А. БОЙДЕДАЕВ

КЛАССИК СТАТИСТИК ФИЗИКА

Ўзбекистон Республикаси Олий ва ўрта махсус
таълим вазирлиги педагогика институтлари
ва университетларнинг физика мутахассислиги бўйича
таҳсил олаётган талабалари учун ўқув қўлланма
сифатида тавсия этган

ТОШКЕНТ — "ЎЗБЕКИСТОН" — 2003

22.317

Тақризчилар: А.А. АБДУМАЛИКОВ
Р. МАМАТҚУЛОВ

Муҳаррир Ю.МУЗАФФАРХЎЖАЕВ

Бойдедаев А.
Классик статистик физика.
Олий ўқув юртлари талабалари учун қўлланма. —
Т.: "Ўзбекистон", 2003, — 352 б.

ISBN 5-640-02708-8

Китобда статистик физика ва статистик термодинамика асослари илмий ва услубий жиҳатдан ўзига хос тарзда баён қилинган ҳамда уларнинг муайян ҳолларга татбиқи келтирилган. Тақсимот функцияларининг услубий жиҳатдан янгича баён қилиниши янги термодинамик муносабатлар олинишига ҳамда мувозанатли статистик физика ва термодинамиканинг баъзи жиддий масалаларини (масалан, термодинамиканинг иккинчи ва учинчи қонунларини) янгича ва қулай баён этишга имкон беради.

Китоб педагогика институтлари ва университетларнинг физика мутахассислиги бўйича таҳсил олаётган юқори курслар талабаларига мўлжалланган. Китобдан шунингдек барча олий ўқув юртларининг табиий фанлар бўйича таҳсил олувчи талабалари ҳам фойдаланишлари мумкин.

ББК 22.317

$Б\frac{1604010100-44}{М351(04)2001}2003$

Аҳмаджон Бойдедаев

КЛАССИК СТАТИСТИК ФИЗИКА

Бадиий муҳаррир *У. Солиҳов*
Техник муҳаррир *Т. Харитонова*
Мусаҳҳиҳ *Н. Умарова*
Компьютерда тайёрловчи *Ф. Тўғушева*

Теришга берилди 12.04.02. Босишга рухсат этилди 16.04.03. Қоғоз бичими $84 \times 108^{1}/_{32}$.
Офсет босма усулида босилди. Шартли б.т. 18,48. Нашр т. 14,55. Нусхаси 1000.
Буюртма №330 Баҳоси шартнома асосида.

"Ўзбекистон" нашриёти, 700129. Тошкент, Навоий, 30.
Нашр № 197—2001.

Ўзбекистон Матбуот ва ахборот агентлигининг
Ғ. Ғулом номидаги нашриёт-матбаа ижодий уйи.
700129. Тошкент, Навоий, 30//700169.
Тошкент. У. Юсупов кўчаси, 86.

СЎЗ БОШИ

Бу китоб Тошкент Давлат педагогика институтида физика ихтисоси бўйича таҳсил олувчи талабалар учун ўқилган статистик физика ва термодинамика курси ҳамда семинар материаллари асосида ёзилди. Мазкур китобда статистик физика ва термодинамика асосларини етарли даражада содда баён этишга ҳаракат қилинди ва бу фанларни мустаҳкам эгаллашга кўмак бермоқ учун мисоллар ва масалалар (ечимлари билан) келтирилди.

Ушбу қўлланманинг асосий мақсади шу фаннинг асосларининг, қонун-қоидаларининг талабалар томонидан мукаммал эгалланишига қаратилган.

Физика асосий фанлар ичида етакчи ўринни эгаллайди. Статистик физика эса физиканинг асосий бўлимларидан биридир. Аммо уни асослашда бир қанча қийинчилик ва ноаниқликлар мавжуд. Шу сабабли, табиийки, статистик физика курсини баён этиш илмий ва услубий жиҳатдан мураккабдир.

Биз статистик физика асосини классик ва квант физиканинг асосий ғояларига таяниб ҳамда математик статистикадан бевосита фойдаланиб, ўзига хос янги усулда баён этишга ҳаракат қилдик.

Мазкур китоб "Классик статистик физика" ва "Квант статистик физика" деб номланган икки қисмдан иборат. Биринчи қисмда (I, III—VIII боблар) мувозанатли статистик физика асослари, мувозанатли термодинамиканинг асосий муносабатлари баён этилган. Иккинчи қисм "Квант статистик физика" квант тизим (система)ларининг мувозанатли ҳолатлари, уларнинг Бозе-Эйнштейн ва Ферми-Дирак тақсимотлари асосида тавсифланиши мувозанатли ҳолатни ўрганишдан номувозанатли ҳолатни ўрганишга ўтишда муҳим босқич ҳисобланадиган флуктуация назарияси баён этилган.

Китобнинг II боби эҳтимоллар назариясининг баъзи асосий тушунчаларига бағишланган.

Мазкур китобнинг қўлёзмасини ўқиб, ўз мулоҳазаларини билдирган ва қимматли маслаҳатлар берган профессорлар: А. Абдумаликов, М. Жўраевга, доцентлар: Р. Маматқулов, И. Исмоилов, Ж. Муҳиддиновларга муаллиф ўз миннатдорчилигини изҳор этади.

I БОБ

СТАТИСТИК ФИЗИКАНИНГ АСОСИЙ ТУШУНЧАЛАРИ ВА ТАМОЙИЛЛАРИ

Узоқ вақт мустаҳкам ҳисобланган асосга
XX аср фани ҳужум қилишдан қўрқмади.

Г. ДАРБУ

КИРИШ

Жуда кўп зарралардан (молекулалар, атомлар, электронлар ва шу кабилардан ташкил топган тизим (система) *макроскопик (термодинамик) тизим* дейилади). Физиканинг классик механика ва квант механикаси бўлимлари бундай тизимнинг ҳолатини ва унинг хоссаларини зарралар динамик ҳаракатлари ва уларнинг ўзаро таъсири асосида ўрганади.

Тизимнинг бундай динамик микроҳолатининг вакт бўйича ўзгариши зарралар кўплиги ва уларнинг ҳаракати туфайли, ғоят мураккаб характерга эга. Унинг динамик ҳаракатларини амалда тадқиқ қилиш мумкин эмас. Аммо кўп заррали тизимда мураккаб ўзгаришни аниқлайдиган динамик қонуният билан биргаликда шундай статистик қонуният ҳам борки, уни ўрганиш статистик физиканинг вазифаси ҳисобланади.

Статистик қонуниятларни ўрганиш учун динамик микроҳолатларнинг қийматлари тўпламига қаралаётган тизим нусхалари (копиялари) тўплами мослаштирилади. Динамик микроҳолатлар билан фарқланадиган тизимнинг бу нусхалари тўплами *статистик ансамбл* дейилади. Статистик ансамбл унсур (элемент)ларининг ҳолатлари тасодифий функциянинг қийматлари орқали аниқланади. Шундай қилиб, статистик физикада статистик ансамбл унсурларининг микроҳолатларини ёки унга мос параметр қийматлари эҳтимоллари тақсимотини аниқлаш масаласи қўйилади.

Статистик физиканинг асосий вазифаси ана шу эҳтимоллар тақсимоти функциясига асосланиб макроскопик тизимнинг фундаментал қонунларини кашф этиш, тушунтириш, уни характерлайдиган катталиклар (параметрлар) орасидаги асосий муносабатларни топишдан иборат. Макроскопик тизимнинг хоссаларини тавсифлаш, унинг миқдорий муносабатларини аниқлаш (топиш) учун микрофизиканинг фундаментал қонунларидан фойдаланиш зарур бўлади. Макроскопик тизимнинг статистик қонуниятларини ўрганишда **микрофизика**нинг классик механика қонунларидан ёки квант механика қонунларидан фойдаланилишига қараб, статистик физика ***классик статистик физика*** ёки ***квант статистик физика*** дейилади.

Агар макроскопик тизим термодинамик мувозанат ҳолатида бўлса, бундай тизимнинг статистик қонунларини ва ундаги миқдорий муносабатларни мувозанатли статистик физика ўрганади. Бунда, кўпинча, "мувозанатли" деган сўз тушириб қолдирилади. Агар тизим номувозанат ҳолатда бўлса, бундай тизимнинг статистик хоссаларини номувозанатли статистик физика ўрганади.

Статистик физика асосида олинган ўртача катталиклар (моментлар), уларнинг ўзгаришлари, қонунлари макроскопик физикадаги (термодинамика, гидродинамика, газодинамика ва шу кабиллардаги) параметрлар, уларнинг ўзгаришлари, қонунларига мос келади. Шу маънода статистик физиканинг вазифаси макроскопик физика ва унинг қонунларини молекуляр атомистик тасаввурлардан келиб чиқиб асослашдан ҳам иборат.

Статистик физика бир томондан классик механика ва квант механиканинг услубларига таянса-да, иккинчи томондан, унинг математик услубларининг асосида эҳтимолликлар назарияси ётади.

Шундай қилиб, статистик физика назарий физиканинг бир бўлими бўлиб, у модданинг хоссаларини ҳар томонлама ва чуқур ўрганишда, ундаги физик ҳолисаларни тадқиқ этишда жуда зарурдир.

1.1-§. ТИЗИМ ВА УНИНГ ҲОЛАТИ

Макроскопик тизимлар ташқи тизимлар билан муносабатига қараб уч турга бўлинади. Агар қаралаётган тизим ташқи тизимлар (муҳит) билан ҳеч қандай алоқада бўлмаса, яъни улар билан иссиқлик (энергия) ҳам, зарралар (масса) ҳам алмашмаса, уни ***яккаланган тизим дейилади.*** Демак, яккаланган тизимнинг энергияси ва зарралар сони ўзгармайди, улар доимий бўлади. Агар тизим ташқи тизимлар билан иссиқлик контактида бўлиб, унинг энергияси ўзгариши мумкин бўлса-ю, аммо зарралари сони (массаси) доимий бўлса, уни ***берк тизим*** деб атаймиз. Ниҳоят, агар тизим ташқи тизимлар билан энергия ва масса алмашиниши туфайли унинг энергияси ва массаси (зарралар сони) ўзгарса, бундай тизим ***очиқ тизим*** дейилади. Макроскопик тизимнинг макроскопик (термодинамик) ҳолати шу тизимни аниқловчи (тавсифловчи) термодинамик параметрларнинг қийматлари билан аниқланади. Агар тизим термодинамик мувозанатда бўлса, таърифга кўра унинг термодинамик параметрларининг, масалан, температура, босим, зичлик, концентрацияларнинг қийматлари ўзгармайди. Бу мувозанат ҳолатли макроскопик тизимни аниқловчи параметрлар сони, яъни тизимнинг термодинамик эркинлик даражалари сони фазалар қоидасига биноан аниқланади: *Эркинлик даражалари сони N тизимни ташкил этган компонентлар сони n га 2 ни қўшиб, тизимнинг фазалар сони r ни айириб ташлаганига тенг:*

$$N = n + 2 - r.$$

1. Тизимнинг макроскопик (термодинамик) параметрлари. Тизимнинг мувозанатли макроскопик ҳолатини аниқловчи параметрлар икки турли: аддитив ва интенсив характерли бўлади. Масалан, тизимнинг зарралари сони N, ҳажми V (тизимнинг қисмлари орасидаги ўзаро таъсир эътиборга олинмаганда) энергияси E, энтропияси S аддитив катталиклардир, яъни тизимнинг катталиги (масалан, N ва V) тизим қисмларининг ўшандай катталикларининг йиғиндисига тенг. Масалан, $N = N_1 + N_2$, $V = V_1 + V_2$; N_1· N_2 ва V_1, V_2 тизим қисмларининг зарралари сонлари ва ҳажмларидир.

Тизимнинг параметрлари интенсив характерга эга бўлиши мумкин. Масалан, тизимнинг температураси T, босими P, зичлиги ρ интенсив параметрлардир, яъни тизимнинг қисмларига тегишли параметрлар унинг ўшандай параметрларига тенг.

Масалан, $T_1 = T_2 = T; \rho_1 = \rho_2 = \rho.$

2. Релаксация. Тизим бирор таъсир ёки таъсирлар сабабли номувозанатли ҳолатга келган бўлса, бу таъсирлар тўхтагандан кейин тизим маълум τ вақт ўтиши билан ўзининг термодинамик мувозанат ҳолатига келади. Бу жараён ***релаксация ҳодисаси*** дейилади ва τ вақт ***релаксация вақти*** дейилади.

1.2-§. ҚАЙТАР ВА ҚАЙТМАС ЖАРАЁНЛАР

Тизимнинг параметри (ёки параметрлари) шунчалик секин ўзгарсаки, унинг ўзгириши учун кетган вақт δt шу тизимнинг релаксация вақти τ дан кичик бўлмаса, яъни

$$\delta t \geq \tau \tag{1}$$

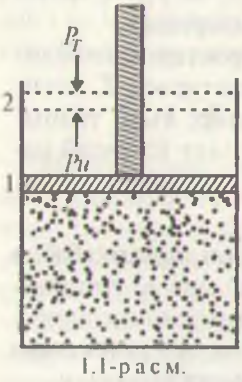
шарт бажарилса, бундай жараён (ўзгариш)да тизим ҳар доим термодинамик мувозанатли ҳолатга келиб улгуради. Бу ҳолда, яъни (1) шарт бажарилганда мувозанатли ҳолат учун киритилган параметрларни киритиш мумкин бўлади. Бундай жараёнлар ***мувозанатли*** ва ***қайтувчан жараёнлар*** дейилади.

Масалан, цилиндр поршени остида газ мувозанат ҳолатда бўлсин (1.1-расм). Поршен жуда секин юқорига кўтарилсинки, унга таъсир қилаётган ташқи босим $p_{\text{т}}$ билан газнинг поршенга босими, яъни ички босим $p_{\text{и}}$ доимо тенг бўлиши, бинобарин, газ мувозанат ҳолатда бўлиши таъминлансин. Бу ҳолда тизим (газ) 1 ҳолатдан 2 ҳолатга қандай мувозанатли кетма-кет ҳолатлардан ўтиб борган бўлса, тизим ўша кетма-кет мувозанатли ҳолатлар орқали 2 ҳолатдан 1 ҳолатга қайтади, бундай жараён ***қайтувчан*** (***квазистатик***) жараён дейилади. Жараён қайтувчан бўлиши учун у секин содир бўлиши ва $\delta t \geq \tau$ шарт бажарилиши зарур.

Тизимнинг ҳолати шундай тез ўзгартирилсаки, бундаги ўзгариш учун кетган δt вақт релаксация вақти τ дан кичик бўлса, яъни

$$\delta t < \tau \tag{2}$$

шарт бажарилса, бундай жараёнлар (номувозанатли) *қайтмас жараёнлар* дейилади.



1.1-расм.

Юқоридаги мисолда (1.1-расмга қаранг) газни 1 ҳолатдан 2 ҳолатга тез ўзгартирилганда $\delta t < \tau$ шарт бажарилса, поршень кўтарилиши чоғида цилиндрдаги газ кенгая боради ва унда ҳар хил газ оқимлари, яъни уюрмалар ва бошқа мураккаб жараёнлар содир бўлиши мумкин. Табиийки, газ 1 ҳолатдан 2 ҳолатга ўтишидаги қатор кетма-кет ҳолатлардан 2 ҳолатдан 1 ҳолатга нинг кетма-кет ҳолатлар орқали ўтиши асло мумкин эмас. Шу сабабли, бундай жараёнлар қайтмас жараёнлар дейилади. Бу ҳолда мисолдан равшан кўриниб турибдики, газ молекулалари томонидан поршенга кўрсатилаётган ички босим $P_{\text{н}}$ поршенга кўрсатилаётган ташқи босим $P_{\text{Т}}$ дан кичик бўлади, яъни $P_{\text{н}} < P_{\text{т}}$. Бошқача айтганда, номувозанатли (қайтмас) жараёндаги газ босими $P_{\text{Н}}$ мувозанатли (қайтувчан) жараёнлардаги газ босими $P_{\text{М}}$ дан кичик, яъни $P_{\text{Н}} < P_{\text{М}}$ бўлади. Демак, *муайян ташқи шароитда қайтар ва қайтмас жараёнлар билан газ ҳажмининг dV га кенгайиши газнинг номувозанатли қайтмас жараёндаги бажарган иши* $\delta A_{н} = P_{н} dV$ *унинг мувозанатли қайтувчан жараёндаги бажарган иши* $\delta A_{м} = P_{м} dV$ *дан катта бўла олмайди* (Карно теоремаси), яъни

$$\delta A_{н} \leq \delta A_{м}\,. \qquad (3)$$

Локал мувозанатли ҳолатлар. Тизим номувозанатли ҳолатда бўлиб, унда жараёнлар етарли даражада секин кечаётган бўлса, тизимнинг ҳар бир нуқтасида ва вақт моментида мувозанатли макроскопик ҳолат тушунчасини киритиш мумкин бўлса, бундай ҳолларда локал макроскопик параметрлар киритилади ва уларни ***фазо*** ва ***вақт функциялари*** деб қаралади, масалан $T\left(\bar{r},t\right), \rho\left(\bar{r},t\right)$. Бундай масалаларни умумий ҳолда номувозанатли термодинамика (хусусий ҳолларда гидродинамика, газодинамика ва бошқалар) услублари билан тадқиқ этилади. Номувозанатли термодинамика тадқиқ қиладиган тезликли жараёнлар босқичи *гидродинамика босқичи* дейилади.

Макроскопик тизимда жараёнлар етарли даражада тез кечаётган бўлса, у ҳолда макроскопик ҳолат тушунчасини киритиш жуда қийин ёки умуман бундай тушунчани киритиш имкони йўқ бўлади. Бундай ҳолларни молекуляр-кинетик назария (кинетик босқичда), умумий ҳолда (динамик босқич) микроскопик назария (классик механика, квант механика) тадқиқ қилади. Шундай қилиб, динамик, кинетик, гидродинамик, мувозанатли жараёнлар ва тўла мувозанатли ҳолат босқичларида тизимни тавсифлаш даражалари қисқариб боради, корреляциялар сусайиб боради.

Жараёнларнинг секин ва тезлиги тушунчаларини аниқлаш масаласи, яъни қайси ҳолларда динамик услубни, қайси ҳолларда молекуляр-кинетик услубни ёки номувозанатли термодинамик услубни қўллаш мумкинлиги масаласини ҳал қилишга машҳур олимлар Н.Н. Боголюбов, И. Пригожин катта ҳисса қўшдилар [1, 2]. Номувозанатли термодинамика ва молекуляр-кинетикага тегишли ҳоллар билан кейинроқ танишамиз.

1.3-§. ТИЗИМНИНГ ДИНАМИК МИКРОСКОПИК ҲОЛАТЛАРИ

Тизимнинг ҳар бир зарраси классик механикада умумлашган координаталар ва умумлашган импульслар билан аниқланади, квант механикасида эса (координаталар ёки импульслар ёки бошқа динамик катталикларга боғлиқ бўлган) тўлқин функция билан аниқланади.

Тизимни ташкил этган зарраларнинг умумлашган координаталари ва импульслари ёки тўлқин функциялари маълум бўлса, тизимнинг ҳолати аниқланган бўлади. Бундай усул билан аниқланган тизим ҳолатини *динамик микроскопик ҳолат* деб атаймиз.

Тизим зарраларининг ҳаракатлари, тўқнашишлари туфайли уларнинг координаталари ва импульслари ўзгаради. Демак, бундай динамик микроҳолат вақт ўтиши билан хатто тизим термодинамик мувозанатда бўлганда ҳам ўзгаради.

Умумлашган координаталар ва умумлашган импульслар кўп ўлчовли фазонинг координата ўқлари деб қаралса, бундай кўп ўлчовли фазода ҳар бир нуқта тизимнинг динамик микроҳолатини ифодалайди. Бундай фазо тизимнинг ***фазавий фазоси***, динамик микроҳолатни ифодалайдиган нуқта эса ***фазавий нуқта*** дейилади. Маълумки, фазавий нуқта вақт ўтиши билан ўзгаради, фазавий фазода у фазавий траектория чизади.

Қаралаётган термодинамик мувозанатли тизимнинг ҳар бир зhouseholdрасининг динамик ҳолатларини тавсифлайдиган ҳаракат тенгламаси, механика қонунларига асосан, вақтга нисбатан инвариантдир. Демак, мувозанатли тизимнинг динамик микроҳолатлари ва буларни геометрик тавсифлайдиган фазавий нуқталар тенг кучли бўлиб, улар бир-бирларига нисбатан афзалликларга ҳамда устунликларга эга эмас.

Шундай қилиб, динамик микроҳолат ва унга мос динамик параметрлар (катталиклар) вақт ўтиши билан ўзгараан, мувозанатлаги макроҳолат ва уни аниқлайдиган макропараметрлар эса ўзгармайди. Ўзгарувчи микроҳолатлар асосида ўзгармас макроҳолат, ўзгарувчи динамик катталиклар асосида эса макроскопик параметрлар қандай келиб чиқади, деган савол туғилади.

Энди биз микроҳолатлар билан макроҳолат орасидаги муносабатга, микроҳолатлардан қандай қилиб макроҳолат келиб чиқади, деган масалаларга тўхталамиз.

1.4-§. ТИЗИМНИНГ ДИНАМИК ПАРАМЕТРИ ВА УНИНГ ҚИЙМАТЛАРИ

Мувозанатлаги тизимнинг вақт ўтиши туфайли ҳосил бўлган барча динамик микроҳолатлари бир-бирига эквивалент (тенг кучли) бўлишига қарамасдан ички ва ташқи таъсирлар туфайли тизимнинг ихтиёрий физик катталик (параметр) $L(t)$нинг қийматларидан баъзилари кўпроқ вақт, баъзилари эса камроқ вақт кузатилади. Фараз қилайлик, L физик катталик

$$L_1, L_2, \ldots, L_i \ldots$$

дискрет қийматларни қабул қилсин, бунда $N \to \infty$ кузатишлар ўтказилганда L_i қиймат n_i марта кузатилган бўлсин, яъни L_i қиймат n_i та динамик микроҳолатларда қайд этилган бўлсин. Бошқача айтганда, динамик катталик L нинг бирор қийматига мос келган микроҳолатлар қанча кўп бўлса, шу қийматга мос микроҳолатлар тўпламида тизим шунча узоқ (кўп) вақт бўлади ва, демак, L нинг қиймати кўп марта кузатилади. Бу эса тизим баъзи ҳолатларда кўпроқ, баъзи ҳолатларда камроқ вақт бўлади, демакдир.

Кузатишлар сони N га, динамик микроҳолатлар сони N_A га тенг бўлганда L_i қийматга мос келган динамик микроҳолатлар сони (тўплам элементлари сони) n_i ни L_i қийматининг ***айниш карраси*** ҳам дейилади. Яккаланган тизимда табиийки,

$$L_1 = L_2 = \ldots = L = \text{const}$$

бўлади. Демак, бу ҳолда айниш карраси N_A га тенг бўлади. Умуман мувозанатли тизимнинг бу L параметри қийматлари ўзгармайди ва демак, барча динамик ҳолатларда параметрнинг қийматлари ўзаро тенг бўлгани учун N марта кузатилганида барчасида битта бир хил қиймат олинади. L — бу сақланувчи параметр (масалан, эгнергия *E*). Умумий ҳолда динамик микроҳолатлар тенг кучли (бир-бирига эквивалент) бўлса-да, аммо физик катталикнинг қийматларига мос динамик ҳолатлар тўпламлари бир-биридан фарқ қилади.

1.5-§. ДИНАМИК КАТТАЛИКЛАРНИ ВАҚТ БЎЙИЧА ЎРТАЧАЛАШ

Агар тизим термодинамик мувозанатда бўлса, уни аниқлайдиган макроскопик параметрлар, таърифга биноан, ўзгармайди. Лекин шу тизимнинг динамик микроҳолати ўзгаради. Динамик микроҳолат вақт бўйича ўзгариши ҳамда ташқи таъсир туфайли тизимнинг ихтиёрий динамик катталиги L (масалан, энергия, импульс, импульс моменти ёки бошқа катталиклар) ўзгаради ва умумий ҳолда у ҳар хил қийматлар қабул қилади.

Тизимни $t \to \infty$ вақт давомида кузатилса, у барча динамик микроҳолатларда бўлади. (Бундай тизимни ***эргодик тизим*** дейилади).

Фараз қилайлик, L катталик

$$L_1,\ L_2, \ldots,\ L_i, \ldots \tag{4}$$

қийматларни қабул қилсин. $L(t)$ катталикни $N(N \to \infty)$ марта кузатайлик. Бу ҳолда динамик катталик $L(t)$нинг ўртача қиймати қуйидагича аниқланади:

$$\overline{L_t} = \frac{1}{N} \sum_i L_i,\ \ N \to \infty. \tag{5}$$

Агар N та тажриба ўтказилганда (4) қийматлар мос равишда

$$n_1,\ n_2,\ \ldots,\ n_i\ \ldots$$

марта келиб чиққан бўлса, ўртача $\overline{L_t}$

$$\overline{L_t} = \frac{1}{N} \sum_i^{L\text{нинг қийматлари сони}} n_i,\ L_i,\ N \to \infty \tag{6}$$

йиғинди билан аниқланади. Ҳар бир тажриба ўтказиш вақтини Δt га тенг деб фараз қилсак, у ҳолда умумий кузатиш вақти $t = N\Delta t$ га, n_i та кузатиш вақтини Δt_i га тенг дейилса, динамик катталикнинг вақт бўйича ўртачаси (6)ни қуйидагича ёзиш мумкин:

$$\overline{L_t} = \frac{1}{t} \sum_i L_i \Delta t_i,\ \ t \to \infty. \tag{7}$$

Тизимнинг динамик микроҳолати вақт бўйича узлуксиз ўзгарса, унга мос бўлган L катталикнинг қиймати ҳам узлуксиз ўзгаради. L, $L + dL$ оралиқдаги $L(t)$ нинг қийматларига мос келган вақтни $dt_L = \Delta t dn_L$ билан белгиласак, динамик катталикнинг вақт бўйича ўртачаси (6) ва (7)ни

$$\overline{L_t} = \frac{1}{N} \int\limits_0^N L_n dn_t, \tag{8}$$

$$\overline{L_t} = \frac{1}{t} \int\limits_0^t L(t) dt \tag{9}$$

кўринишларда ёзиш мумкин.

Бу ерда шуни таъкидлаш лозимки, $t \to \infty$ да ўртача катталик L_t тажриба (кузатиш) бошланган вақтга боғлиқ эмас, яъни тизим термодинамик мувозанатда бўлганда $\overline{L_t}$ вақтга боғлиқ эмас. Бу эса макроҳолат ва тизимдаги флуктуацияларнинг вақтга боғлиқ эмаслигини кўрсатади.

Маълумки, мувозанат ҳолатда тизимнинг тажрибада кузатилаётган макроскопик катталиклари (масалан, температура, босим, зичлик ва бошқалар) ўзгармайди. Тажрибадан олинган бу катталикларни $\overline{L_t}$ га тенг деб қабул қилинади, бошқача айтганда, $\overline{L_t}$ макроскопик физикадаги катталикнинг ўзидир.

Амалда динамик катталикларни вақт бўйича ўртачалаш мумкин эмас. Ҳақиқатан ҳам, динамик микроҳолатни ва, демак, динамик катталик $L(t)$ ни t моментда аниқлаш учун тизимни ташкил этган ҳамма зарраларнинг ҳолатини билиш зарур. Ҳар бир зарра s эркинлик даражасига эга бўлса, N та заррадан иборат тизимнинг динамик микроҳолатини аниқлаш учун квант механикасида Ns та иккинчи даражали дифференциал тенгламалар тизимини, классик механикада $2Ns$ та биринчи тартибли каноник дифференциал тенгламалар тизимини ечиш зарур. Табиийки, динамик микроҳолатни аниқ билиш (интеграл доимийларини аниқлаш) учун яна $2Ns$ та қўшимча (чегаравий, бошланғич) шартлар берилиши керак. Масалан, бирлик ҳажмдаги газда 10^{20} дона бир атомли зарра бўлсин. Классик механикада ҳар бир зарранинг ҳолатини аниқлаш учун учта иккинчи тартибли дифференциал тенглама (Ньютоннинг иккинчи қонунига асосан ҳаракат тенгламалари) ёки олтита биринчи тартибли дифференциал тенглама (Гамильтон каноник тенгламалари) ечилиши зарур. Демак, бирлик ҳажмдаги газнинг динамик микроҳолатини аниқлаш учун $6 \cdot 10^{20}$ та биринчи тартибли дифференциал тенгламалар тизими

$$\frac{dp_i}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial q_i}; \ \frac{dq_i}{dt} = \frac{\partial H}{\partial p_i}, \ \ i = \overline{1,3N} \qquad (10)$$

ни ечиш зарур; бунда H — тизим гамильтониани; p_i, q_i — умумлашган импульслар ва умумлашган координаталар. Бундан ташқари, тизим зарраларининг ҳолатини аниқ билиш учун $6 \cdot 10^{20}$ та интеграл доимийларни аниқлаш зарур. Бунинг учун $6 \cdot 10^{20}$ та қўшимча (бошланғич, чегаравий) шартлар берилиши керак. Бундай катта сондаги тенгламалар тизимини секундига 10 млрд, ҳатто 100 млрд. операция бажарадиган ЭҲМ ҳам уддалай олмайди.

Агар тизим номувозанат ҳолатда бўлса, унга тегишли динамик катталикни ўртачалаш масаласи мураккаблашади.

Шундай қилиб, макроскопик параметрларни микрофизика (классик механика ёки квант механикаси) асосида аниқлашда боши берк кўчага кириб қолингандай. Аммо статистик физикада бу масалани ҳал этиш йўли топилди.

1.6-§. СТАТИСТИК МИКРОҲОЛАТ. СТАТИСТИК АНСАМБЛЬ

Статистик физикада статистик ансамбль тушунчаси киритилади (уни биринчи марта америкалик олим В. Гиббс киритган). Бу тушунчага биноан, тизим билан термодинамик жиҳатдан айнан бир хил бўлган, аммо динамик жиҳатдан (тизим зарраларининг ҳолатлари жиҳатдан) фарқли бўлган жуда кўп тизимлар тўплами (ансамбли) тасаввур этилади. Бу тизимлар биз қараётган реал тизимнинг копиялари (нусхалари) деб қаралади.

Гиббснинг бу фундаментал тушунчаси — статистик ансамбль ва унинг элементларини яққолроқ тушуниш учун қуйидаги оддий мисолларни қарайлик.

Маълум идиш ичида битта зарра ҳаракатда бўлсин. Ўзининг ҳаракати ва идиш девори билан тўқнашишлари туфайли зарранинг динамик ҳолати вақт бўйича ўзгаради.

а) Фараз қилайлик, зарра идиш девори билан қайишқоқ (эластик) тўқнашсин, яъни энергия алмашиниши собир бўлмасин. Бу ҳолда зарранинг импульси *p* ва координатаси *q* ўзгариши туфайли динамик микроҳолат ўзгаради, аммо зарранинг энергияси ўзгармайди. Бундай динамик микроҳолатлар тўпламига энергияси бир хил бўлган, вақт бўйича ўзгармайдиган, аммо ҳар хил қийматли тасодифий катталиклар *p*, *q* билан аниқланадиган статистик микроҳолатлар постулат сифатида мослаштирилади. Қаралаётган зарранинг копиялари (нусхалари) ана шу статистик микроҳолатларда турибди деб қаралади ва бу копиялар (нусхалар)ни ***зарранинг статистик ансамбли*** деб аталади.

Шундай қилиб, битта реал зарра ўрнида чексиз кўп зарралар тасаввур этилиб, улар вақт бўйича доимий деб қаралади; статистик ансамбль элементлари — бу ҳар хил динамик микроҳолатлардаги зарранинг нусхалари. Энди бундай микроҳолатларни ва, демак, ансамбль элементларини тасодифий деб қаралиб, унинг содир бўлиш эҳтимолликлари ҳақидаги масалани ечиш лозим бўлади. Динамик микроҳолатлар тенг кучли (эквивалент) бўлгани ва уларнинг ҳар бирига постулат сифатида статистик микроҳолат мослаштирилгани туфайли бу статистик микроҳолат тенг кучли, яъни тенг эҳтимоллидир. Бу статистик микроҳолатларнинг энергияси қийматлари бир хил. Бир хил энергияли ҳолатларга бир хил эҳтимоллик мос келади.

Эркин зарра энергияси $E = p^2/2m$ доимий (ўзгармайди). Статистик физикада яккаланган (яъни энергияси ўзгармайдиган) тизимнинг микроҳолатлари тенг (текис) эҳтимолли деб, постулат сифатида қабул қилинади[1].

б) Зарра идиш девори билан тўқнашганда энергия алмашинишини содир бўлиши мумкин бўлсин. Бу ҳолда зарра идиш девори билан контактда бўлгани, идиш эса ташқи тизимлар билан контактда бўлгани сабабли, унинг энергияси (0, ∞) оралиқда ўзгаради. Демак, микроҳолатлар зарра энергияси E нинг (0, ∞) оралиқдаги қийматларига мос ёки p^2 нинг (0, ∞)даги қийматларига мос равишда ўзгаради. Энергия E (ёки p ва q)ни тасодифий катталик деб қараб, ҳар бир динамик микроҳолатга статистик ансамбль элементи мослаштирилади.

---

[1] Динамик (механик) нуқтаи назардан тенг кучли (эквивалент) ҳолатларга эга булган заррани статистик ансамбль билан алмаштиришда статистик физикадаги микроҳолатларнинг текис, тенг эҳтимоллиги ҳам ўз аксини топади.

Шундай қилиб, битта зарранинг вақт бўйича ўзгариши туфайли ҳосил бўлган динамик микроҳолатлар тўплами ўрнига шундай зарраларнинг вақт бўйича ўзгармайдиган статистик микроҳолатлари тўплами — статистик ансамбль мослаштирилади ва бундай ҳар бир заррани ва унга мос микроҳолатни тасодифий катталик деб қаралади. Қуйидаги асосий постулатни қабул қиламиз: *статистик микроҳолатлар тенг эҳтимолли*[1]. Демак, статистик ансамбль элементлари ҳам тенг эҳтимолли. Бу постулат асосида статистик физиканинг асосини баён этишнинг, тақсимот функцияларини исбот қилишнинг янги имконияти туғилади.

Фараз қилайлик, идишдаги N та заррадан иборат газ идиш девори билан энергия алмаштириши мумкин бўлсин. Газ зарраларининг ҳаракатлари туфайли газнинг динамик микроҳолатлари вақт бўйича ўзгаради. Тизимнинг энергияси E умумий ҳолда $(0, \infty)$ оралиқда ўзгаради.

Умумий ҳолда ҳар хил энергияли динамик микроҳолатларнинг ҳар бирига, Гиббс ғоясига биноан, статистик микроҳолат мослаштирилади. Тизимнинг умумлашган координаталари $q_1, q_2, ..., q_i, ...$ ва умумлашган импульслари $p_1, p_2, ..., p_i, ...$ ни вақт бўйича ўзгармайдиган тасодифий катталиклар билан алмаштирилади. Ҳар бир статистик микроҳолат шу тасодифий катталикларнинг қийматлари орқали аниқланади.

Шундай қилиб, тизимнинг вақт ўзгариши туфайли содир бўладиган динамик микроҳолатларининг тўпламига шу тизимнинг вақт бўйича ўзгармайдиган микроҳолатлари тўплами — статистик микроҳолатлар тўплами, (таъриф бўйича) мослаштирилади. Статистик микроҳолатлардаги тизим нусхаларининг тўпламини *тизимнинг статистик ансамбли* дейилади.

Демак, мувозанатли статистик физикада (статистик ансамбль тушунчасига асосан) тизимнинг динамик микроҳолатлари тўпламига вақт бўйича ўзгармайдган қаралаётган динамик тизим нусхалари тўплами мослаштирилади. Бу мослаштиришнинг фундаментал аҳамияти шундаки, динамик катталик қийматлари тўплами статистик ансамбль тушунчаси асосида тасодифий катталик қийматлари тўплами би-

---

[1] Ҳозиргача статистик физикада бундай постулат фақат яккаланган тизим учун ўринли деб қабул қилинган эди.

[illegible] тирилади. Статистик физикада ҳар иккала қийматлар тўпламлари, бир-бирига айнан тенг деб қабул қилинади. Бу тенглик эса эргодик теореманинг маъносини ташкил этади.

1.7-§. МИКРОҲОЛАТЛАР БЎЙИЧА ЎРТАЧАЛАШ

Фараз қилайлик, L тасодифий катталик

$$L_1,\ L_2,\ \dots\ L_i,\ \dots \tag{11}$$

қийматларини қабул қилиши мумкин бўлсин. Агар N марта тажриба ўтказилганда L тасодифий катталикнинг (11) қийматлари мос равишда

$$n_1,\ n_2,\ \dots\ n_i,\ \dots$$

марта келиб чиққан бўлса, ўртача қиймат

$$\bar{L}_N = \frac{1}{N}\left(n_1L_1 + n_2L_2 + \dots n_iL_i + \dots\right) = \frac{1}{N}\sum_i n_iL_i,\ \sum_i n_i = N \tag{12}$$

тенглик асосида топилади; бунда n_i катталик L нинг L_i қиймати келиб чиқиши сони.

$$W_i = \frac{n_i}{N},\ i = 1, 2, 3, \dots \tag{13}$$

белгилашни киритиб (12)ни

$$\bar{L}_N = \sum_i W_iL_i \tag{14}$$

кўринишда ёзиш мумкин. Ҳар бир ўлчаш Δt вақт давом этган бўлса, $n_i = \Delta t_i/\Delta t$ каби ёзиш мумкин. Бу ҳолда (13) нисбатни

$$W_i = \frac{\Delta t_i}{t},\ t = N\Delta t \to \infty \tag{15}$$

кўринишда ёзиш мумкин. $W_i = n_i/N$ нисбат ноль билан бир оралиқда ўзгаради. $N \to \infty$ бўлганда, агар $W_i = n_i/N$ нисбат аниқ бир қийматга (лимитга) интилса, уни L тасодифий катталикнинг L_i қиймат қабул қилиши эҳтимоли деб қабул қилинади[1].

Бу ҳолда, (13) ёки (15) га асосан, агар тасодифий катталик L нинг қабул қилиши мумкин бўлган қийматлари

---

[1] Эҳтимоллик ва унга тегишли баъзи тушунча ҳамда теоремалар II бобда келтирилади.

L_1, L_2 ..., L_i, ... нинг эҳтимолликлари W_1, W_2 ..., W_i, .. берилган бўлса, уларни мос равишда кўпайтириб, сўнг йиғиб ўртача қийматни (моментни) (14) тенглик асосида топилади. Шундай қилиб, статистик физикадаги асосий масаланинг ечилиши эҳтимоллар тақсимоти W_1, W_2 ..., W_i, ... нинг берилишига боғлиқ бўлиб қолди.

Агар тасодифий катталик L узлуксиз ўзгарса, у ҳолда L катталикнинг L, $L + dL$ оралиқда бўлиш эҳтимоллигини $dW(L)$ билан белгиласак, (14) ифода ўрнига қуйидагини ёзилади:

$$\overline{L}_N = \int_{(L)} L dW(L) \qquad (16)$$

ёки

$$dW(L) = \frac{\partial W(L)}{\partial L} dL = f(L)dL,$$

тенгликдан фойдалансак:

$$\overline{L}_N = \int_{(L)} Lf(L)dL, \qquad (17)$$

бунда

$$f(L) = \frac{\partial W(L)}{\partial L} \qquad (18)$$

эҳтимолликлар зичлиги. Физикада (18)ни эҳтимолликлар тақсимот функцияси дейилади. Демак, бу ҳолда ўртача арифметик қиймат $\overline{L}_N$ ни топиш учун эҳтимоллар зичлиги $f(L)$ ни билиш зарур.

Эҳтимолликлар учун қуйидаги нормалаш шарти ўринли: узлукли (дискрет) ҳол учун:

$$\sum_i W_i = 1, \qquad (19)$$

узлуксиз ҳол учун:

$$\overline{L}_N = \int_{(L)} dW(L) = \int_{(L)} f(L)dL = 1. \qquad (20)$$

Эргодик теорема: ***вақт бўйича олинган ўртача $\overline{L}_t$ билан тасодифий қийматлар тўплами бўйича олинган ўртача ўзаро тенг, яъни***

$$\overline{L}_t = \overline{L}_N. \qquad (21)$$

Демак, макроскопик параметрни аниқлаш учун эҳтимолликлар тақсимоти W_1, W_2 ..., W_i, ... ёки эҳтимолликлар [illegible] Д(Г)ни аниқлаш — статистик физиканинг марказий масаласи эканлиги аён бўлади. Эргодик теоремага асосан вақт бўйича ўртачалаш микроҳолатлар бўйича ўртачалаш билан алмаштирилади. Номувозанат ҳолатни бу теорема асосида қарашда жиддий қийинчиликка дуч келишади, чунки макроскопик параметрлар (бундай тушунчаларни киритиш мумкин бўлган ҳолларда) вақтга боғлиқ. Шу сабабли вақтга боғлиқ микроҳолатлар ва, демак, вақтга боғлиқ тасодифий катталиклар киритилади; сўнгра уларнинг қийматларининг эҳтимолликлари асосида аниқланган ўртача қийматни тажрибада олинган физик катталикка айнан тенглаштирилади.

1.8-§. МИКРОҲОЛАТЛАР ВА УЛАРНИНГ ЭҲТИМОЛЛИКЛАРИ

Статистик ансамбль назарияси ва тақсимот функцияларининг қатъий асослаш ҳозиргача ечилмаган муаммодир (қ. Кирилин, [5] 27-бет). Бунинг асосий сабабларидан бири, [illegible], динамик ва статистик микроҳолатлар, статистик ансамбл ва унинг элементлари ва микроҳолатлар борасидаги тушунчаларни талқин этишда ноаниқликлар борлиги туфайлидир. Биз қуйида шу тушунчаларга тўхталамиз.

Мувозанатдаги тизимнинг динамик микроҳолатлари шарт-шароит ўзгармаганда тенг кучли ҳолатларнинг бири иккинчисидан афзаллиги ёки камчилиги йўқ деб айтган эдик. Динамик ҳолатлар динамик тенгламалар асосида аниқланади, бу тенгламалар эса вақт алмашинишига нисбатан инвариантдир, шунинг учун хатто улар қайтувчан эканлигини ҳам айтган эдик. Ана шу динамик микроҳолатларга таъриф асосида мослаштирилган статистик микроҳолатлар тенг эҳтимолли ёки узлуксиз ҳолда текис тақсимотга эга. Ҳозирда фақат яккаланган тизимнинг микроҳолатларини тенг эҳтимолли ёки текис тақсимотга эга деб, асосий постулат сифатида қабул қилинади. Биз эса постулат сифатида мувозанатдаги тизимларнинг статистик микроҳолатлари тенг эҳтимолли ёки текис тақсимланган деб қабул қиламиз. Бу асосий постулатга асосан, статистик ансамбль элементларининг эҳтимоллари ҳам тенг эҳтимолли ёки текис тақсимланган. Бошқача айтганда, ўз маъноларига кўра, динамик микроҳолатлар тўплами статистик микроҳолатар тўплами ва статистик ансамбль элементлари тўплами эквивалент тўпламлардир.

Биз юқорида L физик катталикнинг қабул қилиши мумкин бўлган L_i қийматлари ва уларнинг W_i эҳтимоллари (i = 1, 2,...) умумий ҳолда ҳар хил дедик. N марта тажрибалар ўтказилганда L_i қиймат n_i марта келиб чиқади, деб фараз этилди.

Ана шу L_i қийматга мос тизимнинг i-микроҳолати мавжуд дейилса, бундай микроҳолатлар эҳтимолликлари, табиийки умумий ҳолда ҳар хил бўлиши лозим. Асосий постулатга асосан, статистик микроҳолатнинг эҳтимоллиги I/N билан аниқланади. Аммо N марта ўлчанганда n_i марта статистик микроҳолатнинг келиб чиқиши L_i қийматнинг эҳтимоллигини аниқлайди, яъни L_i нинг келиб чиқиш эҳтимоли $W_i = n_i/N$ нисбатни аниқлайди. Биз тизимнинг L_i га мос W_i эҳтимолли микроҳолати тушунчасини киритамиз. Умумий ҳолда W_1, W_2, ... W_i ... лар ҳар хил бўлгани учун микроҳолатлар ҳам ҳар хил бўлади. i-микроҳолатнинг эҳтимоллиги $W_i = n(I/N)$ — бу эҳтимолликларни қўшиш теоремасига асосан, n_i та статистик микроҳолатдан ихтиёрий бирортасининг келиб чиқиш эҳтимоллигидир. Асосий постулатга асосан статистик микроҳолатнинг эҳтимоллиги ($1/N$)га тенг. Шундан кўринадики, микроҳолатлардаги статистик микроҳолатлар сони n_i микроҳолатни аниқлашда жуда муҳим аҳамиятга эгадир. Бу n_i ни i-микроҳолатнинг ***термодинамик эҳтимоллиги*** дейилади. Бу ерда шуни таъкидлаймизки, тажрибалар сони ёки кузатишлар сони N, дискрет ҳол бўлганда, статистик ҳолатлар сони яъни ансамбль элементлари сони N_A га каррали бўлиши талаб этилади. Акс ҳолда қаралаётган тизимнинг микроҳолатлари тўплами қаралаётган тизимнинг макроҳолатини тавсифлаб беролмай қолади. Демак,

$$N = kN_A$$

шарт бажарилиши талаб этилади. Бунда k — 1, 2, 3 ...; N_A — статистик микроҳолатлар (ансамбль элементлари) сони.

Энди шу L_1, L_2,... L_i ... қийматлар эҳтимолларига мослаштирилган микроҳолатлар эҳтимолликлари W_1, W_2,... W_i ... тақсимотини аниқлайлик.

1.9-§.МИКРОҲОЛАТЛАР ЭҲТИМОЛЛИКЛАРИ ТАҚСИМОТИ

Ҳозирги замон статистик физикасида ташқи тизимлар билан иссиқлик (энергия) контактида бўлган тизимнинг микроҳолатларидаги энергия қийматлари Гиббснинг каноник тақсимоти билан тавсифланади. Аммо буни асослаш учун мавжуд усулларда яккалган тизимнинг микроҳолатларининг тенг тақсимланиши ёки текис тақсимланиши ҳақидаги асосий постулатдан ташқари бир қанча шартлар ҳам бажарилиши талаб этилади. Шу сабабли, машҳур олим Р. Кубо статистик физиканинг асосланишида кўпгина ноаниқликлар мавжуд деганда, Д.Н. Зубарев эса ансамбль назариясини яратиш ҳамда эҳтимолликлар тақсимоти функциясини асослаш мураккаб муаммо бўлиб, хатто бу муаммони қандай даражада ҳал қилиш мумкинлиги ҳам ноаниқ эканлигини айтганда тўла ҳақлидирлар. Чунки бугунда ансамбллар назариясининг ҳамда тақсимот функцияларининг асосланишини назарий-мантиқий жиҳатдан мукаммал деб бўлмайди. Шу сабабли ҳам статистик физиканинг асосларини баён этишда бир қатор муаммолар мавжуддир.

