалари таъсиридаги тартибсиз ҳаракатидир. Броун ҳаракати 1827-йилда инглиз ботаниги Р. Броун томонидан кашф этилган. Броун ҳаракатининг юзага келиш сабабларининг назарияси А.Эйнштейн ва поляк олими М. Смолуховский томонидан берилган (1905-1906- й.й.). Броун ҳаракатини текшириш молекуляр-кинетик назариянинг тўғрилигини



Роберт Броун
(1773–1858)

исботлади. Броун ҳаракати муҳит молекулалари томонидан унга туширилган макроскопик заррага узатилувчи босим флуктуациясининг натижасидир. Бу ҳодисани кўрсатиш учун суюқлик ёки газга муаллақ туширилган макроскопик заррага муҳит молекулалари томонидан таъсир этувчи кучни аниқлаймиз. Суюқлик ёки газга туширилган макроскопик заррага муҳит молекулалари узлуксиз иссиқлик ҳаракати туфайли бир секундда тахминан 10^{12} марта зарба бериб туради ва зарбага мос ҳолда куч импульси узатилади. Натижада муҳит молекулалари суюқлик ёки газдаги макроскопик зарра сиртига босим беради. Агарда макроскопик зарра ўлчами 10^{-4} см дан катта бўлса, зарра ҳар томонлама зарбалар таъсирида мувозанатлашади ва тинч ҳолатда қолади.

Агар макроскопик зарра ўлчами 10^{-4} см ва ундан кичик бўлса, у ҳолда статистик мувозанат бузилади, яъни муҳит молекулалари томонидан зарра сиртига тенг таъсир этувчи куч нолдан фарқли бўлиб қолади. Натижада макроскопик зарра тартибсиз ҳаракатлана бошлайди. Бу ҳол макроскопик заррага келиб урилувчи муҳит молекулалар сонини ва узатилувчи импульс (ва демак, босимни) катта флуктуацияга учрашини кўрсатади. Броун ҳаракатининг миқдорий назариясини беришда флуктуация назариясидан кенг фойдаланилади. Фараз қилайлик, суюқлик ёки газга m массали макроскопик, лекин жуда кичик Броун зарраси муаллақ туширилган бўлсин. Бу Броун заррасининг ҳолатини қандайдир умумлашган параметр x тавсифлайдиган бўлсин. Эйнштейн битта броун заррасини вақт бўйича кузатиш ўрнига суюқлик ёки газга туширилган бир хилдаги броун зарраларидан ташкил топган жуда кўп зарралар оқимини кузатишни таклиф қилди. Бу зарралар муҳит молекулаларининг иссиқлик ҳаракат

флуктуацияси туфайли муҳит томонидан вақт бўйича тартибсиз ўзгарувчи куч таъсирга дуч келади. Бу флуктуация кучи таъсирида броун зарралари оқими кичик силжишга дуч бўлади. Муҳитда қандайдир фарзий сирт орқали ўтувчи Броун зарралар миқдорини топамиз ва шу асосда диффузия коэффициенти ҳамда заррачанинг ўртача квадратик силжишини диффузия коэффициентига боғланишини аниқлаймиз

$$D = \frac{\Delta^2}{2\tau}, \quad \Delta = \sqrt{2D\tau}.$$

Демак, зарраларнинг ўртача квадратик силжиши кузатиш вақти τ дан олинган илдизга пропорционал бўлар экан. Худди шу усулда диффузия коэффициенти муҳитнинг ёпишқоқлик коэффициенти η ва температура ҳамда заррачанинг ўлчамига боғланиш формуласини топамиз

$$D = \frac{kT}{C\eta r}, \quad D = \frac{kT}{6\pi\eta r}, \quad \Delta = \sqrt{\frac{kT\tau}{3\pi\eta r}}.$$

22.2. Смолуховский тенгламаси.

Номувозанат ҳолатда ётган бир атомли газни олиб қарайлик. Газ ҳолати олти ўлчовли - фазалар фазосидаги траектория бўйича ҳаракатланувчи N та тасвирий нуқталар тўплами билан характерланади. Тасвирий нуқталар зичлиги ёки номувозанат ҳолатлар учун координата, импульс ва вақтга боғлиқ бўлган тақсимот функция $f(r, p, t)$ ни киритамиз. Тақсимот функция

$$\iint f(r, p, t) dr dp = N \quad (22.1)$$

шарти билан нормалаштирилган, бу ерда N - газдаги тўла зарралар сони. Тақсимот функцияси $f(r, p, t)$ ни топиш масаласи физикавий кинетиканинг муҳим масалаларидан бири бўлиб ҳисобланади. Бу функцияни билиш системанинг номувозанат ҳолатига тегишли бир қатор масалаларни ечиш имконини беради. Масалан, кўчиш ҳодисаларида кинетик коэффициентлар - диффузия, иссиқлик ўтказувчанлик ва ҳоказоларни аниқлаш мумкин.

Фараз қилайлик, L - битта молекулага тегишли кинетик энергия, импульс ва ҳоказо аддитив бўлган физик катталиқ бўлсин. Биз зичлиги катта бўлган газларни кўриб ўтамиз. Ҳар бир зарра бир вақтда жуда катта сондаги қўшни молекулалар билан ўзаро таъсирда бўлгани учун, унинг қолган зарралар тақсимоти таъсири ҳисобга олмаслик даражада кичик бўлади. Шу билан бирга система зарраларининг тақсимот функциясини топиш битта заррани қолган бошқа зарралар ҳосил қилган майдондаги ҳаракати масаласига олиб келинади. Зарра ҳаракатда бўлганлиги туфайли, бу майдон флуктуацияланади ва танланган зарра ҳаракати тасодифий (стохастик) бўлади. Ана шундай тасодифий жараёнлар учун зарранинг τ вақт давомида x

нуктадан у нукта яқинидаги du ҳажм элементига ўтиш эҳтимоллиги тушунчасини киритиш мумкин. x ва y символлар билан нукталарни, du символ билан фазонинг элементар ҳажмини белгилаймиз. Агар x нуктадан у нуктага τ вақт давомида t вақт моментига (тасвирий нуктанинг x дан чиқиш вақти) ўтиш эҳтимоллиги зичлигини $W(y, x) / \tau, t) du$ билан белгиласак, ўтиш эҳтимоллиги қуйидаги кўринишни олади

$$d\omega = W(x, y / \tau, t) dy. \quad (22.2)$$

Бу ўтиш эҳтимоллиги фақат бошланғич ва охири ҳолатлар билан аниқланади. Ва система қандай йўл билан x ва y ҳолатларга тушишига боғлиқ бўлмайди. Ана шундай жараёнлар *Марков жараёни* дейилади. Бошқача қилиб айтганда, Марков жараёни ҳолида келажак учун жараённинг тасодифийлиги характеристикаси фақат ҳозирги вақт моментига жараён характеристикасига боғлиқ бўлади ва бу жараён олдин қандай ўтганлигига боғлиқ бўлмайди. Шундай қилиб, юқоридаги ифодада фақат ана шу жуфт ҳолатларга боғлиқ бўлади. Ана шундай ҳолатлар тўплами эҳтимоллар назариясида *Марков занжири* дейилади. *Марков жараёнлари* катта зичликдаги газ ва суюқликларда кинетик жараёнларни юқори аниқлик билан тавсифлайди. Заррани x нуктадан у нуктага $t+\tau$ вақт давомида оралиқ z нукта орқали ўтишини қарайлик. Бу ерда $t-x$ нуктадан z нуктага ўтиш вақти, τ эса z нуктадан у нуктага ўтиш вақти. x нуктадан z нуктагача ва z нуктадан у нуктагача ўтиш жараёнлари боғланмаган бўлгани учун, x нуктадан du интервалга dz аниқлик билан оралиқ нукта орқали ўтиш эҳтимоллиги

$$W(y, z / \tau, t_0 + t) W(z, x / t, t_0) dy dz.$$

кўринишни олади. Бу ерда t_0 зарранинг x нуктадан чиқиш вақти. Бу ифодани оралиқ нукта z нинг ҳамма ҳолатлари бўйича интеграллаш натижасида x нуктадан у нуктага $t+\tau$ вақт давомида t_0 вақт моментига ўтиш эҳтимоллиги зичлиги учун қуйидаги кўринишдаги ночизикли интеграл тенгламани оламиз

$$W(y, x / t + \tau, t_0) = \int W(y, z / \tau, t_0 + t) W(z, x / t, t_0) dz. \quad (22.3)$$

Бу тенгламага *Смолуховский тенгламаси* дейилади. Смолуховский тенгламаси умумий характерга эга бўлиб, тадбиқ қилиш соҳаси анча кенг.