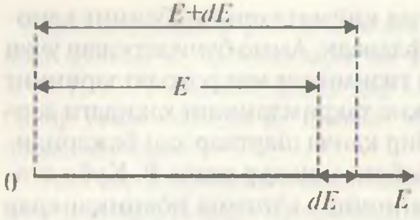
Энди юқорида келтирилган асосий тушунчаларга таяниб, шу муаммолар устида тўхталамиз.

Ташқи муҳит билан энергетик контактда бўлган тизимнинг статистик микроҳолатлари ва уларга мос энергияси (бу тасодифий катталик)нинг қийматлари эҳтимолликлари асосий постулатга асосан узлуксиз ҳолда текис тақсимланган ёки дискрет ҳолда тенг эҳтимолли бўлади. Энергиянинг қийматларини

$$E_1 \leq E_2 \leq \ldots \leq E_{i-1} \leq Ei \leq \ldots$$

тартибда белгилайлик; бунда энергиянинг қиймати E_i га тенг бўлишлиги, шу вақтнинг ўзида унинг E_1, E_2 та, ... E_i ... қийматларга тенг эмаслигини тақозо этади. Энергиянинг бундай қийматлари эҳтимолликлари текис тақсимланган (тенг эҳтимолли) бўлмай, улар (O, E) энергия оралиғи узунлигининг қийматлари эҳтимолликлари билан аниқланади. Юқоридаги L нинг қийматлари (11) ни оралиқ узунлигининг қийматлари деб тушуниш керак. Статистик физика асосини баён этишга аниқлик киритиладиган бундай муҳим фикрни ҳар доим назарда тутмоқ лозим.

Энергиянинг қийматлари узлуксиз бўлсин. Бу ҳолда энергия қиймати (O, E) оралиқда бўлмасин; E, $E + dE$ да бўлиши эҳтимоли, яъни "вектор" E нинг қиймати E, $E + dE$ да бўлиш эҳтимоли $dW(E)$ ни аниқлайлик. Бу $dW(E)$ мураккаб ҳодиса эҳтимолидир: E "Вектор"нинг учи E, $E + dE$ да бўлиш



1.2-расм.

эҳтимоли текис тақсимланиши ҳақидаги постулатга асосан E, $E + dE$ оралиқдаги статистик микроҳолатлар сони $dn(E)$ га мутаносиб. Энергия қийматининг (O, E) оралиқда бўлмаслик эҳтимолини $P(E)$ билан белгиласак, изланаётган эҳтимолликни

$$dW(E) = \frac{1}{Z} P(E)dn(E) \tag{22}$$

кўринишда ёзиш мумкин. Бунда Z — нормалаш шартидан топилади.

$P(E)$ ни аниқлайлик. Бунинг учун (O, E) ни dE оралиқлар йиғиндисидан иборат деб қарайлик (1.2-расм).

Асосий постулатга биноан, (O, E) оралиқда энергия қийматининг бўлиш эҳтимоли E га мутаносиб ёки βE га тенг. dE оралиқдаги статистик микроҳолатда бўлиш эҳтимоллиги эса dE га мутаносиб ёки βdE га тенг ("масштаб" параметри β аниқланиши лозим). dE даги шу статистик микроҳолатларда E нинг қиймати бўлмаслиги эҳтимоли эса

$$(1 - \beta dE) \tag{23}$$

билан аниқланади. Агар (O, E) оралиқни n та тенг dE ларга бўлсак, бу оралиқлардан барчасида E нинг қиймати бўлмаслиги (яъни улардаги статистик микроҳолатларда бўлмаслиги бир-бирига боғлиқ бўлмаган n та воқеанинг бир вақтда содир бўлиши) шу (23) эҳтимоллар кўпайтмасига тенг, яъни:

$$P(E) = (1 - \beta dE)^n$$

$E = ndE$ да n ни чексизликка интилтириб, энергия қийматининг (O, E) оралиқдаги статистик микроҳолатларда бўлмаслик эҳтимоли $P(E)$ ни топамиз:

$$P(E) = \lim_{n\to\infty}\left(1 - \frac{\beta E}{n}\right)^n = e^{-\beta E} \tag{25}$$

Бу ерда шуни яна таъкидлаймизки, статистик микроҳолатлар ва статистик ансамбль элементлари (тизим нусхалари) бир-бирига боғлиқ эмас.

Демак, изланаётган энергия қийматлари эҳтимолликлари тақсимоти

$$dW(E) = \frac{1}{Z} e^{-\beta E} dn(E) \tag{26}$$

ифода билан аниқланади. Бунда

$$f(E) = \frac{1}{Z} e^{-\beta E} \tag{27}$$

бир микроҳолатга тўғри келган эҳтимолликлар зичлиги. Шунинг учун дискрет қийматлар бўлган ҳолда

$$W_i = f(E_i) = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_i} \tag{28}$$

ифода билади. Буларда номаълум параметр Z ни нормалаш шарти

$$\int_E dW(E) = \frac{1}{Z}\int_0^\infty e^{-\beta E} dn(E) = 1$$

ёки

$$\sum_i W_i = \frac{1}{Z}\sum_i e^{-\beta e} = 1$$

ифодалардан

$$Z = \int_0^\infty e^{-\beta E} dn(E) \tag{29}$$

ёки

$$Z = \sum_i e^{-\beta E_i} \tag{30}$$

эканлигини аниқлаймиз. Бу ерда йиғинди (ёки интеграл) микроҳолатлар сони билан аниқланади. Z — статистик интеграл (йиғинди) дейилади.

Текис тақсимотга мисол келтирайлик.

Мисол. Ядро емирилиши. Ҳар бир радиоактив ядро вақт бўйича емирилиши эҳтимоллиги *apriori* текис (тенг) тақсимот деб қабул қилинади. Бу ҳолда ядронинг $(0, t)$ вақтда емирилмасдан dt вақтда емирилиши мураккаб воқеадир; бу воқеанинг эҳтимоллиги $dW(t)$ вақт dt да ядронинг емирилиш эҳтимоли, текис тақсимотга асосан, dt ёки λdt билан ҳамда $(0, t)$ вақт оралиғида емирилмаслик эҳтимоли $P(t)$ билан аниқланади, яъни

$$dW(t) = P(t)\lambda dt. \tag{1}$$

$P(t)$ ни топиш учун $(0, t)$ ни n та dt оралиқчаларга бўламиз. Бу оралиқчаларнинг ҳар бирида емирилиш эҳтимоллиги λdt га тенг ва демак, емирилмаслик эҳтимоллиги $(1 - \lambda dt)$ га тенг. $(0, t)$ оралиқда емирилмаслик эҳтимоллиги $P(t)$ шу оралиқчаларнинг ҳаммасида емирилмаслик эҳтимолликларининг кўпайтмасидан иборат, яъни

$$P(t) = (1 - \lambda dt)^n = (1 - \lambda t/n)^n \to e^{-\lambda t} \ (n \to \infty). \qquad (2)$$

Демак, изланаётган эҳтимоллик

$$dW(t) = \lambda e^{-\lambda t} dt \qquad (3)$$

$t = 0$ да N_0 та ядро бўлса, t вақтгача емирилмай қолган $N(t)$ та ядро ($P(t) = N(t)/N_0 = e^{-lt}$ дан)

$$N(t) = \mathrm{N}_0 \ e^{-\lambda t} \qquad (4)$$

ифода билан аниқланади.

1.10-§. ЭНТРОПИЯ

Тизимнинг

$$1, \ 2, \ 3, \ \ldots, \ i, \ \ldots \qquad (31)$$

дискрет микроҳолатлари

$$W_1, \ W_2, \ \ldots \ W_i \ldots \qquad (32)$$

эҳтимолликларни қабул қилсин. Таърифга кўра, динамик микроҳолатлар тўплами, статистик микроҳолатлар тўплами ва статистик ансамбль элементлари тўплами тенг кучли, яъни уларнинг элементлари сонлари бир-бирига тенг.

N марта статистик микроҳолатлар билан тажриба ўтказилганда (31) микроҳолатлар (ёки N марта статистик ансамбль кузатилганда унинг элементлари) мос равишда

$$n_1, \ n_2, \ \ldots \ n_i \ldots \qquad (33)$$

марта келиб чиққан бўлсин. Бошқача айтганда, тизим устида N марта тажриба ўтказилганда у (31) микроҳолатларда мос равишда (32) эҳтимолликлар билан кузатилган бўлсин. Бунда n_i/N нисбатнинг лимити, яъни

$$\lim_{N \to \infty} n_i \,/\, N = W_i \qquad (34)$$

i микроҳолатининг келиб чиқиш эҳтимоллигини кўрсатади. Асосий постулатга асосан статистик микроҳолатнинг келиб чиқиш эҳтимоллиги $1/N$ га тенг. n_i тадан ихтиёрий бирининг келиб чиқиши — бу микроҳолатнинг келиб чиқиши эҳтимоли n_i/N га тенг, яъни $W_1 = n_i/N$ бўлади. (31) микроҳолатларнинг N марта тажриба ўтказилганда мос равишда $n_1, n_2, ..., n_i, ...$ марта келиб чиқиш (яъни статистик ансамбль элементларининг маълум (масалан, l) тақсимоти (33)нинг) эҳтимоллиги $W(l)$ (32) асосида

$$W(l) = W_1^{n_1}(l) W_2^{n_2}(l) W_i^{n_i}(l) = \prod_i^N W_i^{n_i}(l) \qquad (35)$$

ифода билан аниқланади. Ансамбль элементларининг тизим микроҳолатлари бўйича тақсимотининг эҳтимоллиги $W(l)$ фақат шу қаралаётган тизимнинг статистик катталигидир. $W(l)$ эҳтимоллик ўзининг маъносига кўра, умумий ҳолда агар тизим номувозанат ҳолатда бўлса, унинг макроскопик ҳолати ўзгариши сабабли (релаксация туфайли) микроҳолатлар сони (31) ҳам, микроҳолатлар эҳтимолликлари (32) ҳам ўзгаради ва, демак, $W(l)$ эҳтимоллик ҳам ўзгаради. Аммо тизим мувозанат ҳолатда бўлса, $W(l)$ эҳтимоллик доимий бўлади.

Ҳамма микроҳолатларда бўла олиши мумкин бўлган тизим ***эргодик тизим*** дейилади. Қуйида мувозанатдаги эргодик тизимни қараймиз. Фараз қилайлик, тизимнинг ҳамма микроҳолатлари бир-бирига тенг, яъни $W_1 = W_2 = ... = W_i = ...$ бўлсин. Бу ҳолда

$$W_l = w^{n_1+n_2+...+n_i+...} = w^N$$

Ва бундан: $\frac{\ln W}{N} = \ln w$ — статистик ансамблнинг ҳар бир элементига тўғри келган статистик катталик. Умумий ҳолда статистик ансамблнинг N та элементларининг микроҳолатлар бўйича тақсимланишларининг эҳтимолликлари учун нормалаш шарти $\sum_l^M W(l) = 1$, бунда M — тақсимланишлар сони. Мувозанатдаги тизим учун $W(l)$ доимий бўлгани туфайли нормалаш шартини $MW(l) = 1$ кўринишда ёзиш мумкин, бундан эса қуйидагиларни оламиз:

$$-\ln M = \sum_i n_i \ln W_i \le 0$$

ёки

$$\frac{\ln M}{N} = -\sum_i \frac{n_i}{N} \ln W_i = -\sum_i W_i \ln W_i \geq 0. \qquad (36)$$

(36) ифода ҳар бир статистик элементга тўғри келган ўртача статистик катталикдир. $M = e^{+J}$ белгилашни киритайлик ($J \geq 0$). Бу ҳолла

$$J = \ln M = -\sum_i n_i \ln W_i \qquad (37)$$

$J \geq 0$ — информация миқдори дейилади. Ҳар бир элементга тўғри келган ўртача информацияни аниқлаш учун J ни N га бўлиб, Гиббснинг энтропия ифодаси — Шеннон формуласини оламиз:

$$S = J / N = -\sum_i \frac{n_i}{N} \ln W_i = -\sum_i W_i \ln W_i \qquad (38)$$

ёки

$$S = -\sum_i W_i \ln W_i = \sum_i W_i \ln (1 / W_i) = \sum_i s_i W_i , \qquad (39)$$

бунда

$$s_i = \ln(1 / W_i) \qquad (40)$$

ифода ***микроҳолатнинг энтропияси*** деб аталади. Умумий қоидага кўра:

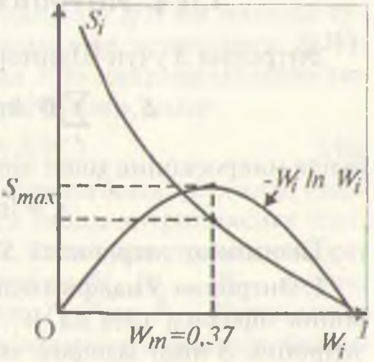
$$S = < s > \qquad (41)$$

тизимнинг энтропияси (информация назариясида ***информацион энтропия***) дейилади. (39) ифодада $\sum_i W_i \ln W$ даги ҳар бир ҳад $- W_i \ln W_i \geq 0$ бўлгани учун энтропия $S > 0$ бўлади (1.3-расм). Микроҳолат энтропияси $s_i = \ln(1/W_i)$ микроҳолат эҳтимоллиги W_i ортиши билан монотон камайиб борувчи катталикдир (1.3-расм).

s_i нинг ҳолатлар бўйича ўртачаси термодинамикадаги $S \geq 0$ энтропиядан иборат. Яккаланган тизим учун энергия ўзгармайди ва микроҳолатлар эҳтимолликлари ҳам ўзаро тенг бўлади. Бу ҳолда $S = s$ тенглик ўринли бўлади.

Фараз қилайлик, микроҳолат эҳтимоллиги $W = 1$, яъни микроҳолат битта бўлсин. Бу ҳолда $S = s = 0$ тенглик ўринли бўлади, яъни тизимнинг энтропияси нолга тенг бўлади.

Микроҳолат битта бўлганда, юқорида айтилганларга кўра, динамик микроҳолат ҳам битта бўлади; у тизимдаги зарралар ҳаракати бир-бирига нисбатан содир бўлмайди (тизим тўлалигича ҳаракатланиши мумкин, лекин бу ҳаракат механик ҳаракат бўлиб, статистик физика бундай ҳаракатларини тадқиқ қилмайди). Акс ҳолда зарралар ҳаракати туфайли динамик микроҳолатлар ва, демак, статистик ансамбль элементлари ва бундан эса микроҳолат ташкил топган бўлур эди. Зарраларни ҳаракатда бўлмаган тизимнинг ҳолати (асосий ҳолатдаги ҳаракати бундан мустасно) бу тўла тартиблилик ҳолатидир. Демак, ***тўла тартиблилик ҳолатида тизим энтропияси S нолга тенг.*** Бу ифода ***Нернст теоремаси дейилади***. Бир-бирига нисбатан зарралар ҳаракати юзага келса, тизимнинг температураси T нолдан фарқли бўлади ва тўла тартиблилик бузилади, тартибсизлик (хаотизация) юзага келади. Бу ҳолда $W < 1$ бўлади ва, демак, $S = \ln 1/W$ ортади (W камайиши билан), умуман тизим энтропияси S ҳам ортади (1.3-расм). Бошқача айтганда, тизимнинг энтропияси S (шунингдек микроҳолат энтропияси s_i ҳам) тартибсизлик даражасини тавсифлайдиган катталикдир.



1.3-расм.

Агар яккаланган тизимда тартиблиликлар (масалан, оқимлар ва бошқалар) бўлса, маълум вақт ўтиши билан тартибсизликларга ўтадилар ва тизимда термодинамик мувозанат ҳосил бўлади; бошқача айтганда, энг юқори даражадаги тартибсизлик ҳолати юзага келади; бу ҳолда унинг энтропияси энг катта (максимал) қийматни қабул қилади.

Энтропия S ифодаси (39) дан кўринадики, унинг ҳар бир ҳади $W \ln 1/W$ максимум қийматдан ўтади. $W \ln 1/W$ ҳадининг максимум қийматини топиш учун ундан ҳосила олиб, нолга тенглаштирилади, яъни $\partial (W \ln 1/W)/\partial W = 0$ дан $W_{max} = e^{-1} \approx 0,37$ ни топамиз. Демак, $(W \ln 1/W)_{max} = 0,37$ (1.3-расм).

1.11-§. ЭНТРОПИЯНИНГ ХОССАЛАРИ

Энтропия S учун Шеннон (Гиббс) формуласи

$$S = -\sum_i W \ln W_i = \sum_i s_i W_i \ ,$$

бунда микроскопик ҳолат энтропияси

$$s_i = \ln 1 / W.$$

Тизимнинг энтропияси S қуйидаги хоссаларга эга:

1. Энтропия S манфий бўлмаган ҳақиқий катталик. Энтропия ифодаси (39) да $W_i \geq 0$ ва $S_i \geq 0$ бўлгани учун энтропия S нинг манфий эмаслиги, яъни $S \geq 0$ эканлиги келиб чиқади.

2. Агар тизимнинг микроҳолатлари тенг эҳтимолли (текис тақсимланган) бўлса, яъни

$$W_1 = W_2 = \ldots = W_i = \ldots = W$$

бўлса, унинг энтропияси $S(W)$ максимум қиймат қабул қилади.

Микроҳолат эҳтимоллиги $W_i = n_i/N$ ни эътиборга олиб, информация ифодасини

$$J = -\sum_i n_i \ln W_i = N \ln N - \sum_i n_i \ln n_i \qquad (42)$$

кўринишда ёзайлик; бунда $\sum_i n_i = N = kN_A$; N_A — статистик микроҳолатлар (статистик ансамбль элементлари) сони; $k = 1, 2, 3, \ldots$

а) Микроҳолатлар тенг эҳтимолли ҳолда $n_i = 1$ бўлади (статистик микроҳолатлар тенг эҳтимолли). Бу ҳолда информация $J(W)$, $n_i = 1$ эканлигидан $\ln n_i = 0$ бўлгани учун,

$$J(W) = \mathrm{N}ln\mathrm{N} \qquad (43)$$

ифода билан аниқланади, энтропия $S(W)$ эса

$$S(W) = \ln N \qquad (44)$$

бўлади.

б) Тенг эҳтимолли бўлмаган барча ихтиёрий ҳолларда $n_i > 1$ бўлгани учун $\ln n_i > 0$ бўлади ва, демак, (42) да йиғиндининг ҳар бир ҳади $n_i \ln n_i > 0$ бўлгани учун бу ҳолдаги информация

$$J(W_1,\ W_2,\ \ldots,\ W_i,\ \ldots) = J(W_i) < J(W) \qquad (45)$$

бўлади, (43) ва (44) ифодалардан, $S = J/N$ ни назарда тутилса, тенг эҳтимолли микроҳолатлар энтропияси $S(W)$, ихтиёрий тақсимотга эга бўлган N та микроҳолатларли тизим энтропияси $S(W_i)$ дан катта бўлади, яъни:

$$S(W) > S(W_i) \qquad (46)$$

3. Тизимнинг қисмлари бир-бирига боғлиқ бўлмаса, уларнинг энтропиялари йиғиндиси тизим энтропиясига тенг, яъни энтропия аддитив катталик. Тизим икки қисмдан иборат бўлсин. Бирининг микроҳолатлари W_1, W_2, ... W_i ... билан, иккинчисининг микроҳолатлари P_1, P_2, ... P_i ... билан аниқланган бўлсин. Умумий ҳолда бу икки микроҳолатлар тўпламлари бир-бирига боғлиқ бўлиши мумкин, яъни i микроҳолатнинг келиб чиқиши эҳтимоллиги W_i ва W_1, W_2, ... W_i ... микроҳолатлар берилганда j микроҳолатнинг келиб чиқиши эҳтимоллиги $P_j(W)$ биргаликда

$$W_i P_j(W)$$

эҳтимолликлар кўпайтмаси билан аниқланади: $P_j(W)$ ни ***шартли эҳтимоллик*** деб аталади (қ. II боб). Бундай тизимнинг энтропияси $S(W,\ P)$ ни

$$S(W, P) = -\sum_i^{r} \sum_j^{l} W_i P_j(W) \ln \big(W_i P_j(W)\big) =$$

$$= -\sum_i \sum_j W_i P_j(W) [\ln W_i + \ln P_j(W)] =$$

$$= -\sum_i W_i \ln W_i \sum_j P_j(W) - \sum_i W_i \sum_j P_j(W) \ln P_j(W) =$$

$$= -\sum_i W_i \ln W_i - \sum_j P_j(W) \ln P_j(W) = S(W) + S_w(P)$$

кўринишда ёзиш мумкин. Демак,

$$S(W,\ P) = S_W(\mathrm{P}) + S(W) \qquad (47)$$

$S(W)$ — W_1, W_2, ... W_i ... эҳтимолликлар микроҳолатларга эга бўлган тизим қисмин инг энтропияси; $S_W(P)$ — биринчи қисм микроҳолатлари берилганда P_1, P_2, ... P_i ... эҳтимолликлари микроҳолатларга эга қисмнинг энтропияси, $S_W(P)$ ни шартли энтропия дейилади: (47) ни олишда нормалаш шартлари

$$\sum_i W_i = 1, \ \sum_i P_i(W) = 1$$

назарда тутилди. Агар тизимнинг қисмлари бир-бирига боглиқ бўлмаса, уларнинг микроҳолатлари ҳам бир-бирига боглиқ бўлмайди ва, демак,

$$P_i(W) = P_j \tag{48}$$

бўлади. (48) ни эътиборга олсак,

$$S_{\text{н}}(P) = S(P) \tag{49}$$

тенглик ўринли бўлади. Бу ҳолда (47) ифода

$$S(W, P) = S(W) + S(P) \tag{50}$$

аддитив кўринишни олади.

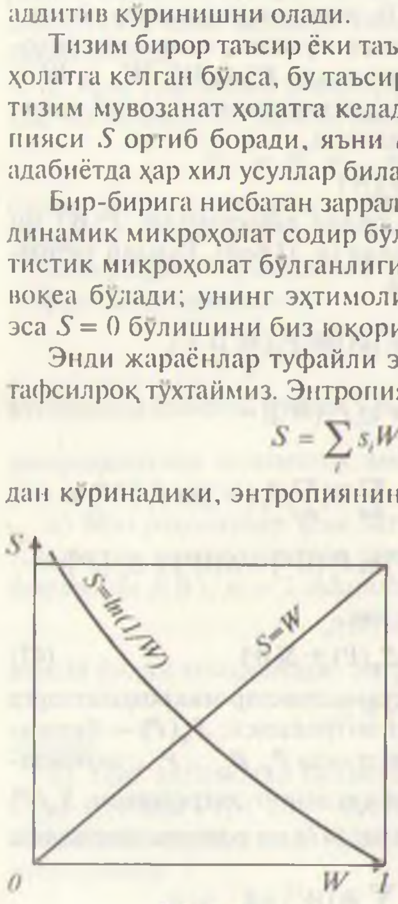
Тизим бирор таъсир ёки таъсирлар сабабли номувозанат ҳолатга келган бўлса, бу таъсирлар тўхтаганда (олинганда) тизим мувозанат ҳолатга келади, бунда тизимнинг энтропияси S ортиб боради, яъни $dS > 0$ бўлади. Бу масалани адабиётда ҳар хил усуллар билан ечишга интилинган.

Бир-бирига нисбатан зарралар ҳаракати бўлмаганда янги динамик микроҳолат содир бўлмайди ва, демак, битта статистик микроҳолат бўлганлиги учун микроҳолат муқаррар воқеа бўлади; унинг эҳтимоли $W = 1$ бўлиб, энтропияси эса $S = 0$ бўлишини биз юқорида айтдик.

Энди жараёнлар туфайли энтропиянинг ортишига батафсилроқ тўхтаймиз. Энтропия ифодаси:

$$S = \sum_i s_i W_i = \sum_i s_i \tag{51}$$

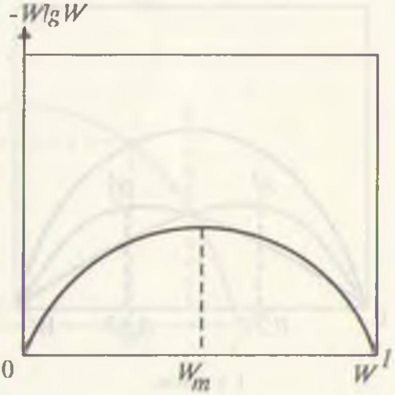
дан кўринадики, энтропиянинг ҳар бир ҳади $W_i S_i$ (бу катталикларни расмда кўрсатиш мақсадида узлуксиз ўзгаради, деб қараймиз) нинг ортиши билан чизиқли монотон ортадиган W_i ва логарифмик монотон камаядиган $S_i = ln 1/W$ кўпайтувчилардан иборат (1.4-расм). Бошқача айтганда, энтропия S нинг ҳар бир ҳади $W_i s_i = W_i 1/W_i$ максимумдан ўтади. Максимумга $\frac{\partial}{\partial W}(W \ln W) = \ln W_m + 1 = 0$



1.4-расм.

шартдан W нинг $W_m = 1/e \approx$ $\approx 0,37$ қийматида эришилади (1.5-расм).

Таҳлил қилиш осон бўлиши учун микроҳолатлар сони 2 та, уларнинг эҳтимолликлари мос равишда W_1, W_2 га тенг бўлсин. Нормалаш шарти $W_1 + W_2 = 1$ да $W_1 = W$, $W_2 = 1 - W$ белгилашни киритиб, бундай тизимнинг энтропиясини



1.5-расм.

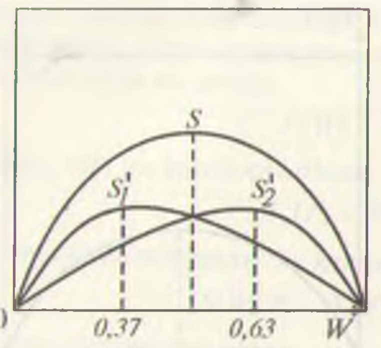
$$S = -W \ln W - (1 - W) \ln(1 - W) = s_1 + s_2 \qquad (52)$$

кўринишда ёзамиз. 1.6-расмда кўринадики, 2 та микроҳолатли тизимнинг энтропияси S максимум қийматдан ўтади. Бошқача айтганда, W нинг маълум оралиғида W ортиши билан S ортиб боради. Шунингдек, W нинг бошқа муайян оралиқда камайиши билан ҳам S ортиб боради (1.6-расмга қаранг). Ҳар икки ҳолни тушунтирайлик. Умумий ҳолда W_1, W_2, ... W_i ... микроҳолатлар мавжуд. Фараз қилайлик $W_1 = 1$ яъни тизим битта микроҳолатда муқаррар бўлсин. Бу ҳолда $S = 0$ бўлади. Бу ҳолни биз юқорида таҳлил қилган эдик ва унинг Нернст теоремасидан иборат эканлигини айтган эдик. Фараз қилайлик, $W_1 = 0$ бўлсин (аниқроғи $W_1 \to 0$, яъни эҳтимоллиги жуда кичик бўлган микроҳолат бўлсин). Бу ҳолда тизимнинг энтропияси $S \to 0$ бўлади. Демак, тизим микроҳолати эҳтимолликларининг ўзгариши (яъни микроҳолатларининг сони ва эркинлик даражалари сонлари ўзгариши) сабабли унинг энтропияси S максимум қийматдан ўтади (1.6-расм). $W_1 \to 0$ бўлганда, $S \to 0$ бўлишини таҳлил қилайлик.

Дискрет ҳол. Квазистатик (мувозанатдаги) жараённи кўрайлик:

$$S = -\sum_i W_i \ln W_i = \sum_i s_i W_i,$$

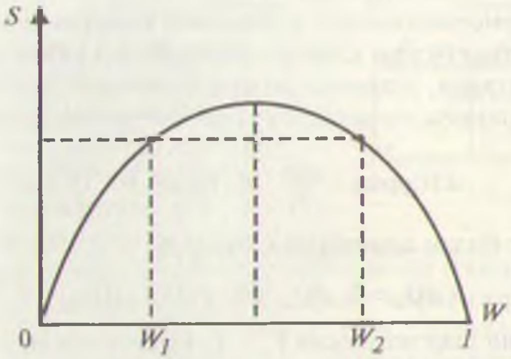
бунда $W_i = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_i}$, демак $s_i = \ln 1/W_i = +\beta E_i + \ln Z$, W_i — ортувчи функция, s_i — камаювчи функция. Микроҳолат



1.6-расм.

эҳтимоллиги W нинг ортиши билан унинг энтропияси камаяди ва, демак, шу микроҳолат энергияси E_i ҳам камаяди. Бошқача айтганда тизим юқори энергияли, лекин кичик эҳтимолли микроҳолатда бўлса, у кичик энергияли, лекин катта эҳтимолли микроҳолатга ўтади. Бунда тизимнинг энтропияси S ўз ифодасидаги W_i нинг ортиши ҳисобига ортади. Тизимнинг бу микроҳолатларида ажралган энергия эҳгимоллиги катта бўлган микроҳолатларнинг энергиясини оширишга ва хаотизация даражасининг кучайишига сарф бўлади. Шундай қилиб, микроҳолатлар эҳтимолликлари ортиши ва камайиши билан боглиқ икки хил рақобатлашадиган жараёнлар содир бўлиши мумкин. Ҳар иккала жараёнда ҳам тизимнинг энтропияси ортади ва максимум қиймат қабул қилишга интилади. Эҳгимоли кичик микроҳолатлардан эҳтимоли катта микроҳолатларга ўтиш, механикадаги тизимнинг катта энергияли беқарор ҳолатдан кичик энергияли барқарор (турғун) ҳолатга ўтишига мос келади. (1.7-расмда энтропия S нинг чап қисмида унинг ортиб бориши). Тизимда катта эҳтимолли микроҳолатлардан кичик эҳтимолли микроҳолатларга ўтишлар эса статистик физикадаги тартиб даражаси юқори ҳолатдан тартиб даражаси паст бўлган ҳолатга ўтишлар, яъни тартибсизлик даражаси катта бўлган ҳолга ўтишлар (тартиблиликдан тартибсизликка ўтиш хаотикланиш) мос келади (1.7-расмда энтропия S нинг ўнг қисмидаги ортиб бориши). Тизимда бундай рақобатлашадиган ўтишларнинг тенглашуви микроҳолатларнинг W_m қийматида содир бўлади (1.7-расмда энтропия S максимумга эришади ва битта қиймат S_{max} ни қабул қилади), бу эса термодинамик мувозанат ҳолатдир.

Мисол учун яккаланган тизим ўзининг мувозанат ҳолатидан бирор сабабга кўра (масалан, флуктация туфайли) номувозанат ҳолатига ўтган бўлсин. Бу ҳолда эҳтимолликлари кичик, энергиялари катта бўлган микроҳолатларга



1.7-расм.

ўтишни ҳамда эҳтимоллиги катта, лекин хаотикланиш даражаси кичик (тартиблилик даражаси юқори) ва энергияси кичик ҳолатларга ўтишларни тушунмоқ лозим. Бу икки хил ўтишларга 1.7-расмда эҳтимоллик W нинг икки W_1 ва W_2 қийматлари тўғри келади; уларга эса энтропиянинг битта S қиймати мос келади (1.7-расм).

Умуман тизимнинг икки ҳолатига энтропиянинг бир қиймати мос келиши, яъни энтропия ҳолат эҳтимоллигининг бир қийматли функцияси бўлмай, икки қийматли функцияси эканлигини кўрсатади. Бу эса статистик физикадаги қабул қилинган энтропия ҳолатнинг бир қийматли функцияси дейилган тезисга аниқлик киритилишини тақозо этади.

Мисол. Хонага қиздирилган жисм киритилди. Уй ҳавоси ва жисмни яккаланган тизим деб ҳисоблаб, ундаги жараёнларни таҳлил этайлик. Иссиқлик ютилиши ҳисобига ҳавода хаотиклашиш кучаяди, бунда микроҳолатлар сони ортиши мумкин; уларнинг эҳтимолликлари камаяди, аммо микроҳолат энтропияси S_i ортади ва умуман тизим ҳавоси қисмининг энтропияси S ортади (1.7-расм, ўнг қанот).

Тизимнинг бир қисми бўйича жисм юқори энергетик сатҳдан қуйи энергетик сатҳларга ўтади, микроҳолатларнинг эҳтимолликлари ортади; S_i камайса-да W_i нинг ортиши ҳисобига, умумий энтропия S ортади (1.7-расм, чап қанот). Умуман айтганда, тизимнинг (уй ҳавоси ва қизиган жисм) энтропияси $S = \sum W_iS_i$ ортади [1.7-расмда ҳар иккала (чап ва ўнг) қанот], яъни $dS_{жисм} + dS_{ҳаво} = dS > 0$. Бу мисолни термодинамикада қуйидагича тушунтириш мумкин. Мувозанатда бўлган классик тизимлар иссиқлик контакт келтирилганда, уларнинг энтропияларининг ўзгаришлари Карно-Клаузиус теоремасига асосан (термодинамиканинг 2-қонуни):

$$dS(ҳаво) = \frac{dQ_х}{T_х},\ dS(жисм) = \frac{dQ_ж}{T_ж}$$

ифодалар билан аниқланади, буларда

$$dQ_х > 0,\ dQ_ж < 0,\ dQ_х = |dQ_ж|.$$

Масаланинг шартига асосан $T_ж > T_х$. Буларга асосан $dS(ҳаво) >$ $> |dS(жисм)|$. Демак, тизим (жисм + ҳаво)да қайтмас жараёнлар туфайли унинг энтропияси ортиши, яъни

$$dS(ҳаво) - |dS(жисм)| = dS > 0$$

муносабат, содир бўлади.

Шундай қилиб, қуйидаги хулосага келамиз: адабиётлардаги Больцман формуласи $S = \ln W$да Wни тизим ҳолатининг эҳтимоли деб қараб, тизим кичик эҳтимолли ҳолатлардан катта эҳтимолли ҳолатларга ўтади, деб тушунтирилиши бир ёқлама, умуман айтганда ноаниқдир.

Юқорида танишилган умумий тушунчаларни мисоллар ва масалалар воситасида қарайлик.

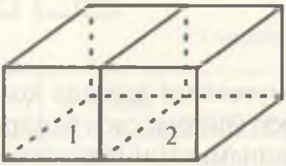
МИСОЛЛАР ВА МАСАЛАЛАР

1. Макроскопик ҳолат. Макроскопик тизимнинг макроскопик ҳолати уни аниқлайдиган макроскопик параметрлар, масалан, температура, зичлик ва бошқалар қийматларининг берилиши билан аниқланади. Тизимни аниқлайдиган макроскопик параметрлар сони шу тизимнинг термодинамик эркинлик даражалари сонидир. Гиббснинг фазалар қоидасига асосан, тизимнинг термодинамик эркинлик даражалари сони N_T шу тизимнинг компонентлари n ва фазалар сони r га боғлиқ.

Агар тизим термодинамик мувозанатда бўлса, унинг термодинамик эркинлик даражалари сони N_T қуйидагича аниқланади:

$$N_T = 2 + n - r.$$

Тизимнинг макроскопик ҳолати [illegible] N_i параметрининг қийматлари орқали аниқланади.



1.8-расм.

1. Термодинамик мувозанатдаги ҳолат. Агар тизим номувозанат термодинамик ҳолатда бўлса, яъни температура, зарралар сони зичлиги ва шу кабилар тизимнинг турли қисмларида турли қийматлар қабул қилса (ташқаридан тизимга таъсир бўлмаса), у релаксация жараёнлари туфайли маълум вақтдан кейин ўз-ўзидан термодинамик мувозанат ҳолатга келади. Термодинамик мувозанат ҳолатда тизимни ифодаловчи макроскопик параметрлар қийматлари ўзгармайди.

Тизимнинг ўз-ўзидан термодинамик мувозанатга келишига релаксация жараёни дейилади, мувозанатга келиш вақти τ эса ***релаксация вақти*** дейилади.

Масалан, идишда (1.8-расм) N та заррадан иборат газ бўлсин. Идиш ҳажми фикран тенг икки қисмдан иборат бўлиб, унинг бирида n_1 та, иккинчисида n_2 та зарра бўлсин. Демак,

$$N = n_1 + n_2 .$$

Тизим (газ) термодинамик мувозанат ҳолатда бўлса, тажриба кўрсатадики, зарралар зичлиги $\rho = N/V$ бир хил бўлади. Бу эса термодинамик мувозанат ҳолатдир. Бунда, одатда идишнинг ҳар икки қисмида зарралар сони тахминан тенг бўлади, яъни $n_1 \approx n_2$. Аммо муайян ҳолда зарраларнинг, масалан, бир қисмидаги сони $N/2$ дан яъни зарраларнинг тенг тақсимланишидан четланиши (фарқланиши) мумкин; яъни тизим термодинамик мувозанат ҳолатдан четлашиши мумкин. Зарралар сонининг бундай тенг тақсимланишдан четланишига ***зарралар сонининг (зичликнинг) флуктуацияси*** дейилади.

Бундай мулоҳаза шунга олиб келадики, хатто зарраларнинг ҳаммаси ҳам идишнинг I қисмида бўлиб қолиши учун ҳеч бир принципиал тўсқинлик йўқ. Демак, яккаланган тизим, ҳеч қандай ташқи таъсирсиз, ўзининг мувозанат ҳолатидан четлашиши мумкин. Бундан хулоса шуки, яккаланган тизим термодинамик мувозанатда бўлса ва унга ҳеч қандай ташқи таъсир бўлмаса, у ҳар қанча узоқ вақт ўтса-да ўша

1.9-расм.

мувозанат ҳолатда қолаверади, деган термодинамиканинг қатъий хулосаси бажарилмайди. Иккинчи томондан, термодинамиканинг хулосалари тажрибанинг натижаларига асосланган.

Хўш, бу статистик физикада ва термодинамикада айтилганларнинг маъносидаги фарқни қандай тушуниш керак? Мисоллар орқали буни тушунтирамиз.

1. Идишда иккита a ва b зарра бўлсин. Бунда идишнинг 1 ва 2 қисмларида зарраларнинг жойлашиш усуллари сони тўртта бўлади (қаранг 1.9-расм).

Идишнинг 1 ва 2 қисмларида зарраларнинг тенг тақсимланиши қолган ҳолларнинг ҳар бирига нисбатан 2 марта ортиқ. Бошқача айтганда, зарраларнинг ҳажм бўйича тенг тақсимланиши (яъни "мувозанати") катта эҳтимолга эга.

Ҳолатлар (ячейкалар, катаклар) сонини Z, зарралар сонини N билан белгилаб Z ҳолатларда N та зарранинг жойлашиш усуллари сони — конфигурацияларнинг сонини аниқлайлик.

Тизим (зарралар) иккита ҳолатда (катакда) бўлиши мумкин, дейлик. Агар тизим битта заррадан иборат бўлса, ҳолатлар бўйича $2^1 = 2$ усул билан жойлашади. Зарралар сони $N = 2$ та бўлса, юқорида кўрганимиздек, $2^2 = 4$ та усул билан. $N = 3$ бўлса, $2^3 = 8$ та усул билан, $N = 4$ бўлса, $2^4 = 16$ та усул билан жойлашади (1.1-жадвалга қаранг, зарралар a, b, c, d билан белгиланган). Умумий ҳолда N та зарранинг Z та ячейкада (катакларда) жойлашиш усуллари сони Z^N га тенг. Тизимнинг макроҳолатини ҳосил қилиши мумкин бўлган усуллар сонини (мисолда $\frac{N!}{n_1!n_2!} = 1, 4, 6, 4, 1$ ни) ***термодинамик эҳтимоллик*** дейилади.

$N = 4$, $Z = 2$ бўлган ҳолни таҳлил этайлик. Агар идиш тенг икки қисмдан иборат бўлса, идеал зарранинг идишнинг бир қисмида бўлиши (ёки бўлмаслиги) эҳтимол (1/2) га тенг бўлади. 4 та зарранинг бир "статистик микроҳолат" да бўлиш эҳтимоли зарралар эҳтимолликларининг кўпайтмасига тенг, яъни $(1/2)^4 = 1/16$. Масалан, 12-статистик мик-

1.1-жадвал

№	1 ҳолат	2 ҳолат	$C(n)$	W_n	$W_n \times 100\%$	Микро-ҳолатлар
1	abcd	—	1	1/16	6,25	I
2	abc	d	4	1/4	25	II
3	abd	c				
4	acd	b				
5	bcd	a				
6	ab	cd	6	3/8	37,5	III
7	ac	bd				
8	ad	bc				
9	cd	ab				
10	bd	ac				
11	bc	ad				
12	a	bcd	4	1/4	25	IV
13	b	acd				
14	c	abd				
15	d	abc				
16	—	abcd	1	1/16	6,25	V

ҳолатнинг эҳтимоли $(1/2) \cdot (1/2)^3 = 1/16$. V эҳтимоллик ҳам [illegible] постулатга асосан 1/16 га тенг. Бундай "статистик микроҳолатлар" қаралаётган мисолимизда 16 та (1.1-жадвал).

Физик катталикнинг ҳар хил қийматларига мос келадиган "микроҳолатлар" сони 5 та. Ҳар бир "микроҳолат" нечта "статистик микроҳолат" дан ташкил топгани ҳам İ.1-жадвалда кўрсатилган. Масалан, III "микроҳолат" 6 та "статистик микроҳолат" дан ташкил топган. Бу ҳар бир микроҳолатга тўғри келган усуллар сони — "статистик ҳолатлар" сонини $C(n)$ билан белгилайлик. У ҳолда ҳар бир микроҳолатнинг эҳтимоли, яъни n зарраларнинг идишнинг бир қисмида бўлиш эҳтимоли W_n катаклар сони $Z = 2$ бўлганда қуйидагича аниқланади:

$$W_n = C(n)P_N = C(n)/2^N. \qquad (1)$$

P_N — статистик микроҳолатнинг эҳтимоллиги; $P_N = 1/2^N$. $C(n)$ ни ***микроҳолатнинг термодинамик эҳтимоллиги*** дейилади.

Кўрилаётган мисолда $Z = 2$, $N = 4$ бўлганлиги учун микроҳолатларнинг эҳтимолликлари ва термодинамик эҳтимолликлари қуйидагича:

$$C(4)=C(0)=1, \qquad W_4=W_0=1/16,$$
$$C(3)=C(1)=4, \qquad W_3=W_1=1/4, \qquad (2)$$
$$C(2)=6, \qquad W_2=3/8.$$

N та микрозарранинг микроҳолатига тўғри келган усуллар сони статистик микроҳолатлар сони (термодинамик эҳтимоллик) қуйидагича аниқланади:

$$C(n)=C(N-n)=\frac{N!}{n!(N-n)!}. \qquad (3)$$

Бунда $Z = 2$ қабул қилинган ва идишнинг бир қисмида n та, иккинчи қисмида $N - n$ та зарра жойлашган деб ҳисобланган. i-микроҳолатдаги статистик микроҳолатлар сони $C(n)$ ни

$$C_i(n) = N!\cdot G_i(n_1, n_2)$$

кўринишда ёзайлик, бунда

$$G_i(n_1,n_2)=G_i(n,N-n)=\frac{1}{n_1!}\frac{1}{n_2!}=G_i(n_1)G_i(n_2)$$

ёки ҳолатлар (катакчалар) сони кўп, масалан, Z та бўлганда

$$G_i(n_1,n_2,...n_k,...)=G_i(n_1)G_i(n_2)...G_i(n_k)=\prod_{k=1}^{Z}G_i(n_k)$$

ифодани ёзиш мумкин. Бу ҳолда микроҳолат эҳтимоллиги

$$W_i=\frac{N!}{Z^N}G_i=N!PG_i$$

ифода билан аниқланади. G_i шу i-микроҳолатнинг ***статистик вазнини*** аниқлайди. Юқоридагилардан кўринадики, микроҳолат эҳтимоллиги W_i статистик микроҳолатлар сони $N!G_i$ ёки статистик вазнни характерловчи катталик G_i билан тизимнинг микроҳолати аниқланиши мумкин; берилган тизим учун зарралар сони N ва катаклар сони Z доимийдир.

Қаралган мисолдан кўринадики, энг катта эҳтимолликка эга бўлган микроҳолат — зарраларнинг тенг тақсимланган ҳолидир (1.1-жадвалда III ҳолат).

Зарралар сони жуда катта бўлганда, масалан, $N = 10^{19}$ та бўлганда, энг катта эҳтимолли тенг тақсимланган ҳолатдаги тизимни характерловчи макроскопик параметрлар деярли ўзгармайди. Бу энг катта эҳтимолли микроҳолат — му-

мувозанатдаги термодинамик ҳолатдир. Булардан кўринадики, статистик физикада тизимнинг микроҳолати тушунчаси термодинамик ҳолат тушунчасига нисбатан кенгроқ маънони англатади. Жумладан, термодинамикадаги мувозанат ҳолат, қатъиян ўзгармас деб қаралгани ҳолда, статистик физикада бу ҳолат катта эҳтимолли ҳолат деб қаралиб, кичик эҳтимолли микроҳолатлар (1.1 жадвалда I, II, IV, V ҳолатлар) ҳам содир бўлиши мумкин деб қаралади. Масалан, юқоридаги мисолда ҳамма (4 та) зарраларнинг биринчи қисмда тўпланиб қолиши 16 тадан 1 тасида, тенг тақсимланиш эса 6 тасида рўй беради. Зарралар сони 10 та бўлганда, уларнинг идишнинг ярмида тўпланиб қолиши $2^{10} = 1024$ тадан битта ҳолда содир бўлади; тенг тақсимланиши эса 252 тасида учрайди. Зарралар сони 100 та бўлганда уларнинг идишнинг ярмида тўпланиб қолиши 2^{100} тадан биттасида учрайди. Демак, N етарли даражада катта бўлганда, уларнинг идишнинг ярмида тўпланиб қолиш эҳтимоллиги $1/2^N$ га тенгдир, бу эса нолга яқиндир.

Шундай қилиб, статистик физика нуқтаи назаридан тизимнинг энг катта эҳтимолли тенг тақсимланиши ҳолатидан (термодинамик мувозанат ҳолатидан) катта оғиш ниҳоятда кичик эҳтимолликка эга, аммо кичик оғиш амалда сезиларли эҳтимолли ҳолдир. Статистик физикада тизимнинг термодинамик мувозанат ҳолатидан (қатъий айтилганда, тизимнинг макроскопик параметрлари ўртача қийматини қабул қилган ҳолдан) четланиши флуктуация ҳодисасидир. Мисолдаги W_I, W_{II}, W_{IV}, W_V эҳтимолли ҳолатлар флуктуациялар туфайли содир бўлиши мумкин бўлган ҳолатлардир. Булардан равшанки, катта флуктуациялар кичик эҳтимолли, кичик флуктуациялар катта эҳтимолли бўладилар.

Мувозанатдаги ҳол учун айтилганидек, термодинамикада тизимнинг номувозанат ҳолати, ташқи таъсир бўлмаганда, мувозанат томонга ўзгаради, деб қатъий айтилса, статистик физикада мувозанатга келиш жараёни (яъни релаксация жараёни) катта эҳтимолли жараёндир деб қаралади.

Мисоллар қарашда давом этайлик. Мисол: $Z = 3$, $N = 2$ бўлсин. Статистик ҳолатлар сони $Z^N = 3^2 = 9$ та (қаранг: 1.2-жадвал). Тизим зарраларини квант механика асосида қаралса, айнанлик тамойилини ҳисобга олиш керак. Бу ҳолда

1.2-жадва

№	1 ҳолат	2 ҳолат	3 ҳолат
1	ab	—	—
2	—	ab	—
3	—	—	ab
4	a	b	—
5	a	—	b
6	—	a	b
7	b	a	—
8	b	—	a
9	—	b	a

статистик микроҳолатлар сони юқоридаги классик ҳолдаги статистик микроҳолатлар сонидан фарқ қилади. Ҳақиқатан ҳам, айнанлик тамойили ҳисобга олинса, 4 ва 7, 5 ва 8, 6 ва 9 ҳолатлар бир-биридан фарқланмайди. Бу ҳолда "статистик микроҳолатлар" сони $f(N, Z)$ қуйидагича аниқланади:

$$f(N, Z) = \frac{(N+Z-1)!}{N!(Z-1)!} = 6. \qquad (4)$$

1.3-жадвал

№	1 ҳолат	2 ҳолат	3 ҳолат	4 ҳолат
1	ab	—	—	—
2	—	ab	—	—
3	—	—	ab	—
4	—	—	—	ab
5	a	b	—	—
6	a	—	b	—
7	a	—	—	b
8	—	a	b	—
9	—	a	—	b
10	—	—	a	b
11	b	a	—	—
12	b	—	a	—
13	b	—	—	a
14	—	b	a	—
15	—	b	—	a
16	—	—	b	a

Агар (Паули тамойилига биноан) бир катакда (ҳолатда) биттадан ортиқ зарра бўла олмаслиги талаб этилса, "статистик микроҳолатлар" сони 3 га тенг бўлади, яъни:

$$f(N,Z)=\frac{N!}{Z!(Z-N)!}=3. \tag{5}$$

Қуйида $Z = 4$, $N = 2(a, b)$ мисолни қарайлик (1.3-жадвал). Бу мисолда классик статистик микроҳолатлар сони (2 та a, b зарранинг 4 та катакда жойлашиш усуллари сони) $Z^N = 4^2 = 16$ та. Квант механикасида айнанлик тамойилига асосан 5 ва 11; 6 ва 12; 7 ва 13; 8 ва 14; 9 ва 15; 10 ва 16 ҳолатларни бир хил деб ҳисобламоқ керак. Бу ҳолда "статистик микроҳолатлар" сони

$$f(N,Z)=\frac{(N+Z-1)!}{N!(Z-1)!}=10.$$

Агар зарраларнинг Паули тамойилига бўйсиниши талаб этилса, у ҳолда 1, 2, 3, 4 ҳоллар мавжуд эмас. Бу ҳолда иккита зарранинг 4 та катакда жойлашиш усуллари сони ("статистик микроҳолатлар" сони)

$$f(N,Z)=\frac{Z!}{N!(Z-N)!}=6$$

ифода билан аниқланади.

Идишнинг бир қисмида n та зарра, иккинчи қисмида $N - n$ та зарра жойлашиш эҳтимоли, яъни бундай микроҳолатнинг эҳтимоли W_n(1) ва (3) га асосан қуйидагича аниқланади:

$$W_n=\frac{N!}{2^N}\frac{1}{n!(N-n)!} \tag{6}$$

1.1-жадвалдан кўринадики, энг катта эҳтимолли микроҳолат – бу зарраларнинг текис тақсимланиши, идиш ҳажмининг қисмлари бўйича тенг тақсимланишидир (мисолда 2 та зарра бир қисмида, 2 та зарра иккинчи қисмида). Ҳақиқатан ҳам, зарраларнинг текис тақсимланишида, яъни $n = N/2$ бўлганда, микроҳолатлар эҳтимоллигининг ифодаси W_n максимум қийматга эришади. Бошқа қолган микроҳолатлар (конфигурациялар) бўлиши мумкин, лекин уларнинг эҳтимолликлари нисбатан кичик. Шундай қилиб, қаралаётган мисолдан кўриниб турибдики, тизимнинг мувозанат ҳолатдан (тенг тақсимотдан) катта четланиши кичик эҳтимолли, яъни

$$W_0, W_1 << W_2$$

бўлади. Юқоридаги мисолдан кўринадики, иккита ҳолнинг бирида тизим зарралари идишнинг ярмида йиғилиб қолиши мумкин. Агар N катта бўлса, бундай ҳолнинг содир бўлиши ниҳоятда кичик эҳтимолли воқеадир. Масалан, агар зарралар сони $N = 80$ бўлса, конфигурациялар сони $2^{80} = 10^{24}$ бўлади. Бу эса, агар тизимни 10^{24} сек кузатилса, 1 секунд вақт давомида 80 та зарранинг ҳаммаси идишнинг ярмида йиғилиб қолишини кўриш мумкин. Оламнинг ёши тахминан 10^{18} сек га тенг. Демак, Олам (Коинот) ёшидан миллион марта ортиқ вақт кузатилса, 80 та заррадан иборат тизим (газ) идишнинг ярмида 1 сек тўпланиб қолиши мумкин. Агар N етарли даражада катта бўлса, тизим зарраларининг ҳаммаси идишнинг ярмида бўлиб қолиши фантастик даражада кичик эҳтимолли воқеадир. Шундай қилиб, катта флуктуациялар яъни $n >> N/2$ ёки $n << N/2$ ҳоллар амалда кузатилмайди. Аммо, мувозанат ҳолатидан кичик четланишлар етарли даражада тез-тез учраб туриши мумкин.

Юқоридаги мисолнинг таҳлилидан қуйидаги хулосаларга келамиз:

1. Зарраларнинг текис тақсимланиши, термодинамика нуқтаи назаридан мувозанат ҳолатдир. Демак, мувозанат ҳолат тизимнинг бўлиши мумкин бўлган микроҳолатларидан энг катта эҳтимоллигидир.

2. Тизимда кичик эҳтимолли ҳолатларнинг реализацияси, яъни тизимнинг мувозанат ҳолатдан четланиши — бу флуктуация ҳодисасидир.

Бу ерда шуни таъкидлаш лозимки, тизимнинг мувозанатдан кичик четланиши катта эҳтимолликка, катта четланиши эса нисбатан кичик эҳтимолликка эга.

3. (3) ифодадан кўринадики, N та заррадан иборат тизим микроҳолатининг эҳтимоллиги конфигурациялар сони

$$C(n) = \frac{N!}{n!(N-n)!}$$

га боғлиқ. Бу ерда шуни таъкидлаймизки, берилган зарралардан иборат тизим микроҳолатининг эҳтимоллиги ўзгарувчан

$$G(n) = \frac{1}{n!(N-n)!} \qquad (7)$$

катталикка боғлиқ. Бошқача айтганда, микроҳолатларнинг бирор статистик вазнини характерловчи катталик $G(n)$ нинг ёки бу қийматларига боғлиқ.

4. Агар тизим бирор сабабга кўра (ташқи таъсир, флуктуациялар туфайли) номувозанат ҳолатда бўлса, у катта эҳтимоллик билан ўзининг мувозанат ҳолатига яқинлашади. Бу ҳодисани релаксация (флуктуация сабабли бўлган ўзгариш, унинг "сўниши") дейилади.

5. Юқоридаги мисоллардан кўрдикки, микроҳолат эҳтимоллиги қуйидагича аниқланади:

$$W_i = \frac{1}{Z^N} C_i$$

1.1-мисол. Микроҳолатлар тенг эҳтимолли бўлсин, яъни

$$w_1 = w_2 = ... = w_i = ... = \frac{n}{N}, \qquad (8)$$

бунда $N = kN_A$, $k = 1, 2, 3, ..., n$; N_A — статистик микроҳолатлар (ансамбль элементлари) сони; N — кузатишлар (тажрибалар) сони. Бу ҳолда тизимнинг эҳтимоллиги $W = \prod\limits_i W_i^{n_i}$ ни аниқланг, таҳлил этинг.

Ечиш. $W = \prod\limits_i W_i^{n_i} = \left(\frac{n}{N}\right)^N$. $N = \sum\limits_i n_i$. $N = kN_A$ ни назарда тутиб, W эҳтимоллик учун

$$W = \frac{1}{N_A^N} = \left(\frac{1}{N_A}\right)^N \qquad (9)$$

ифодани оламиз; бунда $\frac{1}{N_A} = \frac{1}{\sum\limits_i 1_i}$ бир статистик микроҳолатнинг эҳтимоллиги, $(1/N_A)^N$ эса N та элементнинг бирдан жойлашиб чиқиш эҳтимоллиги; агар $k = 1$ бўлса, статистик ансамблнинг эҳтимоллиги W билан аниқланади; N_A^{NA} эса N_A та элементларнинг N_A ҳолатларда (микроҳолатларда) жойлашиш усуллари сони.

1.2-мисол. N зарранинг m та катакда n_1, n_2, ..., n_m тадан жойлаштириш усуллари сони:

$$C = \frac{N!}{n_1!n_2!...n_m!} \qquad (9)$$

тенглигини кўрсатинг.

Е ч и ш: Классик статистикада микроҳолат фақат зарралар сони билан аниқланади. N та заррадан $N!$ та ўрин алмаштиришлар ҳосил қилиш мумкин. Бунда микроҳолат ўзгармайди. Аммо биринчи катакда (ячейкада) n_1, иккинчи катакда n_2 та в.ҳ. зарра жойлашган бўлса, биринчи катакдаги n_1 та зарралар алмашинишида, 2-катакдаги n_2 та зарранинг ўзаро ўрин алмашинишидан микроҳолатлар ўзгармайди; катакдаги зарраларнинг ўрин алмашинишидан микроҳолатлар ўзгармайди. Демак, микроҳолатлар ўзгармас сонлар кўпайтмаси

$$n_1!,\ n_2!,\ ...,\ n_m!$$

дан иборат. Катаклардаги зарраларнинг катаклар орасидаги ўрин алмашинишлари сонини C билан белгиласак, бу сон C ни $n_1!$, $n_2!$, ..., $n_m!$ га кўпайтиришдан умумий ўрин алмаштиришлар сони $N!$ келиб чиқади, яъни,

$$N! = Cn_1!,\ n_2!,\ ...,\ n_m!$$

ёки бундан

$$C = \frac{N!}{n_1!,\ n_2!,\ ...,\ n_m!}$$

изланаётган статистик микроҳолатлар сони C топилади.

1.3-масала. Бир-биридан фарқланмайдиган (айнан бир хил бўлган) N та зарранинг Z катаклар бўйича тақсимланиш (жойлашиш) усуллари сонини аниқланг.

Е ч и ш: Фараз қилайлик, 1-катакда n_1 та, 2-катакда n_2 та, в. ҳ.к. Z-катакда n_Z та зарра жойлашган бўлсин. Индуктив усул билан аниқлайлик. $Z = 1$ да 1 хил усул билан $C = 1$ жойлашади; $Z = 2$ ҳолда зарраларнинг ўзаро ўрин алмаштиришлари янги микроҳолатга олиб келмайди, яъни $N!$ алмаштиришлар янги микроҳолат ҳосил қилмайди; Энди умумий ўрин алмаштиришлар сонини топайлик: катаклар сони $Z = 2$ бўлганда ўрин алмашинувчи элементлар сони биттага ортади: 0, 1, 2, 3, ..., N та бўлади; демак, ўрин алмашинишлар сони $[N + (Z - 1)]\,!$ та бўлади.

Демак, бу ҳолда микроҳолатлар сони

$$C = \frac{[N+(Z-1)]!}{N!}$$

ифода билан аниқланади; $Z = 3$ да бўлган ҳолда ўрин алмашишлар $N!$ янги микроҳолатларга олиб бормайди (аввалги [illegible]); $Z = 3$ бўлганда умумий элементлар сони 2 тага ортади, яъни

$$\overset{1}{0}, \overset{2}{0}, 1, 2, \ldots, N$$

бўлади, ёки $(Z - 1 = 2)$ бўлганда $N + (Z - 1)$ та элемент бўлади. Демак, умумий ўрин алмашинишлар сони $(N + Z - 1)!$ дан иборат бўлади; аммо $Z = 3$ да 2 та ячейкадаги 0,0 элементларининг ўрин алмашишлари, равшанки, янги натижа бермайди. Демак, олинган натижа $(N + Z - 1)!/N!$ ни, яна $2! = (Z - 1)!$ га, яъни 0 (ноль) элементлар ўрин алмашишини сонига бўлиш зарур. Ниҳоят изланаётган натижани оламиз:

$$C = \frac{(N+Z-1)!}{N!(Z-1)!}. \tag{11}$$

$N = 4$, $Z = 5$ в.ҳ. ҳолларда ҳам (11) микроҳолатлар сони олинишига осонгина ишонч ҳосил қилиш мумкин. $Z = 2$, $N = 4$ ҳолда ва $Z = 4$, $N = 2$ ҳолда асосий матнда 5 та ва 10 та микроҳолатлар олинган эди. Ҳақиқатан ҳам.

$$C = \frac{(4+2-1)!}{4!(2-1)!} = \frac{5!}{4!1!} = 5,$$

$$C = \frac{(2+4-1)!}{2!(4-1)!} = \frac{5!}{2!3!} = 10.$$

1.4-масала. $Z > n$ шарт бажарилганда, бир-биридан фарқланмайдиган (айнан бир хил) N та микрозарранинг ячейкалар (катаклар, ҳолатлар) бўйича тақсимланиш сони C аниқлансин; бунда ҳар бир ячейкада биттадан ортиқ микрозарра бўла олмасин деб ҳисоблансин, яъни микрозарралар Паули тамойилига бўйсунсин.

Ечиш. Фараз қилайлик, Z та катакда мос равишда n_1, $n_2, \ldots, n_z$ зарралар жойлашган бўлсин, яъни

$$\underset{n_1}{\boxed{1}}\;\underset{n_2}{\boxed{2}}\;\ldots\;\underset{n_z}{\boxed{z}}\,.$$

$n_1, n_2, \ldots, n_i, \ldots, n_z$; $Z > N$ бўлганда ва $n_i = 0,1$ шарт бажарилганда умумий ўрин алмаштиришлар сони $Z!$ га тенг, бунда зарралар айнанлик (бир хиллик) тамойилига бўйсунгани учун $N!$ ўрин алмаштиришлар янги натижа, янги микроҳолатлар бермайди; Демак,

$$Z!/N!.$$

Аммо $Z > 0$ бўлганда $Z - N$ та ячейкадаги "0" элементлар ўрин алмаштиришлари ҳам янги натижа, янги микроҳолатларга олиб келмайди; демак $Z!$ ни яна $(Z - N)!$ га ҳам бўлиш зарур. Бу ҳолда изланаётган усуллар сони

$$C = \frac{Z!}{N!(Z-N)!} \tag{12}$$

ифода билан аниқланади. $Z = 4$, $N = 2$ ҳол учун 6 та микроҳолат олинган эди. Ҳақиқатан ҳам (12) дан

$$C = \frac{4!}{2!2!} = 6$$

аввалги натижа 6 келиб чиқади.

II Б О Б
ЭҲТИМОЛЛИКЛАР НАЗАРИЯСИДАН МАЪЛУМОТ

2.1-§. КИРИШ. АСОСИЙ ТУШУНЧАЛАР

Гиббснинг статистик ансамбль усулида микроҳолатлар эҳтимолликлари тақсимотини аниқлаш статистик физика усулининг асосидир. Шу сабабли бу бобда эҳтимоллар назариясининг бизга зарур бўлган асосий тушунчалари, теоремалари, тақсимотлари ва эҳтимоллар зичликлари устида қисқача тўхталамиз.

Эҳтимоллар назариясининг муҳим тушунчаси — тасодифий катталикдир. Бу (катталик) миқдор берилган шартда ўзининг имконияти бўлган қийматларидан бирини маълум эҳтимол билан қабул қилади. Масалан, агар тасодифий миқдор чекли ёки чексиз кетма-кет ҳар хил x_1, x_2, ... x_n ..., дискрет қийматлар қабул қилса, унинг учун эҳтимоллар тақсимоти қонуни шу қийматларга мос

$$P_1,\ P_2,\ \dots,\ P_n,\dots$$

эҳтимолликларни кўрсатиш билан берилади. Агар тасодифий миқдор узлуксиз қийматларни қабул қилса, бу ҳолда эҳтимоллар тақсимоти қонуни ҳар бир x, $x + dx$ оралиқ учун эҳтимоллик

$$dW_\xi(x)\ x \le \xi < x + dx$$

кўрсатилиши билан берилади. Агар бу ҳолда оралиқ чекли (a, b) бўлса, $W_\xi(a, b)$ эҳтимоллик қуйидаги тенглик билан аниқланади:

$$W_\xi(a,b) = \int\limits_{a \le \xi \le b} dW_\xi(x) \qquad (1)$$

ёки

$$W_\xi(a,b) = \int\limits_a^b f(x)dx,$$

бунда

$$dW(x) = \frac{\partial W}{\partial x}dx = f(x)dx,$$

$$f(x) = \frac{\partial W(x)}{\partial x} \qquad (2)$$

$f(x)$ — эҳтимолликлар зичлиги (бир ўлчамли ҳол учун); физик адабиётда бу функция тақсимот функцияси деб юритилади. Математикада тақсимот функцияси атамаси $W_\xi(a, b)$ эҳтимоллик учун ишлатилади. Физика ва математика адабиётларидаги бу тушунчалар ҳар хиллиги англашилмовчиликка олиб бормаслиги керак.

1-мисол. Чизиқли гармоник осцилляторнинг энергияси

$$\varepsilon_n = \frac{h}{2\pi} w\left(n + 1/2\right),\ n = 0,\ 1,\ 2, \ldots$$

қийматларини қабул қилади.

Статистик физикада бундай осцилляторлар ансамблида осцилляторнинг $n = 0, 1, 2, \ldots$ ларга мос энергия қийматларини қабул қилиши эҳтимоллар тақсимоти функцияси билан берилади.

2-мисол. Макротизимни кўрайлик. Классик механика қонунларига асосан вақт ўтиши билан макротизим кетма-кет микроҳолатларда бўлади. Бу микроҳолатлар тўплами динамик характерга эга. Гиббс ансамбли (тўплами)ни ташкил этган тизимнинг микроҳолатлари статистик характерга эга. Гиббс ансамблига мос келган катталик (миқдор), масалан, L, тасодифий (миқдор) катталикдир. Микроҳолатларда L нинг қабул қилиши мумкин бўлган қийматлари

$$L_1,\ L_2, \ldots\ L_n$$

бўла олади (дискрет ҳол учун). Эҳтимолликлар тақсимоти қонунига асосан бу қийматларга мос эҳтимолликлар

$$P(L_1),\ P(L_2),\ \ldots\ ,\ P(L_n)$$

лар берилиши лозим.

Бу ерда шуни таъкидлаймизки, микроҳолатларнинг вақт бўйича тўплами билан микроҳолатларнинг Гиббс бўйича тўплами априори бир-бирига тенг деб қабул қилинади. Бу эса эргодик теореманинг маъносини ташкил этади. Бунда Гиббснинг даҳоси — тизим гамильтони E ни тасодифий катталикка келтиришидадир.

Тасодифий воқеа. Берилган шароитда тасодифий миқдорнинг қабул қилиши мумкин бўлган қийматлардан бирининг содир бўлиши (ёки бўлмаслиги) ***тасодифий воқеа*** деб аталади. Демак, ҳар бир элементар воқеага ўзига мос эҳтимоллик тўғри келади. Тасодифий воқеалар элементар ёки бир неча элементар воқеалардан иборат мураккаб бўлиши мумкин. Эҳтимоллик тушунчасидан фойдаланишда аниқлик учун математикадаги унинг таърифини Колмагоров бўйича келтирамиз. Бунинг учун тасодифий катталикнинг кетма-кет қийматларини ёзайлик:

$$x_1, x_2, \ldots, x_n, \ldots$$

Бу қийматларнинг содир бўлиши элементар воқеалар

$$A_1, A_2, \ldots, A_n, \ldots$$

бўлсин.

1. Ҳар бир элементар воқеа A_n га, унинг эҳтимоллиги деб аталувчи манфий бўлмаган ҳақиқий $P(A_n)$ сон мос келади (аксиома).

2. Агар воқеа албатта содир бўлса, у ишончли (муқаррар) воқеа бўлади. Масалан, имконияти бўлган қийматлар-

$$x_1, x_2, \ldots, x_n, \ldots$$

дан ихтиёрий бирининг (содир бўлиши), яъни

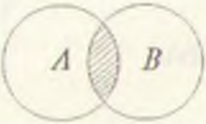
$$A_1, A_2, \ldots, A_n, \ldots$$

воқеалардан бирининг содир бўлиши — бу муқаррар (ишончли) воқеадир. Муқаррар (ишончли) воқеанинг эҳтимоллиги бирга тенг, яъни:

$$P\,(\text{ихтиёрий } A_n) = 1.$$

3. Агар A ва B бирга мавжуд бўла олмайдиган воқеалар бўлса (A ва B тўпламлар кесишмаса) унда A ёки B воқеалардан бирининг содир бўлиши эҳтимоллиги $P(A + B)$ ёки $P(AUB)$ кўринишда ёзилади ва қуйидагича аниқланади:

$$P(A \cup B) = P(A) + P(B).$$



2.1-расм.

4. Мумкин бўлмаган воқеанинг эҳтимоллиги нолга тенг, яъни:

$$P(\overline{A}) = 0.$$

5. A, ёки B, ёхуд бир вақтда A ва B воқеанинг содир бўлиши эҳтимоллиги $P(A \cup B)$ қуйидагича аниқланади (2.1-расмга қаранг):

$$P(A \cup B) = P(A) + P(B) - P(A \cap B)$$

6. Бир вақтда бўлмайдиган A ва B воқеалардан бирининг содир бўлиш эҳтимоллиги $P(A + B)$ қуйидагича аниқланади:

$$P(A + B) = P(A) + P(B) - 2P(A \cap B)$$

Бирга мавжуд бўла олмайдиган, A ва B воқеаларнинг бир вақтда содир бўлиш эҳтимоллиги $P(A \cap B) = 0$ (яъни A ва B тўпламлар кесишмайди) (2.2-расмга қаранг)

Бу ҳолда

$$P(A + B) = P(A) + P(B)$$

Энг умумий воқеалардан A_1 нинг, ёки A_2 нинг, ..., A_n нинг (бошқача айтганда, шу воқеалардан ихтиёрий бирининг) содир бўлиш эҳтимоллиги P қуйидаги эҳтимолликларнинг йиғиндиси билан аниқланади (эҳтимолликларни қўшиш теоремаси)

$$P(A_1 \cup A_2 \cup \ldots A_{n-1} \cup A_n) =$$

$$= P(A_1) + P(A_2) + \ldots + P(A_n) = \sum_{k=1}^{n} P(A_k) \qquad (3)$$

Имконияти бўлган воқеалардан ихтиёрий бирининг содир бўлиши — бу муқаррар (ишончли) воқеа. Бундай муқаррар воқеанинг эҳтимоллиги таърифга кўра бирга тенг. Бу ҳолда эҳтимолликларни қўшиш теоремаси (3)

$$P = \sum_{k=1}^{n} P(A_k) = 1 \qquad (4)$$

кўринишини олади.

7. A воқеа содир бўлганда B воқеанинг шартли эҳтимоллиги $P_A(B)$, таърифга кўра, қуйидагича аниқланади:

$$P_A(B) = \frac{P(A \cap B)}{P(A)}$$

2.2-расм.

ёки бундан

$$P(A \cap B) = P_A(B)\, P(A)$$

ёки

$$P(A \cap B) = P_B(A)\, P(B).$$

Агар A ва B бир-бирига боғлиқ бўлмаган воқеалар бўлса, юқоридагилардан:

$$P(A \cap B) = P(A)\, P(B)$$

экани келиб чиқади ёки, умумий ҳолда, воқеалар A_1, A_2, ..., A_n, ... дан A_1 нинг ҳам, A_2 нинг ҳам, ..., A_n нинг ҳам биргаликда содир бўлиш эҳтимоллиги қуйидаги эҳтимолликларнинг кўпайтмаси билан аниқланади (эҳтимолликларни кўпайтириш теоремаси):

$$P(A_1 \cap A_2 \cap \ldots A_{n-1} \cap A_n) = P(A_1)\, P(A_2) \ldots \mathrm{P}(A_n) \tag{5}$$

Шартли эҳтимолликлар таърифидан

$$P_A(B)\, P(A) = P(B)\, P_B(A) \tag{6}$$

тенглик келиб чиқади.

Фараз қилайлик, A_1, A_2, ..., A_i, ... биргаликда бўлиши мумкин бўлмаган воқеалар бўлсин. У ҳолда (6) дан

$$P_B(A_i) = P(A_i)\frac{P_{A_i}(B)}{P(B)} \tag{7}$$

тенгликни ёзамиз. B воқеанинг тўла эҳтимоли шартли эҳтимолликлар орқали қуйидагича аниқланади:

$$P(B) = P(A_1)P_{A_1}(B) + P(A_2)P_{A_2}(B) + \ldots + P(A_i)P_{A_i}(B) + \ldots \tag{8}$$

(8) ни эътиборга олиб, (7) ни қуйидагича ёзамиз:

$$P_B(A_i) = P(A_i)\frac{P_{A_i}(B)}{P(A_1)P_{A_1}(B) + P(A_2)P_{A_2}(B) + \ldots + P(A_n)P_{A_n}(B)} \tag{9}$$

Бу ***Бейес формуласи***дир.

Умуман тасодифий ҳодисалар фазо нуқталарига ва вақтга боғлиқ бўлган тасодифий функциялар билан тавсифланади. Бу тасодифий функцияларнинг (ёки катталикларнинг) қийматлари кетма-кет дискрет қийматлардан ёки узлуксиз қийматлардан иборат бўлиши мумкин. Биз ана шу икки турга тегишли тасодифий катталикларни (функцияларни) алоҳида-алоҳида қарашга киришамиз.

2.2-§. ДИСКРЕТ ТАҚСИМОТЛАР

Тасодифий ξ катталик дискрет (узлукли)

$$x_1,\ x_2,\ \ldots\ x_n\ \ldots$$

қийматларни қабул қилсин. Бу ҳолда эҳтимолликлар тақсимоти қонунига асосан бу қийматларга мос эҳтимолликлар ҳам берилиши. Хусусий ҳолни қарайлик. Тасодифий катталик фақат иккита қийматни қабул қилсин, яъни фақат 2 хил воқеа содир бўлсин. Бу ҳолда эҳтимолликлар тақсимоти қонунига асосан P_1 ва P_2 берилади ва эҳтимолликлар таърифидан:

$$P_1 + P_2 = 1. \tag{10}$$

2.2.1. БЕРНУЛЛИ ТАЖРИБАЛАРИ

Фараз қилайлик, тажриба фақат икки имкониятли натижага эга бўлсин ва буларнинг эҳтимолликлари бир-бирига боғлиқ бўлмаган қайта тажрибалар ўтказилганда ўзгармай қолсин. Бундай тажрибаларни илк бор Яков Бернулли (1654–1705) ўтказган.

Одатда бу икки натижа-воқеанинг эҳтимолларини p ва q билан белгиланади; p га мос воқеани муваффақият (омад) ва q га мосини эса муваффақиятсизлик деб атайдилар. Бу воқеаларни қулайлик учун M ва N билан белгилайлик.

Аниқки, бу ҳолда

$$p + q = 1.$$

Бернулли тажрибаси n марта ўтказилсин. У ҳолда имконияти бўлган воқеалар сони 2^n га тенг бўлади.

Бунда

МНМНН...ММН

кетма-кет воқеалар эҳтимоллиги $P(MHMHH\ldots MMH)$ тажрибалар бир-бирига боғлиқ бўлмагани учун бу кетма-кет воқеалар эҳтимолликларининг кўпайтмасига тенг, яъни

$$P(MHMHH\ldots MMH) = pqpqq\ldots ppq$$

2.2.2. БИНОМИАЛ ТАҚСИМОТ

Бернулли тажрибаларида M воқеанинг k марта кетма-кет содир бўлиш эҳтимоллиги P^k га, шунда N воқеанинг $n - k$ марта содир бўлиш эҳтимоллиги q^{n-k}га; ҳар иккала воқеанинг содир бўлиш эҳтимоллиги эса юқоридаги эҳтимолликларнинг кўпайтмаси $p^k q^{n-k}$ га тенг.

Кўпинча бизни n марта ўтказилган Бернулли тажрибасида k марта муваффақият ва, демак, $n - k$ марта муваффақиятсизлик қизиқтириб, воқеаларнинг маълум кетма-кетлиги қизиқтирмайди. Бу ҳолда n та элементдан k тадан нечта усулда ҳар хил танлаб олишни билиш лозим. Бу эса $\binom{n}{k} = \frac{n!}{k!(n-k)!}$ га тенг. Демак, бизни қизиқтираётган воқеанинг эҳтимоллиги $W(k; n, p)$ эҳтимолликларни қўшиш теоремасига асосан аниқланади:

$$W(k;n,p) = \sum_{\substack{\text{ҳамма} \\ \text{усуллар}}} p^k q^{n-k} = \binom{n}{k} p^k q^{n-k} = \frac{n!\,p^k q^{n-k}}{k!(n-k)!}. \qquad (11)$$

p эҳтимолликни доимий деб қабул қилайлик; n марта ўтказилган тажрибадаги муваффақиятлар сонини S_n билан белгилайлик. У ҳолда $W(k; n, p) = P(S_n = k)$ яъни бунда S_n — дискрет қийматлар қабул қилувчи тасодифий катталик, $W(k; n, p)$ эса шу қийматлар эҳтимоллари тақсимотини кўрсатувчи функциядир. Шу $W(k; n, p)$ функция *биномиаль тақсимот* дейилади, чунки $(p + q)^n$ нинг бином ёйилмасидаги k-ҳадини $W(k; n, p)$ функция аниқлайди, яъни:

$$W(0; n, p) + W(1; n, p) + \dots + W(n; n, p) = (p + q)^n = 1.$$

Охирги тенглик эҳтимолликлар таърифи $(p + q = 1)$ асосида ёзилди. Биномиал тақсимот ифодаси $W(k; n, p)$дан кўриналики,

$$\frac{W(k;n,p)}{W(k-1;n,p)} = \frac{(n-k+1)p}{kq} = 1 + \frac{(n+1)p-k}{kq}. \qquad (12)$$

Бундан, агар $k < (n + 1)p$ бўлса, (12) нисбат 1 дан катта, демак, $W(k; n, p)$ эҳтимоллик аввалгисидан катта, агар $k > (n + 1)p$ бўлса, у эҳтимоллик аввалгисидан кичик бўлади. Шундай қилиб, k полдан n гача ўзгарганда $W(k; n, p)$ эҳтимоллик олдин монотон ортиб бориб, сўнгра монотон камаяди. Агар $(n + 1)p = m$ бутун сон бўлса, $k = m$ бўлганда $W(k; n, p)$ эҳтимоллик максимумга эришади. Бу $W(m; n, p)$ ни *максимал эҳтимоллик* дейилади, m ни эса муваффақиятларнинг ***энг катта эҳтимолли*** сони дейилади. Агар $np >> 1$ бўлса, $m = np$ бўлишини кўрсатиш мумкин.

Бизни одатда кўпинча муваффақиятлар сони камида r бўлиши эҳтимоли, яъни

$$P(S_n \geq r) = \sum_{\nu=0}^{n} W(r+\nu; n, p),$$

бизни қизиқтиради, бунда $\nu > n - r$ ҳолда бу қаторнинг ҳамма ҳадлари нолга тенг.

Ўртача қийматлар $\overline{k}, \overline{k^2}, \overline{k^l}$ ва дисперсия (флуктуация) $\sigma_k^2 = \overline{k^2} - \overline{k}^2$ ни аниқлаймиз. l тартибли момент $\overline{k^l}$ ни аниқлаймиз. Таърифга асосан:

$$\overline{k^l} = \sum_k^n k^l W(k; n, p) = \sum_k^n k^l C_n^k p^k q^{n-k} =$$

$$= p\frac{\partial}{\partial p} p\frac{\partial}{\partial p} \dots \sum_k^n C_n^k p^k q^{n-k} = \left(p\frac{\partial}{\partial p}\right)^l (p+q)^n \qquad (13)$$

Хусусан, бундан қуйидагини топамиз:

$$\overline{k} = p\frac{\partial}{\partial p}(p+q)^n = np(p+q)^{n-1} = np, \qquad (14)$$

$$\overline{k^2} = p\frac{\partial}{\partial p} p\frac{\partial}{\partial p}(p+q)^n = p\frac{\partial}{\partial p} np(p+q)^{n-1} =$$

$$= np(p+q)^{n-1} + np^2(n-1)(p+q)^{n-2} = np\left[1 + p(n-1)\right]. \qquad (15)$$

(14) ва (15) га биноан дисперсия (флуктуация) ни аниқлаймиз:

$$\sigma_k^2 = \overline{k^2} - \overline{k}^2 = np\left[1 + p(n-1)\right] - n^2p^2 = np(1-p) = npq;$$

$$\sigma_k^2 = npq. \qquad (16)$$

Юқоридагилардан кўринадики, $np >> 1$ бўлганда,

$$\overline{k} \approx m$$

[illegible], (7) дан кўринадики, n ортиши билан флуктуация σ_k^2 ортади; аммо n ортиши билан нисбий флуктуация $\sigma_k / \overline{k} = \sqrt{q/np}$ камаяди.

Биномиал тақсимотнинг қўлланишига иккита оддий мисол келтирамиз.

1. Қутидаги шарлар масаласи.

Қутида оқ ва қора шарлар бор. Қутидан оқ шар олиниши (муваффақият, омад) эҳтимоли p, қора шарнинг олиниши (муваффақиятсизлик) эҳтимоли $q = 1 - p$ бўлсин. Қутидан бир гал олинган шарни қутига қайтариб солиб, шарларни аралаштирилади (Шу усул билан ҳар галдаги қутидан шар олишни бир-бирига боғлиқ бўлмаган тажрибалар деб қарашга келтирилади). Бу Бернулли тажрибасидир.

Бернулли тажрибаси n марта ўтказилганда k мартасида оқ шар чиқиши (омад) эҳтимоли биномиал тақсимот $W(k; n, p)$ билан аниқланади.

2. V ҳажмли идишда бир-бирига боғлиқ бўлмаган n та молекула (идеал газ) бор. V ҳажмнинг v қисмида молекуланинг бўлиш эҳтимоллиги p бўлсин. V ҳажмда k та ($k \leq n$) молекуланинг бўлиб қолиш эҳтимоллиги биномиал тақсимот $W(k; n, p)$ билан аниқланади.

2.2.3. ПУАССОН ТАҚСИМОТИ

Амалий масалаларни қараганда Бернулли тажрибасидаги n нисбатан катта, p эса нисбатан кичик бўлади; уларнинг кўпайтмаси $\lambda = np$, $k = 0$ учун

$$W(0; n, p) = (1 - p)^n = (1 - \lambda/n)^n .$$

Бундан $n \to \infty$ бўлганда

$$W(0; n, p) \Rightarrow e^{-\lambda} \qquad (17)$$

ифодани оламиз.

Шунингдек, $n \to \infty$, $p \to 0$, аммо $\lambda = np$ чекли бўлганда нисбат

$$\frac{W(k; n, p)}{W(k-1; n, p)} = \frac{np-(k-1)p}{kq} \to \frac{\lambda}{k}$$

бўлади. Бу нисбатдан (индукция асосида):

$$W(1; n, p) = \lambda W(0; n, p) \to \lambda e^{-\lambda}$$

$$W(2; n, p) = \frac{1}{2}\lambda W(1; n, p) \to \frac{1}{2}\lambda^2 e^{-\lambda}$$

$$\dots\dots\dots\dots\dots$$

$$W(k; n, p) \to \frac{\lambda^k}{k!} e^{-\lambda}$$

ёки

$$W(k; \lambda) \to \frac{\lambda^k}{k!} e^{-\lambda} . \qquad (18)$$

Бу (18) Пуассон тақсимотидир. Кўриниб турибдики, $k = 0, 1, 2, \ldots$, ларда (18) ни қўшиш $e^{-\lambda}$ учун Тейлор қаторининг $e^{-\lambda}$ га кўпайтмасига тенг. Демак, берилган λ учун $W(k, \lambda)$ эҳтимолликларнинг йиғиндиси бирга тенг, яъни:

$$\sum_{k=0}^{\infty} W(k; \lambda) = 1. \qquad (19)$$

Вақт бўйича кетма-кет содир бўладиган тасодифий воқеаларни, масалан, радиоактив емирилиш, телефон станциясида "чақириш" ("вызов")ларни кўрайлик. Бунинг учун n оралиқчаларга бўлинган бирлик вақт оралиғини олайлик. Бунда ҳар бир оралиқчада содир бўлиши мумкин бўлган бир ёки бир неча воқеа эҳтимоли P_n ни ўзгармас деб қарайлик. Бу масалада ҳар бир вақт оралиқчаси воқеа билан ё банд, ё бўш бўлади. Оралиқчалар бир-бирига боғлиқ эмаслигидан бу Бернулли тажрибасига келади: k оралиқчанинг бандлиги эҳтимоллиги

$$W(k; n, p)$$

билан аниқланади. Бунда оралиқда бирорта ҳам тасодифий воқеа (бирорта ҳам ядро емирилиши) бўлмаслиги, ҳар бир оралиқчада ҳам бу воқеа содир бўлмаслигидан иборат. Бу воқеа эса $q^n = (1 - p)^n$ эҳтимолликка эга ва бундан $n \to \infty$ ва $np = \lambda$ чекли бўлганда лимитга ўтиб,

$$\lim_{n \to \infty} (1 - p_n)^n = e^{-\lambda} \qquad (20)$$

ифодани оламиз. k оралиқчаларнинг бандлиги эҳтимоллиги эса $W(k, \lambda)$, яъни Пуассон тақсимоти билан берилади.

Амалий масалаларда бирлик вақт оралиғини ихтиёрий вақт оралиғи t билан алмаштирилса, табиийки, λ ни λt билан алмаштириш лозим. У ҳолда Пуассон тақсимоти

$$W(k; \lambda t) = \frac{(\lambda t)^k}{k!} e^{-\lambda t} \qquad (21)$$

кўринишида бўлади.

Биз юқорида тасодифий воқеаларнинг вақт ўқи t бўйича тақсимотини кўрдик. Лекин шу воқеалар тақсимотини юза ҳажм (ёки фазовий ҳажм) бўйича кўриш ҳам мумкин. Бунда вақт оралиғи ўрнига юза ёки ҳажм оралиғи бўлади.

2.2.4. ПОЛИНОМИАЛ ТАҚСИМОТ

Биномиал тақсимотни қуйидагича умумлаштириш мумкин. Ҳар бир тажрибада тасодифий катталикнинг $E_1, E_2, \ldots E_r$ қийматлари содир бўлиши мумкин бўлсин ва E_i га $P_i (i = 1, 2, \ldots, r)$ эҳтимоллик мос келсин. Умумий ҳолда

$$P_1 + P_2 + \ldots + P_r = 1.$$

n марта тажриба ўтказилганда, k_1 марта E_1, k_2 марта E_2 ва ҳ.к. ларнинг келиб чиқиши (воқеаларнинг содир бўлиши) эҳтимоллиги

$$\frac{n!}{k_1!k_2!...k_r} p_1^{k_1} p_2^{k_2} ... p_r^{k_r} \qquad (22)$$

бўлади, бунда

$$k_1 + k_2 + ... + k_r = n.$$

(22)ни ***полиномиал тақсимот*** дейилади, чунки у $(P_1 + P_2 + ... + P_r)^n$ полиномнинг ёйилмасидаги умумий ҳади билан бир хилдир.

2.3-§. УЗЛУКСИЗ ТАҚСИМОТ ФУНКЦИЯЛАРИ

2.3.1. ЭҲТИМОЛЛИКЛАР ЗИЧЛИГИ

Ўқдаги (бир ўлчовли фазодаги) эҳтимолликлар зичлиги $f(x)$ деб

$$f(x) \ge 0, \quad \int_{-\infty}^{\infty} f(x)\,dx = 1. \qquad (23)$$

функцияни айтилади:

Ҳар бир эҳтимоллик зичлигига F тақсимот функцияси мослаштирилади:

$$F(x) = \int_{-\infty}^{x} f(y)dy. \qquad (24)$$

Бу $F(x)$ функция 0 ва 1 орасида ўзгарадиган монотон функциядир. Агар $f(x)$ функция $a \le x \le b$ оралиқда мавжуд бўлиб, бу оралиқдан ташқарида нолга тенг бўлса, $F(x)$ шу $a \le x \le b$ оралиқда мавжуд бўлади, ундан ташқарида нолга тенг бўлади. (a, b) оралиққа

$$F(b) - F(a) = \int_{a}^{b} f(x)dx \qquad (25)$$

эҳтимоллик мос келади.

Кўп ўлчовли ҳол учун ҳам эҳтимолликлар зичлиги юқоридагига ўхшаш киритилади ва қуйидагича аниқланади:

$$f(x_1, x_2, ..., x_n) \ge 0, \quad \int_{-\infty}^{\infty} f(x_1, x_2, ..., x_n)\,dx_1 dx_2, ..., dx_n = 1. \qquad (26)$$

Икки ўлчовли фазода эҳтимолликлар зичлиги $f(x)g(y)$ нинг берилиши қуйидаги интеграл билан аниқланади:

$$P(A) = \int\int_{(A)} f(x)g(y)dxdy. \qquad (27)$$

Муҳим хусусий ҳолни кўрайлик:

$$S = X + Y$$

Фараз қилайлик, $x + y \leq s$, $g(y) = G'(y)$ эканлигини назарда тутиб, (27)ни бундай ёзамиз:

$$P(x + y \leq s) = \int_{-\infty}^{\infty} G(s - x) f(x) dx \qquad (28)$$

ёки, осонгина кўринадики,

$$P(x + y \leq s) = \int_{-\infty}^{\infty} g(y) F(s - y) dy. \qquad (29)$$

(28) ва (29) ифодалардан $X + Y$ нинг зичлиги қуйидагича аниқланади:

$$\int_{-\infty}^{\infty} G(s - x) f(x) dx = \int_{-\infty}^{\infty} g(y) F(s - y) dy \qquad (30)$$

(30) тенгликни умумий ҳолда қуйидагича белгиланади:

$$f * g = \int_{-\infty}^{\infty} f(s - y) g(y) dy = \int_{0}^{\infty} f(x) g(s - x) dx. \qquad (31)$$

2.3.2. ЎРТАЧА ҚИЙМАТ. МОМЕНТЛАР

Тасодифий катталик эҳтимолликлари тақсимотининг муҳим хусусиятларидан бири — бу ўртача қиймат (математик кутилма)дир. Фараз қилайлик, x тасодифий катталикнинг қийматлари x_1, x_2,...,x_i... ва унинг эҳтимолликлари P_1, P_2, P_i бўлсин. Бу ҳолда x нинг ўртача қиймати

$$< x > = \sum_{i=1}^{\infty} x_i P_i \qquad (32)$$

яқинлашувчи қатор билан аниқланади. Агар x нинг қийматлари узлуксиз бўлса, у ҳолда ўртача қиймат

$$< x > = \int_{-\infty}^{+\infty} x f(x) dx \qquad (33)$$

яқинлашувчи интеграл билан аниқланади.

$F(x)$ тасодифий катталик x нинг тақсимот функцияси бўлсин. У ҳолда x нинг k тартибли моменти

$$< x^k > = \int_{-\infty}^{+\infty} x^k dF(x) \qquad (34)$$

интеграл ифода билан аниқланади. Бунда, агар x нинг дискрет қийматлари x_1, x_2, ... x_i ,... мос равишда P_1, P_2, ... P_i эҳтимолликларга эга бўлса, k тартибли момент

$$< x^k > = \sum_{i=1}^{\infty} x_i^k P_i \tag{35}$$

қатор билан аниқланади; агар x тасодифий катталик $f(x)$ тақсимот зичлигига эга бўлса, k тартибли момент

$$< x^k > = \int_{-\infty}^{+\infty} x^k f(x) dx \tag{36}$$

интеграл билан аниқланади (бунда $k \geq 0$). Тартибда маркази момент $< x - < x >>^k$ каби аниқланади; бунда $k = 2$ бўлса, $< x - < x >>^2$ ни x нинг флуктуацияси (дисперсияси) дейилади.

Кетма-кет тартибли моментларнинг берилиши асосида эҳтимолликларни аниқлаш масаласи моментлар муаммоси деб аталади.

2.3.3. ЭКСПОНЕНЦИАЛ ЗИЧЛИК

Ихтиёрий, муайян $a > 0$ учун

$$f(x) = e^{-ax}, \ F(x) = 1 - e^{-ax}; \ x \geq 0 \tag{37}$$

ва $x < 0$ бўлганда $f(x) = F(x) = 0$ бўлса, $f(x)$ функция ***экспоненциал функция*** дейилади.

2.3.4. НОРМАЛ ТАҚСИМОТ

Агар эҳтимолликлар зичлиги

$$P(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma}} \exp[-(x - < x >)^2 / 2\sigma^2] \tag{38}$$

кўринишга эга бўлса, тасодифий катталик x нинг эҳтимолликлар тақсимоти нормал тақсимот дейилади. Бунда σ^2 – тасодифий катталик x нинг флуктуацияси (дисперсияси).

Бу ерда шуни айтиш лозимки, маълум шартлар бажарилганда, биномиал тақсимот нормал тақсимотга ўтади.

2.3.5. ТЕКИС ТАҚСИМОТ

Агар зичлик (a, b) оралиқда доимий ва $1/(b - a)$ га тенг бўлса, тасодифий катталик (a, b) оралиқда текис тақсимланган дейилади. Бу ҳолда эҳтимолликлар тақсимоти

$$F(x) = \frac{x-a}{b-a} \tag{39}$$

(0, 1) да аниқланган бўлади; бунда $a \le x \le b$.

2.3.6. ТАСОДИФИЙ ВЕКТОР

Фазодаги тасодифий вектор деб, тасодифий йўналишда қўйилган, узунлиги тасодифий катталик (миқдор) бўлиб, йўналишига боғлиқ бўлмаган векторни тушунилади.

Тасодифий векторнинг эҳтимолий хоссасини текшириш учун уни бирор ўққа, масалан, Ox ўққа проекциясининг эҳтимолий хоссаларини текшириш етарли. Бунинг учун векторнинг узунлиги қийматлари тақсимоти V билан унинг проекцияси қийматлари тақсимоти орасидаги боғланишни билиш керак. Берилган йўналишдаги бирлик векторнинг Ox ўққа проекцияси x бўлсин. У ҳолда $L_x = xL$; (0, 1) оралиқда текис тақсимланган ва L га боғлиқ эмас. $X = x$ бўлганда $L_x \le t$ воқеа фақат $L \le t/x$ бўлгандагина содир бўлиши мумкин. Шунинг учун

$$F(t) = \int_0^1 V\left(\frac{t}{x}\right)dx, \; t > 0. \tag{40}$$

Бундан тегишли зичликларни дифференциаллаб қуйидагини оламиз:

$$f(t) = \int_0^1 V\left(\frac{t}{x}\right)\frac{dx}{x} = \int_t^{\infty} V(y)\,\frac{dy}{y}. \tag{41}$$

Бундан ҳосила олсак:

$$-tf'(t) = V(t). \tag{42}$$

Шундай қилиб, тасодифий векторларнинг тасодифий узунлиги билан унинг тасодифий проекцияси орасида боғланиш аниқланди. (41) муносабатдан V маълум бўлса, f ни топиш учун, (42) муносабатдан эса f маълум бўлса V ни топиш учун фойдаланиш мумкин.