Энди батафсил *мувозанат принципи (принцип детального равновесия)* деб аталувчи муҳим физик қонуниятни кўриб чиқайлик. Система микроҳолатларининг вақт бўйича ўзгаришини аниқловчи қонунлар ёки классик механика қонунлари ҳамда квант механика қонунлари бўлиб ҳисобланади. Берк система ҳоли учун ҳар иккала қонунлар вақт ишораси t ни $-t$ га ўзгартиришга нисбатан симметрикдир.

Классик механика ва квант механикасининг асосий тенгламалари Ньютон ва Шредингер тенгламалари билан ифодаланувчи жараёнларни характерловчи қонуниятларда $x \rightarrow y$ ва $y \rightarrow x$ га тўғри ва тескари ўтиш эҳтимолликлари бир хилда бўлиши керак. У ҳолда $W(y, x)/\tau, t$ функция биринчи жуфт аргументлари бўйича симметрик бўлади, яъни

$$W(y, x/\tau, t) = W(x, y/\tau, t).$$

Бу тасдиқ *батафсил мувозанатлар принципи* деб юритилади.

Назорат саволлари

1. η коэффициентли ёпишқоқ муҳитда ҳаракатланувчи m массали Броун заррасининг ўртача квадратик силжиши аниқлансин. Зарра радиуси r_0 .
2. Оғирлик майдонидаги Броун зарраси учун квадратик ўртача силжиш аниқлансин.
3. Стационар режимда зарралар бир ўлчовли потенциал тўсик $U(x)$ орқали диффузияланади. Агар x_1 ва x_2 кесимларда зарралар сонининг зичлиги маълум бўлса, зарралар оқимининг зичлиги топилсин.
4. Берилган ўртача энергия ва зарралар сонидан бир жинсли газ учун H - (Гамильтон) функциясининг минимумлик шarti Максвелл тақсимотига олиб келиши кўрсатилсин.
5. Оғирлик ва электр майдонларидаги Броун зарраси учун квадратик ўртача силжиш аниқлансин.
6. Смолуховский тенгламасини олиш усулларини тушунтиринг.

23 -БОБ ФОККЕР-ПЛАНК ТЕНГЛАМАСИ

23.1. Фоккер-Планк тенгламаси

Катта зичликдаги газ номувозанат жараёнларининг хусусий ҳоли - секин жараёнларни текшираемиз. Бундай жараёнлар учун Смолуховский тенгламасини соддалаштириш ва уни Фоккер-Планк дифференциал тенгламасига келтириш мумкин. Фараз қилайлик, макроскопик системада секин жараёнлар ўтаётган бўлсин. Бу шуни англатадики, система ҳолатининг муҳим ўзгаришлари кам эҳтимолликка эга бўлади. Демак, $x \rightarrow y$ ўтиш эҳтимоллиги $|x - y|$ фарқнинг ўсиши билан тез камаяди. Шунинг учун система ҳолати нисбатан кам ўзгарганда ҳам ўтиш эҳтимоллиги нисбатан анча катта бўлади. Фоккер-Планк тенгламасини келтириб чиқариш учун Смолуховский тенгламасини куйидагича ўзгартириб ёзамиз, яъни $t_0 = 0$ ҳол учун ёзамиз

$$W(y, x / \tau, 0) = \int W(x, y / \tau, t) W(z, x / t, 0) dz. \quad (23.1)$$

Энди фазалар фазосида интегралланувчи ихтиёрий $g(x)$ функцияни киритайлик ва бу функция куйидаги чегаравий шартларни қаноатлантирсин

$$\lim_{x \rightarrow \infty} g(x) \rightarrow 0, \quad \lim_{x \rightarrow \infty} \frac{\partial g(x)}{\partial x_i} \rightarrow 0, \quad \lim_{x \rightarrow \infty} \frac{\partial^2 g(x)}{\partial x_i \partial x_j} \rightarrow 0, \dots$$

Юқоридаги тенгламанинг ҳар иккала томонини $\frac{1}{\tau} g(y) dy$ га кўпайтириб, ўзгарувчиларнинг ҳамма қийматлари бўйича интеграллаймиз

$$\int W(y, x / t + \tau, 0) \frac{1}{\tau} g(y) dy = \int \int W(x, y / \tau, t) \frac{1}{\tau} W(z, x / t, 0) dy dz. \quad (23.2)$$

Бу тенгламанинг ўнг томонидаги $g(y)$ функцияни $(y_i - z_i)$ нинг даражалари бўйича Тейлор қаторига ёямиз. Қаторни юқоридаги тенгламага қўйиб, нормаллаштириш шартидан фойдаланамиз ва зарурий ўзгартиришларни киритиб, корреляцион функция учун куйидаги тенгламани ҳосил қиламиз

$$\frac{\partial W(y, x / t, 0)}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial t} [W(y, x / t, 0) a_i(y, t)] - \frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial y_i \partial y_k} [W(y, x / t, 0) b_i(y, t)] = 0. \quad (23.3)$$

Бу тенглама *Фоккер-Планк тенгламаси ёки мономолекулар кинетик тенглама* дейилади. Мономолекулар кинетик тенглама деб аталишига сабаб система зарраларининг коллектив ҳаракатлари масаласи битта зарранинг «тентираши», қолган зарраларнинг жойлашиши бўйича ўртачаланган

ҳаракат масаласига келтирилганлиги билан изоҳланади. Ўтиш эҳтимоллик зичлиги $W(y, x/\tau, t)$ нинг тақсимот функцияси $f(x, t)$ билан қандай боғланганлигини аниқлаймиз. У ҳолда t вақт ичида бирор ҳажмдан чиқиб кетган ва шу вақт ичида шу ҳажмга кирган зарралар сонини аниқлаб, ҳамда нормаллаштириш шартини қўлаб қуйидаги тенгламани ҳосил қиламиз

$$f(x, t) = \int W(x, z/t, 0)f(z, 0)dz. \quad (23.4)$$

Шундай қилиб, $f(x, t)$ тақсимот функцияси учун Фоккер-Планк тенгламаси қуйидаги кўринишга келади

$$\frac{\partial f(y, t)}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial y_i} [f(y, t)a_i(y, t)] - \frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial y_i \partial y_k} [f(y, t)b_{ik}(y, t)] = 0. \quad (23.5)$$

Бу тенгламани Γ – фазалар фазосида узлуксизлик тенгламаси кўринишида ёзиш мумкин

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\partial j_i}{\partial y_i} = 0, \quad (23.6)$$

бу ерда

$$j_i = a_i(y, t)f(y, t) - \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial y_k} [b_{ik}(y, t)f(y, t)].$$