Фараз қилайлик, тасодифий проекция катталик (миқдор) қийматлари нормал тақсимот билан аниқлансин:

$$f(t) = 2\eta(t) = \sqrt{\frac{2}{\pi}}e^{-t^2/2}.$$

У ҳолда тасодифий вектор узунлиги қийматлари эҳтимоллари зичлиги V (42) асосида қуйидагича аниқланади:

$$V(t) = \sqrt{\frac{2}{\pi}} t^2 e^{-t^2/2}, \; t > 0. \qquad (43)$$

Бу Максвелл тезликлар тақсимоти қонунидир.

2.3.7. ГАММА-ЗИЧЛИК

Гамма-функция

$$\Gamma(\nu) = \int_0^{\infty} x^{\nu-1} e^{-x} dx \qquad (44)$$

интеграл ифода билан аниқланади, бунда $\nu = 0, 1, 2 \ldots$ бутун сонлар учун $\Gamma(\nu + 1) = \nu!$ Умумий ҳолда эса, ν миқдор $(0, \infty)$ оралиқда ўзгарганда, (44)ни бўлаклаб интегралла орқали аниқланади: $\Gamma(\nu + 1) = \nu\,\Gamma(\nu)$ $f_{\beta,\nu}(x)$ гамма-зичлик

$$f_{\beta,\nu}(x) = \frac{1}{\Gamma(\nu)} \beta^{\nu} x^{\nu-1} e^{-\beta x} dx \qquad (45)$$

формула билан аниқланади.

Гамма-зичликлар йиғиштирма операциясига нисбата ёпиқ, яъни:

$$f_{\beta,\mu} * f_{\beta,\nu} = f_{\beta,\mu+\nu}, \; \mu > 0, \; \nu > 0, \qquad (46)$$

2.3.8. ХАРАКТЕРИСТИК ФУНКЦИЯЛАР

Таъриф. Тасодифий катталик (миқдор) эҳтимолликлари зичлиги $f(x)$ га эга бўлсин. Бу ҳолда ҳақиқий катталик (миқдор) учун $f(x)$ зичликнинг характеристик функцияси $\varphi(\xi)$ қуйидагича аниқланади:

$$\varphi(\xi) = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{i\xi x} f(x) dx \qquad (47)$$

ёки

$$\varphi(\xi) = < e^{i\xi x} >. \qquad (48)$$

Равшанки, умумий ҳолда

$$\varphi(\xi) = u(\xi) + i\vartheta(\xi) \qquad (49)$$

Масала. Гамма-тақсимотнинг характеристик функцияси $\varphi(\xi)$ ни аниқланг.

Ечиш.

$$\varphi(\xi) = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{i\xi x} f_{\beta\nu}(x)dx = \frac{\beta\nu}{\Gamma(\nu)} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{i\xi x} x^{\nu-1} e^{-\beta x} dx =$$

$$= \frac{\beta\nu}{\Gamma(\nu)} \int_{-\infty}^{+\infty} x^{\nu-1} e^{-\beta\left(1-\frac{i\xi}{\beta}\right)^x} dx = \frac{\beta^\nu}{(1-i\xi/\beta)^\nu\,\Gamma_{(\nu)}} \int_{-\infty}^{+\infty} x^{\nu-1} e^{-\beta x} dx = \frac{1}{(1-i\xi/\beta)^\nu}.$$

2.3.9. КЎП АРГУМЕНТЛИ ТАҚСИМОТ ФУНКЦИЯЛАР

Бир нечта тасодифий катталиклар x_1, x_2, x_3, ... га боғлиқ ҳодисанинг эҳтимолликлари $dW(x_1, x_2,...)$ қуйидагича ёзилиши мумкин:

$$\left.\begin{aligned} &dW(x_1, x_2) = f(x_1, x_2)dx_1dx_2; \\ &dW(x_1, x_2, x_3) = f(x_1, x_2, x_3)dx_1dx_2dx_3; \\ &\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots \\ &dW(x_1, x_2,...x_n) = f(x_1, x_2,...x_n)dx_1dx_2...dx_n. \end{aligned}\right\} \quad (50)$$

x_1, x_2,...x_n тасодифий катталикларга боғлиқ мураккаб тасодифий катталик L (x_1, x_2,...x_n) нинг ўртача қиймати (моменти)

$$< L > = \int\limits_{(x_1,...,x_n)} L(x_1, x_2..., x_n) f(x_1, x_2..., x_n)\, dx_1dx_2...dx_n \qquad (51)$$

ифода билан аниқланади.

Фараз қилайлик, тасодифий катталик уч ўлчовли (яъни учта x, y, z тасодифий катталикларга боғлиқ) бўлсин. У ҳолда:

$$dW(x, y, z) = f(x, y, z)dxdydz. \qquad (52)$$

Фазонинг маълум қисмида аниқланган тақсимот функцияси $W(x, y, z)$ ни топиш учун (52) ни $dxdydz$ "куб"лар бўйича интеграллаш зарур, яъни:

$$W(x,y,z) = \iiint\limits_{(V)} f(x,y,z)\, dxdydz. \qquad (53)$$

(53) ифодада Декарт координаталар тизимидан сферик координаталар тизимига ўтайлик. У ҳолда:

$$dW(x,y,z) = dW(r,\theta,\varphi) = f(x,y,z)dxdydz =$$
$$= f(r,\theta,\varphi)\left|J\right| d\theta d\varphi dr = f(r,\theta,\varphi)\sin\theta\, d\theta d\varphi r^2 dr.$$

Бу ифодани бурчаклар бўйича интеграллаб, чиққан ифодани $dW(r)$ билан белгилайлик:

$$\int\limits_{(\theta,\varphi)}\int dW(r,\theta,\varphi) = dW(r) = r^2 dr \int\limits_{(\theta,\varphi)}\int f(r,\theta,\varphi)\sin\theta\, d\theta\, d\varphi =$$

$$= \varphi(r) 4\pi r^2 dr = \varphi(r) dV = \psi(r) dr\,. \tag{54}$$

Бунда $dV = 4\,\pi r^2 dr$ радиуслари r ва $r + dr$ бўлган икки сферик сирт орасидаги элементар ҳажм.

Умумий ҳолда кўп аргументли тақсимот функциясини ёки тасодифий катталик моментини топишда фазони dx_1, $dx_2,\dots,dx_n$ "гиперкуб" ларга бўлиб, шулар бўйича интеграллаб аниқланади (бундай усул каноник тақсимот функциядан фойдаланганда учрайди, кейинги бобда буни кўрамиз) ёки фазони гиперсфералар ёрдамида $dW_n = cnr^{n-1}dr$ элементар ҳажмларга бўлиб, шу ҳажмлар (ёки радиус қийматлари) бўйича интеграллаб аниқланади (бу ҳол микроҳолатларнинг энергиянинг қийматлари бўйича аниқланиши билан боғлиқ масалалар қаралганда учрайди).

III БОБ

МУВОЗАНАТДАГИ ТИЗИМ МИКРОҲОЛАТЛАРИ ТАҚСИМОТИ

3.1-§. КИРИШ

Маълумки, тақсимот функцияси ёки зичлик оператори учун Лиувилль ва Нейман тенгламалари мавжуд. Агар тизим термодинамик мувозанатда ёки стационар ҳолатда бўлса, бу тенгламаларни гамильтониан $H(p, q)$ нинг ихтиёрий функцияси $f(H)$ қаноатлантиради. Демак, стационар ёки мувозанат ҳолатни тавсифлайдиган тақсимот функциясини ихтиёрий $f(H)$ функциялардан танлаб олиш учун албатта тизимнинг ҳолатига тегишли, қўшимча маълумот зарур.

Мувозанатдаги ҳолатнинг тақсимот функциясини аниқлаш учун аввал **Гиббс** (1901), кейин **Толмен** (1938) термодинамик мувозанатдаги яккаланган тизим микроҳолатлари тенг эҳтимолликларга эга, дейилган фаразни айтадилар.

Табиийки, тизимнинг ташқи муҳит билан боғланиш характерига қараб, аниқланиши лозим бўлган тақсимот функциялари ҳам ҳар хил бўлади. Масалан, яккаланган тизим, яъни ташқи муҳит билан ўзаро таъсирда бўлмаган ва, де-ҳажми, энергияси ва зарралар сони доимий бўлган тизим ҳолати учун ***микроканоник тақсимот*** деб аталувчи тақсимот ***функцияси*** киритилади.

Реал ҳолларда тизим ташқи муҳит билан ўзаро таъсирда бўлади, яъни уни мутлақо яккалаш мумкин эмас. Агар қаралаётган тизим ташқи муҳит билан фақат энергия алмашина олса, яъни у ёпиқ бўлса (бундай тизимни адабиётда кўпинча ташқи муҳит (термостат) билан иссиқлик контактидаги тизим деб аталади), бундай тизимнинг микроҳолатлари каноник тақсимот функцияси орқали аниқланади.

Агар тизим ташқи муҳит билан ҳам энергия, ҳам модда (зарралар) алмашина олса, уни очиқ тизим деб аталади, бундай тизимнинг микроҳолати катта каноник тақсимот функцияси билан тавсифланади.

Биринчи марта В. Гиббс статистик ансамбль асосида тақсимот функциясини аниқлади. Бунда мувозанатдаги ҳолат тақсимот функцияси фақат тизим ҳаракати интеграллари — гамильтониан, импульс ва импульс моментларигагина боғлиқ бўлиши мумкин.

Бироқ тақсимот функцияси, жумладан, Гиббснинг каноник тақсимоти, математик нуқтаи назардан қатъий исбот қилинмаган. (Масалан, Айзеншиц [7], Зубарев [5] ва бошқаларга қаранг). Машҳур япон физиги Р. Кубо статистик физика асосидаги қийинчиликлар ҳақида:

"Аниқ фанлар орасида физика етакчи ўринни эгаллайди, статистик механика эса унинг асосий бўлимларидан бири. Агар биз, статистик механика асосларида бир қанча ноаниқликлар бор, деб айтсак, бу ўқувчини ҳайрон қилади ва таажжублантиради. Лекин, аҳвол ҳақиқатан ҳам шундай" деган фикрни айтган эди [4].

Маълумки, статистик физика усули билан ҳисобланган қийматлар тажрибада кузатиладиган реал катталиклар қийматларига мос келади. Шу сабабли, статистик физикага бағишланган адабиётда Гиббс тақсимот функциясининг тадбиқига эътибор берилади. Биз эса қуйида (шу бобда) статистик физика усулини ва у билан боғлиқ тақсимот функциясининг кўринишларини асослашга асосий эътиборни қаратамиз. Бизнингча, бу масалани муҳокама қилиш услубий нуқтаи назардан ҳам қизиқарлидир.

Маълумки, *N* та заррадан иборат тизимнинг динамик микроскопик ҳолати зарралар ҳаракати тенгламалари (масалан, классик механикада Гамильтон тенгламалари ёки квант механикасида Шредингер тенгламаси) асосида аниқланади. Статистик физикада тизимнинг статистик микроҳолати Лиувилль тенгламаси билан тавсифланади.

Мувозанатдаги статистик физикада Лиувилль тенгламасини қаноатлантирувчи ихтиёрий функция $f(H)$ нинг ошкор кўринишини аниқлаш бош масаладир.

В. Гиббс статистик ансамбль тушунчасини киритиб, унинг асосида $f(H)$ нинг ошкор кўриниши учун

$$f(H) = \frac{1}{Z}e^{-\beta E} \qquad (1)$$

ифодани ёзди. Бунда $H = E$ тизимнинг тўлиқ энергияси, β ва Z берилган тизим учун доимий параметрлар бўлиб, термодинамика муносабатлари билан таққослаш ва нормалаш шарти асосида

$$\beta = 1/kT;\ Z = \exp(-\beta F) \qquad (2)$$

эканлиги аниқланади; F — тизимнинг эркин энергияси, T унинг температураси.

Статистик физика фани яратилишида ансамбль тушунчаси киритилиши ва шу асосда (1) ифоданинг аниқланиши фундаментал аҳамиятга эга бўлсада, (бунда Р. Винер квант механика ва нисбийлик назариялари кашф қилинишидан устун қўяди [8]) (1) ифодани асослашда, масалан, термодинамикага мурожаат қилиниши назариянинг мантиқий жиҳатдан мукаммал эмаслигидан далолат беради.

Ҳақиқатан ҳам, статистик физикани асослашда кўпгина ноаниқликлар мавжуд. Зубарев Д. Н. айтганидай "Ансамбль назариясини яратиш ва олинган тақсимот функцияларини асослаш мураккаб ва ҳозиргача тўла ечилмаган муаммодир. Хатто, бу аниқ ечим қандай даражада мумкинлиги ноаниқдир". [5, 27-бет].

Биз шу ерда таъкидлаймизки, гарчи Гиббс тақсимоти функцияси, назарий-мантиқий жиҳатдан қатъий исбот қилинмаган бўлса-да, бунинг ўринли эканлигига ундан келиб чиқадиган натижалар термодинамика муносабатларига мувофиқ келиши ва, демак, тажриба натижаларига мос келиши билан қаноат ҳосил қилинар эди.

Шундай қилиб, Гиббс ансамбли ва унинг асосида тақсимот функцияларини асослаш қатъий айтилганда, узил-кесил, тўла ҳал қилинмаган масаладир. (қ. [4, 5, 9, 10] ва

бошқалар). Юқорида айтилган сабаблар туфайли, информация назарияси тушунчаларига таяниб, Шеннон формуласи асосида статистик физиканинг асосини қуриш, тақсимот функцияларини асослаш мумкин эди. Аммо бу йўлни рўёбга чиқаришда услубий жиҳатдан қийинчиликлар бор эди.

Биз статистик физикани асослашдаги бу қийинчиликлар, ноаниқликлар ва услубий қийинчиликларни бартараф этишга ҳаракат қилдик. Бошқача айтганда, статистик физика ва статистик термодинамика асосларини ҳам назарий, ҳам услубий жиҳатдан мукаммаллаштиришга уриндик.

3.2-§. ЯККАЛАНГАН ТИЗИМ. МИКРОКАНОНИК ТАҚСИМОТ

Таърифга асосан, яккаланган тизимнинг энергияси E ва зарралар сони N доимийдир, яъни:

$$E = E_0 = const,\ N = const \qquad (1)$$

Бу ҳолда микроҳолатлар эҳтимолликлари тенг эҳтимолли статистик микроҳолатлар каби аниқланади: $W_1 = W_2 = \ldots = W$. Нормалаш шарти:

$$\sum_i W_i = W\sum_i 1_i = WN_A = 1. \qquad (2)$$

Бу ифодадан

$$W = \frac{1}{N_A}. \qquad (3)$$

Барча микроҳолатлар учун бир хил бўлган (3) тақсимотни *микроканоник тақсимот* дейилади. Энтропия эса яккаланган тизим учун

$$S = -\sum_i^{N_A} W_i \ln W_i = -\sum_i^{N_A}\left(\frac{n_i}{N}\ln\frac{n_i}{N}\right) = \ln N_A,\ \frac{n}{N} = \frac{1}{N_A} \qquad (4)$$

ифода билан аниқланади.

Тизимнинг микроҳолатини энергия қиймати орқали аниқлангани ва энергия фақат битта қиймат $E = E_0$ ни қабул қилгани туфайли тизимнинг бундай микроҳолати битта бўлади ва унинг эҳтимоллиги $dW(E)$ узлуксиз ҳол учун

$$dW(E) = \delta(E - E_0)dE \tag{5}$$

ифода билан аниқланади; бунда эҳтимолликлар зичлиги $\delta(E - E_0)$ Диракнинг дельта-функциясидир. Нормалаш шарти

$$\int_{(E)} dW(E) = \int_{-\infty}^{+\infty} \delta(E - E_0)dE = 1 \tag{6}$$

кўринишга эга.

3.1-масала. Яккаланган тизим учун нормалаш шарти $\sum W_i = 1$ ва энтропия ифодаси $S = -\sum W_i \ln W_i$ дан фойдаланиб микроканоник тақсимот функцисини аниқланг.

Эслатма: Мувозанат ҳолатида S максимум қийматга эга ва у ўзгармайди. Ечиш:

Нормалаш шарти ва энтропия ифодалари вариацияларини оламиз:

$$\delta \sum_i W_i = 0, \tag{1}$$

$$\delta S = -\delta \sum_i W_i \ln W_i = 0 - \sum_i \ln W_i \delta n W_i = 0 . \tag{2}$$

(1) ни Лагранжнинг номаълум коэффициенти α га кўпайтириб, сўнг уни (2)га қўшиб, қуйидагини оламиз

$$\sum_i W_i (\alpha - \ln W_i)\delta W_i = 0. \tag{3}$$

W_i ихтиёрий ўзгарганда (3) даги тенглик бажарилиши учун δW_i олдидаги коэффициентлар нолга тенг бўлиши шарт, яъни

$$\alpha - \ln W_i = 0. \tag{4}$$

бўлиши керак. Бундан барча ҳолатлар учун

$$W_i = e^{\alpha} \tag{5}$$

тақсимот функциясини оламиз. W_i ни нормалаш шартига қўямиз:

$$\sum_i W_i = \sum_i e^{\alpha}\cdot 1_i = e^{\alpha}\sum_i 1_i = 1$$

Бундан ҳолатлар сони $N_A = \sum_i 1_i$ учун

$$N_A = \bar{e}^{\alpha}$$

ифодани оламиз; демак,

$$W_i = 1/N_A. \tag{6}$$

Бу ҳолда тизимнинг ҳар бир микроҳолатда бўлиш эҳтимоллиги W_i, микроҳолатлар эҳтимолликлари ўзаро тенг бўлганлиги учун, микроҳолатлар сонининг тескари қиймати $1/N_A$ га тенг. Бошқача айтганда, 1 ни микроҳолатлар сони N_A га бўлиб, микроҳолатлар эҳтимоллиги W_i топилади. Демак, микроканоник тақсимот учун асосий матнги ифодани оламиз. (6) ни энтропия ифодасига қўйиб умумий ифодани оламиз:

$$S = \ln N_A.$$

3.3-§. БЕРК ТИЗИМ. КАНОНИК ТАҚСИМОТ

Таъриф бўйича, берк тизимда зарралар сони ўзгармайди, яъни $N = const$. Ташқи тизим билан қаралаётган тизим контактда бўлгани туфайли унинг E энергияси $(0, \infty)$ оралиғида ўзгариши мумкин. Тизим термодинамик мувозанат ҳолатда бўлганда унинг ўртача энергияси, яъни ички энергияси

$$U = \sum_i E_i W_i \tag{7}$$

доимий бўлади.

Бундай тизимнинг микроҳолатлари эҳтимолликлари тақсимоти функцияси

$$W_i = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_i}, \tag{8}$$

узлуксиз ҳол бўлганда эса тақсимот функцияси

$$f(E) = \frac{1}{Z} e^{-\beta E} \tag{9}$$

эканлигини биринчи бобда аниқлаган эдик. (8) ёки (9) ***каноник тақсимот*** дейилади. Бундаги номаълум Z нинг ифодасини нормалаш шарти

$$\sum_i W_i = 1 \qquad (10)$$

дан аниқланади:

$$Z = \sum_i e^{-\beta E_i}.$$

Z — ***статистик йиғинди*** (микроҳолатлар узлуксиз ўзгарган ҳолда статистик интеграл) дейилади. Иккинчи номаълум коэффициент β ни (7) дан аниқланади.

3.2-масала. Берк тизим учун каноник тақсимот функциясини Гиббс формуласи

$$S = -\sum_i W_i \ln W_i, \qquad (1)$$

ички энергия ифодаси (7) ва нормалаш шарти (10) ифодалардан фойдаланиб аниқланг.

Ечиш. 1. Анъанавий усул. Мувозанатдаги ҳолат учун (7), (10) ва энтропия S нинг вариацияларини олиб,

$$\delta U = \delta \sum_i E_i W_i = 0; \qquad (2)$$

$$\delta \sum_i W_i = 0; \qquad (3)$$

$$\delta S = -\delta \sum_i W_i \ln W_i = -\sum_i \ln W_i \delta W_i = 0 \qquad (4)$$

тенгламаларга эга бўламиз. (2) ва (3) ни номаълум коэффициентлар β ва α га кўпайтириб, сўнг (2), (3) ва (4) ни қўшиб,

$$\sum_i (\alpha - \ln W_i - \beta E_i) \delta W_i = 0 \qquad (5)$$

ифодани оламиз.

W_i ихтиёрий ўзгарганда (5) тенглик бажарилиши учун коэффициентлар нолга тенг бўлиши шарт, яъни

$$\alpha - \ln W_i - \beta E_i = 0 \tag{6}$$

бўлиши керак. Бундан изланаётган каноник тақсимотни топамиз

$$W_i = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_i}, \tag{7}$$

бунда

$$\frac{1}{Z} = e^{\alpha} \tag{8}$$

белгилаш киритилди. Каноник тақсимотдаги иккита номаълум коэффициент Z (ёки α ва β ни нормалаш шарти ва ички энергия ифодаларидан фойдаланиб аниқланади; фақатгина, (7) ни нормалаш шартига қўйиб,

$$Z = \sum_i e^{-\beta E_i} \tag{9}$$

ифодасини оламиз. β ни аниқлашни кейинроқ кўрамиз. (7) ни ички энергия ифодасига қўямиз.

$$U = \frac{1}{Z} \sum_i E_i e^{-\beta E_i} = -\frac{1}{Z} \frac{\partial}{\partial \beta} \left(\sum_i e^{-\beta E_i} \right) = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}.$$

Демак,

$$\underline{U} = -\left| \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \right|_{E_1 E_2 \ldots} \tag{10}$$

(7) ни энтропия ифодаси (1) га қўямиз:

$$S = -<\ln W_i> = \beta <E_i> + \ln Z.$$

Демак,

$$S = \beta U + \ln Z. \tag{11}$$

2. Янги усул. Квазистатик (мувозанатдаги) жараёнлар учун нормалаш шарти $\sum_i W_i = 1$, энтропия ифодаси $S = -\sum_i W_i \ln W_i$ ва ички энергия $U = \sum_i E_i W_i$ нинг ўзгаришларини ёзайлик:

$$0 = \sum_i dW_i, \qquad (12)$$

$$dS = -\sum_i \ln W_i dW_i, \qquad (13)$$

$$dU = \sum_i W_i dE_i + \sum_i E_i dW_i. \qquad (14)$$

Энергия ўзгаришларининг (камайишларининг) ўртачаси $-\sum W_i dE_i = -< dE >$ тизим томонидан бажарилган dA ишга тенг, яъни $-<dE> = dA$. Шунга биноан (14) ни қайта ёзамиз:

$$\sum_i E_i dW_i = dU + dA \qquad (15)$$

Термодинамиканинг биринчи қонунини ёзамиз:

$$dQ = dU + dA. \qquad (16)$$

(15) билан (16) ни таққослаб, иссиқлик ифодасини оламиз:

$$dQ = \sum_i E_i dW_i. \qquad (17)$$

(12) ни α га кўпайтириб, сўнгра уни (13) га қўшиб, мувозанатдаги жараён учун

$$dS = \sum_i (\alpha - \ln W_i) dW_i, \qquad (18)$$

тенгликни оламиз.

Мувозанатдаги жараёндаги иссиқлик миқдори dQ_0 ни dS га тенглаштириш учун, уни β га кўпайтирамиз*, яъни

$$dS = \beta dQ_0 = \sum_i \beta E_i dW_i. \qquad (19)$$

(18) билан (19)ни таққослаб, қуйидагини оламиз:

$$\alpha - \ln W_i = \beta E_i$$

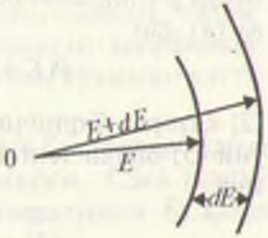
---

* Берилган тизим учун шундай β кўпайтувчи (математик нуқтаи назардан шундай интегралловчи кўпайтувчи) мавжуд деб қаралди.

[illegible] бундан каноник тақсимотни аниқлаймиз

$$W_i = e^{\alpha} e^{-\beta E_i} = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_i}.$$

11 масала. Микроҳолатлар тизим энергияси қийматлари E билан аниқланади. Тизим энергиясининг қиймати $(O,\ E)$ оралиқда бўлмасдан, балки унинг радиуслари E ва $E + dE$ бўлган икки гиперсфера билан чекланган элементар ҳажмнинг ҳолатлардан бирида бўлиши эҳтимоли аниқлансин (3.1-расм).



3.1-расм.

Ечиш. Икки гиперсфера орасидаги элементар ҳажмда жойлашган микроҳолатлар сони dn га тенг бўлсин. Бу ҳолда тизим энергияси E нинг қиймати радиуслари E ва $E + dE$ бўлган гиперсфералар билан чекланган элементар ҳажмнинг dn ҳолатлардан ихтиёрий бирида бўлиш эҳтимоли $dW(E)$ асосий постулатга асосан dn га пропорционал, яъни:

$$dW(E) \sim dn(E) \qquad (1)$$

Тизим энергиясининг қийматлари $(O,\ E)$ оралиқда бўлмаслик эҳтимоллиги $P(E)$ ни аниқлайлик. Тизим энергиясининг $(O,\ E + dE)$ оралиқда бўлмаслик эҳтимоллиги $P(E + dE)$ га тенг. Бу $P(E + dE)$ функцияни dE нинг даражалари бўйича қаторга ёйлик:

$$P(E + dE) = P(E) + \frac{\partial P}{\partial E} dE + \ldots \qquad (2)$$

Иккинчи томондан, энергия қийматларининг $(O,\ E + dE)$ оралиқда бўлмаслик эҳтимоллиги энергиянинг $(O,\ E)$ оралиқда бўлмаслик эҳтимоллиги $P(E)$ нинг шу энергия қийматининг $(E,\ E + dE)$ оралиқда ҳам бўлмаслик эҳтимоллиги P га кўпайтмасидан иборат, яъни:

$$P(E + dE) = P(E) P. \qquad (3)$$

Эҳтимолликларнинг тенг тақсимланиши ҳақидаги асосий постулатга биноан энергия қийматининг $E,\ E + dE$ оралиқда бўлиш эҳтимоллиги dE га мутаносиб. Шунинг учун

$$P + \beta dE = 1 \qquad (4)$$

Бунда β аниқланиши лозим бўлган "масштаб" параметр. (3) ва (4) дан:

$$P(E+dE)=P(E)-P(E)\beta dE. \tag{5}$$

(2) қаторда биринчи иккита ҳад билан чегараланиб, сўнг уни (5) билан тенглаштирсак, қуйидаги тенгламани оламиз:

$$\frac{dp(E)}{p(E)}=-\beta dE.$$

Бундан

$$P(E)=A\,e^{-\beta E}$$

тенгликни оламиз. Узунлиги нолга тенг бўлган (O, E) оралиқ тизимнинг бўлмаслиги муқаррар воқеа ҳисобланади. Муқаррар воқеанинг эҳтимоллиги, маълумки, бирга тенг, яъни $P(0)=A=1$. Демак,

$$P(E)=e^{-\beta E}. \tag{6}$$

Шундай қилиб, изланаётган эҳтимоллик $dW(E)$ эҳтимолликларни кўпайтириш теоремасига асосан, $dW(E)\sim e^{-\beta E}dn$ ёки

$$dW(E)=\frac{1}{Z}e^{-\beta E}dn \tag{7}$$

ифода билан аниқланади; Z — параметрни нормалаш шартидан топилади. (7) дан эҳтимоллик зичлиги — каноник тақсимот функцияси $f(E)$ учун

$$f(E)=\frac{1}{Z}e^{-\beta E} \tag{8}$$

ифодага эга бўламиз.

1-изоҳ. Эҳтимолликлар зичлиги ифодасидаги тизимнинг тўлиқ энергияси (гамилтониан) E умумлашган координаталар q_1, q_2,... ва умумлашган импульслар p_1, p_2,... га боғлиқ, яъни $E=E(p, q)$. Статистик физикада умумлашган координаталар ва умумлашган импульслар (қисқача уларни q, p билан белгилаймиз) ва, демак, $E(p, q)$ гамильтониан тасодифий катталиклардир. Шунингдек, dn энергия E га ва, демак, (p, q) га боғлиқ, яъни $dn(E)$ ёки $dn(p, q)$.

Изоҳ. Тақсимот функциясидаги Z ва масштаб параметр β тизимнинг термодинамик ҳолатига боғлиқ, тизимнинг микроҳолатларига, яъни умумлашган координаталар ва умумлашган импульсларга боғлиқ бўлмаган катталиклар.

Изоҳ. Статистик физикада β ни $1/kT$ га тенг деб қабул қилинган, бунда k — Больцман доимийси, T эса тизимнинг Кельвин шкаласида олинган температураси. Бу ҳолда эҳтимолликлар тақсимоти функцияси (8)

$$f(E) = \frac{1}{Z}\exp\left(-E / kT\right) \tag{9}$$

кўринишига келади. (9) ***каноник тақсимот*** дейилади.

1.4-§. ОЧИҚ ТИЗИМ. КАТТА КАНОНИК ТАҚСИМОТ

Очиқ тизимнинг таърифга кўра, унинг энергияси E ва зарралари сони N ўзгариши мумкин, яъни улар доимий бўлмайдилар. Аммо очиқ тизим термодинамик мувозанат ҳолатида бўлса, унинг ўртача энергияси (ички энергияси)

$$U = \sum_i E_i W_i \tag{10}$$

ва зарраларининг ўртача сони

$$< N > = \sum N_i W_i \tag{11}$$

ўзгармайди.

Очиқ тизим учун ҳам аввалги усул билан E_i ва N_i ларга боғлиқ тақсимот функциясининг

$$W_i = \frac{1}{Z(U, <N>)} e^{-\beta(E_i - \mu N_i)} \tag{12}$$

ифодасини олиш мумкин. Бунда μ, яна битта номаълум коэффициент бўлиб, у (11) ифода асосида топилади; Z ва β ни нормалаш шарти

$$\sum_i W_i = 1 \tag{13}$$

ва ички энергия ифодаси (10) дан фойдаланиб топилади. Масалан, (12) ни (13) га қўйиб қуйидагини топамиз:

$$Z(U, < N >) = \sum_i e^{-\beta(E_i - \mu N_i)}. \qquad (14)$$

(12) ни ***катта каноник тақсимот функцияси*** дейилади. $Z(U, < N >)$ ни эса ***статистик йиғинди*** дейилади.

Биз тизим зарралари сони (ёки эркинлик даражалари сони) доимий бўлганда унинг энергияси қийматлари тақсимотини тавсифлайдиган каноник тақсимотни кўрдик. Аммо амалда фақатгина энергияси эмас зарралар сони ва, демак, эркинлик даражалари сони ҳам ўзгарадиган тизимлар ҳам учрайди. Масалан, суюқликдан буғга ва буғдан суюқликка молекулалар ўтиб туриши мумкинки, суюқликни ҳам, буғни ҳам зарралари сони ўзгарувчи тизимлар деб қаралиши мумкин. *i* тизим ташқи тизим билан зарралар алмашиб турсин. Ташқи тизим билан бирликда берк тизим (хусусий ҳолда, яккаланган тизим) ҳосил қилсин. Бундай берк тизимнинг мувозанат ҳолати учун каноник тақсимот ўринли:

$$f(E) = \frac{1}{Z} \mathrm{e}^{-\beta E}. \qquad (15)$$

Бунда Z — умумий берк тизим учун ҳам, биз қараётган *i* тизим учун ҳам умумий параметр. Ёзамиз:

$$\frac{1}{Z} \mathrm{e}^{\beta F}. \qquad (16)$$

Бунда $F = \Phi - PV$ аддитив функция $F = \sum_i F_i$, бундан:

$$F_i = \Phi_i - PV_i. \qquad (17)$$

F_i, Φ_i ва V_i — қаралаётган *i* очиқ тизимнинг мос равишда эркин энергияси, термодинамик потенциали ва ҳажмидан иборат эканини кейинроқ кўрамиз.

Умумий берк тизим энергияси E, зарралар сони N ва унинг ҳажми V қуйидагича аниқланади:

$$E = \sum_i E_i,\ N = \sum_i N_i,\ V = \sum_i V_i. \qquad (18)$$

Бу ерда тизимчаларнинг ўзаро таъсир энергияси ҳисобга олинмади. Мувозанат ҳолатда химик потенциаллар

$$\mu_1 = \mu_2 = ... + \mu_r ... = \mu \tag{19}$$

эканлигини эътиборга олиб ва $\Phi_i = N_i\mu_i = N_i\mu$ ни ҳисобга олиб, умумий тақсимот функцияси $f(E)$ учун ушбу ифодани оламиз:

$$f(E) = \exp[\sum_i(\mu N_i - E_i - PV_i)] =$$

$$= e^{-\beta PV}\exp[\sum_i(\mu N_i - E_i)] = \frac{1}{Z}e^{-\beta(E_N - \mu N)}. \tag{20}$$

Бунда

$$\frac{1}{Z} = \exp(-\beta PV);\ PV = \theta \ln Z. \tag{21}$$

Агар (20) да N ўзгарувчи деб қаралса, нормалаштириш шартидан катта каноник тақсимотдаги статистик интеграл (ёки йиғинди) Z учун ушбу ифодани оламиз:

$$Z = \sum_{N=0}^{\infty}\int e^{-\beta(E_N - \mu N)}dn(p,q) = \sum_{N=0}^{\infty}e^{\beta\mu N}\int e^{-\beta E_N}dn(p,q) =$$

$$= \sum_{N=0}^{\infty}e^{\beta\mu N}Z_N. \tag{22}$$

Бунда узлуксиз ҳол учун:

$$Z_N = \int e^{-\beta E_N}dn, \tag{23}$$

дискрет ҳол учун:

$$Z_N = \sum_i e^{-\beta E_{iN}}, \tag{24}$$

E_{iN} — N та заррадан иборат тизимнинг i-ҳолатдаги энергияси. (20) ифодани ***катта каноник тақсимот*** дейилади; (22) ифодани эса очиқ тизим учун ***статистик интеграл*** ёки ***йиғинди*** дейилади.

1.4-масала. Очиқ тизим учун асосий матндаги (10), (11), (13) ва энтропия ифодаси

$$S = -\sum_i W_i \ln W_i \tag{1}$$

дан фойдаланиб катта каноник тақсимотни аниқланг.

Ечиш. Мувозанатдаги ҳол учун

$$\delta U = \delta \sum_i E_i W_i = 0, \qquad (2)$$

$$\delta < N > = \delta \sum_i N_i W_i = 0, \qquad (3)$$

$$\delta \sum_i W_i = 0, \qquad (4)$$

$$\delta S = -\delta \sum_i W_i \ln W_i = -\sum_i \ln W_i \delta W_i = 0 \qquad (5)$$

тенгламаларни оламиз. Бу (2), (3), (4) тенгламаларни номаълум коэффициентлар β, $-\beta\mu$, α га мос равишда кўпайтириб, (5) ни ҳам эътиборга олиб, қуйидаги умумий ифодани оламиз

$$\sum_i (\alpha - \ln W_i - \beta E_i + \beta\mu N_i)\delta W_i = 0. \qquad (6)$$

Аввалги 1, 2 масалалардаги каби, бундан W_i ни аниқлаймиз:

$$W_i = \frac{1}{Z} e^{-\beta(E_i - \mu N_i)}. \qquad (7)$$

(7) ни ***катта каноник тақсимот*** дейилади, бунда

$$\frac{1}{Z} = e^{\alpha} \qquad (8)$$

белгилаш киритилди; номаълум коэффициентлар β ва μ (10) ва (11) шартлар асосида топилади. (7) ни (13) га қўйиб статистик йиғинди ифодаси Z ни оламиз. (7) ни энтропия S ифодасига қўйиб, мувозанат ҳолат энтропияси учун қуйидаги ифодани оламиз:

$$S = -\sum W_i(-\ln Z - \beta E_i + \beta\mu N_i) = \ln Z + \beta U - \beta\mu < N >. \qquad (9)$$

3.5-масала. Термодинамик потенциал Φ учун

$$\Phi = \mu_\nu < \nu > = U - \theta S + PV \qquad (10)$$

дан фойдаланиб, $PV = \theta \ln Z$ тенгликни исбот қилинг.

Ечиш. Таърифга кўра,

$$S = \sum_{i\nu} W_i \ln W_i = - < \ln W_i > = - < -\ln Z - \beta\left(E_i - \mu_\nu \nu_i\right) > =$$

$$= \ln Z + \beta < E_i > - \beta\,\mu_\nu < \nu_i > = \ln Z + \beta U - \beta \Phi =$$

$$= \ln Z + \beta U - \beta\left(U - \theta S + PV\right);$$

$$S = \ln Z + \beta \theta S - \beta PV.$$

Бунда $\theta\beta = 1$. Демак,

$$PV = \theta \ln Z .$$

3.6-масала. Яккаланган тизимда ички жараёнлар (масалан, флуктуациялар), "реакциялар" туфайли "тузилишлар" (тартиблиликлар), "бузилишлар" бўлиб туриши мумкин. Бу эса тизимни характерловчи "қисмлар" ("молекулалар" ёки улардан тузилган "комплекс" молекулалар) сони ўзгариб туради. Шу туфайли тизимни характерловчи "эркинлик даражалари сони" ν ҳам ўзгариб туради. Аммо тизим термодинамик мувозанат ҳолатида бўлганда бу ν сонининг ўртачаси, яъни

$$< \nu_i > = \sum_i \nu_i W_i \tag{11}$$

ўзгармайди. Тизим микроҳолатлари эҳтимолликларининг "эркинлик даражалари"

$$\nu_1, \nu_2, \ldots, \nu_s$$

бўйича тақсимотини аниқланг.

Ечиш. Яккаланган тизим учун умумий ифодалар маълум:

$$\sum_i W_i = 1 \tag{12}$$

$$-\sum_i W_i \ln W_i = S \tag{13}$$

Мувозанатдаги ҳолат учун:

$$\delta \sum_i W_i = 0, \tag{14}$$

$$\delta < \nu > = \delta \sum_i \nu_i W_i = 0, \qquad (15)$$

$$-\delta \sum_i W_i \ln W_i = \delta S = 0 \qquad (16)$$

тенгликларга эгамиз. (14) ни номаълум коэффициент α н
кўпайтирамиз.

(11) ни ёки (15) ни номаълум коэффициентга кўпайтириб, сўнг $<\nu>$ ва ν билан белгилаш мумкин. Бунда ν учун маъно ўзгармайди. Унинг қийматини эса кейин аниқлаймиз. (14), (15) ва (16) тенгликларни қўшиб,

$$\sum_i (\alpha - \ln W_i - \nu_i) \delta W_i = 0 \qquad (17)$$

ифодани оламиз. W_i ихтиёрий ўзгарганда (17) тенглик бажарилиши учун

$$\alpha - \ln W_i - \nu_i = 0 \qquad (18)$$

тенглама бажарилиши шарт. Бу тенгламадан

$$W_i = e^{\alpha} e^{-\nu_i} = \frac{1}{z} e^{-\nu_i} \qquad (19)$$

тақсимот функциясини оламиз. Буни нормалаш шартига қўйиб,

$$z = \sum_i e^{-\nu_i} \qquad (20)$$

ифодани оламиз.

1-изоҳ. Юқори температурадаги сийрак газ деярли идеал газ деб қаралиши мумкин. Аммо температура камайиши ва зичликнинг ортиб бориши билан газда икки молекула, уч молекула ва ҳ. к. лардан иборат гуруҳлар ҳосил бўлиши мумкин ва ниҳоят суюқлик фазасида ҳамма молекулалар маълум даражада бир-бири билан боғланган бўлади.

Зич газлар ва суюқликлардаги ҳосил бўлиши мумкин бўлган бундай гуруҳларни *псевдомолекулалар* деб қаралиши мумкин. Бу ҳолда гуруҳлар ичидаги, яъни псевдомолекулалардаги боғланишлар туфайли тизимни характерловчи эркинлик даражалари умуман ўзгарувчан бўлади.

Мувозанатдаги тизимдаги берилган температура ва босимда (зичликда) бундай псевдомолекулалар маълум статистик тақсимотга эга бўлади. Албатта, бу псевдомолекула ичидаги ўзаро таъсир ҳақиқий молекуладагидай кучли бўлмайди.

Изоҳ. Биз каноник тақсимот учун

$$W_i = \frac{1}{z} e^{-\beta E_i} \tag{21}$$

ифодани олган эдик. Агар тизим яккаланган бўлса, $E_1 = E_2 = ... = U$ бўлади. Демак, (21) ни

$$W_i = \frac{1}{z} e^{-\beta U} \tag{22}$$

кўринишда ёзиш мумкин. Яккаланган, ички "реакциялар" бўлмаган ҳол учун

$$\nu_1 = \nu_2 = ... = < \nu > \equiv \nu$$

эканлигини назарда тутиб, (19) ифодани

$$W_i = \frac{1}{z} e^{-\nu} \tag{23}$$

кўринишда ёзиш мумкин. (22) ва (23) тақсимотларнинг бир эканлиги ва улардаги Z бир хил эканлигидан муҳим натижа оламиз:

$$\beta U = \nu \tag{24}$$

Хусусий ҳолларда ν нинг қийматларини билганимиз учун, β нинг ҳам маъносини аниқлашга муваффақ бўламиз. Кейинроқ (24) ни бошқа умумий усул билан келтириб чиқарамиз.

3.5-§. БЕРК ТИЗИМ ЭНЕРГИЯСИ ҚИЙМАТЛАРИНИНГ ТАҚСИМОТИ

Биз микроҳолатлар бўйича тақсимотни — каноник тақсимотни кўрдик. Энди тизим энергияси қийматлари бўйича эҳтимолликлар тақсимотини кўрайлик.

Бунинг учун аввалги параграфдаги (7) га асосан $dW(E)$ эҳтимолликни

$$dW(E) = e^{-\beta E}\frac{dn}{Z} \tag{25}$$

кўринишда ёзайлик. Бунда dn/Z — тизим энергияси қийматининг радиуслари E ва $E + dE$ бўлган гиперсфералар билан чегараланган ҳажм элементи $d\Gamma_E$ даги ҳолатларнинг ихтиёрий бирида бўлиш эҳтимоллигини кўрсатади. Бунда микроҳолатлар сони $dn(E)$ ҳажм элементи $d\Gamma_E$ га мутаносиб, яъни:

$$dn(E) = d\Gamma_E$$

Кўп ўлчовли фазо учун маълум мутаносиблик $\Gamma_E \sim \Gamma$ ёки

$$d\Gamma_E \sim E^{\nu-1}\,dE$$

бўлишини назарга олсак, $dW(E)$ қуйидаги

$$dW(E) = \frac{C}{Z}e^{\beta E}E^{\nu-1}dE \tag{26}$$

кўринишга келади: бунда C — нормалаш шартидан топиладиган мутаносиблик коэффициенти, яъни:

$$\frac{C}{Z}\int_0^\infty e^{-\beta E}E^{\nu-1}dE = \frac{C}{Z\beta^\nu}\int_0^\infty e^{-x}x^{\nu-1}dx = 1.$$

Бундан C/Z ни топамиз:

$$\frac{C}{Z} = \frac{\beta^\nu}{\Gamma(\nu)}, \tag{27}$$

бу ерда $\Gamma(\nu)$ — гамма-функция қуйидаги

$$\Gamma(\nu) = \int_0^\infty e^{-x}x^{\nu-1}dx \tag{28}$$

интеграл ифода билан берилади.

(27) ни (26) га қўйиб,

$$dW(E) = f_{\beta\nu}(E)dE. \tag{29}$$

ифодани топамиз.

Энергия қийматлари эҳтимолликлари тақсимоти (эҳтимолликлар зичлиги)

$$f_{\beta\nu}\left(E\right)=\frac{\beta^{\nu}}{\Gamma(\nu)}e^{-\beta E}E^{\nu-1} \qquad (30)$$

ифода билан аниқланади. Бу $f_{\beta\nu}(E)$ — функцияни ***гамма-тақсимот*** дейилади.

(29) ва (30) ифодалар асосида ўртача энергия $<E>$ ни, яъни ички энергияни аниқлайлик:

$$< E >=\int_{0}^{\infty}Ef_{\beta\nu}\left(E\right)dE=\frac{\Gamma(\nu+1)}{\Gamma(\nu)\beta}. \qquad (31)$$

Бунда $\Gamma(\nu+1)=\nu\Gamma(\nu)$ эканлигини назарда тутсак, ички энергия учун

$$U=< E >=\nu/\beta\equiv\nu\theta \qquad (32)$$

ифодани оламиз. Бундан

$$\beta=\nu/U \qquad (33)$$

эканлиги (термодинамик муносабатларга мурожаат қилмасдан) бевосита келиб чиқади.

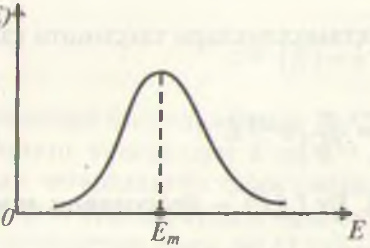
Шундай қилиб, номаълум параметр β нинг тизимнинг катталиклари орқали ифодасини топдик. ν — квант ҳолда тизим гамильтонианини аниқловчи ўзгарувчилар сони, 2ν — классик ҳолда тизим гамильтонианини аниқловчи умумлашган координаталар ва умумлашган импульслар сони.

2-изоҳ. Тизимнинг фазавий ҳажми Γ ни гиперсфералар орасидаги элементар ҳажм $d\Gamma_E$ ларга бўлиш мумкин; шу фазавий ҳажм Γ ни гиперкуб $d\Gamma=dq_1dq_2...dq_{\nu}dp_1...dp_{\nu}$ ларга ҳам бўлиш мумкин; гиперкубларга бўлингандаги микроҳолатлар эҳтимолликлари тақсимоти

$$dW\left(E\left(p,q\right)\right)=\frac{1}{Z}e^{-\beta E(p,q)}dn(p,q) \qquad (34)$$

ифода билан аниқланади; $dn(p,q)$ — гиперкубдаги статистик микроҳолатлар сони.

3-изоҳ. Агар фазавий фазонинг энг кичик элементи h^s бўлса (h — Планк доимийси, s — фазавий фазо ўлчами), Γ/h^s статистик ҳолатлар сонига тенг бўлади; агар ҳолатнинг



3.2-расм.

айниш даражаси g бўлса, элементар ҳажм $d\Gamma$ учун қуйидаги тенглик ўринли бўлади:

$$d\Gamma = h^{\nu} g dn. \quad (35)$$

3.7-масала. Эҳтимолликлар зичлиги тақсимот функцияси

$$f_{\beta\nu}(E) = \frac{\beta^{\nu}}{\Gamma(\nu)} e^{-\beta E} E^{\nu-1} \quad (1)$$

энергия E нинг маълум қийматида максимумга эга бўлади (3.2-расм). Шу қиймат E_m ни топинг.