Фоккер-Планк тенгламасининг бу кўринишда ёзилиши баъзи бир умумлаштиришларга олиб келади. Масалан, алмаштиришлар натижасида Фоккер-Планк тенгламаси қуйидаги кўринишни олади

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \frac{1}{2} b \nabla^2 f = 0. \quad (23.7)$$

Бу эса диффузия тенгламаси

$$\frac{\partial f}{\partial t} = D \nabla^2 f \quad (23.8)$$

га мос тушади. Бу тенгликлардан Эйнштейн муносабати $b = 2D$ ҳосил қиламиз (D - диффузия коэффиценти). Агар x ни газ молекуласининг координатаси бўлмасдан, газ ёки суюқликда муаллақ турган Броун заррасининг координатаси деб қарасак, бу ҳолда Фоккер-Планк тенгламаси зарра ҳаракатини характерлайди. У вақтда уч ўлчовли фазо ҳоли учун

$$\langle \nabla x^2 \rangle = b \tau = 2D \tau.$$

23.2. Кинетик баланс тенгламаси

Ўтиш эҳтимоллиги зичлиги $W(y, x/\tau, t)$ нинг тақсимот функцияси $f(x, t)$ билан боғланиш масаласини яна қараб чиқамиз. Ифоданинг кўринишини қуйидагича ёзиб олайлик

$$f(y, x/\tau, t) \int W(x, y/\tau, t) f(x, t) dx.$$

Ўтиш эҳтимоллиги зичлиги $W(y, x/\tau, t)$ ни τ нинг даражалари бўйича қаторга ёйиб, биринчи икки ҳад билан чегараланамиз; y ҳолда

$$W(y, x/\tau, t) = \Phi(y, x, t) + \tau P(y, x, t)$$

бу ерда $P(y, x, t)$ - вақт бирлигида t вақт моментидида x нуқтадан y нуқтага ўтиш эҳтимоллиги зичлиги, $\Phi(y, x, t)$ эса «биронта» x нуқтадан y нуқтага ўтиш эҳтимолини беради. Нол вақт давомида зарра x нуқтани ташлаб кета олмайди, τ нинг нолинчи даражали ҳадини қуйидагича ёзамиз

$$\Phi(y, x, t) = A(y, t) \delta(y - x).$$

бу ифодага асосан

$$A(x, t) = 1 - \tau \int P(y, x, t) dy.$$

Бу ифодадан фойдаланиб, ўтиш эҳтимоллиги зичлиги учун қуйидаги ифодани оламиз

$$W(y, x/\tau, t) = 1 - \tau \int P(z, y, t) dz \delta(y - x) + \tau P(y, x, t).$$

Алмаштиришлар натижасида қуйидаги кинетик баланс тенгламасини оламиз

$$\frac{\partial f(x, t)}{\partial t} = \int [P(x, z, t) f(z, t) - P(z, x, t) f(x, t)] dz. \quad (23.9)$$

Тенгламанинг чап томони вақт бирлиги ичида t вақт моментидида x нуқтада зарралар зичлигининг ўзгаришини беради. Бу ўзгариш x нуқтага ҳамма z нуқталардан келган зарралар ва x нуқтадан кетган зарралар билан боғланган. Шунинг учун бу тенглама *кинетик баланс тенглама* номи билан юритилади.

Кинетик баланс тенгламада Γ - фазалар фазосида ҳолатни классик тавсифлашдан квант механикавий дискрет тавсифлашга ўтиш мумкин. Бу ҳолда, тақсимот функцияси $f(x, t)$ нинг I - ҳолатидаги зарралар сони $N_i(t)$,

вақт бирлигида z нуктадан x нуктага ўтиш эҳтимоли $P(y, z, t)$ ни k - ҳолатдан i - ҳолатга ўтиш эҳтимоллиги $P_{ki}(t)$ ва $P(y, z, t)$ ни i - ҳолатдан k - ҳолатга ўтиш эҳтимоллиги $P_{ik}(t)$ билан алмаштирамиз. У ҳолда юқоридаги тенглама куйидаги кўринишни олади

$$\frac{dN_i}{dt} = \sum_{k \neq i} (P_{ik} N_k - P_{ki} N_i). \quad (23.10)$$

Агар система ёпиқ бўлса, у ҳолда батафсил мувозанат принципи ўринли бўлади

$$P(x, y, t) = P(y, x, t), \text{ еки } P_i(t) = P_k(t).$$

Бу ҳолда тенглама куйидаги кўринишни олади

$$\frac{dN_i}{dt} = \sum_{k \neq i} (P_i(t)(N_k - N_i)). \quad (23.11)$$

Бу тенгламалар *ночизиқли интегро-дифференциал* тенгламалар бўлиб, фақат хусусий ҳолларда ечилиши мумкин.

23.3. Планк формуласининг Эйнштейн бўйича кинетик исботи

Биз энди мураккаброқ масала – яъни, термостатда жойлашган электромагнит нурланиш билан мувозанатда бўлган атомлар системасини қараб чиқамиз. Бу масала 1916 - йилларда Эйнштейн томонидан ўрганилган. Бу ҳолат ёруғлик нурланиши учун Планк формуласининг кинетик исботига олиб келади. E_i ва E_k энергетик сатҳларда ётган атомларни олиб қарайлик. Батафсил мувозанат принципига кўра вақт бирлигида $i \rightarrow k$ ва $k \rightarrow i$ га ўтиш сонлари тенг бўлади. $E_i > E_k$ деб ҳисоблайлик. Бу ҳолда $i \rightarrow k$ ўтишда $E_i - E_k$ энергия нурланиши юз беради $k \rightarrow i$ ўтишда эса шундай миқдордаги энергия ютилиши юз беради. Натижада: $k \rightarrow i$ ўтишда ўтиш сони ν частотадаги нурланиш энергияси зичлиги $\rho(V, T)$ га пропорционал

$$\rho(\nu, T) = \frac{\frac{A_i}{B_i}}{\exp\left(\frac{E_i - E_k}{kT}\right) - 1}, \quad (23.12)$$

бўлади, бу ерда A_i, B_i - мажбурий нурланиш коэффициентлари. Виннинг термодинамик қонунининг умумий формуласи асосида Эйнштейн коэффициентлари нисбати топилади. Олинган натижаларни Релей-Джинс формуласи билан ҳам солиштирамиз ва бир қатор алмаштиришлар киритиб куйидаги формулани оламиз

$$\rho(\nu, T) = \frac{8\pi h\nu^2}{c^3} \frac{1}{\left[\exp\left(\frac{E_i - E_k}{kT}\right) - 1 \right]}. \quad (23.13)$$

Бу кинетик метод билан исботланган *Планк формуласи* ҳисобланади.

Назорат саволлари

1. Фоккер-Планк тенгламаси қандай физикавий жараёнларни акс эттиради..
2. Эйнштейн муносабатининг содда маъносини тушунтиринг
3. Диффузия ҳодисасининг асосий хусусиятларини айтинг.
4. Планк формуласини исботлашда Эйнштейн қандай ғояларни олға сурган?.
5. Планк формуласининг математик ифодасини ҳамда Эйнштейн томонидан исботини тушунтиринг

24 – БОБ

БОЛЬЦМАННИНГ КИНЕТИК ТЕНГЛАМАСИ

24.1. Больцманнинг кинетик тенгламаси

Асосий кинетик тенгламани ечишда бир қатор қийинчиликларда дуч келамиз. Шунинг учун асосий кинетик тенгламани оддий тенглама билан алмаштириш мумкин бўлган физик системаларни кўриб чиқамиз ва табиий ҳолда, сийраклашган газларнинг табиатини ўрганамиз. Асосий кинетик тенглама N_i заррачалар сонини аниқлайди ҳамда система зарралари орасида мавжуд бўлган ҳамма боғланишлар ва ўзаро таъсирларни ҳисобга олган ҳолда, ҳолатлар бўйича зарралар тақсимотини аниқлайди.

Аммо бир қатор ҳолларда, хусусан, сийрак идеал газларда, макросистема ҳолатини ана шундай кўринишда характерлаш аниқ тасаввурлар ҳосил қилишимизда кенг имконият яратади. Классик яқинлашишда берилган ҳолатдаги зарралар сони ўрнига система ҳолатининг узлуксиз тақсимот функцияси ёрдамида характерлаш мумкин. Идеал газларда зарралар орасида ўзаро таъсир эътиборга олинганлиги туфайли системанинг тақсимот функцияси айрим зарралар тақсимот функцияларининг кўпайтмалари кўринишида ёзилади. Демак, айрим зарралар тақсимот функцияларининг берилиши идеал газ ҳолатини яхлит ҳолда характерлашга имкон беради.

Номувозанат сийрак идеал газ молекулалари учун тақсимот функциясини қараб чиқайлик. Идеал газда ҳар бир молекула қвази ёпиқ системача деб қараш мумкин. Мувозанатдаги газдан фарқли ҳолда номувозанат ҳолатдаги газ тақсимот функцияси координата, импульс ва вақтга боғлиқ бўлади. Фараз қилайлик, $dn - t$ вақт momentiда тасвирий нуқталари фазалар фазоси элементар ҳажми $d\gamma = dx dy dz dp_x dp_y dp_z = dp dV$ да ётган молекулалар сони бўлсин. У ҳолда $dn = f(r,p,t)d\gamma$, бу ерда $dn = f(r,p,t)$ - кидирилаётган тақсимот функцияси. Элементар ҳажм $d\gamma$ даги молекулалар сонининг вақт бўйича ўзгариши газ молекулалари орасидаги тўқнашиш билан боғланган.

Агар импульслари p_1 ва p_2 бўлган иккита молекуланинг тўқнашиши натижасида, улардан бирортаси p импульс олса, у ҳолда унинг тасвирий нуқтаси $d\gamma$ фазо элементига киради. Аксинча, агар p импульсга эга бўлган молекула бошқа молекула билан тўқнашиб, янги импульсга эга бўлса, унинг тасвирий нуқтаси $d\gamma$ ҳажмдан чиқади. Ҳажм элементи қанча катта бўлса, вақт бирлиги ичида тасвирий нуқталари шу ҳажмдан чиқувчи ва кирувчи молекулалар сони ҳам шунча катта бўлади. Вақт бирлигида фазалар фазоси элементар ҳажмида зарралар сонининг ўзгариши

$$\frac{d(dn)}{dt} = \frac{df(r,p,t)}{dt} d\gamma = (b-a)d\gamma. \quad (24.1)$$

Бу ерда $a d\gamma-(p, p_1) \rightarrow (p_2 p_3)$ турдаги тўқнашишлар натижасида тасвирий нуқталари $d\gamma$ ҳажм элементини тарқ этган молекулалар сони, $(b d\gamma)$ эса $(p_2 p_3)$ турдаги тўқнашишлар туфайли тасвирий нуқталар $d\gamma$ ҳажм элементига кирган молекулалар сони. Агар

$$\frac{df(r,p,t)}{dt} = \frac{df}{dt} + \frac{p}{m} \frac{df}{dr} + F \frac{df}{dp} \quad (24.2)$$

тенгламани ҳисобга олсак, юқоридаги тенгламани қуйидагича ёзамиз

$$\frac{df}{dt} + \frac{p}{m} \frac{df}{dr} + F \frac{df}{dp} = I. \quad (24.3)$$

$I = b - a$ - ифода эса *тўқнашиш интегралли деб* юритилади. Асосий масала эса тўқнашиш интеграллини аниқлашдан иборат. Тўқнашиш интеграллини фақат тўқнашишлар жуфт-жуфт ҳолда содир бўлувчи етарли даражада сийраклантирилган газлар учун ҳисоблаш мумкин. Фараз қилайлик молекулаларнинг тўқнашиши қаттиқ шарларнинг эластик тўқнашиш қонуни бўйича юз берсин. Юқоридаги соддалаштирилган ҳолатлар учун тўқнашиш интеграллини қуйидагича ёзамиз

$$I = b - a = \iint \sigma v_n [f(r, p_2, t) f(r, p_3, t) - f(r, p, t) f(r, p_1, t)] dp_1 d\Omega_1.$$

Белгилашлар киритиб интегро-дифференциал тенгламани оламиз

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \frac{p}{m} \frac{\partial f}{\partial r} + F \frac{\partial f}{\partial p} = \iint \sigma v_n [f_2 f_3 - f_1] dp_1 d\Omega_1. \quad (24.4)$$

Тақсимот функциясига нисбатан интегро-дифференциал тенглама *Больцманнинг кинетик тенгламаси* деб юритилади. Больцман тенгламасининг тадбиқ қилиш соҳаси идеал газ физикавий кинетика доирасидан четга чиқади. Шунинг учун Больцман тенгламасини тадбиқ қилиш соҳаси жуда кенгдир. Хусусан, идеал газлардан моҳияти бўйича тамоман фарқ қилувчи, аммо Больцманнинг кинетик тенгламасини исботлашда фойдаланилган талабларга расмий томондан қаноатлантирувчи бир қатор физик-кимёвий системалар ушбу тенглама асосида тасвирланади. Математик нуқтаи назардан Больцман тенгламаси хусусий ҳосилали ночизикли интегро-дифференциал тенгламадир. Бу тенгламани ечиш анча мураккаб масаладир. Чунки тенглама конкрет маънога эга бўлиши ва уни ечиш учун эффектив кесимнинг нисбий тезлик ва сочилиш бурчагига боғлиқлигини ва газ заррасига таъсир этувчи куч майдонини билиш керак.

Аммо хусусий ҳолларда ҳам Больцман тенгламасини интеграллаш анча мураккаб масаладир.

Больцман тенгламаси, ҳатто, идеал газларда фақат жуфт-жуфт ўзаро таъсирни ҳисобга олганда ҳам мураккаб кўринишини сақлаб қолади. Мисол сифатида, Больцман тенгламасининг энг содда ечими сифатида унинг стационар ечимини хусусий ҳолда, яъни ташқи майдон $V=0$ бўлган ҳол учун келтирамиз. Больцман тенгламасининг хусусий стационар ҳолатдаги ечими

$$f(p) = V \exp[b(p - p_0)^2] \quad (24.5)$$

кўринишда бўлади, яъни тезлик билан ҳаракатланувчи санок системасида Максвелл тақсимоти бўлиб ҳисобланади, чунки $b = -\frac{1}{2}mkT$ деб танлаш мумкин, константа V эса нормировка шартидан аниқланади

$$V = \frac{N}{V} \left(\frac{1}{2\pi mkT} \right)^{3/2} = n \left(\frac{1}{2\pi mkT} \right)^{3/2}. \quad (24.6)$$

дан аниқланади. Больцман тенгламасининг хусусий стационар ечими бу Максвелл тақсимоти кўринишида бўлади.