Ечиш. (1) ифодадан E бўйича ҳосила олиб, сўнг нолга тенглаштириб, қуйидаги тенгламани оламиз:

$$\nu - 1 - \beta E_m = 0.$$

Бу тенгликдан:

$$E_m = \theta(\nu - 1) = U(1 - 1/\nu) \quad (2)$$

а) идеал газ учун $\nu = 3/2$. Демак,

$$E_m = U/3. \quad (3)$$

б) агар $\nu >> 1$ бўлса,

$$E_m \approx U. \quad (4)$$

3.6-§. ГАММА-ТАҚСИМОТГА ОИД МИСОЛЛАР

Биз юқорида энергия қийматлари эҳтимолликлари гамма-тақсимот билан аниқланишини кўрдик. Энди шу тақсимотнинг бошқача исботини келтирайлик.

1. Фараз қилайлик, тизим ν та эркин ўзгарувчиларга эга бўлсин ва унинг ҳар бирига тегишли энергия ε, принцип жиҳатдан, $(0, \infty)$ оралиқда ўзгариши мумкин бўлсин.

Гиббс ансамбли тушунчасига асосан, эркин ўзгарувчилар (параметрлар) чексиз кўп бўлсин. Шу ерда динамик эркин ўзгарувчи тасодифий катталик билан, унга те-

[illegible] энергия ҳам тасодифий катталик билан алмаштирилади. Ҳосил бўлган эркин ўзгарувчилар тўплами ва унга [illegible] энергиялар тўплами эҳтимолликлар назариясидаги бош тўпламни ифодалайди. Шу бош тўпламдан ихтиёрий ν та ўзгарувчи биз қараётган тизимга тегишли Гиббс ансамблининг элементини ифодалайди (тавсифлайди).

Энди статистик физикадаги асосий масалани қўямиз: ν та эркинлик даражаларига эга тизим энергияси "вектор" E нинг учи (E, $E + dE$) оралиқда бўлиш эҳтимоллиги [illegible].

E катталик учун бошланғич қиймат $E_0 = 0$ ёки $E_0 > 0$ бўлиши мумкин. Юқоридаги айтилганларга асосан:

$$E = \varepsilon_1 + \varepsilon_2 + ... + \varepsilon_\nu. \qquad (5)$$

Асосий постулатга биноан бош тўпламдаги ҳар бир эркинлик даражаси (элемент) тенг эҳтимолли. Демак, унга тегишли энергия қийматлари ҳам тенг эҳтимолли (узлуксиз ҳолда текис тақсимланган).

Бу постулат асосида юқоридаги асосий масалани қуйидагича ҳал қиламиз. 1) Бош тўплам элементлари билан, яъни, $n \geq \nu$ марта синов ўтказилганда бу синовларнинг 1 мартасида $\varepsilon_1, \varepsilon_2, ..., \varepsilon_\nu$ лардан ихтиёрий бирининг чиқиши эҳтимоллиги $\varepsilon_1, \varepsilon_2, ..., \varepsilon_\nu$ воқеалар содир бўлиши эҳтимолликларининг йиғиндисига тенг. Аммо бу эҳтимолликлар, энергиянинг текис тақсимланиши ҳақидаги постулатга (фаразга) кўра, $\varepsilon_1 + \varepsilon_2 + ... + \varepsilon_\nu$ энергия қийматларига мутаносиб. Бошқача айтганда, $\varepsilon_1, \varepsilon_2, ..., \varepsilon_\nu$ лардан бирининг чиқиш эҳтимоллиги (5) ифодага мутаносиб.

2) Бош тўплам билан $n \geq \nu$ марта синов (тажриба) ўтказилганда бу синовларнинг ν мартасида $\varepsilon_1, \varepsilon_2, ..., \varepsilon_\nu$ ларнинг чиқиш эҳтимоллиги, яъни E энергияли Гиббс ансамбли элементларидан бири ҳосил бўлиши эҳтимоллиги (бизнинг [illegible] тизимнинг E энергияли микроҳолатда бўлиш эҳтимоли) $\varepsilon_1, \varepsilon_2, ..., \varepsilon_\nu$ воқеалар содир бўлиш эҳтимолликлари кўпайтмасидан иборат, яъни E^ν га мутаносиб. Бу эҳтимоллик $W(E) \sim E^\nu$ "вектор" учининг (O, E) оралиқда бўлишлигини аниқлайди. Бизни эса "вектор" E нинг (E, $E + dE$) оралиқда бўлиш эҳтимоллиги $dW(E)$ қизиқтиради. Бу эса $\varepsilon_1 + \varepsilon_2 + ... + \varepsilon_\nu$ лардан бирининг учи (E, $E + dE$) ора-

лиқда бўлиши зарурлигини кўрсатади. Бу эҳтимоллик $dW(E)$, кўриниб турибдики,

$$dW(E) \sim E^{\nu-1}dE \tag{6}$$

билан аниқланади.

3) n синовнинг $n - \nu$ мартасида E нинг қиймати (E, E_n) оралиқда бўлиш эҳтимоллиги, аёнки,

$$(E_n - E)^{(n-\nu)} \tag{7}$$

га тенг.

Шундай қилиб, биз излаётган асосий эҳтимоллик $dW(E)$ ν та $\varepsilon_1 + \varepsilon_2 + ... + \varepsilon_\nu$ ларнинг (O, E) оралиқда ва улардан бирининг $(E, E + dE)$ оралиқда бўлиш эҳтимоллиги (6) ва (n − ν) та ε_i ларнинг (E, E_n) оралиқда бўлиш эҳтимоллиги (7) ларнинг ўзаро кўпайтмасидан иборат, яъни:

$$dW \sim E^{\nu-1}dE(E_n - E)^{n-\nu}. \tag{8}$$

Бунда, E_n энергия n та ε_i лар энергиялари йиғиндиси.

Демак, бош тўпламда ν-сайланмага тўғри келган тасодифий катталик — энергия қийматлари эҳтимолликлари (8) ифода билан аниқланади.

Ушбу

$$\lim_{n\to\infty}\left(\frac{E_n}{n}\right) \to \theta \tag{9}$$

шарт бажарилганда (8)ифодани кўрайлик:

$$dW(E) - E^{\nu-1}E_n^{n-\nu}\left(1-\frac{E}{n\theta}\right)^n\left(1-\frac{E}{n\theta}\right)^{-\nu} dE .$$

Бунда $\nu < \infty$ ва $n \to \infty$ бўлганлиги учун

$$\left(1-\frac{E}{n\theta}\right)^n \to e^{-E/\theta}, \quad \left(1-\frac{E}{n\theta}\right)^\nu \to 1 . \tag{10}$$

Демак,

$$dW(E) = CE^{\nu-1}e^{-\beta E}dE, \tag{11}$$

бунда $\beta = 1/\theta$; C эса

$$\int_{(E)} dW(E) = C\int_0^\infty E^{\nu-1}e^{-\beta E}dE = 1 \tag{12}$$

нормаллаштириш шартидан топилади:

$$C = \frac{\beta^\nu}{\Gamma(\nu)} . \tag{13}$$

(12) ни ҳисобга олиб, (11) ни қайта ёзамиз:

$$dW(E) = f_{\beta\nu}(E)dE,$$

$$f_{\beta\nu}(E) = \frac{\beta^\nu}{\Gamma(\nu)}e^{-\beta E}E^{\nu-1}, \; E \geq 0 . \tag{14}$$

(14) бизга маълум гамма-тақсимот.

Шуни ҳам таъкидлаймизки:

классик ҳолда тизим гамильтониани ν — эркин ўзгарувчилар сонига тенг;

квантик ҳолда тизим гамильтониани 2ν та эркин ўзгарувчи — умумлашган координаталар ва умумлашган импульслар сонига тенг.

1.8-масала. Бош тўпламда n марта сайланма ўтказилганда энергия бу синовларнинг ν мартасида (O, E) оралиқда, $n - \nu$ мартасида $(E_n - E)$ оралиқда бўлишлиги биномиал тақсимотга бўйсунишини кўрсатинг. Шунингдек, маълум шарт бажарилганда, бу биномиал тақсимотдан гамма-тақсимот келиб чиқишини кўрсатинг.

Ечиш. Асосий постулатга кўра, энергия қийматлари

$$E = \varepsilon_1 + \varepsilon_2 + ... + \varepsilon_\nu$$

текис тақсимланган. Шунинг учун эҳтимолликлар зичлиги доимий; эҳтимолликлар тақсимот функцияси (O, E) оралиқда энергия қийматининг бўлиш эҳтимоллиги эса, аёнки,

$$F(E) = \frac{E-E_0}{E_n-E_0} \tag{15}$$

ифода билан аниқланади; бунда E_0 энергиянинг бошланғич қиймати. Бу ҳолда изланаётган эҳтимоллик

$$W(F) \sim F^\nu(1-F)^{n-\nu}$$

биномиал тақсимот билан аниқланади. Бунда $(1 - F)$ энергия қийматларининг (O, E) оралиқда бўлмаслик эҳтимоллиги, яъни (E, E_n) оралиқда бўлиш эҳтимоллигини кўрсатади.

Бош тўпламда n марта тажриба ўтказилганда, масалан тасида биринчи $\varepsilon_1, \varepsilon_2, ..., \varepsilon_\nu$ та келиб чиқиши, шу $\varepsilon_1, \varepsilon_2, ...$ лардан ихтиёрий ε_i нинг келиб чиқиш эҳтимолликлари ларнинг кўпайтмасига тенг; яъни ν та $\varepsilon_1, \varepsilon_2, ..., \varepsilon_\nu$ дан ихтиёрий бирининг келиб чиқиши шу қийматлар йиғиндиси (ёки $E - E_0$)га мутаносиб. n марта синов ўтказилганда, синовларининг ҳар бирида статистик ансамбль элементи

$$E = \varepsilon_1 + \varepsilon_2 + ... + \varepsilon_\nu$$

нинг ν тасида биринчи $\varepsilon_1, \varepsilon_2, ..., \varepsilon_\nu$ ларнинг келиб чиқиши E^ν га (ёки $E \neq 0$ бўлганда $((E - E_0)^\nu$ га) мутаносибдир. Бу ҳолда $n - \nu$ тасида $\varepsilon_{\nu+1}, \varepsilon_{\nu+2}, ..., \varepsilon_n$ лардан бирининг чиқиши $\varepsilon_{\nu+1} + \varepsilon_{\nu+2} + ... + \varepsilon_n = E_n - E$ га, бунда $n - \nu$ марта келиб чиқиши эса $(E_n - E_\nu)$ нинг $n - \nu$ даражасига, яъни $(E_n - E_\nu)^{n-\nu}$ га мутаносиб. n марта синовдан ν тасида $\varepsilon_1, \varepsilon_2, ..., \varepsilon_\nu; ..., n - \nu$ тасида $\varepsilon_{\nu+1}, \varepsilon_{\nu+2}, ..., \varepsilon_n$ ларн инг келиб чиқиши эҳтимоллиги $E^\nu(E_n - E)^{n-\nu}$ ёки $(E - E_0)^\nu(E_n - E)^{n-\nu}$ га мутаносибдир. Бу ҳолда $n - \nu$ тасида $\varepsilon_1 + \varepsilon_2 + ... + \varepsilon_\nu$ ларнинг келиб чиқиши эҳтимоллиги $E^\nu(E_n - E_\nu)^{n-\nu}$ ёки $(E_n - E_\nu)^{n-\nu}$ га мутаносиб. Ансамбль элементи бўлиши учун биринчи $\varepsilon_1, \varepsilon_2, ..., \varepsilon_\nu$ бўлиш шарт эмас, унинг учун n тадан ν таси бўлиши етарли. Бу ҳолда n тадан та ҳосил қилган гуруҳларнинг эҳтимолликларини қўшиш лозим. Бундай гуруҳлар сони $n!/\nu!\,(n - \nu)!$. Демак, изланаётган эҳтимоллик

$$\frac{n!}{\nu!(n-\nu)!} E^\nu \left(E_n - E_\nu\right)^{n-\nu}$$

га мутаносиб (15) ни эътиборга олиб, изланаётган эҳтимоллик $W(F)$ биномиал эҳгимоллик эканлигини кўрамиз

$$W(F) = \frac{n!}{\nu!(n-\nu)!} F^\nu (1 - F)^{n-\nu} \tag{16}$$

F эҳтимоллик ΔF га ўзгарса, $W(F)$ ҳам ўзгаради:

$$\Delta W(F) = W(F + \Delta F) - W(F), \tag{17}$$

бунда

$$W(F + \Delta F) \sim (F + \Delta F)^\nu (1 - F - \Delta F)^{n-\nu} \tag{18}$$

$\Delta F \to 0$ бўлганда $(F + \Delta F)^\nu$ ни қаторга ёйиб, биринчи тартибли ҳад билан чегараланамиз, яъни:

$$(F + \Delta F)^\nu = F^\nu + \nu F^{\nu-1} \Delta F + ... \tag{19}$$

Иккинчи кўпайтмада $\Delta F \to 0$ бўлганда 1 га нисбатан ҳисобга олмаймиз, яъни

$$(1 - F - \Delta F)^{n-\nu} \approx (1 - F)^{n-\nu}. \tag{20}$$

Энди (19) ва (20) ифодаларни назарга олиб, (17) ни қуйидагича ёзамиз:

$$dW(F) \sim F^{\nu-1}(1 - F)^{n-\nu} dF, \tag{21}$$

бундан, (15) ни назарда тутиб, яна гамма тақсимот $f_{\beta\nu}(E)$ ни оламиз.

Изоҳ. Одатдаги усул билан статистик физикани асосланганда тенг эҳтимолликлар ҳақидаги постулат яккаланган тизим микроҳолатларига нисбатан ўринли деб ҳисобланади. Биз эса постулатнинг қўлланиш чегарасини бирмунча кенгайтирдик.

Изоҳ. Математика адабиётида $f(E)$ ёки $f_{\beta\nu}(E)$ ***эҳтимолликлар зичлиги***, физика адабиётида эса ***эҳтимолликлар тақсимот функцияси*** дейилади. Эҳтимолликлар тақсимот функцияси деб, математика адабиётида

$$W(E) = \int_0^E dW(E) = \int_0^E f_{\beta\nu}(E) dE$$

функцияси айтилади. Атамашуносликда бу икки хиллик чалкашликка, англашилмовчиликка олиб бормаслиги лозим.

3.7-§. СТАТИСТИК ЭНТРОПИЯ ВА КАНОНИК ТАҚСИМОТ

Гиббс энтропияси S ни таъриф бўйича энергия қийматлари узлуксиз ўзгарган ҳол учун қуйидагича аниқланади:

$$S = -\int f \ln f dn. \tag{36}$$

Ҳолатлар дискрет қийматлар қабул қилганда эса

$$S = -\sum_i W_i \ln W_i \qquad (37)$$

кўринишда аниқланади. Умуман статистик физикада энтропия S ни ўлчамли катталик деб қабул қилинган. Шу сабабли (36) ва (37) ифодаларда ўнг томонларни Больцман доимийси k га кўпайтирилади. Аммо биз энтропия S ни ўлчамсиз катталик сифатида қабул қилдик; ҳам маъно, ҳам услубий жиҳатдан бундай қабул қилиш қулайдир (Бу масалаларга IV бобда тўлароқ тўхталамиз).

Каноник тақсимот $f(E)$ ва статистик интеграл (йиғинди) Z узлуксиз ўзгарувчи (классик) тизим учун

$$f(E) = \frac{1}{Z} e^{-\beta E}, \qquad (38)$$

$$Z = \int e^{-\beta E} dn, \qquad (39)$$

ифодалар воситасида, энергияси дискрет (квант) қийматлар қабул қилувчи тизимлар учун эса

$$W_i = \frac{1}{Z} e^{-\beta E}, \qquad (40)$$

$$Z = \sum_i e^{-\beta E_i} \qquad (41)$$

ифодалар билан аниқланиши бизга маълум. Шунингдек берк тизим учун энтропия

$$S = \langle s \rangle = \langle \ln 1/f \rangle = \beta U + \ln Z \qquad (42)$$

ифода билан аниқланишини кўрган эдик. $\beta U = \nu$ эканлигидан, энтропия S учун (42) дан

$$S = \nu + \ln Z \qquad (43)$$

ифодани оламиз.

Тартиблиликдан тартибсизликка (хаотизацияга) ўтишда тизимнинг эркинлик даражалари сони ортиб боради (демак, ν ортиб боради), юқори энергияли ҳолатлардан паст энергияли ҳолатларга ўтишда Z ортиб боради, яъни бу икки ҳолда ҳам энтропия S ортади. (43) асосида тизим эн-

[illegible] S аддитив катталик эканлигини осонликча кўрсатиш мумкин. Фараз қилайлик, тизим икки қисмдан иборат бўлсин. Унинг энергияси E қисмларнинг энергиялари E_1 ва E_2 ларнинг йиғиндисига тенг бўлсин. Бу ҳолда

$$Z = \sum_i e^{-\beta E_i} = \sum_k e^{-\beta E_k} \sum_l e^{-\beta E_l} = Z_1 Z_2 \qquad (44)$$

формулалан:

$$S = \nu_1 + \nu_2 + \ln Z_1 + \ln Z_2 = \nu_1 + \ln Z_1 + \nu_2 + \ln Z_2 = \\ = S_1 + S_2 \qquad (45)$$

Бундан энтропия S нинг аддитив эканлиги кўринади.

1.9-мисала. Каноник тақсимот асосида

$$S = -\sum{}_i W_i \ln W_i$$

статистик энтропия олинишини кўрсатинг.

Ечиш. Берк тизим учун тақсимот функцияси

$$W_i = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_i}, \qquad (1)$$

бунда статистик йиғинди

$$Z = \sum_i e^{-\beta E_i}. \qquad (2)$$

Ички энергия U таъриф бўйича аниқланади:

$$U = \sum_i E_i W_i. \qquad (3)$$

(3) ни дифференциаллаб: қуйидагини оламиз:

$$dU = \sum_i W_i dE_i + \sum_i E_i dW_i = -dA + \sum_i E_i dW_i \qquad (4)$$

бунда dA тизим бажарган иш:

$$\sum_i E_i dW_i = dU + dA. \qquad (5)$$

(1) дан:

$$E_i = -\theta(\ln Z + \ln W_i),\ \theta = 1/\beta. \qquad (6)$$

Демак,

$$\sum_i E_i dW_i = -\theta \ln Z \sum_i dW_i - \theta \sum_i \ln W_i dW_i =$$
$$= -\theta \sum_i \ln W_i dW_i. \qquad (7)$$

Бунда $d\sum_i W_i = 0$ эканлиги назарда тутилди. Буни на зарда тутиб, (7) ни ўзгартириб ёзамиз:

$$\sum_i E_i dW_i = -\theta \sum_i \ln W_i dW_i - \theta d \sum_i W_i = -\theta d \sum_i W_i \ln W_i. \qquad (8)$$

$$S = -\sum_i W_i \ln W_i \qquad (9)$$

деб белгилаш киритсак, (5) ва (9) дан:

$$\theta dS = dU + dA. \qquad (10)$$

(10) муносабат термодинамиканинг биринчи ва иккинчи қонунларининг умумий ифодасидир. S нинг (9) ифодаси (Гиббс таърифи бўйича) энтропия формуласидир.

Изоҳ. Мувозанатли тақсимот функцияси асосида квазистатик жараёнлар учун (9) ифода билан аниқланган S функция мавжудлиги ва унинг ўзгариши (10) муносабат билан аниқланишини умумий ҳолда кўрсатдик.

3.8-§. СТАТИСТИК ЭНТРОПИЯ. МИКРОКАНОНИК ТАҚСИМОТ

Яккаланган тизимнинг ҳолати микроканоник тақсимот билан тавсифланади. Таърифга кўра, яккаланган тизим ташқи муҳит билан энергия ҳамда модда (зарралар) алмашмайди, яъни унинг энергияси E, зарралар сони (ёки ўзгарувчилар сони ν ўзгармайди:

$$E(p,q) = E_0 = U = \text{const},\ \nu = \nu_0 = \text{const}. \qquad (a)$$

Яккаланган тизимда микроҳолатлар дискрет бўлганда

$$Z = \sum_i e^{\beta E_i} = e^{-\nu} \sum_i l_i\ , \qquad (b)$$

[illegible] бўлганда эса

$$Z = \int e^{-\beta E} dn = e^{-v} \int dn \qquad (d)$$

ифодалар ўринли. (*b*) ва (*d*) ни энтропия ифодаси (42) га қўйиб, яккаланган тизим энтропиясини топамиз:

$$S = \ln \sum_i l_i \ , \qquad (46)$$

$$S = \ln \Omega \ . \qquad (47)$$

Бунда $\sum_i l_i$ — микроҳолатлар (статистик микроҳолатлар ёки Гиббс ансамбли элементлари) сони;

$$\Omega = \int_{(p,q)} dn(p,q) \ . \qquad (48)$$

Бундай микроҳолат учун тақсимот функцияси қуйидаги кўринишда ёзилиши мумкин:

$$f_v(E) = \delta(E(p,q) - E_0)\delta(v - v_0) \ , \qquad (49)$$

Бунда $\delta(E - E_0)$ ва $\delta(v - v_0)$. Диракнинг дельта-функциялари $E = E_0$, $v = v_0$ бўлгандагина нолдан фарқлидирлар! [illegible] $\delta(E - E_0)$ ни ***микроканоник тақсимот*** дейилади. Бу тақсимот функция яккаланган тизимнинг барча хоссаларини, жумладан, микроканоник параметр қийматларини [illegible] имкон беради.

[illegible], берк тизимнинг энергияси ўзгармас, яъни $E = const$ дейилса, у яккаланган тизимга айланади. Табиийки, унинг ҳолатини характерловчи тақсимот функцияси

$$f_{\beta v}(E) = \frac{\beta^v}{\Gamma_{(v)}} E^{v-1} e^{-\beta E}$$

[illegible] ўз навбатида Диракнинг дельта-функцияси $\delta(E - E_0)$ га айланиши зарур. Ҳақиқатан ҳам шундай.

Энергия қийматлари учун саноқ тизимининг бошланиши деб E_0 ни қабул қилайлик. У ҳолда гамма-тақсимотдаги [illegible] оралиқда ўзгарадиган E ўрнига $E - E_0$ ни ёзиш лозим

бўлади. Бу ҳолда тақсимот функцияси $f_{\beta\nu}(E-E_0)$ қуйидаги
кўринишга келади:

$$f_{\beta\nu}(E-E_0)=\begin{cases}\frac{\beta\nu}{\Gamma(\nu)}(E-E_0)^{\nu-1}\exp[-\beta(E-E_0)], & E-E_0\geq 0,\\ 0 & E-E_0<0.\end{cases} \quad (50)$$

Бунда:

$$\beta=\frac{\nu}{(U-E_0)},\ (U-E_0)=\int\limits_0^{\infty}(E-E_0)f_{\beta\nu}(E-E_0)dE. \quad (51)$$

Таърифга кўра $U=<E>$ ва яккаланган тизим учун $U=E_0$ га эгамиз. Шунинг учун $\beta\rightarrow\infty$ шарт келиб чиқади. Бу шарт бажарилганда, $f_{\beta\nu}(E-E_0)$ функцияни текши райлик. $E\neq E_0$ бўлсин. Бунда $E>E_0$ ҳол бўлиши мумкин Бу ҳолда аён бўладики,

$$\lim_{\beta\to\infty}f_{\beta\nu}(E)=\lim_{\beta\to\infty}\frac{(E-E_0)^{\nu-1}}{\Gamma(\nu)}\beta^{\nu}e^{-\beta(E-E_0)}=0. \quad (52)$$

$E<E_0$ бўлган ҳолда, таърифга кўра,

$$f_{\beta\nu}(E-E_0)=0. \quad (53)$$

Бу ҳолда $E<E_0$ бўлгани учун U катталик E_0 га чап то мондан интилади, яъни $U-E_0\rightarrow-0$, демак $\beta\rightarrow-\infty$. Шун дай қилиб, яна қуйидагини оламиз:

$$\lim_{\beta\to-\infty}f_{\beta\nu}(E-E_0)=0,\ E<E_0\ .$$

Шу маънода каноник тақсимотдан хусусий ҳолда мик роканоник тақсимотни келтириб чиқариш мантиқан тўғри роқдир. Нормалаштириш шартига асосан:

$$\int\limits_0^{\infty}f_{\beta\nu}(E-E_0)dE=\int\limits_{-\infty}^{\infty}f_{\beta\nu}(E-E_0)dE=1. \quad (54)$$

Бундан, (52) ва (53) ифодаларни назарга олганда,

$$f_{\beta\nu}(E - E_0) \to \infty,\ E = E_0 \tag{55}$$

бўлиши келиб чиқади.

Шундай қилиб, $\beta \to \infty$ шарт бажарилганда, яъни яккаланган тизим учун тақсимот функцияси (эҳтимоллар зичлиги) қуйидаги кўринишга келади:

$$f_{\beta\nu}(E - E_0) = \begin{cases} \infty, & E = E_0, \\ 0, & E \neq E_0. \end{cases} \tag{56}$$

Демак, (54) ва (56) лардан

$$f_{\beta\nu}(E - E_0) = \delta(E(p,q) - E_0) \tag{57}$$

эканлиги келиб чиқади.

Шундай қилиб, биз микроканоник тақсимот каноник тақсимотнинг энергия доимий бўлганда келиб чиқадиган хусусий холи эканлигини кўрсатдик. Бу ерда шуни таъкидлаш лозимки, статистик физикани анъанавий усул билан баён этишда микроканоник тақсимотдан маълум шартлар бажарилганда каноник тақсимотни келтириб чиқаришга уринилади. Аммо бу ерда келтирилган бизнинг усул мантиқан равшанроқдир.

Четланиш. Динамик ўзгарувчининг, жумладан гамильтонианнинг ҳар бир қийматини ишончли воқеа деб тасаввур қилсак, бу ишончли воқеанинг эҳтимолликлари зичлигини дельта-функция орқали тавсифлаш мумкин. Шу маънода динамик қонуният статистик қонуниятнинг хусусий ҳоли кўринишига келади; бунда статистик физикадаги одатдаги эҳтимолликлар зичлигидан Диракнинг дельта-функцияси билан аниқланадиган эҳтимолликлар зичлигига ўтиш лозим бўлади.

Масалан, бирор динамик ўзгарувчи динамик қонуният бўйича X_0 қийматни қабул қилса, буни эҳтимолликлар зичлиги $\delta(X - X_0)$ бўлган тасодифий катталик деб тасаввур қилиш мумкин: бунда X тасодифий катталик фикран қабул қилиши мумкин бўлган қийматлар. Шу маънода динамик қонуният статистик қонуниятнинг хусусий ҳолидир.

Охирида шуни таъкидлаймизки, гарчи $E = U = E_0$ бўлса-да, умумлашган координаталар q ва умумлашган импульслар p ўзгариши туфайли яккаланган тизимнинг статистик микроҳолатлари сони жуда кўпдир.

3.9-§. СТАТИСТИК ИНТЕГРАЛ. ҲОЛАТЛАР ЗИЧЛИГИ

Фараз қилайлик, берк тизимнинг энергияси узлуксиз қийматлар қабул қилсин. У ҳолда каноник тақсимот $f(E) = \frac{1}{Z}\exp(-\beta E)$ ва нормалаштириш шарти

$$\int f(p,q)dn = 1 \tag{58}$$

дан статистик интеграл Z учун

$$Z = \int e^{-\beta E(p,q)} dn(p,q) \tag{59}$$

ифодани оламиз; дискрет ҳолдаги статистик йиғинди Z учун

$$Z = \sum_i e^{-\beta E_i} \tag{60}$$

ифодани оламиз.

Z нинг янги ифодасини олайлик. Бунинг учун

$$dW = f_{\beta\nu}(E)dE = f(p,q)dn(p,q)$$

дан:

$$\frac{1}{Z}e^{-\beta E}dn(p,q) = \frac{\beta^{\nu}}{\Gamma(\nu)}E^{\nu-1}e^{-\beta E}dE \tag{61}$$

бундан:

$$Z = \frac{\Gamma(\nu)}{\beta^{\nu}E^{\nu-1}}\Omega, \quad \Omega = \frac{dn}{dE}. \tag{62}$$

Бунда Ω — ҳолатлар зичлиги.

$dn(E) = d\Gamma_E/h^{\nu}$; бунда $d\Gamma_E$ радиуслари E ва $E + dE$ бўлган гиперсфералар орасидаги фазавий фазонинг ҳажмий эле менти. Фазавий фазо ҳажми $\Gamma_E = AE^{\nu}$ дан $d\Gamma_E = \nu AE^{\nu-1}dE$ эканлигини назарда тутиб,

$$\Omega(E) = \frac{\nu AE^{\nu-1}}{h^s}$$

ифодани оламиз.

Классик статистикада статистик интеграл Z ни ҳисоблаш учун $dn(p,q)$ ни $d\Gamma/h^s$ билан алмаштириш лозим, бунда $d\Gamma = dpdq$ фазавий фазонинг элементи (элементар гиперкуб ҳажми). Бундан ташқари, Z ни ҳисоблашда бир хил энергия қийматини ҳосил қилувчи усуллар сони g га ҳам интегрални бўлиш лозим (буни ***Больцман фактори*** дейилади; g сон зарраларнинг ўрин алмаштиришлари сонини ҳам назарда тутади), яъни:

$$Z = \int e^{-\beta E} dn(p,q) = \int e^{-\beta E} \frac{d\Gamma}{h^s g} .$$

Демак, классик физикада Ω ва Z учун

$$\Omega = \frac{dn(p,q)}{dE} = \frac{\nu AE^{\nu-1}}{h^s g} ,$$

$$Z = \frac{A\Gamma(\nu+1)}{\beta\nu h^s g} \tag{63}$$

ифодаларини оламиз.

Статистик интеграл Z ни ихчам шаклда ёзиш мумкин:

$$Z = \frac{\Gamma(\nu)}{\beta^{\nu} E^{\nu-1}} \frac{dn}{dE} = \frac{\Gamma(\nu+1)}{\beta^{\nu}} \frac{dn}{dE^{\nu}} ,$$

$$Z = \frac{\Gamma(\nu+1)}{\beta^{\nu}} \Omega(E^{\nu}), \tag{64}$$

бунда "зичлик"

$$\Omega(E^{\nu}) = \frac{dn}{dE^{\nu}} .$$

М и с о л. N та заррадан иборат классик тизимнинг статистик интеграли Z ни аниқлайлик. Унинг энергияси $E = E_p + E_q$ бўлсин. Бунда кинетик энергия

$$E_p = \sum_{i=1}^{3N} \frac{p_i^2}{2m},$$

ўзаро таъсир потенциал энергияси

$$E_q = E_q(q_1, q_2, ..., q_{3N})$$

ифодалар билан аниқланган бўлсин. Бу классик ҳол учун статистик интеграл Z ни қуйидаги кўринишда ёзамиз:

$$Z = \frac{1}{h^s g} \int e^{-\beta E_p} dp \int e^{-\beta E_q} dq . \qquad (65)$$

Бунда

$$\int e^{-\beta \sum_i p_i^2 / 2m} dp_1 dp_2 ... dp_{3N} = \left(\frac{2m}{\beta}\right) \left[\int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2} dx\right]^{3N} =$$

$$= (2\pi m / \beta)^{3N/2}, \qquad (66)$$

$$Q_N = \int_{(q)} e^{-\beta E_q} dq . \qquad (67)$$

(66) ва (67) ларни назарда тутиб статистик интеграл Z ни ёзамиз:

$$Z = \left(\frac{2\pi m}{\beta h^2}\right)^{3N/2} \frac{Q_N}{g_N}, \quad s = 3N . \qquad (68)$$

Бунда Q_N ни ***конфигурацион интеграл*** дейилади.

3.10-масала. Идеал газ учун усуллар сони g ни аниқлаш.

Е ч и ш. Бу ҳолда $E_q = 0$ бўлгани учун $Q_N = V$ бўлади, энергия эса $E = E_1 + E_2 + ... + E_N$ йиғинди билан аниқланади. Е ни ҳосил қилувчи элементлар сони ҳам N та. Бу ҳолда усуллар сони N^N га тенг бўлади. Демак, N та заррадан иборат идеал тизимнинг статистик интеграли

$$Z = \left[\frac{V}{N}\left(\frac{2\pi m}{h^2\beta}\right)^{3/2}\right]^N = \left[\frac{1}{n}\left(\frac{2\pi m\theta}{h^2}\right)^{3/2}\right]^N, \quad n = N / V$$

ифода билан аниқланади.

3.11-масала. V ҳажмли идишда ҳаракатланувчи зарра (идеал газ) учун статистик интеграл Z_1 ни аниқланг.

Ечиш. Идеал газ учун тақсимот функцияси

$$f(p,q)dn = \frac{1}{Z_1} e^{-\beta E_1} dn\,, \tag{1}$$

бунда:

$$E_1 = \frac{1}{2m}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)\,,$$

$$dn = \frac{1}{h^3} dp_x dp_y dp_z dxdydz\,, \tag{2}$$

$$\frac{1}{Z} = \frac{\beta^\nu h^5 g}{A\Gamma(\nu+1)}\,,\ \beta = \frac{1}{kT}\,, \tag{3}$$

$$\Gamma = AE^\nu. \tag{4}$$

Аёники,

$$\nu = 3/2,\ \ \mathrm{h}^5 = h^3,\ \ g = 1$$

$$\Gamma = \int\limits_V dxdydz \int\limits_{E \le \frac{1}{2m}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)} dp_x dp_y dp_z =$$

$$= V\frac{4\pi}{3}(2mE)^{3/2} = \frac{4\pi}{3}V(2m)^{3/2}E^{3/2} = AE^{3/2}. \tag{5}$$

Бунда:

$$A = \frac{4\pi}{3}V(2m)^{3/2}\,, \tag{6}$$

$$\Gamma(\nu+1) = \Gamma\left(\frac{3}{2}+1\right) = \frac{3}{2}\Gamma\left(\frac{1}{2}+1\right)\frac{3}{2}\frac{1}{2}\Gamma\left(\frac{1}{2}\right), \tag{7}$$

$$\Gamma\left(\frac{1}{2}\right) = \int\limits_0^\infty x^{1/2-1}e^{-x}dx = \int\limits_0^\infty x^{-1/2}e^{-x}dx = \sqrt{\pi}.$$

Кўрсатма. $x = y^2$, $dx = 2ydy$ алмаштириш қилинса, $\Gamma\left(\frac{1}{2}\right)$ Пуассон интегралига ўтади:

$$\Gamma\left(\frac{1}{2}\right) = 2\int_0^{\infty} e^{-y^2} dy = \sqrt{\pi}.$$

Демак,

$$\Gamma\left(\frac{3}{2}+1\right) = \frac{3}{4}\sqrt{\pi}\ .$$

Демак, β, A ва $\Gamma\left(\frac{3}{2}+1\right)$ нинг ифодаларини (3) га қуйиб, қуйидагини топамиз:

$$\frac{1}{Z_1} = \frac{1}{V}\left(\frac{h^2}{2\pi mk\Gamma}\right)^{3/2} . \qquad (8)$$

3.12-масала. N га заррадан ташкил топган идеал газ статистик интегралини аниқланг.

Ечиш. Бу ҳолда

$$E = E_1 + E_2 + \ldots + E_N = \frac{1}{2m}(p_1^2 + p_2^2 + \ldots + p_{3N}^2). \qquad (1)$$

Демак, $2\nu = 3N$; $s = 3N$. Биз Z_N ни аниқлаш учун қуйидаги усулни қўллаймиз. Қаралаётган ҳол учун тақсимот функцияси

$$f_N(E)dn = \frac{1}{Z_N} e^{-\beta E} dn,\ \beta = \frac{1}{kT}, \qquad (2)$$

бунда E энергия (1) ифодадан аниқланади. Кўрилаётган ҳолда N та идеал зарра бўлгани учун унинг тақсимот функцияси N та бир заррали тақсимот функциялари кўпайтмасига мутаносиб бўлади (эҳтимолликларни кўпайтириш теоремасига асосан), яъни

$$\frac{1}{Z_N} e^{-\beta E} \sim f(E_1)f(E_2)\ldots f(E_N) = \frac{1}{Z_1^N} e^{-\beta(E_1+E_2+\ldots+E_N)} \qquad (3)$$

Энди E_1, E_2, ..., E_N элементларнинг N та катакда N та [illegible] жойлашиш усуллари сони N^N га ўнг томонини кўпайтириб, сўнг тенглаштириб

$$\frac{1}{Z_N} e^{-\beta E} = \left(\frac{N}{Z_1}\right)^N e^{-\beta E} \tag{4}$$

ифодани оламиз. Бундан изланаётган статистик интеграл Z_Nни топамиз:

$$\frac{1}{Z_N} = \left(\frac{N}{Z_1}\right)^N, \tag{5}$$

бунда

$$\frac{1}{Z_N} = \frac{1}{V}\left(\frac{h^2}{2\pi mkT}\right)^{3/2}. \tag{6}$$

(6) ифода Z учун аввал олинган ифодага мос келади.

3.10-§. МАКСВЕЛЛНИНГ ТАҚСИМОТ ҚОНУНИ

Статистик қонуният намоён бўладиган муҳим мисол — идеал газ молекулаларининг энергия (тезлик ёки импульс) қийматлари бўйича тақсимланиши қонуни — Максвеллнинг тезликлар тақсимоти қонунидир.

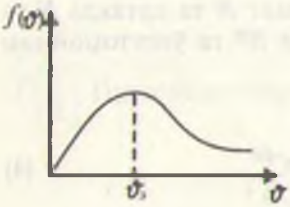
Аввало шуни таъкидлаш лозимки, идеал газ — бу битта зарра учун тузилган Гиббс ансамблидир. Шу сабабли идеал газ учун

$$E(\vartheta_x, \vartheta_y, \vartheta_z) = m\vartheta^2/2,\ 2\nu = 3. \tag{69}$$

Бизга энергия қийматлари учун келтирилган гамма-тақсимот маълум

$$dW(E) = f_{\beta\nu}(E)dE, \tag{70}$$

$$f_{\beta\nu}(E) = \frac{\beta^{\nu}}{\Gamma(\nu)} E^{\nu-1} e^{-\beta E}, \quad \beta = \frac{1}{kT}. \tag{71}$$



3.3-расм.

(70) ва (71) лардан фойдаланиб, тезлик қийматлари эҳтимолликлари тақсимотини қуйидаги тенгламадан топамиз:

$$f_{\beta v}(E)dE = f(\vartheta)d\vartheta\,. \qquad (72)$$

(69) дан:

$$dE = m\vartheta d\vartheta,\ \Gamma(3/2) = \int\limits_0^\infty x^{1/2}e^{-x}dx = \sqrt{\pi}\,/\,2 \qquad (73)$$

ифодаларни назарда тутсак, (72) дан эҳтимолликлар тақсимоти учун

$$f(\vartheta) = 4\pi\left(\frac{m}{2\pi\theta}\right)^{3/2}\vartheta^2 e^{-\beta m v^2/2} \qquad (74)$$

ифодани оламиз.

$$dW(E) = dW(\vartheta) = f(\vartheta)d\vartheta\,;$$

бу ерда $dW(\vartheta)$ — молекуланинг тезлиги $(\vartheta, \vartheta + d\vartheta)$ оралиқда бўлиш эҳтимоллигидир (3.3-расм).

Изоҳ. Қаралаётган ҳолдаги битта зарра учун Гиббс ансамбли — бу идеал газдир. Идеал газ ёки сийрак газ молекулаларининг сони N етарли даражада катта бўлганда, бу (74) ифодадан фойдаланилади. У ҳолда (74) ифодадан $(\vartheta, \vartheta + d\vartheta)$ оралиқдаги тезликли молекулалар улушини аниқлаш учун фойдаланилади (Идеал газ учун тақсимот функцияларини, жумладан, Максвелл тақсимотини VI бобда кўрамиз).

Идеал газ учун $\beta = 1/kT$ эканлигини кўрсатайлик.

Идиш деворининг бирлик юзасига бирлик вақтда молекулалар (идеал газ зарралари) урилишидан берилаётган импульслар — бу газнинг деворга босимидир. Ҳисоблаш кўрсатадики, (қ. 13-масала) бу босим

$$P = \frac{n}{\beta} = n\theta \qquad (75)$$

ифода билан аниқланади; бунда $n = N/V$ — бирлик ҳажмдаги зарралар сони.

Тажрибадан маълумки, идеал газ учун ҳолат тенгламаси қуйидагича:

$$P = nkT, \tag{76}$$

бунда k — Больцман доимийси. (75) ва (76) дан идеал газ учун

$$\left(\frac{1}{\beta}\right) \equiv \theta = kT \tag{77}$$

эканлиги келиб чиқади.

Максвеллнинг тезликлар тақсимоти қонуни (74) дан кўринадики (3.3-расм), $f(\vartheta)$ функция $\vartheta = 0$ ва $\vartheta \to \infty$ бўлганда нолга тенг, яъни бу функция $f(\vartheta) \geq 0$ ва ϑ нинг маълум қиймати $\vartheta_э$ да максимумдан ўтади.

Тезликнинг бу $\vartheta_э = \sqrt{\frac{2kT}{m}}$ қиймати энг катта эҳтимолли тезлик дейилади (2.14-масала). Энг катта эҳтимолли тезликли зарраларнинг (кинетик) энергиялари $m\vartheta_э^2/2$ температурага мутаносибдир, яъни:

$$\frac{m\vartheta_э^2}{2} = kT\ . \tag{78}$$

(74) ва (78) дан кўринадики, температура ортиши билан $f(\vartheta)$ функциянинг максимал қиймати

$$f(\vartheta_э) = \frac{4}{e}\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{1/2} \tag{79}$$

камаяди ва 3.3-расмда ўнгга силжийди, температура камайиши билан эса у ортади (чапга силжийди) (3.3-расм). Шунингдек,

$$f(\vartheta_э) \to 0, \quad T \to \infty,$$
$$f(\vartheta_э) \to \infty, \quad T \to 0. \tag{80}$$

Нормалаштириш шарти

$$\int_0^\infty f(\vartheta)d\vartheta = 1. \tag{81}$$

ва (80) дан кўринадики, Т → 0 бўлганда $f(\vartheta)$ тақсимот функция дельта-функцияга интилади, яъни

$$\lim_{T \to 0} f(\vartheta) = \delta(\vartheta) . \tag{82}$$

3 та эркинлик даражасига эга бўлган битта заррага тўғри келган ички энергия U учун $\beta = \nu/U$ дан

$$U = 3\frac{kT}{2} \tag{83}$$

келиб чиқади, яъни ҳар бир эркинлик даражасига $kT/2$ энергия тўғри келади.

Аммо, умумий ҳолда, U ва демак, β фақатгина температурагагина боғлиқ эмас.

Тезлик қийматининг $(\vartheta,\ \vartheta + d\vartheta)$ оралиқда бўлиш эҳтимоллиги $f(\vartheta)d\vartheta$ ни радиуслари ϑ ва $\vartheta + d\vartheta$ бўлган сфералар орасидаги ҳажм $dV(\vartheta)$ да бўлиши орқали ёзайлик. Бунда, аёнки, эҳтимолликлар бир хил, аммо эҳтимоллик зичлиги ўзгаради. Ҳақиқатан ҳам,

$$f(\vartheta) = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} e^{-\frac{m\vartheta^2}{2kT}} dV(\vartheta)\,, \tag{84}$$

бунда

$$dV(\vartheta) = d\left(\frac{4\pi}{3}\vartheta^3\right) = 4\pi\vartheta^2 d\vartheta\ . \tag{85}$$

Бу эҳгимолликни импульсларга нисбатан ёзайлик:

$$dW(p) = f(p)dp = f(\vartheta)d\vartheta = \left(\frac{1}{2\pi mkT}\right)^{3/2} e^{-\frac{p^2_\vartheta}{2mkT}} dV(p), \tag{86}$$

бунда $dV(p) = m^3 dV(\vartheta)$ — импульслар фазосида радиуслари p ва $p + dp$ бўлган сфералар орасидаги ҳажм. (86) дан кўринадики, импульс проекциялари

$$\begin{aligned} &p_x, \ \ p_x + dp_x, \\ &p_y, \ \ p_y + dp_y, \\ &p_z, \ \ p_z + dp_z \end{aligned} \tag{87}$$

оралиқларда бўлиш эҳтимоллиги $dW(p_x, p_y, p_z)$ ни топиш учун эҳтимолликлар зичлигини

$$f(p_x, p_y, p_z) = \left(\frac{1}{2\pi mkT}\right)^{3/2} e^{-\frac{p^2}{2kT_m}} \tag{88}$$

элементар ҳажм $dp_x \, dp_y \, dp_z$ га кўпайтириш керак, яъни:

$$dW(p_x, p_y, p_z) = f(p_x, p_y, p_z) dp_x, dp_y, dp_z \, . \tag{89}$$

Идеал газ учун умумлашган импульс қийматлари (87) оралиқда ва умумлашган координата қийматлари

$$\begin{aligned} &q_x, \ \ q_x + dq_x, \\ &q_y, \ \ q_y + dq_y, \\ &q_z, \ \ q_z + dq_z \end{aligned} \tag{90}$$

оралиқда бўлиш эҳтимоллиги $dW(p_x, p_y, p_z, q_x, q_y, q_z)$ ни аниқлаймиз.

Идеал газ зарралари (Гиббс ансамбли элементлари) идиш ҳажми V нинг ихтиёрий нуқтасида бўлиш эҳтимоллиги бир хил бўлганлиги учун умумлашган координата қийматларининг (90) оралиқда бўлиш эҳтимоллиги

$$dW(q_x, q_y, q_z) = dq_x, dq_y, dq_z / V \tag{91}$$

ифода билан аниқланади.