24.2. Больцманнинг Н-функцияси

Статистик физикада ўтган мавзуларда мувозанатдаги системаларда энтропиянинг ўсиш қонунини нисбатан мукамал ўргандик. Ёпиқ системанинг ҳолати ўзгарганда охириги ҳолатдаги система энтропияси бошланғич ҳолат энтропиясига нисбатан ҳар доим катта бўлади. Статистик физикадаги усуллар билан физикавий системани бошланғич ҳолатидан охириги ҳолатига ўтишининг қандай амалга оширилишини аниқлаш мумкин эмас. Кинетикада эса энтропиянинг ўзгариш характерини ўрганиш ва идеал газ энтропиясининг вақт бўйича монотон ўсишини кўрсатиш мумкин бўлар экан. Мувозанат ҳолатдаги берк система энтропияси

$$S = -k \iint \rho(r, v) \ln \rho(r, v) dv dr \quad (24.7)$$

бўлгани каби, кинетикада ҳам энтропия ана шу кўринишда бўлади

$$S = -k \iint f(r, v, t) \ln f(r, v, t) dv dr$$

Больцман бу ифодада интегрални $H(t)$ функция билан белгилаб олади

$$H(t) = \iint f(r, v, t) \ln f(r, v, t) dv dr \quad (24.8)$$

Бу ифодага *Больцманнинг Н- функцияси* деб айтилади. Бинобарин, система энтропияси H - функция билан $S = -kH$ кўринишида боғланган. Больцманнинг функцияси ифодасидан вақт бўйича ҳосила олиб вақт бўйича ўзгаришга оид интегрални оламиз

$$\frac{dH(t)}{dt} = \iint (1 + \ln f) \frac{df}{dt} dv dr . \quad (24.9)$$

Тегишли алмаштиришларни ўтказиб, юқоридаги ифодани тўқнашиш интеграллари билан боғлаймиз

$$\frac{dH(t)}{dt} = \iint \sigma v_n (\ln f (f_2, f_3 - ff_1)) dr dv dv_1 . \quad (24.10)$$

Логарифм остидаги ифоданинг нолдан кичик эканлигидан фойдаланиб $\frac{dH}{dt} \leq 0$ эканлигини исботлаймиз. Больцманнинг H - функцияси билан энтропия орасидаги боғланишдан фойдаланиб $\frac{dS}{dt} \geq 0$ эканлигини кўрсатамиз. Демак, ёпиқ система яъни, бир атомли идеал газ системасининг энтропияси вақт бўйича монотон ортади ёки ўзгармасдан қолади. Больцман тенгласидан таксимот функцияси f нинг ошқора кўриниши билан боғлиқ бўлмаган бир қатор муҳим умумий натижаларни олиш мумкин. Фараз қилайлик, газ бир бугун ҳолда ўртача u тезлик билан ҳаракат қилсин. Больцман тенгласи ёрдамида нисбий ҳаракат тезлиги ихтиёрий функциясининг ўртача қийматини қаноатлантирувчи умумий тенгламани топиш мумкин

$$\bar{\phi} \frac{dN}{dt} + N \frac{d\bar{\phi}}{dt} + \frac{\partial N(v\bar{\phi})}{\partial t} - N \frac{F_k}{m} \left(\frac{\partial \bar{\phi}}{\partial v} \right) = \int \phi Idv . \quad (24.11)$$

Бу тенглама кўчишнинг умумлашган тенгласи ёки *Энског тенгласи* деб юритилади. Бу ҳолда кўчишнинг умумлашган тенгласи куйидаги кўринишни олади

$$\bar{\phi} \frac{dN}{dt} + N \frac{d\bar{\phi}}{dt} + \frac{\partial N(v\bar{\phi})}{\partial t} - N \frac{F_k}{m} \left(\frac{\partial \bar{\phi}}{\partial v} \right) = 0 . \quad (24.12)$$

Бу тенглама юқоридаги тенгламага нисбатан анча соддалашди. Энг муҳими ночизикли тенглама чизикли тенгламага айланди. Яъни, жуфт таъсирларни ҳисобга олувчи ҳад йўқолди. Шу сабабли тенгламани кенг доирадаги масалаларга тадбиқ қилиш мумкин. Кўчишнинг умумлашган тенгласи

ёрдамида бир қатор физик катталиклар учун кўчиш масаласини ёки сақланиш қонунларини кўриб чиқиш мумкин:

1. Масса сақланиш қонуни.
2. Импульс сақланиш қонуни.
3. Энергиянинг сақланиш қонуни.

Назорат саволлари

1. Больцманнинг кинетик тенгламаси қандай физикавий системалардаги жараёнларни ақс эттиради.
2. Больцманнинг Н-теоремасининг содда маъносини тушунтиринг
3. Диффузия ҳодисасининг асосий хусусиятларини айтинг.
4. Энтропиянинг ўсиш қонунида қандай ғояларни олға сурган?.
5. Больцманнинг кинетик тенгламасининг физикавий моҳияти ҳамда уларнинг мазмунини тушунтиринг.

25- БОБ
ВЛАСОВ ТЕНГЛАМАСИ. ГИДРОДИНАМИКА ТЕНГЛАМАСИ.
РЕЛАКСАЦИЯ ВАҚТИ

25.1. Боголюбовнинг кинетик занжир тенгламаси

Больцман кинетик тенгламасининг исботи ўта содда ва кўргазмали бўлиб, аммо принципиал ва амалий жиҳатдан бир қатор камчиликлардан ҳоли эмас. Ҳақиқатдан, бу исботда фақат молекулаларнинг жуфт-жуфт тўқнашишлари қаралган. Бу ерда тўқнашишларнинг жуфтлик характери ўта муҳим, лекин учталаб, тўртталаб ва ҳ.к. тўқнашишлар ҳоли учун қандай хулоса қилиш мумкинлиги тамоман кўринмайди. Умумий назариянинг тадбиқ қилиш соҳаси ўта сийрак газлар ҳоли учун ўринлидир. Больцман тенгламасининг келтирилган исботида муҳим принципиал момент тамоман кўринмайди: бир томондан классик механика тенгламаларининг вақт бўйича қайтувчанлиги ҳисобга олинган ва зарралар ҳаракати, уларнинг тўқнашишлари қатъий суръатда детерминлаштирилган қонунлар бўйича содир бўлади. Иккинчи томондан, Больцман тенгламасидан шу нарса келиб чиқадики, тўқнашишлар натижасида газда молекуляр хаос барқарор топади ва газ энтропияси вақт бўйича монотон ўсиб қандайдир лимитга интилган ҳолда ортиб боради. Аммо бу ерда, тенгламани ҳисоблаб чиқиш давомида қайси жойда жараённинг статистик, эҳтимоллик характерга эга эканлиги номаълум бўлиб қолади.

Ўтган бобларда паст тартибли коррелятив функцияларни юқори тартибли коррелятив функциялар билан боғловчи Боголюбовнинг занжир тенгламасининг исботи берилган эди. Фақат у ерда коррелятив функциялар фақат зарра координатасига боғлиқ деб олинган эди. Биз бу ерда коррелятив функцияларни аниқлашнинг зарра координатаси, импульси ва вақтга боғлиқ бўлган ҳоли учун умумлаштираемиз. N та заррадан ташкил топган системанинг тақсимот функцияси $\rho(r, p, t)$ фазалар фазосида тасвирий нуқталар сонининг сақланиш қонунини ифодаловчи умумий тенгламани

$$\frac{d\rho(r, p, t)}{dt} = 0$$

ва Лиувилл тенгламасини қаноатлантириши керак. Ўтган боблардагидек коррелятив функцияларни киритаемиз, шу функцияларга мос тенгламаларни оламиз. Масалан, $\rho_1(r_1, p_1, t_1)$ функция учун қуйидагича тенглама олинади

$$\frac{\partial \rho_1}{\partial t} = v \int \left(-\frac{\rho_1}{m} \frac{\partial \rho_1}{\partial r_1} + \frac{\partial U_0}{\partial r_1} \frac{\partial \rho}{\partial p_1} + \sum_{i=2}^N \frac{\partial U_{ij}}{\partial r_1} \frac{\partial \rho}{\partial p_i} \right) dr_1 \dots dr_N dp_1 \dots dp_N.$$