Умумлашган импульс қийматларининг (87) оралиқда бўлиши ҳамда умумлашган координата қийматларининг (90) оралиқда бўлиши бир-бирига боғлиқ воқеалар бўлмаганлиги учун изланаётган эҳтимоллик $dW(p, q)$ уларнинг эҳтимолликларининг кўпайтмасига тенг, яъни:

$$dW(p,q)=\frac{1}{V}\left(\frac{1}{2\pi mkT}\right)^{3/2}e^{-\frac{p^2}{2mkT}(p_x^2+p_y^2+p_z^2)}dpdq\,. \qquad (92)$$

Бу ифодада элементар "ҳажм" $dpdq = dp_x dp_y dp_z dq_x dq_y dq_z$ нинг ўлчамлиги (энергия × вақт)^3, эҳтимолликлар зичлиги ўлчамлиги эса (энергия × вақт)$^{-3}$ дан иборат. Эҳтимолликлар зичлиги ўлчамсиз бўлиши учун уни ўлчами (энергия × × вақт)^3 бўлган h^3 га кўпайтирамиз (h — Планк доимийси). Бу ҳолда (92) ифода

$$dW(p,q)=\frac{1}{V}\left(\frac{h^2}{2\pi mkT}\right)^{3/2}e^{-\frac{p^2}{2mkT}}dn \qquad (93)$$

кўринишда ёзилади. Бунда

$$p^2 = p_x^2 + p_y^2 + p_z^2; \quad dn = dpdq / h^3\,.$$

(93) даги эҳтимолликлар зичлиги учун қуйидагини оламиз:

$$f(p,q)=\frac{1}{Z}e^{-\frac{p^2}{2mkT}}\,, \qquad (94)$$

$$\frac{1}{Z_1}=\frac{1}{V}\left(\frac{h^2}{2\pi mkT}\right)^{3/2}. \qquad (95)$$

Бунда Z_1 — қаралаётган идеал газ учун статистик интеграл. (93) тақсимот функциясини импульс, тезлик ва координаталар қийматлари тақсимотлари бўйича ёзайлик:

$$dW(p,q)=dW(p)dW(q)=\left(\frac{\beta h^2}{2\pi m}\right)^{3/2}e^{-\frac{\beta p^2}{2m}}\frac{dp_x dp_y dp_z}{h^3}\frac{dq_x dq_y dq_z}{V}.$$

Бунда

$$dW(p)=\left(\frac{\beta}{2\pi m}\right)^{3/2}e^{-\frac{\beta}{2m}(p_x^2+p_y^2+p_z^2)}dp_x dp_y dp_z\,, \qquad (96)$$

$$dW(q)=\frac{dq_x dq_y dq_z}{V},\ \beta = 1/kT\,. \qquad (97)$$

(96) ни тезликларга нисбатан ёзайлик:

$$dW(p) = dW(\vartheta_x, \vartheta_y, \vartheta_z) = \left(\frac{m}{2\pi\theta}\right)^{3/2} e^{-\frac{m}{2\theta}(\vartheta_x^2+\vartheta_y^2+\vartheta_z^2)} d\vartheta_x d\vartheta_y d\vartheta_z. \quad (98)$$

Бундан тақсимот функциялари (эҳтимолликлар зичлиги)

$$f(q_x, q_y, q_z) = \frac{1}{V}; \quad (99)$$

$$f(p_x, p_y, p_z) = \left(\frac{\beta}{2\pi m}\right)^{3/2} e^{-\frac{\beta}{2m}(p_x^2+p_y^2+p_z^2)}, \quad (100)$$

$$f(\vartheta_x, \vartheta_y, \vartheta_z) = \left(\frac{m}{2\pi\theta}\right)^{3/2} e^{-\frac{m}{2\theta}(\vartheta_x^2+\vartheta_y^2+\vartheta_z^2)}. \quad (101)$$

(100) ва (101) лардан кўринадики, импульс ва тезлик компонентлари қийматларининг эҳтимолликлари тақсимотини алоҳида-алоҳида ёзиш ҳам мумкин. Масалан,

$$f(p_x\, p_y\, p_z) = f(p_x) f(p_y) f(p_z),$$
$$f(\vartheta_x \vartheta_y \vartheta_z) = f(\vartheta_x) f(\vartheta_y) f(\vartheta_z)$$

формулаларда

$$f(p_i) = \left(\frac{\beta}{2\pi m}\right)^{3/2} e^{-\frac{\beta p_i^2}{2m}}, \quad (102)$$

$$f(\vartheta_i) = \left(\frac{m}{2\pi\theta}\right)^{3/2} e^{-\frac{m\vartheta_i^2}{2\theta}}, \quad i = x, y, z. \quad (102,\text{a})$$

Эслатма:

$$f(E)dn = \frac{1}{Z} e^{-\beta E}, \quad \frac{1}{Z} = \frac{\beta^\nu h^3 g_\nu}{A\Gamma(\nu+1)}$$

ифодада битта зарра учун

$$E = \frac{p^2}{2m} = \frac{m\vartheta^2}{2} = \frac{m}{2}(\vartheta_x^2 + \vartheta_y^2 + \vartheta_z^2),$$

$$\beta = \frac{3}{2U} = \frac{1}{kT};\ \nu = \frac{3}{2},\ s = 3\ g_v = 1$$

эканлигидан (93) ифодани бевосита олиш ҳам мумкин эди

3.13-масала. Идеал газ зарраларининг идиш деворига босими аниқлансин ва бу ҳолда $\beta = 1/kT$.эканлиги кўрсатилсин.

Е ч и ш. Ҳар бир зарра OX ўққа тик юзага $2m\vartheta_x$ импуль беради (3.4-расм). Бирлик вақтда бирлик юзага тезликлари $(\vartheta_x, \vartheta_z + d\vartheta_x)$ ораликда бўлган молекулаларнинг урилишлари сони

$$m\vartheta_x f(\vartheta_z) d\vartheta_x; \qquad (1)$$

n — бирлик ҳажмдаги молекулалар сони. Бунда

$$f(\vartheta_x) = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{1/2} e^{-\frac{m\vartheta_x^2}{2kT}}. \qquad (2)$$

Газнинг идиш деворига босимини топиш учун $\vartheta_x n f(\vartheta_x) d\vartheta_x$ ни $2m\vartheta_x$ га кўпайтириб, (0; ∞) ораликда ϑ_x бўйича интеграллаш лозим (цилиндр ичидаги молекулалар сони $m\vartheta_x$, цилиндр асосининг юзи 1 см^2):

$$P = 2mn\int_0^{\infty} \vartheta_x^2 f(\vartheta_x) d\vartheta_x. \qquad (3)$$

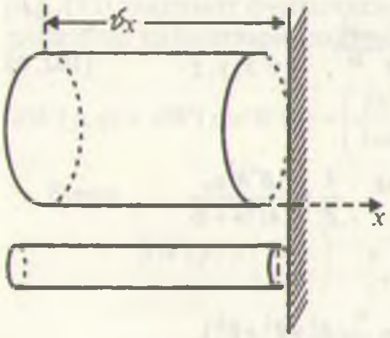
Интегрални ҳисоблаб,

$$P = 2mn\int_0^{\infty} \vartheta_x^2 f(\vartheta_x) d\vartheta_x =$$

$$= \frac{4n}{\beta\sqrt{\pi}}\int_0^{\infty} x^2 e^{-x^2} dx = n/\beta \qquad (4)$$

эканлигини аниқлаш мумкин. Тажрибадан идеал газ тенгламаси маълум:

$$P = nkT. \qquad (5)$$



3.4-расм.

(4) ва (5) лардан идеал газ учун $1/\beta = \theta = kT$ тенгликни оламиз.

Ечиш.

$$\overline{\vartheta^2} = \int_0^\infty \vartheta^2 f(\vartheta) d\vartheta_x = \frac{3}{m\beta}$$

ифодада

$$\overline{\vartheta^2} = \overline{\vartheta_x^2 + \vartheta_y^2 + \vartheta_z^2} = 3\overline{\vartheta_x^2}$$

тенгликни эътиборга олсак, $\overline{\vartheta_x^2} = 1/m\beta$ келиб чиқади. Бундан фойдаланиб, яна $P = n/\beta$ ифода олиниши мумкин.

3.14-масала. Максвеллнинг тезликлар тақсимоти

$$f(\vartheta) = 4\pi\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \vartheta^2 e^{-\frac{m\vartheta^2}{2kT}}$$

максимумга эришадиган қийматга тўғри келадиган энг катта эҳтимолли тезлик $\vartheta_э$ ни аниқланг.

Ечиш. Функция $f(\vartheta)$ нинг максимумга эришиш шарти $df(\vartheta)/d\vartheta = 0$ бўлганлиги учун $f(\vartheta)$ дан ҳосила олиб, уни нолга тенглаштириб, қуйидаги тенгламани оламиз:

$$1 - \vartheta_э^2 m / 2kT = 0.$$

Бундан:

$$\vartheta_э = \sqrt{2\frac{kT}{m}}.$$

3.15-масала. Тезлик ϑ нинг ўртача арифметик қиймати $\bar{\vartheta}$ ни аниқланг.

Ечиш.

$$\bar{\vartheta} = \int_0^\infty \vartheta f(\vartheta) d\vartheta = 4\pi\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \int_0^\infty \vartheta^3 e^{-\frac{mv^2}{2kT}} d\vartheta =$$

$$= 4\left(\frac{2kT}{\pi m}\right)^{1/2} \int_0^\infty x^3 e^{-x^2} dx.$$

Бундан:

$$\bar{\vartheta} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}\,.$$

3.16-масала. Ўртача квадратик тезлик $\overline{\vartheta^2}$ ни аниқлан

Ечиш.

$$\overline{\vartheta^2} = \int_0^{\infty} \vartheta^2 f(\vartheta) d\vartheta = \frac{8}{\sqrt{\pi}} \frac{kT}{m} \int_0^{\infty} x^4 e^{-x^2} dx\,.$$

Бундан

$$\overline{\vartheta^2} = \frac{3kT}{m}, \quad \sqrt{\overline{\vartheta^2}} = \sqrt{\frac{3kT}{m}}\,.$$

3.17-масала. Ҳар бир заррага тўғри келувчи ўртача энергия U ни топинг.

Ечиш.

$$U = < E > = \int_0^{\infty} \frac{m\vartheta^2}{2} f(\vartheta) d\vartheta = \frac{m}{2} \int_0^{\infty} \vartheta^2(\vartheta) d\vartheta = \frac{m}{2} \overline{\vartheta^2}\,.$$

$\overline{\vartheta^2} = 3kT / m$ эканлигидан фойдалансак:

$$U = < E > = \frac{3kT}{2}\,.$$

3.18-масала. Идеал газ иккита молекуласи квадратик нисбий тезлиги g^2 нинг ўртача қиймати аниқлансин ҳамд

$$\overline{g_{ik}^2} = \overline{\vartheta_i^2} + \overline{\vartheta_k^2}, \qquad (1)$$

бир хил зарралар учун эса

$$\overline{g^2} = 2\overline{\vartheta^2} \qquad (2)$$

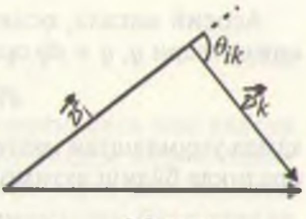
эканлиги кўрсатилсин.

Ечиш. 1) Ечимни бевосита ҳисоблаб кўрсатиш мумки (қ. [10]) i ва k зарраларнинг нисбий тезлиги

$$\vec{g}_{ik} = \vec{\vartheta}_i + \vec{\vartheta}_k$$

ифодани

$$g_{ik}^2 = \vartheta_i^2 + \vartheta_k^2 + 2\vartheta_i\vartheta_k\cos\theta_{ik}$$



3.5-расм.

ифодани оламиз (3.5-расм). Бунда θ_{ik} тезликлар $\vec{\vartheta}_i$ ва $\vec{\vartheta}_k$ орасидаги бурчак. Маълум йўналишга, масалан, $\vec{\vartheta}_k$ йўналишга нисбатан $\vec{\vartheta}_i$ ларнинг йўналишлари (мувозанат ҳолатида) симметрикдир (тенг эҳтимоллидир). Акс ҳолда газда ички оқимлар мавжуд бўлган бўлади. Шунинг учун $\overline{\theta_{ik}} = 0$,

$$\overline{g_{ik}^2} = \overline{\vartheta_i^2} + \overline{\vartheta_k^2} + 2\overline{\vartheta_i\vartheta_k}\,\overline{\cos\theta_{ik}} = \overline{\vartheta_i^2} + \overline{\vartheta_k^2}$$

ифодани оламиз. Бир хил молекулалар учун: $\overline{g^2} = 2\overline{\vartheta^2}$.

3.11-§. ЧИЗИҚЛИ ГАРМОНИК ОСЦИЛЛЯТОР КООРДИНАТАСИ ВА ИМПУЛЬСИ ҚИЙМАТЛАРИ ЭҲТИМОЛЛИКЛАРИ ТАҚСИМОТИ

Осцилляторни қараш билан боғлиқ масалалар физикада жуда кўп учрайди. Масалан, қаттиқ жисм атомлари ўзининг мувозанат ҳолати атрофида кичик тебраниб туриши масаласини қарайлик. Бундай тизим энергиясини (гамильтонианини) қуйидагича ёзиш мумкин:

$$E = \sum_\alpha \left(\frac{1}{2m} p_\alpha'^2 + \frac{k_\alpha x_\alpha^2}{2} \right) = \frac{1}{2} \sum_\alpha (p_\alpha^2 + \omega_\alpha^2 q_\alpha^2) = \sum_\alpha \varepsilon_\alpha \; ; \quad (103)$$

бунда $p_\alpha = p_\alpha' / \sqrt{m}$ — умумлашган импульслар, $q_\alpha = x_\alpha \sqrt{m}$ — нормал координаталар; $\omega_\alpha^2 = k_\alpha / m$. Демак, бу ҳолда тизимнинг энергияси Е бир-бирига боғлиқ бўлмаган нормал тебранишлар энергиялари йиғиндисига, яъни чизиқли гармоник осцилляторлар энергиялари йиғиндиси кўринишига келади. Чизиқли гармоник осцилляторнинг энергияси

$$\varepsilon_\alpha = \frac{1}{2} (p_\alpha^2 + \omega_\alpha^2 q_\alpha^2); \quad (104)$$

Қуйида индекс α ни ёзмаймиз.

Асосий масала, осциллятор нормал координати q нинг қийматлари q, $q + dq$ оралиқда бўлиш эҳтимоллиги

$$dW(q) = f(q)dq \qquad (105)$$

ҳамда умумлашган импульслар р нинг қийматлари p, $p + dp$ оралиқда бўлиш эҳтимоллиги

$$dW(p) = f(p)dp \qquad (106)$$

ифодаларини аниқлашдан иборат.

Классик статистикада кинетик ва потенциал энергиялар $E_p = p^2/2$, $E_q = \omega^2 q^2/2$ кўринишда бўлгани учун одатда бу масала осонгина ечилади:

$$dW_{kn}(q) = a\exp[-\omega^2 q^2/2kT], \qquad (107)$$

$$dW_{kn}(p) = b\exp[-p^2/2kT], \qquad (108)$$

бунда a ва b нормалаш шартларидан топилади. Ҳақиқатан,

$$a\int_{-\infty}^{\infty}\exp[-\omega^2 q^2/2kT]dq = 1,$$

$$b\int_{-\infty}^{\infty}\exp[-p^2/2kT]dp = 1$$

тенгликлардан a ва b ни топамиз: $a = \omega/\sqrt{2\pi kT}$; $b = 1/\sqrt{2\pi kT}$. Бу ерда интеграллар тез яқинлашгани сабабли q ва p лар (—∞, ∞+) оралиқда ўзгаради деб қабул қилинди.

Квант статистикасида (105) ва (106) даги эҳтимолликлар зичликлари $f(q)$, $f(p)$ ни қуйидаги ифодалардан топилади:

$$f(q) = \sum_n \rho_n |\psi_n(q)|^2, \qquad (109)$$

$$f(p) = \sum_n \rho_n |\psi_n(p)|^2, \qquad (110)$$

бунда ρ_n — Гиббс тақсимоти:

$$\rho_n = \frac{1}{Z}e^{-\varepsilon_n/kT} \qquad (111)$$

$$\varepsilon_n = \hbar\omega(n + \frac{1}{2}) \qquad (112)$$

$\varphi_n(q)$ ва $\psi_n(p)$ — осцилляторнинг энергиясига мос келган тўлқин функциялар. Осцилляторга тегишли эҳтимолликлар зичликлари $f(q)$ ва $f(p)$ ни биринчи марта Блох аниқлаган. Унинг (109) ва (110) асосида аниқлаган йўли етарли даражада мураккаб (қ.[11]).

Биз бу ерда Блох томонидан олинган натижани ўз усулимиз билан осонгина оламиз.

Чизиқли осциллятор учун $\nu = 1$. Шунинг учун

$$\beta = \nu/U = 1/<\varepsilon>, \qquad (113)$$

(113) да $<\varepsilon>$ — чизиқли осцилляторнинг ўртача энергияси. Квант осцилляторда энергия қийматлари (112) ифода билан, тақсимот функцияси Гиббс тақсимоти (111) бўйича аниқланади деб, $<\varepsilon>$ нинг умумий ифодасини оламиз:

$$<\varepsilon> = \sum_n \varepsilon_n \rho_n = \frac{\hbar\omega}{2} cth \frac{\hbar\omega}{2kT} \qquad (114)$$

q ва p қийматлари эҳтимолликлари тақсимотини ўзимизнинг усулимиз билан аниқлаймиз. Аммо бунда тақсимот функцияси $f(\varepsilon) = \frac{1}{Z} e^{-\beta\varepsilon}$ ифодасида ε нинг классик ифодаси (104) дан фойдаланамиз:

$$f(\varepsilon) = A\exp(-\beta\varepsilon) = A\exp(-\frac{\beta}{2}(p^2 + \omega^2 q^2)) =$$

$$= A_1 \exp\left[-\frac{\omega}{\hbar}\left(th\frac{\hbar\omega}{2kT}\right)q^2\right] \cdot A_2 \exp\left[-\frac{1}{\omega\hbar}\left(th\frac{\hbar\omega}{2kT}\right)p^2\right]. \qquad (115)$$

Нормаллаштириш шартларидан

$$\int_{-\infty}^{+\infty} f(p)dp = 1, \quad \int_{-\infty}^{+\infty} f(q)dq = 1.$$

A_1 ва A_2 ларни топиб ва ўрнига қўйиб, эҳтимолликлар зичликлари $f(q)$ ҳамда $f(p)$ учун ушбуларни оламиз:

$$f(q) = \left(+ \frac{\omega}{\pi\hbar} th \frac{\hbar\omega}{2kT} \right)^{1/2} \exp\left[-q^2 \frac{\omega}{\hbar} th \frac{\hbar\omega}{2kT} \right], \qquad (116)$$

$$f(p) = \left(+ \frac{1}{\omega\pi\hbar} th \frac{\hbar\omega}{2kT} \right)^{1/2} \exp\left[-p^2 \frac{1}{\omega\hbar} th \frac{\hbar\omega}{2kT} \right]. \qquad (117)$$

(116) ва (117) ифодаларнинг хусусий ҳолларини кўрайлик.

1. Классик ҳол, яъни $\hbar\omega \ll kT$ бўлсин. Бунда $\left(x = \frac{\hbar\omega}{kT} \right)$

$$th \frac{\hbar\omega}{2kT} = \frac{e^{x/2} - e^{-x/2}}{e^{x/2} + e^{-x/2}} \approx \frac{x}{2} = \frac{\hbar\omega}{2kT}.$$

Демак, (116) ва)117) дан классик статистика натижаларини оламиз:

$$f_{\text{кл}}(q) = \left(\frac{\omega^2}{2\pi kT} \right)^{1/2} \exp - \left[\frac{\omega^2 q^2}{2kT} \right], \qquad (118)$$

$$f_{\text{кл}}(p) = \left(\frac{1}{2\pi kT} \right)^{1/2} \mathrm{cxp} - \left[\frac{p^2}{2kT} \right]. \qquad (119)$$

Бу ерда иккинчи ифода — Максвелл тақсимоти функциясидир.

2. Квант ҳол, яъни $\hbar\omega \gg kT$. Бунда $th \frac{\hbar\omega}{2kT} \approx 1$.

Демак, бунда (116) ва)117) ифодалар қуйидагича бўлади

$$f(q) \approx \left(\frac{\omega}{\pi\hbar} \right)^{1/2} \exp\left[\frac{-\omega}{\hbar} q^2 \right] = \psi_0^2(q), \qquad (120)$$

$$f(p) \approx \left(\frac{1}{\omega\pi\hbar} \right)^{1/2} \exp\left[\frac{-1}{\omega\hbar} p^2 \right] = \psi_0^2(p), \qquad (121)$$

буларда

$$\psi_0(q) = \left(\frac{\omega}{\pi\hbar} \right)^{1/4} \exp\left[\frac{-\omega}{2\hbar} q^2 \right], \qquad (122)$$

$$\psi_0(p)=\left(\frac{1}{\omega\pi h}\right)^{1/4}\exp\left[\frac{-1}{2\omega h}p^2\right]. \qquad (123)$$

$\psi_0(q)$ ва $\psi_0(p)$ осциллятор асосий ҳолатининг q — тасаввур ва p — тасаввурдаги тўлқин функцияларидир.

1.19-масала. Нормал координата q ва нормал импульс p ларнинг ўртача квадратик қийматлари $\overline{q^2}$ ва $\overline{p^2}$ аниқлансин.

Ечиш. Бизга маълумки,

$$\frac{p^2}{2}+\frac{\omega^2q^2}{2}=\varepsilon.$$

Бундан, умумий усул билан ўртачалаб қуйидагини оламиз:

$$\overline{p^2}+\omega^2\overline{q^2}=2\bar{\varepsilon}\cdot$$

Чизиқли гармоник осциллятор ўртача энергияси $\bar{\varepsilon}$ кинетик ва потенциал энергияларга тенг тақсимланганни учун

$$\frac{\overline{p^2}}{2}=\frac{\bar{\varepsilon}}{2};\qquad \frac{1}{2}\overline{\omega^2q^2}=\frac{\bar{\varepsilon}}{2}$$

ёки

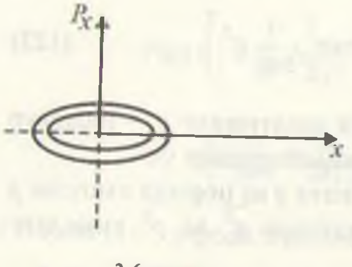
$$<p^2> = <\varepsilon>,\ <q^2> = <\varepsilon>/\omega^2.$$

Умумий усул билан ўртача олинганда у тажрибадан ёки бошқа усул билан аниқланган деб қаралади. Биз $<\varepsilon>$ учун (110) ифодани қабул қилайлик. У ҳолда

$$<p^2>=\frac{\omega\hbar}{2}cth\frac{\hbar\omega}{2kT},\qquad <q^2>=\frac{\hbar}{2\omega}cth\frac{\hbar\omega}{2kT}\ . \qquad (1)$$

Табиий импульс ва табиий координаталарга ўтиш учун $p=p_x\sqrt{m},\ q=x/\sqrt{m}$ ларни эътиборга олиш керак:

$$<p_x^2>=\frac{\omega\hbar}{2m}cth\frac{\hbar\omega}{2kT},\ <x^2>=\frac{\hbar m}{2\omega}cth\frac{\hbar\omega}{2kT}. \qquad (2)$$



3.6-расм.

3.20-масала. Чизиқли гармоник осциллятор учун фазавий фазонинг энг кичик элементар ҳажми $\Delta p_x \Delta x$ ва $\tau \Delta E$ лар h га тенг эканлигини исбот қилинг (τ — тебраниш даври).

Ечиш.

$$\Delta p_x \Delta x = \tau \Delta E = h \tag{1}$$

эканлигини исбот қиламиз. Осциллятор энергияси

$$E = \frac{p_x^2}{2m} + \frac{kx^2}{2}$$

ифодасини ўзгартириб ёзамиз:

$$\frac{p_x^2}{2mE} + \frac{x^2}{2E / k} = 1 . \tag{2}$$

Бундан кўринадики, осциллятор фазавий фазода эллипс чизади (3.6-расм). Шу эллипс билан чегараланган фазавий фазо "ҳажмини" топайлик:

$$\Gamma_E = \pi \sqrt{2mE \frac{2E}{k}} = 2\pi E \sqrt{\frac{m}{k}} = \frac{2\pi E}{\omega} = \tau E . \tag{3}$$

Бундан, тебраниш даври $\tau = \text{const}$ бўлганда

$$\Delta \Gamma_E = \tau \Delta E \tag{4}$$

Энергиянинг дискретлик хоссаси

$$\varepsilon_n = \hbar \omega (n + 1 / 2)$$

га асосан, (3) дан икки эллипс орасидаги фазавий фазо элементи учун

$$\Delta \Gamma_E = \Gamma_{n+1} - \Gamma_n = \frac{2\pi}{\omega} \hbar \omega = h \tag{5}$$

ифодани оламиз.

Энергиянинг дискретлик хоссасига асосан, (5) дан кўринадики, элементар ҳажм $\Delta \Gamma_E$ Планк доимийси h дан кичик бўла олмайди. Демак, фазавий фазонинг Декарт координаталар тизимида ёзилган элементар ҳажми $\Delta p_x \Delta x$ ҳам h дан кичик бўла олмайди. Булардан исбот қилиниши лозим бўлган (1) ифода келиб чиқади, яъни:

$$\Delta \Gamma_E = \Delta p_x \Delta x = \tau \Delta E = h. \tag{6}$$

Умумий ҳолда:

$$\Delta p_x \Delta x = \tau \Delta E = nh \tag{7}$$

$$\Delta p_x \Delta x = \tau \Delta E \geq h. \tag{8}$$

Бироқ, (7) ифода, яъни фазавий фазонинг дискретлиги энергиянинг дискретлигидан келиб чиқди.

Демак, энергия дискрет қийматлар қабул қилганда бу [illegible] тизимнинг фазавий фазоси ҳам дискрет бўлади ва аксинча фазавий фазонинг дискретлигидан энергия қийматларининг дискретлиги келиб чиқади.

3.12-§. УМУМЛАШГАН КООРДИНАТА ВА УМУМЛАШГАН ИМПУЛЬС КВАДРАТИК ФЛУКТУАЦИЯЛАРИ ОРАСИДАГИ МУНОСАБАТ

Нормал координата ва нормал импульснинг квадратик флуктуациялари бизга аввалги параграфдан маълум:

$$\overline{(\Delta p)^2} =< \varepsilon >, \overline{(\Delta q)^2} =< \varepsilon > / \omega^2 , \tag{122}$$

бунда

$$< \varepsilon >= \theta = \frac{\hbar\omega}{2} cth \frac{\hbar\omega}{2kT} . \tag{123}$$

Умумлашган координата ва умумлашган импульсга нисбатан (122) ифода

$$\overline{(\Delta p_x)^2} = m < \varepsilon >, \overline{(\Delta x)^2} =< \varepsilon > / m\omega^2 , \tag{124}$$

кўринишда бўлади. (122) ёки (124) дан, (123) ни назар тутиб,

$$[\overline{(\Delta p)^2(\Delta q)^2}]^{1/2} = [\overline{(\Delta p_x)^2(\Delta x)^2}]^{1/2} = \frac{\hbar}{2} cth\frac{\hbar\omega}{2kT} \quad (125)$$

муносабатни оламиз. Бунда cth$x = \dfrac{e^x + e^{-x}}{e^x - e^{-x}}$ гиперболик ко тангенс (1,∞) оралиқда ўзгаради (3.7-расм), $x = \hbar\omega/2kT$ белгилаш киритайлик.

1. $T \to \infty$ (ёки $\omega \to 0$) бўлганда $x \to 0$ бўлади. Бу ҳолда cth$x \to \infty$ эканлиги ўзининг ифодасидан маълум.

2. $T \to 0$ бўлганда $x \to \infty$ бўлади. Бу ҳолда cth$x \to 1$ бўла ди. Демак, бу ҳолда (125) муносабат

$$[\overline{(\Delta x)^2}\;\overline{(\Delta p)^2}] = \frac{\hbar}{2} \quad (126)$$

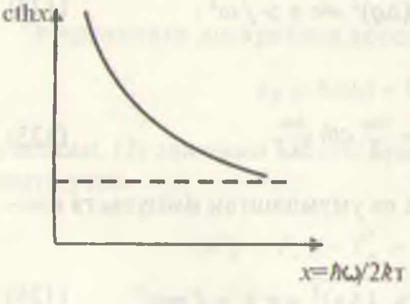
тенгликдан иборат. Квант механикасидан маълумки, бу тенглик вакуум ҳолат учун (энергиянинг минимал қиймати учун) ўринли. Бошқача айтганда, квант механикасидаги вакуум ҳолат статистик физикадаги температура ноль ($T = 0$) бўлган даги ҳолатнинг ўзидир. Шундай қилиб, юқоридаги айти ганлардан

$$cth\frac{\hbar\omega}{2kT} \geq 1 \quad (127)$$

муносабат ўринли. Бу муносабат туфайли (125) ни

$$[\overline{(\Delta x)^2}\;\overline{(\Delta p_x)^2}]^{1/2} \geq \frac{\hbar}{2} \quad (128)$$

кўринишда ёзиш мумкин, бу эса квант механикасидаги Гейзенберг муносабатидир. (128) ифода (125) муносабатнинг хусусий ҳоли эканлиги табиий



3.7-расм.

[illegible] ифодани қисқача *иккинчи флуктуацион муносабат* ([illegible] умумий муносабати) деб атала бошланди. [illegible] куч ва координата (термодинамик куч ва термодинамик оқим) флуктуациялари флуктуацион-диссипацион теоремаси ва бошқа бир қанча муносабатлар билан (125) муносабат орасида умумий боғланиш борлигини кейин кўрамиз.

IV БОБ

ТЕРМОДИНАМИК МУНОСАБАТЛАР

Термодинамик муносабатлар, жумладан термодинамика қонунлари тажрибалар асосида аниқланган.

Статистик физикада термодинамик параметрлар ва улар орасидаги муносабатларни молекуляр-кинетик тасаввур асосида келтириб чиқарилади, сўнг уларни тажрибанинг натижалари билан солиштирилади. Статистик физиканинг асосий тажрибавий таянчи ҳам шунда. Биз бу бобда термодинамик параметрлар (моментлар) ва улар орасидаги муносабатларни статистик физика асосида келтириб чиқарамиз.

4.1-§. СТАТИСТИК ТЕРМОДИНАМИКАНИНГ АСОСИЙ МУНОСАБАТИ

Мувозанатдаги тизим учун тақсимот функцияси маълум:

$$f(E) = \frac{1}{Z}\exp(-\frac{E}{\theta}), \theta = U / v, U =< E > , \qquad (1)$$

бунда статистик интеграл

$$Z = \int \exp(-\frac{E}{0})dn . \qquad (2)$$

Z нинг мувозанатдаги жараёнда ўзгаришини аниқлаш учун уни дифференциаллаймиз:

$$\frac{dZ}{Z} = \frac{1}{Z}\int_{(n(p,q))} e^{-\frac{E}{0}} d(-\frac{E}{0})dn = \int_{(n(p,q)} f(E)d(-\frac{E}{0})dn .$$

Бундан:

$$\frac{dZ}{Z} = < d(-\frac{E}{\theta}) > . \qquad (3)$$

(3) нинг ўнг томонини (1) ни назарга олган ҳолда бунда ёзамиз:

$$< d(-\frac{E}{\theta}) > = \frac{1}{\theta}(< E > - < dE >) - d\nu .$$

Энди (3) ни қайта ёзамиз:

$$\theta d(\nu + \ln Z) = d < E > + < -dE >. \qquad (4)$$

Бу тенглик статистик термодинамика учун асос бўлади.

Асосий термодинамик муносабат (4) дан мувозанатдаги жараёнлар учун тўлиқ дифференциал

$$dS = d(\nu + \ln Z), \; \nu = \beta U \qquad (5)$$

ва демак, ҳолат функцияси S мавжуд деган муҳим хулос келиб чиқади.

Бизнинг бу янги услубимиз асосида олинган S функци тизимнинг энтропияси эканлигини кейинроқ кўрамиз.

4.1-масала. Ўзаро мувозанатда бўлган икки A ва B бер тизим учун

$$W_i = \frac{1}{Z_A} e^{-\beta_A E_i^A}, \quad W_j = \frac{1}{Z_B} e^{-\beta_B E_j^B} \qquad (1)$$

каноник тақсимотлар ўринли. Буларда $B_A = B_B$ эканлиги кўрсатинг.

Е ч и ш. Ҳар икки ($A + B$) тизим учун каноник тақсимо

$$W_{ij} = \frac{1}{Z_{AB}} e^{-\beta_{AB} E_{ij}^{AB}} \qquad (2)$$

кўринишда бўлади. W_{ij} — умумий тизимнинг A қисми i ҳола да бўлганда, B қисми j ҳолатда бўлиш эҳтимолидир; бунда

$$E_{ij}^{AB} = E_i^A + E_j^B . \qquad (3)$$

Икки A ва B тизим бир-бирига боғлиқ эмас деб қаралганда

$$W_{ij} = W_i^A W_j^B \tag{4}$$

тенглик ўринли. Демак, (1) ва (2) ифодалардан

$$\frac{1}{Z_{AB}} e^{-\beta_{AB}(E_i^A + E_j^B)} = \frac{1}{Z_A Z_B} e^{-\beta_A E_i^A - \beta_B E_j^B} \tag{5}$$

тенгликни оламиз. Буларда:

$$Z_{AB} = \sum_{ij} e^{-\beta_{AB}(E_i^A + E_j^B)},$$

$$Z_A Z_B = \sum_{ij} e^{-\beta_A E_i^A + \beta_B E_j^B}.$$

(5) ни қуйидагича ёзамиз:

$$\ln \frac{Z_{AB}}{Z_A Z_B} = -\beta_{AB}(E_i^A + E_j^B) + \beta_A E_i^A + \beta_B E_j^B =$$

$$= (\beta_A - \beta_{AB}) E_i^A + (\beta_B - \beta_{AB}) E_j^B. \tag{6}$$

Бунда E_i, E_j мусбат қийматлар. (i, j) ихтиёрий бўлганда (6) нинг ўнг томони доимий бўлиши учун $\beta_A = \beta_B = \beta_{AB}$ бўлиши шарт. Булардан $Z_A Z_B = Z_{AB}$ тенглик келиб чиқади. $\beta_A = \beta_B$ тенгликни ***термодинамиканинг нолинчи қонуни*** деб ҳам юритилади. Анъанавий қарашда $\beta = \frac{1}{kT}$ бўлганлиги учун $\beta_A = \beta_B$ тенглиги $T_A = T_B$ тенгликка эквивалентдир.

4.3-§. ТЕРМОДИНАМИКАНИНГ БИРИНЧИ ҚОНУНИ

Тизимнинг энергияси (гамильтониани) E унинг ҳажми V, эркинлик даражалари сони ν (одатдаги баёнда зарралар сони N) ва умумлашган параметрлар x_k ларга боғлиқ, яъни

$$E = E(p, q; V, \nu, x_k)$$

бўлсин. Бу ҳолда

$$dE = \sum_i \left(\frac{\partial E}{\partial q_i} dq_i + \frac{\partial E}{\partial p_i} dp_i \right) + \frac{\partial E}{\partial V} dV + \frac{\partial E}{\partial \nu} d\nu + \sum_k \frac{\partial E}{\partial x_k} dx_k \,. \qquad (6)$$

Гамильтон тенгламалари

$$\dot{q}_i = \frac{\partial E}{\partial p_i}, \quad \dot{p}_i = -\frac{\partial E}{\partial q_i}$$

асосида

$$\sum_i \left(\frac{\partial E}{\partial q_i} dq_i + \frac{\partial E}{\partial p_i} dp_i \right) = \sum_i (-\dot{p}_i\, dq_i + \dot{q}_i\, dp_i) = 0 \qquad (7)$$

бўлади. Тизим томонидан ташқи тизимга кўрсатилаётган босимни P, ташқи тизимга таъсир қилаётган умумлашган кучларни эса F_k деб белгиласак, эркинлик даражасига мос келган кимёвий потенциал $м_\nu$ ни, таърифга кўра, қуйидагича аниқланади:

$$P = -< \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_{x_k, \nu} >, \; F_k = -< \left(\frac{\partial E}{\partial x_k} \right)_{V, \nu} >, \; \mu_\nu = + < \left(\frac{\partial E}{\partial \nu} \right)_{V, x_k} > . \qquad (8)$$

(6), (7) ва (8) ифодаларни назарда тутиб, асосий муносабатни (4) ни қуйидаги кўринишда ёзамиз:

$$\theta d(\nu + \ln Z) = dU + pdV + \sum_k F_k dx_k - \mu_\nu d\nu \,. \qquad (9)$$

Агар ташқи босим ва ташқи кучларга қарши бажарилган ишни dA билан белгиласак, яъни

$$dA = pdV + \sum_k F_k dx_k \qquad (10)$$

деб олсак, (9) муносабатни қуйидагича ёзиш мумкин:

$$\theta d(\nu + \ln Z) = dU + dA - \mu_\nu d\nu \,. \qquad (11)$$

Маълумки, термодинамиканинг биринчи қонуни учун қуйидаги умумий муносабат ўринли

$$dQ = dU + dA - \mu_N dN, \qquad (12)$$

Бунда dQ тизимга берилаётган (ёки ундан олинаётган, агар $dQ = 0$ бўлса) иссиқлик миқдори.

Бундаги $\mu_\nu d\nu$ ўрнига одатда $\mu_N dN$ ёзилади; dN зарралар сонининг ўзгариши, μ_N — битта заррага тўғри келган кимёвий потенциал, ёки,

$$\mu_\nu d\nu = \mu_N dN.$$

Карно теоремасига асосан, умумий ҳолда, яъни қайтмас (хусусий ҳолда қайтувчан) жараёнларда бажарилган (12) даги dA нинг қайтувчан жараёнларда бажарилган (11) даги) dA дан катта бўла олмайди. Мазкур теоремани ҳамда $\mu_N dN = \mu_\nu d\nu$ ни эътиборга олсак, (11) ва (12) тенгликлардан қуйидаги муҳим муносабатни оламиз

$$dQ \geq 0\, d\,(\nu + \ln Z). \tag{13}$$

Бунда тенглик ишораси қайтувчан (мувозанатдаги жараёнлар учун), тенгсизлик ишораси эса қайтмас жараёнлар учун ўринли.

Асосий муносабат (4) ни эътиборга олиб ушбуни ёзишимиз мумкин:

$$dQ \leq d < E > - < dE >. \tag{14}$$

Бу муносабатдан dQ нинг статистик маъноси келиб чиқади: мувозанатдаги (қайтувчан) жараёнларда тизим томонидан олинган иссиқлик миқдори dQ ички энергия ўзгариши (ўртача гамильтониан ўзгариши) билан гамильтониан ўзгариши ўртачаси орасидаги фарққа тенг. Қолган ҳолларда, яъни қайтмас жараёнларда тизим томонидан олинган иссиқлик миқдори dQ бу фарқдан кам бўлади. (12) ва (13) дан

$$0d(\nu + \ln Z) \geq dU + dA - \mu_\nu d\nu \tag{15}$$

муносабат ўринли эканлигини кўрамиз. Шундай қилиб,

$$dQ = \theta\, d\,(\nu + \ln Z) \tag{16}$$

ни назарга олсак, (11) муносабатнинг мувозанатдаги (қайтувчан) жараёнлар учун статистик физика асосида олинган термодинамиканинг биринчи қонуни эканлигини кўрамиз.

Бу ерда шуни таъкидлаймизки, классик термодинамикала бирламчи тушунчалар "иссиқлик" ва "иш" асосида янги тушунча бўлган ҳолат функцияси — "ички энергия" киритилади. Статистик термодинамикада кўрдикки, "ички энергия" ва "иш" тушунчалари асосида янги тушунча "иссиқлик", киритилди.

Биз статистик интеграл (йиғинди) ифодасини биламиз

$$\frac{1}{Z} = \frac{h^S g\beta^\nu}{A\Gamma(\nu+1)}; \quad \beta = 1/\theta, \tag{17}$$

бунда Z ни ўзгарувчилар θ, ν, V ва x_1, x_2, ... x_k ларнинг функцияси деб қарайлик, яъни:

$$Z = Z(\theta, \nu, V; \ x_1, \ldots x_k, \ldots). \tag{18}$$

Z нинг дифференциалини (17) асосида аниқлайлик:

$$dZ = \frac{\partial Z}{\partial \theta} d\theta + \frac{\partial Z}{\partial V} dV + \sum_k \frac{\partial Z}{\partial x_k} dx_k + \frac{\partial Z}{\partial \nu} d\nu \ . \tag{19}$$

Бунда, (17) га асосан,

$$\frac{\partial Z}{\partial \theta} = \frac{\nu}{\theta} Z, \ d\theta = \frac{1}{\nu}(dU - \theta d\nu) \ . \tag{20}$$

(20) ни эътиборга олиб, (19) ни қайта ёзамиз:

$$\theta d(\nu + \ln Z) = dU + \theta \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial V} \right)_{\theta, \nu, x_k} dV +$$

$$+ \sum_k \theta \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial x_k} \right)_{\theta, \nu, V} dx_k + \theta \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \nu} \right)_{\theta, V, x_k} d\nu \ . \tag{21}$$

(21) ни умумий муносабат (9) билан солиштириб ушбуларни оламиз:

$$P = \theta \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial V} \right)_{\theta, \nu, x_k}, \tag{22}$$

$$F_k = \theta \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial x_k} \right)_{\theta,\nu,V}, \tag{23}$$

$$\mu_\nu = -\theta \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \nu} \right)_{\theta,V,x_k}. \tag{24}$$

Тарихий маълумот. Термодинамиканинг I қонунининг кашф этилиши учта буюк олим номи билан богланади:

Немис олимлари **Юлиус Роберт Майер** (1814—1878), **Герман Людвиг Фердинанд Гельмгольц** (1821—1894), инглиз олими **Жеймс Прескотт Жоуль** (1818—1889). Майер термодинамиканинг 1-қонунини кашф қилган бўлса, Гельмгольц умумлаштириб, энергиянинг сақланиш қонуни деб атади; инглиз олими иш билан исссиқлик эквивалентлигини исбот қилиш учун қирқ йилдан ортиқ тажрибавий тадқиқотлар устида ишлади.

4.3-§. ИССИҚЛИК СИҒИМИ

Таърифга кўра, тизимнинг иссиқлик сиғими қуйидагича аниқланади:

$$C = \frac{dQ}{dT}. \tag{25}$$

Бунда иссиқлик миқдори dQ ни олиши (ёки бериши) туфайли унинг температураси T нинг ўзгариши dT га тенг.

Берк тизим учун термодинамиканинг биринчи қонуни

$$dQ = dU + dA. \tag{26}$$

Қулайлик учун тизимнинг ҳолати иккита параметр билан аниқлансин дейлик, яъни $U(T, V)$

$$dU = \frac{\partial U}{\partial T} dT + \frac{\partial U}{\partial V} dV \tag{27}$$

ва шу билан бирга иш dA фақат босим P туфайлигина бажарилсин дейлик. У ҳолда (26) ни

$$dQ = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P\right] dV \quad (28)$$

ёки

$$C = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P\right]\frac{dV}{dT} \quad (29)$$

кўринишда ёзиш мумкин.

1. Фараз қилайлик, $dV = 0$, яъни V доимий бўлсин. У ҳолда (29) дан

$$C = C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V . \quad (30)$$

Демак,

$$C = C_V + l_V \frac{dV}{dT}, \qquad l_V = P + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V . \quad (31)$$

2. Фараз қилайлик, босим ўзгармас бўлсин. У ҳолда (29) дан

$$C = C_p = C_V + l_V V_\alpha , \quad l_V = \frac{C_p - C_V}{V\alpha}, \quad (32)$$

бунда

$$\alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

ҳажмий кенгайиш коэффициенти.

3. Бир моль идеал газ учун (32) ифодани кўрайлик. Идеал газ учун,

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0, \; l_V = P . \quad (33)$$

Бир моль идеал газнинг ҳолат тенгламаси

$$PV = RT \quad (34)$$

дан $a = 1/T$. (33) ва (34) лардан фойдаланиб, (32) ни оламиз:

$$C_P = C_V + R, \quad (35)$$

Бунда R — универсал газ доимийси. Буни ***Майер тенгламаси*** дейилади.

4.4-§. ҲОЛАТ ТЕНГЛАМАЛАРИ

Термодинамиканинг биринчи қонунини берк тизим учун

$$dQ = dU + PdV \tag{36}$$

кўринишида ёзамиз. Ҳолат тенгламаларини V, T ва P, T параметрларга нисбатан ёзайлик

Иссиқлик сиғими

$$C = dQ/dT \tag{37}$$

ифода билан аниқланади. Ўзгарувчилар V, T бўлганда

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV = C_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV\,. \tag{38}$$

(37) ва (38) ни назарда тутиб, (36) дан

$$(C - C_V)dT = l_V dV \tag{39}$$

тенгламани оламиз, бунда:

$$l_V = P + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T . \tag{40}$$

Фараз қилайлик, жараён вақтида $P = \text{const}$ бўлсин. У ҳолда (39) дан

$$l_V = (C_P - C_V)\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P = \frac{C_P - C_V}{V\alpha} \tag{41}$$

ёки

$$P + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \frac{C_P - C_V}{V\alpha}\,,$$

бундан $P_n = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$ деб белгилаш киритиб,

$$(P + P_n)V = \frac{C_P - C_V}{\alpha} \tag{42}$$

ҳолат тенгламасини оламиз. (41) ни (39) га қўйиб, T ва V нисбатан қуйидагича

$$(C - C_V)dT = \frac{C_P - C_V}{V\alpha} dV$$

ёки

$$\frac{dV}{V} = \alpha n_v dT \qquad (4$$

дифференциал ҳолат тенгламасини оламиз, бунда

$$n_V = \frac{C - C_V}{C_P - C_V}. \qquad (44)$$

Энди (P, T) га нисбатан ҳолат тенгламасини кўрайлик. Бунинг учун (36) нинг ўнг томонини ўзгартириб ёзайлик

$$dQ = dH - VdP = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P dT + l_p dP, \qquad (45)$$

бунда $H = U + PV$;

$$l_p = \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T - V. \qquad (46)$$

(45) да

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P,$$

чунки $dH_p = d(U + PV) = dU + PdV = dQ$. Шунинг учун (45)

$$(C - C_p)dT = l_p dP \qquad (47)$$

кўринишга келади.

Фараз қилайлик, $V = \text{const}$ бўлсин. У ҳолда (47) дан

$$Pl_p\beta = C_v - C_p$$

ёки

$$l_p = \frac{C_V - C_P}{P\beta} \qquad (48)$$

ифодани оламиз. (46) ва (48) дан

$$\frac{C_V - C_p}{P\beta} = \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right) - V$$

Биз $V_n = \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T$ деб белгилаш киритиб,

$$P(V - V_n) = \frac{1}{\beta}(C_p - C_V) \qquad (49)$$

ҳолат тенгламасини оламиз. (47) ва (48) лардан P ва T параметрларга нисбатан

$$(C - C_P)\,dT = \frac{C_V - C_P}{p\beta}\,dP$$

Ёки

$$\frac{dP}{P} = \beta n_p dT \qquad (50)$$

ҳолат тенгламасини оламиз; бунда

$$n_P = \frac{C - C_P}{C_V - C_P}\,. \qquad (51)$$

Биз

$$C_P - C_V = PVT\alpha\beta \qquad (52)$$

эканлигини назарга олсак (қ. 4. 2-масала), (42) ва (49) тенгламаларини

$$(P + P_n) = PT\beta,\ P_n = P(T\beta - 1), \qquad (53)$$

$$(V - V_n) = VT\alpha,\ V_n = V(1 - T\alpha) \qquad (54)$$

кўринишида ёзиш мумкин. Идеал газ учун $V_n = 0$, $P_n = 0$; (53) ва (54) дан идеал газнинг термик коэффициентлари $\alpha_0 = \beta_0 = 1/T$ қиймат қабул қилади. Бу (53) ва (54) ни бир-бирига кўпайтириб, (52) ни назарда тутиб, қуйидаги ҳолат тенгламаси

$$(P + P_n)(V - V_n) = PVT^2\,\alpha\beta = T(C_p - C_V) \qquad (55)$$

олинади. (53) ва (54) ҳолат тенгламаларидан термик коэффициентлар α ва β учун

$$\beta = \frac{1}{T} + \frac{P_n}{TP} = \beta_0\left(1 + \frac{P_n}{P}\right), \tag{56}$$

$$\alpha = \frac{1}{T} - \frac{V_n}{VP} = \alpha_0\left(1 - \frac{Vn}{V}\right) \tag{57}$$

ифодаларни оламиз; бунда $\frac{V_n}{TV}$ ва $\frac{P_n}{TP}$ молекулаларнинг ўзаро таъсири туфайли α ва β нинг α_0 ва β_0 лардан фарқини кўрсатувчи параметрлар. (49) ва (50) ҳолат тенгламаларини бир-бирига қўшамиз:

$$\frac{dV}{V} + \frac{dP}{P} = (\alpha n_V + \beta n_P)dT\ . \tag{58}$$

Бу ҳолат тенгламасини идеал газ учун ёзайлик. Бу ҳолда $\alpha = \beta = 1/\mathrm{T}$ эканлигидан, (58) тенглама

$$\frac{dV}{V} + \frac{dP}{P} = \frac{dT}{T} \tag{59}$$

кўринишга келади; бунда $n_V + n_P = 1$ эканлиги назарда тутилди. (59) тенгламани интеграллаб ушбуни оламиз:

$$PV = \mathrm{const}\,T,$$

бундан, 1 моль учун const = R белгилашни киритиб,

$$PV = RT \tag{60}$$

Клапейрон тенгламасини келтириб чиқарамиз.

(58) умумий тенгламанинг ўнг томонини (56) ва (57) ларни назарда тутиб, ўзгартириб ёзайлик:

$$\frac{dV}{V} + \frac{dP}{P} = \frac{dT}{T} + \left(n_P\frac{P_n}{P} - n_V\frac{V_n}{V}\right)\frac{dT}{T}\ . \tag{61}$$

Бу тенгламани интеграллаб,

$$PV = RTe^f \tag{62}$$

ҳолат тенгламасини оламиз; бунда

$$f = \int\left(n_P\,\frac{P_n}{P} - n_V\,\frac{V_n}{V}\right)\frac{dT}{T}. \tag{63}$$

const = R белгилашларни киритдик.

Идеал газ учун $f = 0$, чунки

$$P_n = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0,\ V_n = \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = 0\,. \tag{64}$$

Бу ҳолда (62) тенгламадан

$$PV = RT \tag{65}$$

Клапейрон тенгламаси (1834 й.) келиб чиқади.

f нинг хусусий ҳоллардаги ифодасини кўрайлик:

$$f = n_P\int\frac{P_n}{P}\frac{dT}{T} - n_V\int\frac{V_n}{V}\frac{dT}{T}\,.$$

1. Изохорик жараёнда $n_V = 0$, $n_P = 1$,

$$f_V = \int\frac{P_n}{P}\frac{dT}{T}\,.$$

2. Изобарик жараёнда $n_P = 0$, $n_v = 1$,

$$f_P = -\int\frac{V_n}{V}\frac{dT}{T}.$$

Ван-дер-Ваальс тенгламасидаги

$$P_n = \frac{a}{V^2},\ V_n = b \tag{66}$$

тузатмалардан фойдаланиб, қуйидагиларни ёзамиз:

$$f_V = a\int\frac{dT}{PV^2T},\ \ f_P = -b\int\frac{dT}{VT}\,. \tag{67}$$

$PV = RT$ тенгламадан фойдаланиб, f_P нинг тақрибий ифодасини аниқлаймиз:

$$f_P = -b\frac{P}{R}\int\frac{dT}{T^2} = \frac{b}{V} + \psi(P)\,. \tag{68}$$

Ван-дер-Ваальс тенгламаси $PV^2 = \frac{RTV^2}{V-b} - a \approx \frac{RTV^2}{V-b}$ дан фойдаланиб f_V ни аниқлаймиз:

$$f_V = a\frac{V-b}{RV^2}\int\frac{dT}{T^2} = -\frac{a}{RTV}(1 - {}^{b}\!/_{V}) + \varphi(V). \tag{69}$$

(68) ва (69) ифодалардаги $\varphi\,(V)$ ва $\psi\,(P)$интеграл доимийлари. Бу тақрибийликларда f нинг ҳажм бўйича ўзгариши, (68) дан кўринадики, $\varphi\,(V) = b/V$ ифода билан аниқланади. Шунинг учун f нинг ифодасини

$$f = -\frac{a}{VRT}\left(1-\frac{b}{V}\right)+\frac{b}{V} = \frac{1}{V}\left[b-\frac{a}{RT}\left(1-\frac{b}{V}\right)\right] \tag{70}$$

кўринишида олайлик. Бундай тақрибийликдаги янги ҳолат тенгламаси

$$PV = RT\exp\left\{\frac{1}{V}\left[b-\frac{a}{RT}\left(1-\frac{b}{V}\right)\right]\right\} \tag{71}$$

кўринишга эга бўлади. Бизнинг бу ҳолат тенгламамизнинг хусусий ҳолларини кўрайлик:

1) Идеал газ учун $a = 0$, $b = 0$. Бу ҳолда (71) Клапейрон тенгламасига ўтади.

2) Молекуляр физика нуқтаи назардан a — тортишиш кучлари ва b — итариш кучлари билан боғлиқ тузатмалар. Маълум температурада (инверсия температурасида Бойль нуқтасида) уларнинг ҳиссалари тенглашади ва бу температурада реал газ идеал газ каби бўлади. Бизнинг тенгламамиз (71) дан кўринадики, $b-(a/RT_i)(1-b/V)=0$ да, яъни $T_i = (a/Rb)\,(1-b/V)$ бўлганда (71) тенглама идеал газ тенгламасига ўтади:

$$PV = RT_i\,.$$

3) (71) тенгламада b/V кичик бўлгани учун уни

$$e^{b/V} \approx 1+\frac{b}{V} \approx \frac{1}{1-b/V} = \frac{V}{V-b} \tag{72}$$

кўринишда ёзиш мумкин. (72) ни (71) га қўйиб

$$P(V-b) \approx RTexp\left[-\frac{a}{RTV}^{(1-\frac{b}{V})}\right] \approx RTe^{-\frac{a}{RVT}} \qquad (72а)$$

Дитеричининг тенгламасини оламиз.

б) Дитеричи тенгламасидан $(b/V) << 1$ бўлганда Ван-дер-Ваальс тенгламаси келиб чиқади. Ҳақиқатан ҳам

$$e^{-\frac{a}{RVT}} \approx 1 - \frac{1}{RVT}$$

ни (72а) га қўйиб, Ван-дер-Ваальснинг ушбу

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V(V-b)} = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}$$

тенгламасини оламиз.

Амалда фойдаланиш учун (71) нинг ўрнида ихчамроқ қуйидаги

$$P(V-b) = RTexp\left[\frac{l}{V}\left(b - \frac{a}{RT}\right)\right] \qquad (73)$$

бўлган тенгламасини тавсия этамиз.

4.5-§. ПОЛИТРОПИК ЖАРАЁНЛАР ВА УЛАРНИНГ ТЕНГЛАМАЛАРИ

Жараён вақтида тизимнинг иссиқлик сиғими ўзгармай қолиши. Бундай жараёнларни ***политропик жараёнлар дейилади.***

Берк тизим учун термодинамиканинг биринчи қонунини ёзамиз:

$$dQ = dU + pdV,$$

бунда босимдан бошқа кучлар йўқ деб қабул қилинди.

1. Тизимнинг ҳажми ва температураси орасидаги боғланиш (Гей-Люссак қонуни). Бу ҳолда ички энергия $U(T,V)$ ни назарда тутиб, (39) ни қайта ёзамиз:

$$CdT = C_V dT + l_V dV\,, \qquad (74)$$

бунда:

$$C = \frac{dQ}{dT},\ C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V,\ l_V = P + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \qquad (75)$$

l_V нинг (32) даги қийматини (74) га қўйиб тизимнинг ҳажми V ва температураси T орасидаги боғланишни топамиз:

$$\frac{dV}{V} = \frac{C - C_V}{C_P - C_V}\alpha dT = n_V \alpha dT, \qquad n_V = \frac{C - C_V}{C_P - C_V}, \tag{76}$$

ёки буни интеграллаб,

$$V = V_0 \exp \int n_V \alpha dT \tag{77}$$

кўринишда ёзиш мумкин; V_0 — иссиқлик сиғими $C = C_V$ бўлган ҳолдаги тизимнинг ҳажми. (76) ёки (77) тизимнинг ҳажми ва температураси орасидаги боғланишни кўрсатувчи тенгламадир.

Фараз қилайлик, ҳажм ва температура ўзгаришлари ўзгармас босимда содир бўлсин. Бундай жараёнларни ***изобарик жараёнлар*** дейилади. Бу ҳолда $C = C_p$ бўлгани учун (76)

$$dV = V\alpha dT \tag{78}$$

ёки

$$V_T = V(1 + \alpha \Delta T) \tag{79}$$

кўринишга келади; бунда V_T — тизимнинг температураси ўзгариб T бўлгандаги ҳажм, V — бошланғич ҳажм. (79) ни ***Гей-Люссак қонуни*** дейилади.

2. Тизимнинг босими Р ва температураси Т орасидаги боғланиш (Шарль қонуни). Термодинамиканинг I қонунини ўзгартириб ёзайлик:

$$dQ = d(U + PV) - VdP = dH - VdP, \tag{80}$$

бунда $H = U + PV$ ***энтальпия*** ёки ***иссиқлик функцияси*** дейилади. (80) да босим доимий бўлса, $dQ_P = dH$ бўлади.

Агар тизимнинг ҳолати Р ва Т га нисбатан аниқланган бўлса,

$$dH(P,T) = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T dP = C_P dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T dP, \tag{81}$$

бунда

$$C_P = \frac{dQ_P}{dT} = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P.$$

(81) ва $dQ = CdT$ ни назарда тутиб, (80) ни

$$CdT = C_P dT + l_P dP \tag{82}$$

кўринишда ёзамиз; бунда

$$l_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_T - V . \tag{83}$$

Фараз қилайлик, жараён вақтида ҳажм доимий қолсин. Бундай жараёнларни ***изохорик жараён*** дейилади. Бу ҳолда $C = C_V$ эканлигини назарда тутиб, (82) ни

$$C_V = C_P + l_P P\beta \tag{84}$$

кўринишда ёзамиз, бундан:

$$l_P = \frac{C_V - C_P}{P\beta} , \tag{85}$$

бунда $\beta = \frac{1}{P}\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$ — босимнинг термик коэффициенти, (85) ни (82) га қўйиб, тизимнинг босими P ва температураси T орасидаги боғланишни тавсифловчи тенгламани оламиз

$$\frac{dP}{P} = \frac{C - C_P}{C_V - C_P}\beta dT = n_P \beta dT, \; n_P = \frac{C - C_P}{C_V - C_P} . \tag{86}$$

Фараз қилайлик, изохорик жараёнлар содир бўлаётган бўлсин. Бу ҳолда $C = C_V$ эканлигидан (86) тенглама

$$dP = P\beta dT, \;\; P_T = P(1 + \beta\Delta T) \tag{87}$$

кўринишига келади. Бунда P_T ва P температура T бўлгандаги ва бошланғич ҳолатдаги босимлар. (87) муносабатни ***Шарль қонуни*** дейилади.

3. Тизимнинг босими ва ҳажми орасидаги муносабатни аниқлайлик. (76) ва (86) дан изланаётган тенгламани оламиз

$$n\mu \frac{dV}{V} + \frac{dP}{P} = 0 , \tag{88}$$

бунда

$$n = \frac{C - C_P}{C - C_V}\,,\ \mu = \frac{\beta}{\alpha}\,. \tag{89}$$

n — ***политропа кўрсаткичи*** дейилади; μ ни ***изотерми кўрсаткичи*** (ёки ***корреляция параметри***) деб атаймиз.

а) Фараз қилайлик, *P* ва *V* ўзгарганда температура ўзгармасин; бундай жараёнларни ***изотермик жараёнлар*** дейилади. Бу ҳолда $dQ/dT = C$ дан С → ∞ эканлиги маълум бўлади. Демак, политропа кўрсаткичи *n* изотермик жараёнларда 1 га тенг ($n = 1$) бўлади. Умумий тенглама (88)

$$\mu\frac{dV}{V} + \frac{dP}{P} = 0 \tag{90}$$

кўринишни олади.

Идеал газ учун (88) ва (90) мос равишда

$$n\frac{dV}{V} + \frac{dP}{P} = 0\,, \tag{91}$$

$$\frac{dV}{V} + \frac{dP}{P} = 0 \tag{92}$$

кўринишларга ўтади; чунки бу ҳолда $\mu = 1$ (идеал газ учун $\alpha = 1/T$, $\beta = 1/T$), (88) билан (91) ни ҳамда (90) билан (92) ҳолат тенгламаларини таққослаб, қуйидаги жуда муҳим хулосани чиқарамиз: *реал тизимнинг ўзаро таъсир потенциали ёки унинг корреляция функцияси фақат μ параметрга боғлиқдир. Шу сабабдан μ ни* ***корреляция параметри*** *деб атадик.*

б) Фараз қилайлик, тизимнинг босими ва ҳажми ўзгарганда тизим ташқи муҳит билан иссиқлик алмашмасин, яъни $dQ = 0$ бўлсин. Бундай ҳолдаги жараёнларни ***адиабатик жараёнлар*** дейилади. Адиабатик жараёнда $(dQ/dT) = C$ ифодадаги $C = 0$ эканлиги маълум бўлади. Бу ҳолда $n = \gamma = \frac{C_P}{C_V}$ бўлади. Умумий тенглама (88) адиабатик жараёнлар учун

$$\gamma\mu\cdot\frac{dV}{V} + \frac{dP}{P} = 0 \tag{93}$$

кўринишга келади.

Идеал газ учун эса (93) дан

$$\gamma \frac{dV}{V} + \frac{dP}{P} = 0 \qquad (94)$$

тенгламани оламиз.

Политропик жараёнларда n, γ доимий бўлгани учун (91), (94) ҳамда (92) тенгламаларни интеграллаб, мос равишда

$$PV^{n} = \text{const}, \qquad (95)$$

$$PV^{\gamma} = \text{const}, \qquad (96)$$

$$PV = \text{const} \qquad (97)$$

тенгламаларни оламиз. (96) ва (97) тенгламаларни мос равишда ***Пуассон*** ва ***Бойл-Мариотт қонунлари*** дейилади.

Агар μ ни деярли (P, V) га боғлиқ эмас ёки жуда заиф боғлиқ дейилса, (88), (93) ва (90) тенгламаларни интеграллаб, мос равишда

$$PV^{n\mu} = \text{const}, \qquad (98)$$

$$PV^{\gamma\mu} = \text{const}, \qquad (99)$$

$$PV^{\mu} = \text{const}, \qquad (100)$$

тенгламаларни оламиз. Булар (95), (96) ва (97) тенгламаларнинг реал газлар учун умумлашганларидир.

4. Тизимнинг босими, ҳажми ва температураси орасидаги боғланишини аниқлайлик. (76) ва (86) ни қўшиб, P, V, T параметрлар орасидаги боғланишни тавсифловчи

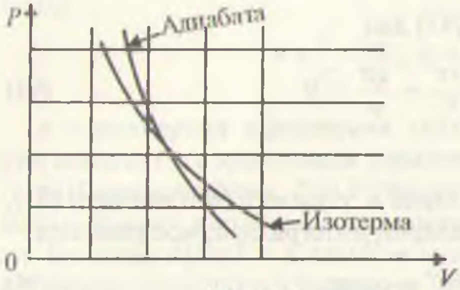
$$\frac{dV}{V} + \frac{dP}{P} = \varepsilon\alpha dT, \ \varepsilon = \frac{\mu n - 1}{n - 1} \qquad (101)$$

тенгламани оламиз. Идеал газ учун $\mu = 1$, $\alpha = 1/T$ эканлигидан (101) тенглама

$$\frac{dV}{V} + \frac{dP}{P} = \frac{dT}{T} \qquad (102)$$

кўринишга келади. (102) ни интеграллаб, идеал газ учун умумий ҳолда

$$PV = \text{const}\ T \qquad (103)$$



4.1-расм.

ҳолат тенгламасини оламиз. (103) дан 1 моль идеал газ учун const = R белгилаш киритиб, Клапейрон тенгламасини оламиз:

$$PV = RT. \quad (104)$$

1-изоҳ. $\mu = \beta/\alpha$ параметрнинг корреляция функцияси интеграли билан боғлиқ эканлигини кейинроқ кўрсатамиз.

2-изоҳ. Умумий ҳолда $\mu = \beta/\alpha$ босим ва ҳажмга боғлиқ. Шу сабабли реал газлар учун олинган политропа тенгламаси (98), адиабата тенгламаси (99), изотерма тенгламаси (100) тақрибий тенгламалардир. Босимнинг (ёки ҳажмнинг) катта оралиқда ўзгаришларида (98), (99) ва (100) тенгламалар тажриба натижаларидан фарқли натижаларга олиб келса, аниқ дифференциал тенгламалар (88), (90) ва (93) га мурожаат қилиш мумкин.

Изобара P = const, изохора V = const, изотерма T = const ва $dQ = 0$ адиабаталар 4.1-расмда келтирилди. Бу жараёнлар тенгламаларидан иссиқлик машиналари назариясида, портлаш (ёниш), товуш жараёнларини таҳлил этишда фойдаланилади.

4.2-масала.

$$(P + P_n)(V - V_n) = T(C_p - C_V) \quad (1)$$

тенглама

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

Вандер-Ваальс тенгламаси билан солиштирилсин ва изоҳлансин.

Ечиш. Маълумки, идеал газ учун $C_p - C_V = R$. Бу ҳолда (1) ва (2) тенгламаларнинг ўнг томони бир-бирига тенг. (1) ва (2) тенгламаларнинг чап томонлари тенг бўлиши учун

$$P_n = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \frac{a}{V^2},\ V_n = \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = b \qquad (3)$$

тенгликлар бажарилиши шарт.

Фараз қилайлик, молекулалар орасидаги ўзаро таъсир тортишиш кучидан иборат бўлиб,

$$U(V,\ T) = f(T) + U(V) \qquad (4)$$

кўринишда бўлсин. $P_n = \frac{a}{V^2}$ бўлиши учун, тортишиш кучига боғлиқ потенциал

$$U(V) = -\frac{a}{V} \qquad (5)$$

кўринишда бўлиши талаб этилади. Ҳақиқатан ҳам

$$P_n = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \frac{\partial U(V)}{\partial V} = \frac{a}{V^2}\ . \qquad (6)$$

Энди $V_n = \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T$ ни таҳлил этайлик. Идеал газ учун

$$V_n = \left[\frac{\partial}{\partial p}(U + PV)\right]_T = \left[\frac{\partial}{\partial P}(U + RT)\right]_{T = const} = 0\ . \qquad (7)$$

Реал тизим учун:

$$V_n = \left[\frac{\partial}{\partial P}(U(T,V) + PV)\right]_T = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T +$$

$$+ V + P\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = \left[\frac{\partial U}{\partial V} + P\right]\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T + V. \qquad (8)$$

Бизга маълумки,

$$P + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \frac{C_P - C_V}{V\alpha}\ , \qquad (9)$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = -V\chi_T = -\frac{V}{P\mu}\ . \qquad (10)$$

(9) ва (10) ни (8) га қўямиз:

$$V_{п} = V - \frac{C_P - C_V}{P\beta}.$$

$C_P - C_V = PVT\alpha\beta$ дан фойдалансак,

$$V_{п} = V(1 - T\alpha) = -\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H C_P - C_P M_{ж.т.}$$

Демак:

$$V_{п} = -C_P M_{ж.т.} \tag{11}$$

$M_{ж.т.}$ — Жоуль-Томсон эффекти коэффициенти. Шу сабабли $V_{п} \gtreqless 0$ бўлиши мумкин.

1-изоҳ. Агар $V_{п} = V(1 - T\alpha)$ ни (1) тенгламага қўйилса,

$$(P + P_{п})V = (C_P - C_V)\frac{1}{\alpha}$$

тенглама олинади.

2-изоҳ. $TdS = C_V dT + l_V dV$ дан

$$l_V = T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V.$$

Бу ифодани $l_V = \frac{C_P - C_V}{V\alpha}$ билан солиштириб, $C_P - C_V = PVT\alpha\beta$ ифодани оламиз.

4.3-масала. μ корреляцион параметрнинг $V_{п}$ ҳамда $P_{п}$ тузатмалар орқали ифодаланишини аниқланг ва унинг Ван-дер-Ваальс гази учун ифодасини топинг. Олинган натижани изоҳланг.

Ечиш. Бизга маълумки,

$$V_{п} = \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T, \quad P_{п} = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T, \tag{1}$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = -V\chi_T; \ \chi_T = \frac{1}{P\mu}; \tag{2}$$

$$\mu = \frac{\beta}{\alpha}; \ \alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P, \ \beta = \frac{1}{P}\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V. \tag{3}$$

Аниқлайлик:

$$V_n = \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = \left[\frac{\partial}{\partial P}(U + PV)\right]_T = \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T + V + P\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T =$$

$$= \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T + V - PV\chi_T = \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T + V - V\frac{\alpha}{\beta}. \qquad (4)$$

$$P_n = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = -\frac{\left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T}{V\chi_T} = -\frac{P\mu}{V}\left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T. \qquad (5)$$

(5) ни (4) га қўйсак:

$$V_n = -\frac{V\alpha}{P\beta}P_n + V - V\frac{\alpha}{\beta}$$

$$-\frac{V_n}{V} + 1 = \frac{\alpha}{\beta}\left(1 + \frac{P_n}{P}\right).$$

Бундан изланган ифодани оламиз:

$$\mu = \frac{1 + \frac{P_n}{P}}{1 - \frac{V_n}{V}}. \qquad (6)$$

Ван-дер-Ваальс тенгламасида

$$V_n = b > 0, \quad P_n = \frac{a}{V^2} > 0. \qquad (7)$$

(7) ни назарда тутиб, Ван-дер-Ваальс тенгламасига буйсунадиган газ учун корреляцион параметрни аниқлаймиз:

$$\mu = \frac{1 + \frac{a}{PV^2}}{1 - \frac{b}{V}}. \qquad (8)$$

И з о ҳ. Термодинамиканинг биринчи ва иккинчи қонунларидан фойдаланиб олинган

$$V_n = V(1 - \alpha T),$$
$$P_n = P(\beta T - 1)$$

муносабатлардан T ни топиб, сўнг уларни тенглаштириб, ҳам (6) ифодани олиш мумкин. Ҳақиқатан ҳам

$$\left(1 - \frac{V_n}{V}\right)\frac{1}{\alpha} = T,$$

$$\left(1+\frac{P_n}{P}\right)\frac{1}{\beta}=T$$

ва буларни тенглаштириб,

$$\left(1+\frac{P_n}{P}\right)\frac{1}{\beta}=\left(1-\frac{V_n}{V}\right)\frac{1}{\alpha}=T \tag{9}$$

натижани оламиз; бундан (6) ифода келиб чиқади.

2-изоҳ. (9) даги биринчи тенгликдан кўринадики, босимга ва ҳажмга тузатмалар P_n ҳамда V_n бир-бирига боғлиқ. Термодинамикада агар α, β лар берилган бўлиб, бир тузатма маълум бўлса, иккинчисини аниқлаш мумкин.

3-изоҳ. Берилган температурада ҳар хил босимларда $\beta=\frac{1}{P}\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$ аниқланганда (масалан, тажрибадан)

$$P_n=\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \tag{10}$$

тузатманинг қийматларини аниқлаш мумкин. Бу эса реал тизимнинг ички энергияси U ҳажм V га қандай боғланишда эканлигини топишга имкон беради.

4-изоҳ. 3-изоҳ натижаларига асосланиб тизим молекулалари орасидаги ўзаро таъсир ҳақида, миқдорий муносабат ҳақида хулоса чиқариш имкони бўлади; булардан эса корреляцион функциялар ҳақида хулосалар чиқариш мумкин.

5-изоҳ. (9) муносабат муайян температурада доимийдир, яъни биринчи ва иккинчи қонунларга кўра абсолют характерга эга. Бошқача айтганда, ҳар хил модел ва яқинлашувларга бу доимий боғлиқ эмас. Берилган температурада (бирор модель учун) ҳар хил босим ва ҳажмларда доимийликдан четланиш содир бўлса, у ҳолда бунинг изоҳини термодинамиканинг иккинчи қонуни ифодаси TdS даги T дан излаш зарур бўлади.

6-изоҳ. Ван-дер-Ваальс газида $a > 0$ ва $b > 0$ бўлгани учун (8) дан кўринадики, корреляцион параметр бундай газ учун ҳар доим

$$\mu > 1 \tag{11}$$

бўлади ва демак,

$$\beta > \alpha . \tag{12}$$

[illegible]-масала. Газнинг кенгайишида унинг энтальпиясини ўзгармас деб ҳисоблаб, температураси ўзгариши ифодаси топилсин. Бу температуранинг ўзгариши ички энергиянинг потенциал қисмининг ўзгаришига боғлиқ эканлиги кўрсатилсин. Олинган натижани молекуляр-кинетик нуқтаи назардан изоҳлансин.

Ечиш. Энтальпия $H(P, T) = U + PV$, масаланинг шартига кўра ўзгармас:

$$dH(P,T)=\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P dT+\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T dP=C_P dT+V_n dP .$$

Бундан температуранинг босим ўзгаргандаги (камайганда, яъни ҳажм ортгандаги) ўзгаришини тавсифловчи ифодани оламиз:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H=-\frac{V_n}{C_P},\ C_P=\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P>0,\ V_n=\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T \tag{1}$$

Бизга маълумки,

$$V_n = V(1-\alpha T), \tag{2}$$

$$P_n = P(\beta T-1). \tag{3}$$

(1) ва (2) дан фойдаланиб, қайта ёзамиз:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H=\frac{V}{C_P}(\alpha T-1) . \tag{4}$$

Газ кенгайганда, босим камаяди, яъни

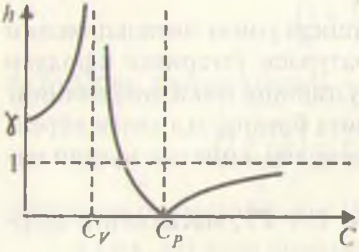
$$dP < 0. \tag{5}$$

(1) ва (4) дан кўринадики, агар $V_n < 0$, яъни $\alpha T > 1$ бўлса, $dT < 0$ бўлади, яъни бу ҳолда газ совийди; агар $V_n > 0$, яъни $\alpha T < 1$ бўлса, $dT > 0$ бўлади, яъни бу ҳолда газ исийди. Инверсия температураси T_i да реал газ идеал газ каби бўлгани сабабли $V_n = 0$, $P_n = 0$ бўлади; (2) ва (3) дан

$$T_i\alpha(T_i) = 1 ,$$

$$T_i\beta(T_i) = 1$$

тенгламаларни оламиз.



4.2-расм.

Газ температураси T ин версия температураси T_i дан катта ё кичик бўлганда кор реляцион параметр бир хил характерга эга бўлиши учун (1-масалага қ.) $V_n < 0$ бўлса, $P_ж > 0$ бўлиши, $V_ж > 0$ бўлса, $P_n < 0$ бўлиши лозим.

Демак, $V_n < 0$ бўлганда, яъни газ совиган ҳолда

$$P_ж = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T > 0 \qquad (6)$$

бўлади; $V_ж > 0$ бўлганда, яъни газ исиган ҳолда:

$$P_к = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T < 0\ . \qquad (7)$$

И з о ҳ. (6) ва (7) дан кўринадики, газнинг $H = \text{const}$ бўлгандаги кенгайишида совиши тортишиш ($U < 0$) кучлари билан, исиши эса итаришиш ($U > 0$) кучлари билан характерланади.

4.6-§. ТОВУШНИНГ ТАРҚАЛИШ ТЕЗЛИГИ

Берк тизим учун босим ва ҳажм орасидаги умумий боғланиш дифференциал тенглама (88) билан аниқланиши маълум. Шу тенгламани қуйидагича ёзамиз:

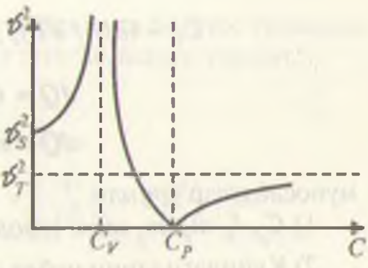
$$-V^2 \frac{dP}{dV} = n\mu PV\ . \qquad (105)$$

Таърифга кўра, товуш тарқалиш тезлиги $\vartheta^2 \geq 0$ ни қуйидагича аниқлаймиз:

$$\vartheta^2 = -V^2 \frac{dP}{dV}, \qquad (106)$$

ёки (105) ни ҳисобга олиб, товуш тарқалиш тезлигининг қуйидагича термодинамик ифодасини оламиз:

$$\vartheta^2 = n\mu PV\ . \qquad (107)$$



4.3-расм.

Газнинг иссиқлик сиғими C га боғлиқлиги 4.2-расмда кўрсатилган. 4.2- ва 4.3-расмлардан кўринадики, товуш политропик жараёнга қанча яқин бўлса, яъни сиқилувчанлик қанча кичик бўлса, товуш тезлиги шунча катта бўлади.

Шу сабабдан, қаттиқ жисмда товушнинг тарқалиш тезлиги нисбатан катта, чунки $C \approx C_V$.

Хусусий ҳолларни кўрайлик.

1. Товуш тарқалиш жараёнини изотермик жараён деб қарайлик. Бу ҳолда $C \to \infty$ ва $n = 1$ бўлади. Демак, товуш тезлиги учун

$$\vartheta_T^2 = \mu PV \tag{108}$$

формулани оламиз. Идеал газ учун $\mu = 1$ ва, демак, (108) дан:

$$\vartheta_T^2 = PV \tag{109}$$

Ньютон формуласини оламиз.

2. Товуш тарқалиш жараёни адиабатик жараён бўлсин, дейлик. Амалда, ҳақиқатан ҳам шундай деб қаралади. Бу ҳолда $C = 0$, демак, $n = \gamma$. Товуш тезлиги учун эса (107) дан

$$\vartheta_\beta^2 = \gamma\mu PV \tag{110}$$

формулани оламиз.

Идеал газда товуш тарқалиш тезлиги учун (110) дан Лапласнинг қуйидаги формуласини оламиз:

$$\vartheta_S^2 = \gamma PV\ . \tag{111}$$

Умуман тажрибадан $\vartheta(\omega)$ орқали $n(\omega)$, сўнг $C(\omega)$ ни аниқлаб, товуш тарқалиши жараёни қайси политропик жараёнга яқин эканлиги ҳақида маълумот олиш мумкин.

4.5-масала. Газлар ва газларга ўхшаш тизимлар учун термодинамиканинг биринчи қонуни учун эркин ўзгарувчилар иккита бўлганда

$$dQ = dU + PdV = C_v dT + l_V dV, \tag{1}$$

$$C_V = (\partial U / \partial T)_V,\ l_V = P + (\partial U / \partial V)_T, \qquad (2)$$

$$dQ = C_P dT + l_P dP, \qquad (3)$$

$$dQ = m_0 dV + m_P dP \qquad (4)$$

муносабатлар ўринли.

1) C_P, l_P, m_0, m_p нинг ифодаларини топинг.

2) Қуйидагиларни исбот қилинг:

$$l_P = \frac{C_V - C_P}{P\beta},\ l_V = \frac{-C_V + C_P}{V\alpha},$$

$$m_0 = \frac{l_V C_P}{C_P - C_V},\ m_P = -\frac{l_P C_V}{C_P - C_V}.$$

Изотерма кўрсаткичи $\mu = \frac{\beta_V}{\alpha_P} = -\frac{Vl_V}{Pl_P}$.

3) Адиабата кўрсаткичи $\gamma = C_P/C_V$ қуйидаги муносабатларни қаноатлантиришини кўрсатинг:

$$\gamma = \frac{(\partial P / \partial V)_S}{(\partial P / \partial V)_T},$$

$$+\frac{1}{1-\gamma} = \frac{(\partial V / \partial T)_S}{(\partial V / \partial T)_P},$$

$$+\frac{\gamma}{\gamma-1} = \frac{(\partial P / \partial T)_S}{(\partial P / \partial T)_V}, \quad \mu = \frac{1}{P\chi_T} = \frac{\gamma}{P\chi_S}.$$

4) Изотермик ва адиабатик сиқилувчанликлар нисбати

$$\chi_T / \chi_S = \gamma,\ \chi_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T;\ \chi_S = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S$$

эканлигини кўрсатинг.

5) Грюнайзен коэффициенти

$$\Gamma = \alpha_P V / \chi_T C_V$$

учун қуйидагилар ўринли эканлигини исбот қилинг:

$$\Gamma = \frac{V(\partial P / \partial T)_V}{C_V} = \frac{PV\beta_V}{C_V} = \frac{V}{(\partial U / \partial P)_V} = \frac{V}{m_P}.$$

6) Гронайзен коэффициенти босимга боғлиқ бўлмаган [illegible] учун газнинг умумий ҳолат тенгламасини топинг.

Ечиш:

$$1)\ dQ = dU(T,P) + PdV(T,P) =$$

$$= \left[\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P + P\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)\right]dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T + P\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)\right]dP \cdot$$

Бундан

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P + P\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial}{\partial T}\right)[U + PV]_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = \frac{dQ_P}{dT} = C_P,$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T + P\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T - PV\chi_T = l_P,$$

$$dQ = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_P + P\right]dV + \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_V dP\,.$$

Бундан эса:

$$m_v = P + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_P;\ m_P = \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_V.$$

3) (1) ва (3) дан қуйидагини оламиз:

$$(C_P - C_V)dT = l_V dV - l_P dP. \tag{5}$$

Буни (4) билан солиштириб, ушбуларни топамиз:

$$m_V = \frac{l_V C_P}{C_P - C_V}, \quad m_P = -\frac{l_P C_V}{C_P - C_V}, \tag{6}$$

(5) тенгламадан қуйидаги ифодаларни аниқлаймиз:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{C_P - C_V}{l_V}, \quad \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = -\frac{C_P - C_V}{l_P}$$

Ёки булардан:

$$l_P = \frac{C_V - C_P}{P\beta},\ l_V = \frac{-C_V + C_P}{V\alpha},\ (l_P < 0) \tag{7}$$

(7) дан l_V нинг l_P га нисбатини олиб,

$$\mu = -Vl_V/Pl_p \tag{8}$$

ифодани оламиз. Идеал газ учун $\mu = 1$.

3) (4) ва (6) дан, жараён адиабатик, яъни $dQ = 0$ бўлганда,

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S = -\frac{m_V}{m_P} = \frac{C_P l_V}{C_V l_P} \tag{9}$$

Жараён изотермик, яъни $dT = 0$ бўлганда, (1) ва (3) дан

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = \frac{l_V}{l_P} \tag{10}$$

ифодани оламиз. (9) ва (10) дан:

$$\left[\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S \Big/ \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T\right] = \gamma = \frac{\varkappa_T}{\varkappa_S}. \tag{11}$$

(1) муносабатдан:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_S = -\frac{C_V}{l_V}.$$

(3) ва (4) дан

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{C_P}{m_V}.$$

Бу ва $m_v = C_P l_V/(C_P - C_V)$ муносабатлардан

$$\frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_S}{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P} = \frac{\alpha_S}{\alpha_P} = -\frac{C_V m_V}{C_P l_V} = -\frac{1}{\gamma - 1}.$$

(3) дан:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_S = -\frac{C_P}{l_P}.$$

(1) ва (4) дан жараён изохорик бўлганда:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{C_V}{m_P}.$$

Кейинги муносабатлардан

$$m_P = -\frac{l_P C_V}{C_P - C_V}$$

ифодани назарда тутиб, қуйидагини оламиз:

$$\frac{\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_S}{\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V} = \frac{\beta_S}{\beta_v} = \frac{C_P l_P C_V}{C_V l_P (C_P - C_V)} = \frac{\gamma}{\gamma - 1} .$$

(9) ва (10) дан

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = \frac{l_V}{l_P} = -\mu \frac{P}{V}$$

ёки бундан:

$$1/\chi_T = \mu P . \qquad (12)$$

(11) ва (12) дан:

$$\mu = 1/P\chi_T = 1/\gamma P \chi_S .$$

[illegible] (4) дан:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S = -\frac{m_P}{m_V} = \frac{C_V l_P}{C_P l_V} .$$

(1) ва (3) дан:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = \frac{l_P}{l_V} .$$

Кейинги икки муносабатдан:

$$\frac{\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T}{\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S} = \frac{\chi_T}{\chi_S} = \gamma \quad .$$

5) $\Gamma = \dfrac{\alpha_P V}{\chi_T C_V} = \dfrac{V\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P}{-\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T C_V} = -\dfrac{V}{C_V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T .$

Маълумки,

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = -1 .$$

Бундан фойдаланиб, Грюнайзен коэффициенти Г ни ёзамиз

$$\Gamma = \frac{V}{C_V}\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{PV\beta_V}{C_V},$$

$$\Gamma = \frac{V\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V}{\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V} = V\left(\frac{\partial P}{\partial U}\right)_V = \frac{V}{\left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_V} = \frac{V}{m_P}.$$

6) $\Gamma = \frac{V}{m_P} = \frac{V}{\left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_V}$ тенгликдан:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_V = \frac{V}{\Gamma}$$

ёки

$$dU = \frac{V}{\Gamma}dP.$$

Бундан:

$$U = \frac{1}{\Gamma}(PV + f(V));$$

бу ерда $f(V)/\Gamma$ — интеграл доимийси.

4.6-масала. 4.5-масаланинг шартидан фойдаланиб $\mu_S = \gamma\mu$ термодинамик муносабатни исботланг. Бунда

$$\mu_S = \beta_S / \alpha_S;\ \beta_S = \frac{1}{P}\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_S,\ \alpha_S = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_S.$$

Ечиш. Товуш тезлиги

$$\upsilon^2 = -V^2\frac{dP}{dV} \tag{1}$$

ни ўзгартириб ёзайлик:

$$\upsilon^2 = -V^2\frac{dP/dT}{dV/dT}. \tag{2}$$

Товуш тарқалишини адиабатик жараён десак,

$$\upsilon_S^2 = -V^2\frac{(dP/dT)_S}{(dV/dT)_S} = \frac{\frac{1}{P}(dP/dT)_S}{-\frac{1}{V}(dV/dT)_S}PV = \frac{\beta_S}{\alpha_S}PV = \mu_S PV. \tag{3}$$

Буни

$$\upsilon_3^2 = \gamma\mu PV \qquad (4)$$

билан солиштириб, исбот қилинмоқчи бўлган ифода $\mu_s = \gamma\mu$ ни оламиз.

Изоҳ. Бу тенгликни эътиборга олсак, адиабата тенгламаси (90) қуйидаги кўринишни олади:

$$PV^{\mu_s} = \text{const}, \qquad (5)$$

бу ерда μ_s — реал адиабата кўрсаткичи, идеал газ учун адиабата кўрсаткичи γ га тенг.

4.7-масала. 4. 5-масаланинг шартидан фойдаланиб ва инверсия температурасида идеал газ ҳолат тенгламаси ўринли деб ҳисоблаб, корреляция параметри μ билан P_n тузатма орасидаги муносабатни аниқланг. Олинган натижани изоҳланг.

Ечиш. Умумий ҳолат тенгламаси

$$PV = RTe^f \qquad (1)$$

идеал газ ҳолат тенгламаси $PV = RT$ га

$$f = \int\left(n_P \frac{P_n}{P} - n_V \frac{V_n}{V}\right)\frac{dT}{T} = 0 \qquad (2)$$

шарт бажарилганда ўтади. (2) шарт бажарилиши учун интеграл ишораси остидаги ифода нолга тенг бўлиши зарур:

$$n_P \frac{P_n}{P} - n_V \frac{V_n}{V} = 0$$

ёки бундан

$$-\frac{V_P}{V} = n\frac{P_n}{P},\ n = \frac{C - C_P}{C - C_V}. \qquad (3)$$

μ учун умумий ифода маълум:

$$\mu = \frac{1 + P_n / P}{1 - V_n / V}. \qquad (4)$$

(3) ни (4) га қўйиб, корреляция параметри μ билан тузатма $P_n = (\partial U / \partial V)_T$ орасидаги изланаётган муносабатни оламиз:

$$\mu = \frac{1 + P_n / P}{1 + nP_n / P},\ \frac{P_n}{P} = \frac{1-\mu}{n\mu - 1} = \frac{\mu^{-1} - 1}{n - \mu^{-1}} \qquad (5)$$

4.8-масала. Ҳолат тенгламасини

$$PV = RT\left(1 + \frac{B}{V} + \frac{C}{V^2} + \ldots\right) \qquad (1)$$

кўринишда ёзадилар, бунда B, C ва ҳоказо температура боғлиқ вириал коэффициентлар 4.5-масала шартидан фойдаланиб, Ван-дер-Ваальс гази учун вириал коэффициент B ни аниқланг.

Ечиш. Ван-дер-Ваальс тенгламаси

$$(P + \frac{a}{V^2})(V - b) = RT\,,$$

бу тенгламани ўзгартириб ёзайлик:

$$PV = RT\left(1 + \frac{a}{PV^2}\right)^{-1}\left(1 - \frac{b}{V}\right)^{-1}. \qquad (2)$$

$ab << V^2RT$ бўлганда, (2) ни тақрибан қуйидагича ёзами

$$PV = RT\left[1 + \frac{1}{V}\left(b - \frac{a}{PV}\right)\right]. \qquad (3)$$

(3) нинг ўнг томонидаги PV ни RT билан алмаштирами

$$PV = RT\left[1 + \frac{1}{V}\left(b - \frac{a}{RT}\right)\right]. \qquad (4)$$

(1) ва (4) ни солиштириб, изланаётган вириал коэффициент B ни топамиз:

$$B = b - \frac{a}{RT}\,. \qquad (5)$$

Изоҳ: умумий ҳолат тенгламаси

$$PV = RTe^f.$$

$f << 1$ бўлганда, $expf = 1 + f$ эканлигидан

$$PV = RT(1 + f) \qquad (6)$$

кўринишни олади. (6) ни (4) билан солиштириб Ван-дер-Ваальс яқинлашувида f ни топамиз:

$$f = \frac{1}{V}\left(b - \frac{a}{RT}\right). \qquad (7)$$

Бу яқинлашувда умумий тенглама асосий матнда келтирилган кўринишни олади, яъни

$$PV = RTe^{\frac{1}{V}(b-\frac{a}{RT})} . \qquad (8)$$

4.9-масала. Ҳолат тенгламасини

$$PV = E_1 + E_2P + E_3P^2 + \ldots \qquad (9)$$

кўринишда ёзиш мумкин; $E_1 E_2$ ва ҳоказо вириал коэффициентлар 4.5-масала шартидан фойдаланиб, Ван-дер-Ваальс гази учун

$$E_1 = RT, \;\; E_2 = b - \frac{a}{RT} \qquad (10)$$

эканлигини кўрсатинг.

Ечиш: аввалги масалада Ван-дер-Ваалсь тенгламасининг тақрибий ифодаси (3)

$$PV = RT + \frac{RT}{V}\left(b - \frac{a}{RT}\right) \qquad (11)$$

кўринишда эди, (11) да $(RT/V) \approx P$ деб қабул қилинса, (9) билан (11) ни солиштириб изланаётган (10) ифодаларни топамиз.

4.10-масала. θ ва V параметрларни эркин ўзгарувчилар деб ҳисоблаб, P ва U орасидаги боғланишни — ҳолат тенгламасини аниқланг.

Ечиш. Таъриф бўйича ички энергия

$$U = \theta^2(\partial \ln Z / \partial \theta)_{V,v,xk} \qquad (1)$$

ифодалари ва босим

$$P = \theta(\partial \ln Z / \partial V)_{\theta,v,xk} \qquad (2)$$

формулалари аниқланади. Булардан аёнки,

$$\frac{\partial}{\partial \theta}(P/\theta) = \left(\frac{\partial}{\partial V}\right)(U/\theta^2) \qquad (3)$$

ва бундан умумий ҳолат тенгламаси

$$P + (\partial U / \partial V)_0 = \theta(\partial P / \partial \theta)_V \qquad (4)$$

ни оламиз.

Изоҳ. (1) ва (2) дан фойдаланиб ушбуни ёзишимиз мумкин:

$$d \ln Z = \frac{\partial \ln Z}{\partial \theta} d\theta + \frac{\partial \ln Z}{\partial V} dV = \frac{U}{\theta^2} d\theta + \frac{P}{\theta} dV , \qquad (5)$$

бунда

$$d\theta = \frac{dU}{v} - \frac{U}{v^2} dv$$

эканлигидан фойдаланиб, (5) ни ёзамиз:

$$\theta d(v + \ln Z) = dU + PdV . \qquad (6)$$

Бунда мувозанатдаги жараёнлар учун тўлиқ дифференциал

$$dS = d(v + \ln Z),$$

яъни ҳолат функцияси S мавжуд эканлиги яна бошқа усул билан кўрсатилди.[1]

4.11-масала.

$$\frac{1}{Z} = \frac{h^S g_v}{A\Gamma(v+1)\theta^v}$$

ифодадаги A функцияни

$$A = V^N A_0 \qquad (7)$$

кўринишда деб,

$$P = \theta \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial V} \right)_{\theta, v, x_k}$$

дан ҳолат тенгламасини аниқланг; бунда N — зарралар сони (Идеал классик тизимда A_0 ҳажм V га боғлиқ эмас).

Ечиш. Фараз қилайлик, ҳажм ўзгарганда A нинг ўзгаришига асосий ҳиссани биринчи кўпайтувчи V^N қўшсин, яъни асосий таъсирни V^N кўрсатсин. У ҳолда:

---

[1] Классик термодинамикада аввал ҳолат функцияси S мавжудлигини кўрсатиб, сўнг (4) муносабатни ва, демак, ҳолат тенгламасини кўрсатилади (θ) нинг ўрнида kT олинади. Статистик термодинамикада биз аввал (3) муносабатни, сўнг эса S ҳолат функцияси мавжуд эканлигини кўрсатдик.

$$\frac{\partial A}{\partial V} = \frac{N}{V} A . \qquad (8)$$

(8) ўринли бўлган ҳолда (2) ҳолат тенгламаси ниҳоятда содда кўринишга келади:

$$P = \theta \frac{N}{V} = n\theta \qquad (9)$$

ёки

$$PV = N\theta = \frac{N}{v} U . \qquad (10)$$

Изоҳ. 1) N та заррадан иборат классик идеал газ учун $v = 3N/2$ $\theta_0 = kT$. Демак, ҳолат тенгламаси

$$PV = NkT$$

бундан Авогадро сони N бўлганда Клапейрон тенгламасини оламиз:

$$PV = RT.$$

2) Квант идеал газ. Бу ҳолда $v = 3N$ ҳолат тенгламаси (10), демак,

$$PV = U/3$$

ёки

$$P = u/3, \; U = uV.$$

3) Квант идеал зарралар маълум йўналишдагина ҳаракатлансалар (бу статистик физика масаласи эмас, албатта), учта компонентадан фақат шу йўналишнигина эътиборга (ҳисобга) олиш лозим, яъни $v = N$. (9) ҳолат тенгламаси $P = u$ кўринишига келади.

4.12-масала. Аввалги масала шартидан фойдаланиб,

$$PV = U(\gamma\mu - 1)$$

ҳолат тенгламасини олинг.

Ечиш:

$$PV = \frac{N}{v} U$$

тенгламадаги N/v нинг ўрнига, аввалги масаладаги

$$\frac{N}{v} + 1 = \gamma\mu$$

тенгликнинг қийматини қўйиб, масала шартидаги ҳолат тенгламасини оламиз.

Изоҳ. Идеал газ учун $\mu = 1$ эканлигини назарда тутиб, газодинамикада фойдаланиб келинадиган

$$PV = U(\gamma - 1)$$

тенгламани оламиз.

4.13-масала. Адиабатик жараён учун

$$PV^{\gamma\mu} = \text{const} \tag{1}$$

тенгламадаги доимий сон const нинг $A = A_0 V^N$ шарт бажарилгандаги ифодасини топинг.