Зарраларнинг тўла равишда ўхшашлигига (айнанлигига) кўра, функцияни исталган зарраларнинг ўрин алмаштирилишига нисбатан симметрик деб ҳисоблаш мумкин. Бу эса ифодадаги охириги ҳаднинг йиғиндисидеги $N-1$ та ҳаднинг бир хилда эканлигини кўрсатди. Демак, бу йиғинди $N-1$ га кўпайтирилган битта ҳад билан алмаштирилади. Натижада, бу ифода биринчи зарранинг координата, импульс ва вақтга боғлиқ бўлган ординар функция $\rho_1(r_1, p_1, t_1)$ учун қуйидаги кўринишни олади

$$\frac{\partial \rho_1}{\partial t} = -\frac{\rho_1}{m} \frac{\partial \rho_1}{\partial r_1} + \frac{\partial U_0}{\partial r_1} \frac{\partial \rho_1}{\partial p_1} + \frac{N-1}{V} \int \frac{\partial U_2}{\partial r_1} \frac{\partial \rho_2}{\partial p_1} dr_2 dp_2.$$

ёки $U_0(r_1)$ нинг импульсга боғлиқ эмаслигини ҳисобга олсак, у ҳолда ифодани қуйидаги кўринишда ёзиламиз

$$\frac{\partial \rho_1}{\partial t} = \{H_1, \rho_1\} + \frac{N-1}{V} \int \frac{\partial U_{12}}{\partial r_1} \frac{\partial \rho_2}{\partial p_1} dr_2 dp_2.$$

Аммо ρ_1 функция учун олинган бу тенглама ёпиқ эмас, чунки тенгламага номаълум бўлган бинар функция ρ_{12} киради. Бу бинар ρ_{12} функция учун ҳам тенглама тузиш мумкин, лекин у номаълум функция ρ_{123} тернар функцияни ўз ичига олади ва ҳ.к. Юқоридаги каби усул билан $\rho_2, \rho_3, \dots, \rho_N$ номаълум функциялар учун қуйидаги тенгламалар системасини оламиз

$$\frac{\partial \rho_2}{\partial t} = \{H_2, \rho_2\} + \frac{N-2}{V} \sum_{i=1}^2 \frac{\partial U_{2+i,i}}{\partial r_1} \frac{\partial \rho_3}{\partial p_1} dr_3 dp_3.$$

.....

$$\frac{\partial \rho_s}{\partial t} = \{H_s, \rho_s\} + \frac{N-s}{V} \sum_{i=1}^s \frac{\partial U_{s+i,i}}{\partial r_i} \frac{\partial \rho_{s+1}}{\partial p_i} dr_{s+1} dp_{s+1},$$

$$\frac{\partial \rho_N}{\partial t} = \{H, \rho_N\}.$$

Ушбу тенгламалар системасига *Боголюбовнинг кинетик занжир тенгламаси* деб юритилади. Бу тенглама N та заррадан ташкил топган системанинг фазалар фазосида ҳаракат тенгламаси бўлиб ҳисобланади. Кинетик занжир тенгламалар системасидан шу нарса кўринадики, ρ_1 функция учун аниқ ечимни излаш юқоридаги тенгламалар системасининг ечимига эквивалентдир. Аммо N та моддий нукта учун механика тенгламалар системасини ечиш мумкин бўлмаганлиги каби, юқоридаги *Боголюбовнинг кинетик занжир* тенгламалар системасининг ечимини ҳам амалий нуктаи назардан топиш мумкин эмас.

Юқорида қўйилган масалалардан бири - *унар функция* учун тақрибий тенгламани олишни қараб чиқайлик. Фараз қилайлик, газнинг айрим зарралари орасидаги ўзаро таъсир кучи узоқдан таъсир қилувчи, яъни масофага қараб, етарли даражада секин камаювчи (масалан, масофа бўйича r^{-2} кўринишда камаювчи кулон ёки гравитацион куч) куч бўлсин. Ионлаштирилган газда, яъни плазмада электронлар ва ионлар орасида ана шундай кучлар таъсир этади. Агар кучлар масофага қараб, етарли даражада секин камайса, масалан, r^{-2} кўринишда бўлса, у ҳолда ҳар бир зарра бир вақтнинг ўзида унга яқин турган заррага, ҳамда ундан катта масофага узоқлаштирилган заррага эффектив таъсир этади, чунки dt интервалда ётган зарралар сони r^2 га пропорционал ҳолда ортади. Бинобарин, танланган жуфт зарраларнинг ҳаракати уларнинг жуфт ўзаро таъсирлашувининг натижаси деб қаралмай, балки иккала зарраларнинг ҳар бирини қолган барча зарралар билан ўзаро таъсири деб қаралади. Шу сабабдан танланган иккита зарра ҳаракатини амалда моддий нуқталарнинг бир-биридан статистик боғланмаган ҳаракати деб қараш мумкин.

Бир нечта навдаги зарралардан ташкил топган газ ҳолати учун тенглама соддалашади. Масалан, электрон ва мусбат ионлардан ташкил топган тўла ионлашган плазма учун юқоридаги тенгламага мувофиқ қуйидаги тенграмалар системасини ёзиш мумкин

$$\frac{\partial f_s}{\partial t} = V_s, \Delta_i, f_s + \frac{e}{m_s} \Delta_i \phi, \Delta_v f_s = 0,$$

$$\frac{\partial f_i}{\partial t} = V_i, \Delta_i, f_i + \frac{e}{m_i} \Delta_r \phi, \Delta_v f_i = 0.$$

Бу ерда $\phi(r)$ электронлар ва ионлар ҳосил қилган майдон потенциали, f_e ва f_i мос равишда электронлар ва ионлар тақсимот функцияси. Бу тенграмалар системаси *А.А. Власов тенграмаси* деб юритилади. Бу тенграмалар системаси ёрдамида, одатда, ўта сийраклашган плазмада номувозанат жараёнлар текширилади. Нейтрал атомларнинг ионлашиш жараёнида электронлар ва ионлар рекомбинациясини ҳисобга олиш зарур бўлган ўта зич плазмалар ҳоли учун юқоридаги тенграмалар системаси коллектив ўзаро таъсир ва жуфт тўқнашишларни ҳисобга олувчи ҳадлар билан тўлдирилиши керак.

25.2. Гидродинамика тенграмаси. Релаксация вақти

Больцман тенграмаси хусусий ҳолда тугаш муҳитлар механикасининг қонунларини ҳам олиш имкониятини беради. Аммо, амалда кучланиш тензори σ_{ik} ни топиш ва тақсимот функцияси f ни билишни талаб қилади. Шунинг учун биринчи навбатда макроскопик ҳаракатдаги идеал газ учун номувозанат тақсимот функциясини ҳисоблашни кўриб чиқамиз. Газнинг макроскопик ҳаракат тезлиги u координатанинг функцияси бўлсин деб фараз

қиламиз. Аммо тезликнинг бу ўзгаришини етарли даражада секин деб қабул қиламиз. Бундай ҳаракатда системанинг айрим бўлақларида Максвелл локал мувозанат тақсимои юзага келади. Газнинг турли бўлақларида макроскопик ҳаракат тезлиги турлича бўлади, яъни $u=u(r, t)$.

Биз газ ҳаракатининг изотермик режими билан чегараланамиз, шу сабабли бугун газ ҳажми бўйлаб температура ўзгармас бўлади. Локал мувозанат юзага келган деб ҳисоблаб, кучланиш тензори ва иссиқлик оқими зичлигини ҳисоблаш учун юқоридаги формула билан аниқланган Максвеллнинг локал тақсимот функциясидан фойдаланамиз. Ҳисоблашлар натижасида

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial(\rho u_i)}{\partial x_i} = 0,$$

$$\rho \frac{\partial u_i}{\partial t} = -\rho u_i \frac{\partial u_i}{\partial x_k} - \frac{\partial p}{\partial x_k}.$$

Умуман, сўнги тенглама *идеал тутаиш муҳитларнинг ҳаракат тенгламаси* бўлиб *Эйлер тенгламаси* дейилади. Бу яқинлашишда реал (қайишқоқ) газ гидродинамик тенгламасини олиш учун Больцман тенгламасининг ечимини топишда кетма-кет яқинлашиш методидан фойдаланамиз. Тақсимот функциясини қуйидаги кўринишда кидирамиз

$$f = f^0(1 + \xi).$$

Тенглама ечимини аналитик кўринишда қуйидагича ёзиш мумкин

$$f = f^0 \left[1 - \frac{8}{3N\sigma} \left(\frac{m}{2kT} \right)^{3/2} \left(V_t V_k - \frac{V^2}{3} \sigma_{ik} \right) U_{ik} \right]$$

Кейинчалик бу ечимнинг таркибидаги катталикларни ошкор ифодалаш орқали тегишли формулаларни оламиз. Куч майдони ташқарисида ётган фазовий бир жинсли газнинг мувозанат ҳолатга ўтишини қараб чиқайлик. Мувозанат ҳолатга етарли даражада яқин ётган газ билан чекланамиз. У ҳолда тақсимот функциясини кўринишини қайта ёзамиз

$$f = f^0(1 + \xi)$$

кўринишда ёзиш мумкин, бу ерда f^0 - локал мувозанат тақсимот функция. Бу ҳолда Больцман тенгламаси қуйидаги кўринишни олади

$$\frac{d\xi}{dt} = \int f_1^0 \sigma v_n [\xi_2 + \xi_3 - \xi_1 - \xi] dv d\Omega$$

Бу бир жинсли бўлмаган интегро-дифференциал тенгламанинг ечимини

$$\xi(v, t) \sum A_i \phi_i(v) \exp\left(-\frac{t}{\tau_i(v)}\right)$$

кўринишда қидирамиз. Натижада $\phi_i(v)$ учун чизиқли интеграл тенглама олинади. Олинган тенгламанинг ечими учун $\sigma(v, \alpha)$ функциянинг берилиши талаб қилинади. Шундай қилиб, тақсимот функциясининг вақтга боғланиши юқоридаги қатор кўринишда ифодаланиб, чексиз τ_i катталиклар билан аниқланади. Системада мувозанат турли тезликлар учун турли релаксация вақти $\tau_i(v)$ давомида юзага келади. Бу шуни англатадики, тезликлар фазосининг ҳар хил соҳаларида, Максвеллнинг тезликлар бўйича тақсимоти турли хил вақт ичида тикланади. Демак, газнинг ўртача характеристикалари (ўртача тезлик, ўртача энергия) ўзларининг ўртача релаксация даврига эга бўлади ва ҳ.к. Агар юқоридаги қаторда фақат битта ҳадни ҳисобга олсак

$$f(t) = f^0 \left(1 + \phi \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \right).$$

Бу ифодадан кўришиб турибдики система мувозанатга келишини характерловчи вақт τ мавжуд экан. Бу *релаксация вақти* дейилади. Тенгламага асосан шу вақтни баҳолаймиз

$$\frac{\partial \xi}{\partial t} \approx \frac{\xi}{\tau} \approx \frac{1}{f^0}$$

$$\frac{1}{\tau} \approx N f^0 \zeta \bar{v}_n$$

Бу ерда релаксация вақти $\tau(r)$ дан фарқли равишда координата функцияси ҳисобланади, чунки газ зичлиги n координатага боғлиқ. Бу яқинлашиш релаксация жараёнини миқдор жиҳатдан аниқ тушунтира олмасда, кўп масалаларда кинетик тенглама кўринишга келтирилади. Шунинг учун релаксацион яқинлашиш муҳим аҳамиятга эга.

Назорат саволлари

1. Берилган ўртача энергия ва зарралар сонидан бир жинсли газ учун Н - функциясининг минимумлик шarti Максвелл тақсимотига олиб келиши кўрсатилсин.
2. Ташқи майдоннинг мавжудлигида Больцман кинетик тенгламасининг стационар ечими Максвелл-Больцман тақсимоти эканлиги кўрсатилсин.
3. Агар Ох ўқи бўйича стационар температура градиенти мавжуд ва Е майдон қўйилган бўлса, металлдаги айнамаган электрон гази учун электр ўтказувчанлик коэффиценти аниқлансин.
4. Власов тенгламаларини келтириб чиқаринг .

Адабиётлар

1. Левин В.Г. Курс теоретической физики. Том I. - М., Наука, 1969.
2. Левин В.Г., Вдовин Ю.А., Мямлин В.А. Курс теоретической физики. Том II. - М., Наука, 1971.
3. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Статистическая физика. - М., Наука, 1976.
4. Базаров И.П. Термодинамика. - М., Высш. школа, 1991.
5. Румер Ю.Б., Рывкин М.С. Термодинамика, статическая физика и кинетика. Учеб. пособие. - М., Наука, 1976.
6. М.С. Василевский, В.В. Мултановский. Курс статистикой физики и термодинамики. М. Просвещение 1995.
7. Ф.Рейф. Статистическая физика. М. Наука, 1987.
8. Терлецкий Я.П. Статистическая физика. - М., Высш. школа, 1973.
9. Кубо Р. Thermodynamics. - М., Mir, 1970.
10. Исихара А. Статистическая физика. - М., Mir, 1973.
11. Киттель Ч. Статистическая термодинамика. - М., Наука, 1977.
12. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теоретическая физика. Том 5. Статистическая физика. : Наука, 2005, 2010. - 584 с.
13. А.Бойдедаев Классик статистик физика. Т. Ўз.2003.
14. А.Бойдедаев Номувазанатли статистик физика асослари. Т.Ўқитувчи 1992 й.
15. Р.Маматкулов ва бошқалар. Статистик физика ва термодинамикадан масалалар тўплами, Ўқитувчи, 2000
16. Задачи по термодинамике и статистической физике. Под. ред. П.Ландеберга. Мир. 1984

МУНДАРИЖА

1 БОБ СТАТИСТИК ФИЗИКАНИНГ АСОСИЙ ТАСАВВУРЛАРИ ВА УМУМИЙ МЕТОДЛАРИ	
1.1. Статистик физикага кириш.....	3
1.2. Фазавий фазо.....	4
1.3. Лиувилл теоремаси.....	5
2 – БОБ ГИББСНИНГ МИКРО ВА КИЧИК КАНОНИК ТАҚСИМОТЛАРИ. КВАЗИКЛАССИК ВА КЛАССИК ТАҚСИМОТЛАР.	
2.1. Гиббснинг микро ва кичик каноник тақсимотлари.....	8
2.2. Гиббснинг классик ва квазиклассик тақсимотлари.....	9
3 – БОБ МАКСВЕЛЛ - БОЛЬЦМАН ВА МАКСВЕЛЛ ТАҚСИМОТЛАРИ	
3.1. Максвелл-Болцман тақсимоти.....	13
3.2. Максвелл тақсимоти.....	14
3.3. Больцман тақсимоти.....	15
4 – БОБ АСОСИЙ ТЕРМОДИНАМИК ТУШУНЧАЛАР ВА МЕТОДЛАР	
4.1. Макроскопик система.....	18
4.2. Термодинамик системанинг ички энергияси ва термодинамик иш.....	22
4.3. Ҳолатнинг термик ва калорик тенгламалари.....	24
5-БОБ ТЕРМОДИНАМИКАНИНГ БИРИНЧИ ҚОНУНИ	
5.1 Термодинамиканинг биринчи қонуни.....	28
5.2. Квазистатик жараёнда система ички энергиясининг ўзгариши.....	29
5.3. Термодинамикада иссиқлик сифими тушунчаси.....	30
6-БОБ ТЕРМОДИНАМИКАНИНГ ИККИНЧИ ҚОНУНИ. ЭНТРОПИЯ ВА ТЕРМОДИНАМИКАНИНГ АСОСИЙ ТЕНГЛАМАСИ	
6.1 Термодинамиканинг иккинчи қонуни.....	35
6.2 Энтропия ва термодинамиканинг асосий тенгламаси.....	36
6.3. Энтропиянинг ўсиш қонуни.	38
7 – БОБ КАРНО ЦИКЛИ ВА КАРНО ТЕОРЕМАСИ. ЭНТРОПИЯНИ ТЕРМОДИНАМИК АНИҚЛАШ.	
7.1. Карно цикли ва Карно теоремалари.....	40
7.2. Энтропияни феноменологик аниқлаш.....	42
7.3. Номувозанат жараёнлар учун термодинамиканинг 2-қонунининг асосий тенгламаси.....	45
8 -БОБ МУРАККАБ СИСТЕМАЛАР УЧУН ТЕРМОДИНАМИК ПОТЕНЦИАЛЛАР	
8.1 Ҳолатнинг термик ва калорик тенгламалари орасидаги боғланиш.....	47
8.2. Больцман принципи.....	49
8.3. Термодинамиканинг учинчи қонуни. Нернст теоремаси.....	50
8.4. Термодинамик методлар ва термодинамик потенциаллар.....	52
8.5. Ички энергия.....	51
8.6. Эркин энергия.....	52
8.7. Гиббснинг термодинамик потенциали	53
8.8. Энтальпия.....	54
8.9. Идеал газлар учун термодинамик потенциаллар	54
8.10. Гиббс-Гельмгольц тенгламалари.....	56
9 – БОБ ГИББСНИНГ КАТТА КАНОНИК ТАҚСИМОТИ	
9.1 Зарралар сони ўзгарувчан системалар учун термодинамик потенциаллар.....	58
9.2 Гиббснинг катта каноник тақсимоти.....	61
9.3 Ҳолат катталиклари.....	63
10 – БОБ ТЕРМОДИНАМИК СИСТЕМАЛАРНИНГ МУВОЗАНАТ ШАРТЛАРИ	
10.1. Гомоген ва гетероген системаларда мувозанат шартлари.....	65
10.2 Гиббснинг фазалар шarti.....	67
11 – БОБ СИРТ ҲОДИСАЛАРИ ТЕРМОДИНАМИКАСИ. БИРИНЧИ ТУР ФАЗАВИЙ ЎТИШЛАР	
11.1. Сирт ҳодисалари	70

11.2. Клайперон-Клаузиус тенгламаси.	71
12 – БОБ ИККИНЧИ ТУР ФАЗАВИЙ ЎТИШЛАР	
12.1 Иккинчи тур фазавий ўтишлар. Эренфест тенгламалари.....	74
12.2. Рутгерс формуласи. Ландау ва Янг-Ли назарияси.....	76
13 –БОБ КВАНТ ИДЕАЛ ГАЗЛАР УЧУН ТЕРМОДИНАМИК КАТТАЛИКЛАРНИ ҲИСОБЛАШ	
13.1 Бир атомли квант идеал газлар	79
13.2. Квант идеал газлар учун термодинамик катталикларни ҳисоблаш.....	81
13.3. Максвелл ва Максвелл-Больцман тақсимотларини Гиббс тақсимо- т кўринишида ёзиш.....	83
14 – БОБ БОЗЕ-ЭЙНШТЕЙН ВА ФЕРМИ-ДИРАК ТАҚСИМОТЛАРИ	
14.1 Бозе-Эйнштейн тақсимоти.....	86
14.2 Ферми-Дирак тақсимоти.....	87
14.3. Абсолют нол температурага яқин температураларда Ферми гази.....	89
15 – БОБ МЕТАЛЛАРДА ЭЛЕКТРОН ГАЗИ	
15.1. Металларда электрон гази.....	92
15.2. Бозе-Эйнштейн конденсацияси.....	94
16 - БОБ ҚАТТИК ЖИСМЛАР ИССИҚЛИК СИҒИМИ	
16.1 Қаттик жисмлар иссиқлик сиғими	98
16.2. Қаттик жисмлар иссиқлик сиғими. Дебай назарияси.....	99
16.3 Кристал панжаранинг ҳолат функцияси.....	101
17 – БОБ КЎП АТОМЛИ ИДЕАЛ ГАЗЛАР ИССИҚЛИК СИҒИМИНИНГ КЛАССИК НАЗАРИЯСИ.	
17.1. Кўп атомли идеал газлар иссиқлик сиғимининг классик назарияси.....	104
17.2 Энергиянинг эркинлик даражалари бўйича текис тақсимланиш теоремаси.....	106
18 - БОБ ИККИ АТОМЛИ КВАНТ ИДЕАЛ ГАЗ.	
18.1. Икки атомли квант идеал газ.	109
18.2 Икки атомли идеал газ ҳаракати	111
19 БОБ НОИДЕАЛ СИСТЕМАЛАРНИНГ СТАТИСТИК НАЗАРИЯСИ	
19.1. Реал газларнинг статистик назарияси.....	114
19.2. Ноидеал газнинг ҳолат тенгламаси.....	116
19.2. Жуфт корреляцион функциялар назарияси.	120
20 – БОБ ФЛУКТУАЦИЯНИНГ ТЕРМОДИНАМИК ВА СТАТИСТИК НАЗАРИЯЛАРИ	
20.1. Флуктуациянинг термодинамик назарияси	123
20.2. Бир жинсли системаларда термодинамик катталиклар флуктуацияси.	125
20.3. Флуктуациянинг статистик назарияси.....	126
21 – БОБ НОМУВОЗАНАТ ЖАРАЁНЛАР ТЕРМОДИНАМИКАСИ АСОСЛАРИ	
21.1 Локал мувозанат	129
21.2. Номувозанат термодинамикасининг асосий тенгламаси.....	131
21.3. Чизикли қайтмас жараёнлар. Онзагер муносабатлари.....	132
22 – БОБ ФИЗИКАВИЙ КИНЕТИКА АСОСЛАРИ.	
22.1 Физикавий кинетиканинг асосий тушунчалари	136
22.2. Смолуховский тенгламаси.....	138
23 –БОБ ФОККЕР-ПЛАНК ТЕНГЛАМАСИ	
23.1. Фоккер-Планк тенгламаси	141
23.2. Кинетик баланс тенгламаси	143
23.3. Планк формуласининг Эйнштейн бўйича кинетик исботи.....	144
24 – БОБ БОЛЬЦМАННИНГ КИНЕТИК ТЕНГЛАМАСИ	
24.1.Больцманнинг кинетик тенгламаси.....	146
24.2.Больцманнинг Н- функцияси.....	148
25 - БОБ ВЛАСОВ ТЕНГЛАМАСИ. ГИДРОДИНАМИКА ТЕНГЛАМАСИ. РЕЛАКСАЦИЯ ВАҚТИ	
25.1. Боголюбовнинг кинетик занжир тенгламаси.....	151
25.2. Гидродинамика тенгламаси. Релаксация вақти.....	153

I



*Низом Абдуразақович Тайланов – Физика математика фанлари
номзоди*