Ечиш.

$$Z = e^{S-\nu}, \ \frac{1}{Z} = \frac{h^S g}{A_0 V^N \Gamma(\nu+1)\theta^\nu}$$

тengликлардан

$$e^{S-\nu} = \frac{A_0 V^N \Gamma(\nu+1)\theta^\nu}{h^S g}.$$

Бу тенгликни, $PV = N\theta$ ни назарда тутиб, қайта ёзамиз

$$e^{S-\nu} = \frac{A_0 \Gamma(\nu+1)}{h^S g} V^N (PV / N)^\nu.$$

Бундан:

$$e^{S/\nu-1} = \frac{1}{N}\left(\frac{A_0 \Gamma(\nu+1)}{h^S g}\right)^{1/\nu} PV^{N/\nu+1}$$

ёки

$$PV^{N/\nu} + {}^1 = Be^{S/\nu}.$$

Бу тенгламани адиабата тенгламаси (99) билан солиштириб, аввалги масаладаги тенгламани оламиз:

$$\gamma\mu = 1 + N / \nu.$$

Бу тенгликни эътиборга олсак, изланаётган

$$PV^{\gamma\mu} = Be^{S/\nu}$$

тенгламани оламиз; бунда

$$B = Ne\left(\frac{h^S g}{A_0 \Gamma(\nu+1)}\right)^{1/\nu}. \tag{2}$$

Изоҳ. Агар адиабатик жараёнда энтропия доимий эканлигини эсласак, охирги (2) тенглама яна (1) тенгламага келади.

4.14-масала. Маълум йўналишда қатъий ҳаракатланаётган идеал газда товуш тезлиги $\upsilon_Б^2$ Ньютон формуласи бўйича ҳисобланган товуш тезлиги $\upsilon_Н^2$ дан икки марта катта эканлигини кўрсатинг, яъни

$$\upsilon_Б^2 = 2\upsilon_Н^2$$

эканлигини исбот қилинг.

Ечиш. Маълум йўналишда ҳаракатланаётган газ учун $N = \nu$. Демак,

$$\gamma\mu = 1 + N / \nu = 2,$$

$$\upsilon_Б^2 = PV\gamma\mu = 2PV; \ \ \upsilon_Н^2 = PV$$

ифодалардан изланаётган тенгликни аниқланади.

4.15-масала. $PV = N\theta$ тенгламадан фойдаланиб,

$$P = U(\gamma\mu - 1)$$

ҳолат тенгламасини келтириб чиқаринг.

Ечиш. Оддийгина кўрсатиш мумкин ($PV = N\theta$ бўлганда)

$$C_V = \beta U, \ \ C_P = \alpha(U + PV) = \alpha H.$$

Булардан изланаётган тенглама олинади.

4.16-масала. Статистик интеграл (йиғинди)

$$Z = \int e^{-\beta E} dn, \quad Z = \sum_i e^{-\beta E_i} \tag{1}$$

ифода

а) ν нинг аниқ қийматида

$$Z = C_1(V, \nu, X_k)\theta^\nu; \tag{2}$$

б) U нинг аниқ қийматида

$$Z = C_2(U, V, X_k)\, e^{-\nu}; \tag{3}$$

эканлигини кўрсатинг. C_1 ва C_2 ошкор бўлмаган функциялар.

Е ч и ш. а) Таърифга кўра, ички энергия ифодасини
миз:

$$U = \int Ef(E)dn = \frac{1}{Z}\int Ee^{-\beta E}dn = -\frac{1}{Z}\frac{dZ}{d\beta}; \qquad (4)$$

ν — берилган (фиксацияланган) десак, $\theta = 1/\beta$ эканли
дан фойдаланиб, (4) ни қуйидагича ёзамиз:

$$\nu\frac{d\theta}{\theta} = \frac{dZ}{Z}.$$

Бундан

$$Z = C_1(\nu, V, X_k)\theta^{\nu} \qquad (5)$$

ёки

$$Z = C_1(\nu, V, X_k)(U/\nu)^{\nu}. \qquad (6)$$

И з о ҳ. Статистик интеграл (йиғинди) ифодаси

$$\frac{1}{Z} = \frac{h^S\beta^{\nu}g}{A\Gamma(\nu+1)}, \ (1/\beta) = \theta = U/\nu$$

дан (6) ифода олиниши мумкин, яъни:

$$Z = C_1(\nu, V)(U/\nu)^{\nu}, \qquad (7)$$

бунда

$$C_1(\nu, V) = \frac{A\Gamma(\nu+1)}{h^S g}.$$

б) U фиксацияланганда

$$d\beta = \frac{1}{U}d\nu.$$

Буни эътиборга олиб, қуйидагини ёзамиз:

$$U = -\frac{U}{Z}\frac{dZ}{d\nu}$$

ёки

$$Z = C_2(\nu, V, X_k)\, e^{\nu}. \qquad (8)$$

Z нинг ифодасида шундай e^{ν} кўпайтувчи бор эканлиги
ни бошқача усул билан ҳам кўрсатиш мумкин. Ҳақиқатан
ҳам

$$S = \nu + \ln Z$$

ифодадан

$$Z = e^{v}e^{-v}$$

эканлиги келиб чиқади.

4.17-масала. Статистик интеграл Z учун олинган

$$\frac{1}{Z} = \frac{h^{S}\beta^{v}g}{A\Gamma(v+1)},\ (1/\beta) \equiv \theta = U/v \qquad (1)$$

ифода асосида 4.16-масалада олинган (2) ва (3) ифодаларни аниқланг.

Ечиш. а) (1) ифодада

$$C(v,V) = \frac{A\Gamma(v+1)}{h^{S}g} \qquad (2)$$

белгилаш киритиб, (1) ифоданинг изланаётган

$$Z = C(v,V)\theta^{v} \qquad (3)$$

ифода билан бир хил эканлигини кўрамиз.

б) Фараз қилайлик, v — бутун ва етарли даражада катта сон бўлсин. Бу ҳолда Стирлинг формуласидан фойдаланамиз:

$$\Gamma(v+1) = v! = v^{v}e^{-v}. \qquad (4)$$

Буни эътиборга олиб, (2) ни

$$C(v,V) = Av^{v}e^{-v}/h^{s}g \qquad (5)$$

кўринишда ёзамиз. Энди $\theta = U/v$ эканлигини назарда тутиб, (3) ни ёзамиз:

$$Z = \frac{Av^{v}e^{-v}}{h^{s}g}\theta^{v} = C(v,V)U^{v}e^{-v} \qquad (6)$$

Бунда

$$C(v,V) = A/h^{s}g\,. \qquad (7)$$

4.18-масала. Осциллятор учун статистик интеграл Z ни анъанавий ва янги усул билан аниқланг. Олинган натижаларни солиштиринг.

Ечиш.

$$Z = \sum_{n} e^{-\beta_0\varepsilon_n}, \qquad (1)$$

$$\varepsilon_n = \hbar\omega(n+1/2), \quad n = 0, 1, \ldots, \qquad (2)$$

$$\theta = 1/\beta = U/v = <\varepsilon>/v,\ v = 1\,. \qquad (3)$$

Идеал газ учун

$$\theta_0 = 1 / \beta_0 = kT . \qquad (4)$$

(1) асосида Z ни топайлик:

$$Z = \sum_n e^{-\beta_0 \hbar w(n+1/2)} = e^{-x/2} \sum_n e^{-nx} = \frac{1}{e^{x/2} - e^{-x/2}} \qquad (5)$$

$$x = \beta_0 \hbar w = \hbar w / kT$$

$<\varepsilon>$ ни аниқлайлик:

$$< \varepsilon > = \frac{1}{Z} \sum_n \varepsilon_n e^{-\beta_0 \varepsilon_n} = -\frac{1}{Z} \frac{dZ}{d\beta_0} =$$

$$= -\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial x} \frac{\partial x}{\partial \beta_0} = \frac{\hbar w}{2} \cdot \frac{e^{x/2} + e^{-x/2}}{e^{x/2} - e^{-x/2}} = \frac{\hbar w}{2} cth \frac{\hbar w}{2kT} . \qquad (6)$$

Энди Z ни

$$\frac{1}{Z} = \frac{h^s g}{A\Gamma(\nu+1)\theta^{\nu}} \qquad (7)$$

асосида аниқлайлик.

$$s = 1 \nu = 1, \theta = U / \nu = < \varepsilon >, g = 1,$$

$$\Gamma(\nu + 1) = \Gamma(2) = 1,$$

$$\Gamma_E = AE = A\varepsilon_n = A\hbar w(n + 1 / 2) = (n + 1 / 2)h.$$

Бундан:

$$A = h / \hbar w = 2\pi / w .$$

(7) дан Z ни аниқлаймиз:

$$Z = \frac{2\pi <\varepsilon>}{\hbar w} = \frac{2\pi}{\hbar w} \frac{\hbar w}{2} \mathrm{cth} \frac{\hbar w}{2kT} .$$

Демак,

$$Z = \frac{1}{2} \frac{e^{x/2} + e^{-x/2}}{e^{x/2} - e^{-x/2}} = \frac{<\varepsilon>}{\hbar w} . \qquad (8)$$

(5) ва (8) ифодаларни солиштирайлик.

Фараз қилайлик, $x = \beta_0 \hbar w << 1$ бўлсин, яъни температура етарли даражада катта бўлсин. У ҳолда

$$e^{x/2} + e^{-x/2} \approx 2.$$

Демак, бу ҳолда анъанавий усул билан олинган (5) ифода ва янги усул билан олинган (8) ифода бир-бирига мос келади.

1-изоҳ. (8) дан кўринадики, Z берилган термодинамик ҳолатдаги ўртача квант ҳолатлар сони:

$$Z = \frac{<\varepsilon>}{hw} = < n > + \frac{1}{2}.$$

2-изоҳ. Асосий ҳолат эътиборга олинмаса, $Z = < n >$.

3-изоҳ. τ сатҳдаги "зарралар" сони ўртача $< n_\tau >$ эса квант статистикаси тақсимоти эканлигини кейинроқ кўрамиз.

4.7-§. ЭНТРОПИЯ. ТЕРМОДИНАМИКАНИНГ ИККИНЧИ ҚОНУНИ

Биз мувозанатли жараёнлар учун

$$0d(v + \ln Z) = dQ\,, \tag{112}$$

номувозанат ҳолатлар учун, Карно теоремаси асосида

$$\theta d(v + \ln Z) > dQ \tag{113}$$

ифодаларини ёзган эдик. (112) ва (113) даги

$$S = v + \ln Z \tag{114}$$

функцияни тизимнинг энтропияси, (114) тенгликни эса энтропия тенгламаси деб юритамиз[1]. (112) ва (113) бирликда бўлган умумий муносабат

$$\theta dS \geq dQ \tag{115}$$

ни ***термодинамиканинг иккинчи қонуни*** дейилади.

Бизнинг усулимиздан фарқли равишда одатда энтропия Гиббс таърифига кўра,

$$S = -< \ln f(E) > \tag{116}$$

кўринишида ёки Больцман формуласи (кейинроқ бу формула билан танишамиз) асосида киритилади.

Гиббс таърифи (116) дан ва

---

[1] Энтропия S нинг бундай усул билан киритилиши ва унинг тенгламаси (114) биринчи марта ёзиляпти.

$$f(E) = \frac{1}{Z} e^{-\beta E}, \ \beta = v / U \qquad (117$$

ифодаларни назарда тутиб, яна биз киритган энтропия ифодаси (114) ни оламиз. Демак, энтропия тенгламаси (11 Гиббс таърифига мос келади[1].

Термодинамиканинг иккинчи қонунига мувофиқ ти нинг ҳолат функцияси S қуйидаги хоссаларга эга:

1) Энтропия ўзгариши dS икки қисмдан иборат:

$$dS = dS_q + dS_g, \qquad (11$$

бунда dS_q — ташқи муҳитдан тизимга келувчи (ёки кету чи) энтропия; dS_g — тизимнинг ўзида қайтмас (дисси тив) жараёнлар туфайли ҳосил бўлувчи энтропия.

2) dS_g тизимдаги қайтувчан (мувозанатдаги) жараён учун нолга тенг ва қайтмас жараёнлар учун мусбатдир, яъни

$$dS_g \geq 0. \qquad (11$$

3) Тизимга келувчи энтропия тизим билан ташқи му ўзаро таъсирининг конкрет характерига қараб мусбат, ноль ёки манфий бўлиши мумкин, яъни:

$$dS_q \gtreqless 0\,. \qquad (120)$$

Хусусан, адиабатик яккаланган тизим учун, яъни ташқи муҳит билан иссиқлик ҳам, модда ҳам алмашмайдиган тизим учун

$$dS_q = 0. \qquad (121)$$

тенглик ўринли. Бу ҳолда (118) қуйидагича ёзилади:

$$dS \geq 0. \qquad (122)$$

(122) ифода — адиабатик яккаланган тизим учун термодинамиканинг иккинчи қонунининг ёзилишидир. (118) тенгликда, Карно-Клаузиус теоремасига асосан,

$$dS_q = dQ/\theta \qquad (123)$$

---

[1] Одатда, энтропияни ўлчамли параметр $S_\tau = -k < \ln f >$ кўрини қабул қиладилар; k — Больцман доимийси.

Демак, яна термодинамиканинг иккинчи қонунининг умумий ифодасига келамиз:

$$dS \geq dQ/\theta . \tag{124}$$

Термодинамиканинг биринчи қонуни (12) ни эътиборга олиб, биринчи ва иккинчи қонунларни биргаликда

$$\theta\, dS \geq dU + dA - \mu dN \tag{125}$$

кўринишда ёзамиз. Буни ***Гиббс-Дюгем муносабати*** дейилади. Классик ҳолда $\theta = kT$.

Статистик физикада энтропияни ҳолат эҳтимоллигининг ўлчови сифатида қаралади. Энтропиянинг статистик маъноси билан танишиш учун қуйидаги мисолни қараймиз.

Аввал бир-биридан ажралган S_1^0 ва S_2^0 энтропияли тизимлар мувозанатда бўлсин. Сўнг улар ўртасида контакт ҳосил қилингандан кейин S_1 ва S_2 энтропияли янги мувозанат ҳолатига келинади.

Агар бу тизимларни яна қайтадан ажратилса, уларнинг мувозанат ҳолатлари бузилмайди; қатъийроқ маънода айтадиган бўлсак, мувозанат ҳолатларнинг бузилмаслиги деярли ишончли воқеадир; бунда $S = S_1 + S_2$. Бошқача айтганда, охирги ҳолат — мувозанат ҳолат энг катта эҳтимолли ҳолатдир ($Z = 4$, $N = 2$ бўлгандаги мисолни эсланг!). Бу эса 1 ва 2 тизимлардан иборат тизим эҳтимоли кичик $S_1^0 + S_2^0$ ҳолатдан эҳтимоли катта $S_1 + S_2$ ҳолатга ўтганлигини кўрсатади, бунда тизимнинг энтропияси S деярли ишончли воқеа каби ортади, яъни $\Delta S > 0$.

Шуни айтиш лозимки, тизим термодинамик эҳтимоллиги кичик ҳолатдан термодинамик эҳтимоллиги катта ҳолатга ўтиши билан, ўзининг хоссасига кўра, табиий равишда ўтади. Яккаланган тизимда энтропия ортади, яъни $dS > 0$ бўлади; умумий ҳолда эса $dS \geq dQ/\theta$ бўлади.

Фараз қилайлик, мувозанатдаги яккаланган тизимнинг микроҳолатлари сони N бўлсин. У ҳолда текис тақсимланишга асосан i-ҳолат эҳтимоллиги

$$W_i = 1/N$$

ифода билан аниқланади. Гиббс таърифига асосан:

$$S = -\sum_i W_i \ln W_i = \ln N. \qquad (126)$$

Бу — мувозанат ҳолат учун Больцман формуласи бўлиб, бундан *N* чекли эканлиги ҳам келиб чиқади.

Юқоридагилардан, агар микроҳолатларнинг эҳтимолликлари текис тақсимланмаган бўлса, энтропия максимум қийматга нисбатан кичик қийматга эга бўлади, яъни ҳолат номувозанатда бўлади, деган хулосани чиқариш мумкин.

Бунда тизим релаксация тамойилига асосан мувозанат ҳолатга яқинлашаверади ва, ниҳоят мувозанат ҳолатга келади, энтропия максимум бўлади, эҳтимолликлар зичлиги текис тақсимланган бўлади, яъни бу ерда юқоридагилардан энтропиянинг ортиш тамойили келиб чиқади.

1-изоҳ. Флуктуация жараёнларида мувозанатдаги тизим катта эҳтимолли ҳолатлардан кичик эҳтимолли ҳолатларга ўтади, бунда тизимнинг энтропияси камаяди.

2-изоҳ. Энтропиянинг ўлчамсиз катталик сифатида аниқланиши, бизнингча, методик нуқтаи назардан қулайлик ҳосил қилади. Ундан ташқари энтропиянинг бундай аниқланиши, биринчидан, унинг тартибсизлик даражасини кўрсатишга, иккинчидан, информация назариясидаги энтропиянинг Шеннон томонидан таърифланишига ва, ниҳоят, учинчидан, қатъий айтганда, ихтиёрий тўплам элементлари ихтиёрий объектлар бўлиши мумкинлигига жуда мос тушади, яъни унинг ўлчамли бўлмай, ўлчамсиз бўлиши мақсадга мувофиқ бўлади. Физика адабиётида энтропия (энергия/градус) ўлчамга эга.

Тарихий маълумот. Энтропия тушунчаси 1865 йилда немис олими Клаузиус томонидан киритилган.

Молекуляр-кинетик тасаввурларга асосланиб энтропиянинг ортиши ҳақида биринчи бобда айтганларимизга қўшимча фикрлар юритамиз.

Биз ички энергия *U* учун умумий ҳолда

$$U = \sum_i E_i W_i \qquad (127)$$

ифодага эгамиз. Квазистатик (мувозанатдаги) жараён содир бўлганда

$$W_i = \frac{1}{Z} e^{-\beta E} \qquad (128)$$

дан фойдаланиб,

$$dU = \sum_i W_i dE_i + \sum_i E_i dW_i =< dE > + \sum_i E_i dW_i \qquad (129)$$

ифодани оламиз. dW_i ни ўзгартириб ёзайлик:

$$dW_i = -W_i d(\ln Z + \beta E_i) = -W_i dS_i , \qquad (130)$$

бунда $S_i = \ln Z + \beta E_i$ — микроҳолатнинг энтропияси; равшанки, $S = < S_i > = \ln 1/W_i$. (130) дан фойдаланиб (129) ни

$$dU + dA = -\sum_i W_i E_i dS_i = - < E_i dS_i > \qquad (131)$$

кўринишда ёзамиз. Термодинамиканинг биринчи қонуни

$$dU + dA = dQ \qquad (132)$$

ва иккинчи қонуни

$$dQ \leq \theta\, dS \qquad (133)$$

ифодаларига асосан (131) дан мувозанатдаги ҳол учун

$$- < E_i dS_i > = \theta\, dS \qquad (134)$$

тенгликни оламиз ёки умумий ҳолда

$$- < E_i dS_i > = \theta\, dS \geq dQ \qquad (135)$$

муносабатга эга бўламиз. Яккаланган тизимдаги жараёнлар учун

$$- < E_i dS_i > = \theta\, dS \geq 0, \qquad (136)$$

бунда тенглик қайтувчан, тенгсизлик қайтмас жараёнлар учун ўринли.

а) Қайтувчан жараёнларни кўрайлик. Бунда

$$- < E_i dS_i > = \theta\, dS = 0. \qquad (137)$$

Табиийки, (137) муносабат бажарилиши учун

$$-< E_i dS_i >= -\sum_i W_i E_i dS_i \qquad (138)$$

йиғиндида N_1 та микроҳолатлар энтропияларининг ўзгариши dS_i манфий, N_2 та микроҳолатларнинг энтропияларининг ўзгариши dS_k эса мусбат ишорали бўлиши шарт, $N = N_1 + N_2$ — микроҳолатларнинг умумий сони.

$i = \overline{1, N_1}$; $k = \overline{1, N_2}$ белгилашлар киритиб, (138) ифодани

$$-\sum_j^N W_j E_j dS_j = -\sum_i^{N_1} W_i E_i dS_i - \sum_k^{N_2} W_k E_k dS_k = 0$$

кўринишда ёзиш мумкин; бунда $dS_i < 0$ бўлгани учун

$$-\overline{E_i dS_i} > 0 \qquad (139)$$

бўлади; бунда $dS_i < 0$ ҳол микроҳолат эҳтимоллиги W_i нинг ортишига мос келади, яъни кичик эҳтимолли микроҳолатлардан катта эҳтимолли микроҳолатларга ўтишлар содир бўлади. $dS_k > 0$ бўлган ҳолларда микроҳолатларнинг катта эҳтимолликларидан кичик эҳтимолликларига ўтишлар содир бўлади. Мувозанатда бу икки конкурент ўтишларининг ўртачаси тенг ва $dS = 0$ бўлади. Умумий ҳолда $dS > 0$ ва, демак,

$$-\sum_i^{N_1} W_i E_i dS_i > \left| -\sum_k^{N_2} W_k E_k dS_k \right|. \qquad (140)$$

Демак, кичик эҳтимолли микроҳолатлардан катта эҳтимолли микроҳолатларга ўтишлар аксинча ўтишларга нисбатан устунлик билан боради. "Номувозанатдаги жараёнлар чоғида тизим кичик эҳтимолли ҳолатлардан катта эҳтимолли ҳолатларга ўтади", дейилган иборани шу маънода тушунмоқ лозим.

Агар тизим бошланғич пайтда муқаррар (динамик) ҳолатда (ёки унга яқин ҳолатда) бўлса, ташқи таъсир бўлмаганда вақт ўтиши билан у мувозанат ҳолатга катта эҳтимоллик билан келади, яъни энтропиянинг ўзгариши $dS > 0$ бўлади. Бу ҳолда эҳтимоллик W нинг камайишига энтропиянинг

$$-\theta dS = \sum_j W_j E_j ds_j = \sum_i W_i E_i dS_i + \sum_k W_k E_k dS_k$$

[illegible] мос келади. Бунда $dS > 0$ бўлиши учун

$$\sum_k W_k E_k dS_k > \left| \sum_i W_i E_i dS_i \right|$$

шарт бажарилиши зарур (қ. 1.4-расмда ўнг қанот); бунда W нинг камайишига тўғри келган $dS_k > 0$; унинг ортишига тўғри келган $dS_i < 0$. Бошқача айтганда тизим дельта-функцияли ҳолатдан каноник тақсимотли ҳолатга келади.

1.19-масала. 1) Энтропиянинг Гиббс ифодаси

$$S = -\sum_i W_i \ln W_i \ , \tag{1}$$

ички энергия ифодаси

$$U = \sum_i E_i W_i \tag{2}$$

ва каноник тақсимот

$$W_i = \frac{1}{Z} \exp(-\beta E_i) \tag{3}$$

асосида термодинамиканинг иккинчи қонунини келтириб чиқаринг.

2) Термодинамиканинг биринчи ва иккинчи қонунлари

$$\theta dS = dU + PdV, \quad \theta = U/\nu \tag{4}$$

асосида ҳолат тенгламасини

$$P = n\theta \tag{5}$$

келтириб чиқаринг.

Ечиш. 1) (1) дан ушбуни оламиз:

$$dS = \sum_i \ln W_i dW_i \ , \tag{6}$$

бунда $\sum_i dW_i = 0$ эътиборга олинди. (3) ни (6) га қўйиб қуйидагини оламиз:

$$dS = \beta \sum_i E_i dW_i \ . \tag{7}$$

(2) дан эса:

$$\sum_i E_i dW_i = dU + dA\,, \qquad (8)$$

бунда $dA = -<dE>$. Термодинамиканинг биринчи қонун

$$dQ = dU + dA \qquad (9)$$

(8) ва (9) дан иссиқлик миқдорининг умумий ифодасин аниқлаймиз:

$$dQ = \sum_i E_i dW_i\,. \qquad (10)$$

Мувозанатли ва қайтар жараёнлар учун (7) ва (10) дан

$$\beta dQ_0 = dS\,. \qquad (11)$$

Карно теоремасига асосан, умумий ҳолда

$$dS \geq \beta dQ\,. \qquad (12)$$

Адиабатик жараён учун

$$dS \geq 0\,, \qquad (13)$$

қайтмас жараёнлар учун

$$dS > 0\,. \qquad (14)$$

(12), (13) ва (14) термодинамика иккинчи қонунининг ифодалари.

2) Ҳолат (T, V) параметрларга нисбатан аниқлансин; (11) тенглама $v = \text{const}$ ҳол учун (зарралар сони доимий бўлган ҳол учун) ёзилган. (13) ни

$$dS = +\frac{1}{\theta}\frac{\partial U}{\partial T}dT + \frac{1}{\theta}\left[\frac{\partial U}{\partial V} + P\right]dV \qquad (15)$$

кўринишда ёзайлик. dS тўла дифференциаллигидан

$$\frac{\partial}{\partial V}\left[\frac{1}{\theta}\frac{\partial U}{\partial T}\right] = \frac{\partial}{\partial T}\left\{\frac{1}{\theta}\left[\frac{\partial U}{\partial V} + P\right]\right\} \qquad (16)$$

тенгликни ёзиш мумкин. (16) ни қуйидагича ёзайлик:

$$\frac{1}{\theta}\frac{\partial^2 U}{\partial V\partial T}-\frac{1}{\theta^2}\frac{\partial\theta U}{\partial V\partial T}=\frac{1}{\theta}\frac{\partial^2 U}{\partial T\partial V}+\frac{1}{\theta}\frac{\partial P}{\partial T}-\frac{1}{\theta^2}\frac{\partial\theta U}{\partial T\partial V}-\frac{P}{\theta^2}\frac{\partial\theta}{\partial T}. \quad (17)$$

$\theta = U/v$ ва $v = \text{const}$ ни эътиборга олсак,

$$\frac{\partial\theta}{\partial V}\frac{\partial U}{\partial T}=\frac{\partial\theta}{\partial T}\frac{\partial U}{\partial V}$$

тенглик ўринли. Буни назарда тутиб, (17) дан

$$\frac{\partial \ln P}{\partial T}=\frac{\partial \ln\theta}{\partial N},\ P = C\theta$$

тенгликни оламиз; C — интеграл доимийси T га боғлиқ эмас. Идеал газ учун

$$P_0 = n\theta_0 = nkT.$$

Бундан $C = n$ — зарралар зичлиги. Демак, умумий ҳолда

$$P = n\theta\ ,\ \theta = U/v \quad (18)$$

ҳолат тенгламасини оламиз.

4.20-масала.

$$C_P - C_V = TV\frac{\alpha^2}{\chi_T} \quad (1)$$

тенгликни исбот қилинг.

Ечиш. Бизга маълумки,

$$C_P - C_V = V\alpha l_V,$$

$$TdS = C_V dT + l_V dV$$

ва Максвелл муносабати бўлган

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$$

тенгликдан

$$l_V = T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = TP\beta\ ;$$

$$C_P - C_V = PVT\alpha\beta\ ; \quad (2)$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = -1 .$$

(3) дан фойдаланиб, β нинг ифодасини ёзамиз:

$$\beta = \frac{1}{P}\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = -\alpha_P \frac{V}{P\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T} = \frac{\alpha}{P\chi_T} .$$

Демак, (4) ни назарда тутиб, (2) дан (1) ифодани ол миз.

4.21-масала.

$$\chi_T - \chi_S = VT\,\frac{\alpha^2}{C_P}$$

тенгликни исбот қилинг.

Ечиш. Бизга маълумки,

$$\frac{\chi_T}{\chi_S} = \gamma = \frac{C_P}{C_V} .$$

Аввалги масалада

$$C_P - C_V = VT\alpha^2\,\frac{1}{\chi_T} \qquad (1)$$

экани кўрсатилган эди. Буни ўзгартириб ёзайлик:

$$C_P(1 - \frac{1}{\gamma}) = C_P(1 - \frac{\chi_S}{\chi_T}) = \frac{C_P}{\chi_T}(\chi_T - \chi_S) . \qquad (2)$$

(1) ва (2) дан:

$$\chi_T - \chi_S = VT\alpha^2\,\frac{1}{C_P} .$$

4.22-масала. Гиббс-Дюгем муносабати асосида Стефан-Больцман қонунини исботланг.

Кўрсатма. Фотон газ ички энергияси

$$U = V\varepsilon\,(T) \qquad (1)$$

ифода билан аниқланади деб ҳисоблансин.

Ечиш. Гиббс-Дюгем муносабати

$$dS_r = \frac{1}{T}(dU + PdV) = \frac{1}{T}\left[\frac{\partial U}{\partial T}\,dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} + P\right)dV\right]. \qquad (2)$$

[illegible] нинг тўла дифференциаллигидан

$$\frac{\partial}{\partial V}\left(\frac{1}{T}\frac{\partial U}{\partial T}\right)=\frac{\partial}{\partial T}\left[\frac{1}{T}\left(\frac{\partial U}{\partial V}+P\right)\right]$$

тенгликни оламиз, бундан $P = \varepsilon/3$ ни назарда тутиб,

$$T\frac{\partial\varepsilon}{\partial T}=4\varepsilon$$

тенгликни оламиз ёки бундан

$$\varepsilon = \sigma T^4$$

Стефан-Больцман қонуни келиб чиқади. σ — интеграл доимийси. Унинг қиймати Планк назариясидан аниқланади.

4.8-§. САКУР-ТЕТРОД ТЕНГЛАМАСИ, ГИББС ПАРАДОКСИ

Энтропия формуласи

$$S = \nu + \ln Z \tag{141}$$

ни N та заррадан иборат бўлган идеал классик газ учун татбиқ этайлик. Бундай идеал газ учун $\nu = 3N/2$; $\theta_0 = kT$ ва статистик интеграл Z учун

$$\frac{1}{Z_N}=\left(\frac{N}{Z_1}\right)^N \tag{142}$$

ифодага эгамиз; бунда

$$\frac{1}{Z_1}=\frac{1}{V}\left(\frac{h^2}{2\pi m\theta_0}\right)^{3/2} \tag{143}$$

формула билан аниқланади: (142) ва (143) ни назарда тутиб, (141) ни қайта ёзамиз:

$$S = N\left[\frac{3}{2}+\frac{3}{2}\ln\left(\frac{2\pi m\theta_0}{h^2}\right)-\ln n\right]$$

ёки

$$\frac{S}{N} = \frac{3}{2}\left[\ln\left(\frac{2\pi e m \theta_0}{n^{2/3}h^2}\right)\right], \quad n = \frac{N}{V}. \qquad (14$$

Битта заррага тўғри келган S/N энтропия (144) ни ***Са* *кур-Тетрод тенгламаси*** дейилади. (144) дан кўриналики температура T ва зичлик $n = N/V$ ўзгармаса, (S/N) энтро пия ҳам ўзгармайди.

N та заррадан иборат классик идеал газнинг энтропи сини Гиббс-Дюгем термодинамик муносабатидан аниқлан лик:

$$\theta dS = dU + PdV. \qquad (145)$$

Идеал газ учун $U = U(T)$ ва демак

$$dU = C_V dT. \qquad (146)$$

Маълумки,

$$PV = NkT. \qquad (147)$$

(146) ва (147) ни ҳисобга олиб, (145) тенгламани ёзами

$$kdS = C_V \frac{dT}{T} + \frac{N_k}{V} dV. \qquad (148)$$

Бундан

$$kS = C_V lnT + Nk\ln V + S_0, \qquad (149)$$

бунда S_0 — интеграл доимийси. У умуман, эркинлик даражалари сони ёки зарралар сонига боғлиқ:

$$S_0 = S_0 v \quad \text{ёки} \quad S_0 = S_0(N) \qquad (150)$$

Биз масалани қараётганимизда N ни ихтиёрий доимий деб қабул қилган эдик.

Ушбу мисолни кўрайлик: V ҳажмли идиш тўсиқ билан икки a ва b қисмга ажратилган бўлсин. V_a ҳажмда N_a, V ҳажмда N_b идеал газлар бир хил температурада бўлсин. Бу газларнинг (149) га асосан энтропиялари

$$kS_a = C_{Va} lnT + N_a k\ln V_a + kS_0(N_a)\,, \qquad (151)$$

$$kS_b = C_{Vb} lnT + N_b k\ln V_b + kS_0(N_b)\,. \qquad (152)$$

Ҳар икки газдан иборат умумий тизимнинг энтропияси энтропиянинг аддитивлик хоссасига асосан, (151) ва (152) ларнинг йиғиндиси, яъни

$$S^0 = S_a^0 + S_b^0 \qquad (153)$$

билан аниқланади.

Агар идиш қисмлари орасидаги тўсиқни олинса, газлар аралашади, диффузия ҳодисаси юз беради. Маълум вақтдан (аралашиш вақтидан) кейин тизим ўзининг мувозанат ҳолатига келади; *a* ва *b* газнинг ҳар бири идишнинг бутун ҳажми V ни эгаллайди. Диффузиядан кейин, тизим мувозанатда бўлганда *a* ва *b* газларнинг энтропияларини (149) формула ёрдамида аниқлаймиз, яъни:

$$kS_a = C_{V_a} lnT + N_a k\ln(V_a + V_b) + kS_0(N_a), \qquad (154)$$

$$kS_b = C_{V_b} lnT + N_b k\ln(V_a + V_b) + kS_0(N_b). \qquad (155)$$

Газлар аралашгандан кейин аралашма тизимнинг умумий энтропияси

$$S = S_a + S_b \qquad (156)$$

йиғиндисидан иборат бўлади.

Энди *a* ва *b* газларнинг аралашиши (диффузияси) туфайли тизимнинг умумий энтропиясининг ўзгаришини топайлик. Бунинг учун (151), (152), (154) ва (155) ифодаларни назарда тутиб, (156) ифодадан (153) ни айирамиз, яъни:

$$k\Delta S = kS - kS^0 = N_a k \ln \frac{V_a+V_b}{V_a} + N_b k \ln \frac{V_a+V_b}{V_b} \qquad (157)$$

ёки бундан

$$\Delta S = N_a \ln \frac{N_a+N_b}{N_a} + N_b \ln \frac{N_a+N_b}{N_b} \qquad (158)$$

ифода олинади.

Бу формула (158) газлар учун, масалан, аргон, неон ва бошқа газлар учун тасдиқланади (қ. (12)). Фараз қилайлик иккита бир хил газ $N_a = N_b = N$ идишда аралашсин. (157) ва (158) формулага асосан, аралашиш (ўзлиффузия туфайли) энтропиянинг ортиши

$$\Delta S = 2M\text{n}2 \qquad (159)$$

ифода билан аниқланади. Умуман, бир хил газ учун энтропиянинг ортиши энтропиянинг мавжуд эмаслигига олиб келади, чунки газнинг ҳар қандай ҳолатини, биз газ қисмларининг орасидаги тўсиқларнинг олиниши туфайли юзага келган, деб тасаввур этишимиз мумкин. Бу эса унинг энтропияси, (159) га асосан, аввалдан берилган ҳар қандай сонли катта бўла олишини кўрсатади.

Аммо бир хил газ бўлганда тўсиқ бўлиши ёки унинг олиниши макроскопик жараённинг (диффузия ҳодисасининг) бўлишига олиб бормайди. Мувозанатдаги тизимда макроскопик жараён бўлмаслиги учун (бир хил газда ўздиффузия ҳодисаси — термодинамик жараён эмас!) унинг энтропияси ўзгармаслиги лозим. Шундай қилиб, термодинамикадан келиб чиққан (159) ифода амалдаги натижага зиддир. Бу зиддиятни ***Гиббс парадокси*** дейилади.

Гиббс бу зиддиятни эмпирик усул билан ҳал қилди. Статистик физикадаги (144) формула асосида бу зиддият ўз-ўзидан бартараф этилади; ҳақиқатан ҳам, ҳар хил газлар аралашганда (144) формуладаги зичлик $n = N/V$ ўзгаради ва, демак, энтропия ўзгаради; бир хил газлар "аралашганда" эса тўсиқ бўлиши ёки олиниши билан зичлик ўзгармайди ва, демак, энтропиянинг қиймати ўзгармайди (Гиббс парадокси бўлмайди).

1-изоҳ. Статистик физиканинг одатдаги баёнида бу зиддиятни квант механикасидаги (ҳозирги замон микрозарралар физикасидаги) айнанлик тамойилини ҳисобга олиб, сўнг Стирлинг формуласидан фойдаланиш орқали ҳал қилинади (Сакур-Тетрод формуласини олишда ҳам, анъанавий усулда шундай қилинади).

Бизнинг усулимизда эса, Гиббс парадоксини ҳал этишда Стирлинг формуласидан фойдаланишга эҳтиёж бўлмайди (қ. [12] 241-бет).

2-изоҳ. Сакур-Тетрод тенгламасида $T \to 0$ бўлганда энтропия S нолга интилмагани учун, Сакур-Тетрод тенгламаси термодинамиканинг учинчи қонунини қаноатлантирмайди, дейилади (масалан, қ. [12] 219-бет). Аммо температура T нолга интилиши ҳар бир эркинлик даражасига тўғри келган энергиянинг нолга интилиши демакдир. Энергия узлуксиз ўзгарган ҳолда фазо ҳам узлуксиз ўзгариши талаб этилади, яъни $h \to 0$ бўлиши кўзда тутилади. Шу сабабли, Сакур-Тетрод тенгламасида h^2/θ ёки h^2/kT нисбат ноаниқ бўлиб қолади ва, демак, $T \to 0$ бўлганда тенглама термодинамиканинг учинчи қонунини қаноатлантирмаганлиги (ёки қаноатлантириши) номаълум бўлиб қолади. Агар қаноатлантирилади, яъни $T \to 0$ да $S \to 0$ бўлади дейилса, (h^2/T) учун маълум чегаравий қийматни олиш мумкин.

4.9-§. БОЛЬЦМАН ФОРМУЛАСИ

Иккаланган тизимни қарайлик. Таърифга кўра бу ҳолда

$$E = < E > = U = \text{const}. \tag{160}$$

Квант ҳол. Статистик йиғинди

$$Z = \sum_i e^{-\beta E_i} , \tag{161}$$

бунда E_i – i-микроҳолатнинг энергияси, аммо, (160) га асосан, бу ҳолатлардаги энергия ўзаро тенг. Шунинг учун (161) ни қуйидагича ёзиш мумкин:

$$Z = \sum_i e^{-\frac{\nu E_i}{U}} = e^{-\nu} \sum_i l_i$$

ёки

$$Z = e^{-\nu} N_x, \tag{162}$$

бунда

$$N_x = \sum_i l_i , \tag{163}$$

ҳолатлар сони Z нинг (162) ифодасини энтропия тенгламаси

$$S = \nu + \ln Z \tag{164}$$

га қўйиб иккаланган тизим энтропияси учун ушбу ифодани оламиз:

$$S = \ln N_x . \tag{165}$$

Бу ифода Больцманнинг машҳур формуласидир.

Классик ҳол. Бу ҳолда статистик интеграл

$$Z = \int e^{-\beta E} dn \tag{166}$$

кўринишда аниқланади. (160) га асосан $E = \text{const}$ бўлганлиги учун

$$Z = e^{-\beta E} \int dn = e^{-\nu} N_x \tag{167}$$

тенгликни оламиз; бунда:

$$N_x = \int dn = \frac{1}{gh^s}\int d\Gamma . \qquad (168)$$

(167) ни энтропия тенгламаси (164) га қўйиб, яна Больц ман формуласини оламиз[1]. Бу ерда N_x тизим фазавий фазо даги "ячейкалар" катаклар сони билан аниқланади.

Энтропиянинг бошқача кўринишини кўрайлик. Якка ланган тизим учун

$$N_x = \int dn = \frac{1}{gh^s}\int d\Gamma = \frac{1}{gh^s}\int d\Gamma_E \qquad (169)$$

экани маълум. Бундаги $d\Gamma_E$ фазавий E ва $E + dE$ радиусли гиперсфералар орасидаги ҳажм. $d\Gamma_E$ етарли даражада кичик бўлиши мумкин. (Яккаланган тизим учун сиртлар ораси жуда юпқа деб юритилади ва $dE \to 0$ дейилади.) У ҳолда

$$\Gamma_E = \int\limits_{(E)} d\Gamma_E \quad \text{ёки} \quad \Delta\Gamma_E = \int\limits_{(\Delta E)} d\Gamma_E .$$

Физикада кўпинча энтропиянинг ўзгариши муҳим бўлганлиги учун, (165) нинг ўрнига

$$\Delta S = \ln\Gamma_E \quad \text{ёки} \quad \Delta S = \ln \Delta\Gamma_E \qquad (170)$$

ёзилиши мумкин. Энтропиянинг одатдаги ифодаларида Больцман доимийси k иштирок этади:

$$S_Б = k\ln N_x. \qquad (171)$$

Гиббс таърифи бўйича энтропия $S_Г$ киритилганда

$$S_Г = -k < \ln f_Г >, \qquad (172)$$

$$f_Г = \frac{1}{Z}e^{-E/kT}$$

---

[1] Статистик физикада Больцман формуласи постулат сифатида қабул қилинади. Бизнинг баёнимизда эса у энтропия тенгламасидан келтириб чиқарилди.

Аммо энтропия S тартибсизлик даражасини аниқлайдиган катталик бўлгани учун у ўлчамли бўлиши шарт эмас ва унинг ўлчамсиз бўлиши тартибсизлик даражасини кўрсатувчи (ёки информацияни аниқловчи) сифатида ҳам мантиқан, ҳам услубий жиҳатдан бизнингча тўғрироқ эканлигини юқорида айтган эдик.

Тарихий маълумот. Энтропия формулаларининг, жумладан, Больцман формуласининг физика учун жуда муҳимлигини Кубонинг "Статистик механика" китобида келтирилган қуйидаги маълумотдан ҳам билиб олиш мумкин. "Венанинг марказий қабристонида Людвиг Больцман (1844—1906 йиллар) хотирасига қўйилган ёдгорликка, унинг даҳосининг бебаҳо туҳфаси, яъни $S = R\ln W$ формуласи абадий муҳрлаб қўйилганлигини йўловчилар кўришлари мумкин.

Маълум бўлишича, $S = R\ln W$ формулани айнан шу кўринишда Больцман ўзи ҳеч қачон ёзмаган. Планк ўзининг иссиқлик нурланиши назарияси бўйича қилган лекцияларида шу формулани беради..." [4].

Машҳур япон физиги Кубо термодинамиканинг биринчи ва иккинчи қонунлари ҳақида ёзиб, у қуйидаги чиройли ўхшатишни келтиради: Табиий жараёнларнинг буюк фабрикасида энтропия тамойили директорлик қилиб, ҳамма битимлар (келишувлар) турларини тузишга ва уларнинг бажарилишига буйруқ беради; ҳудди шу пайтда энергиянинг сақланиш қонуни фақатгина бухгалтер ролини ўйнаб, дебет ва кредит (кирим ва чиқим)ни мувофиқлаштириш (тенглаштириш) билан шуғулланади.

Изоҳ. Якқаланган тизим учун

$$Z = e^{-v} N_x \qquad (1)$$

ифода олинади. (1) дан.

$$v = \ln(N_x/Z). \qquad (2)$$

N та заррадан иборат идеал газ учун (2) ни

$$\frac{3N}{2} = \ln\frac{N_x}{Z_N} \qquad (3)$$

кўринишда ёзиш мумкин. Узлуксиз ҳол учун "ҳолатлар сони" N_x ни

$$N_x = \int dn = \frac{1}{gh_s}\int d\Gamma$$

ёки

$$gN_x = \frac{\int d\Gamma}{h^s} \tag{4}$$

кўринишда ёздик. (4) фазавий фазо "катак"лар сонини аниқлайди. Идеал классик газ учун (зарралар сони N та бўлганда) $g = N^N$. Демак,

$$N^N N_x = \frac{\int d\Gamma}{h^s}. \tag{5}$$

(5) да N^N — усуллар сони. Демак, ҳар бир микроҳолатга одатдаги адабиётда қабул қилинганидек $N!$ та усул бўлмасдан, балки N^N та усул бордир, яъни ҳар бир микроҳолатни N^N хил усул билан олиш мумкин. Шу сабабли микроҳолатлар сонини N^N га ($N!$ — бу усуллар сонининг бир қисмини ташкил этади) кўпайтириш зарур.

2-изоҳ. Идеал классик газ зарралари

$$(P_x,\ P_y,\ P_z)_1,\ (P_x,\ P_y,\ P_z)_2,\ \ldots,\ (P_x,\ P_y,\ P_z)_N \tag{6}$$

ҳолатларда бўлсин. Микроҳолатлар сони N_x га тенг бўлсин. Аммо бундаги N_x та микроҳолатнинг ҳар бири юқоридаги қавсларнинг (зарраларнинг) ўринларини алмаштириш туфайли ҳосил қилиниши мумкин. Бундай "янги ҳолатлар" сони $N!W$ тадан иборат бўлади. Аммо бу янги ҳолатлар маълум E энергияли микроҳолатни ҳосил қилинишининг бир қисми холос. E энергияли микроҳолатни юқоридаги қавслардан N^N та усул билан ҳосил қилиш мумкин, шунинг учун N_x ни N^N га кўпайтириш керак:

$$N^N N_x = \frac{\int d\Gamma}{h^s}$$

Статистик физикада битта усулга тўғри келган микроҳолатларнинг сонини топиш учун катаклар сонини N^N га бўлиш лозим.

4.23-масала.

$$\nu = \ln(N_x/Z) \tag{1}$$

формула асосида N та заррадан иборат идеал газ "ҳолатлар сони" N_x ни аниқланг.

Ечиш. Бу ҳолда $\nu = 3N/2$,

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

Булардан фойдаланиб, (1) ни қайта ёзамиз:

$$e^{3N/2} = \frac{N_x}{Z_N}$$

ёки

$$N_x = Z_N e^{3N/2} = \frac{1}{n^N}\left(\frac{2\pi emkT}{h^2}\right)^{3N/2} = \left(\frac{2\pi emkT}{n^{2/3}h^2}\right)^{3N/2}.$$

Бундан, микроҳолатлар сони N_x температура T ва зичлик n га боғлиқ эканлиги келиб чиқади.

4.10-§. ТЕРМОДИНАМИК ФУНКЦИЯЛАР

Тақсимот функцияси ва энтропия учун

$$f(E) = \frac{1}{Z}e^{-\beta E}, \tag{173}$$

$$S = \nu + \ln Z = \beta U + \ln Z \tag{174}$$

ифодага эгамиз.

Статистик интеграл Z ни қуйидагича алмаштирамиз:

$$Z = +\ e^{-\beta F}. \tag{175}$$

Бундан

$$\ln Z = -\beta F$$

ёки

$$F = -\theta \ln Z \tag{176}$$

энергияни топамиз. (176) ни (174) га қўйсак:

$$S = \beta U - \beta F$$

ёки

$$F = U - \theta S. \tag{177}$$

Агар $\theta_0 = kT$ бўлса,

$$F = U - TkS$$

ёки

$$F = U - TS_r, \qquad (178)$$

бунда $S_r = kS$. (178) даги F нинг ифодасини — термодинамикадаги ***эркин энергия*** (***Гельмгольц потенциали***) дейилади.

$\theta = U/v$ дан фойдаланиб, (177) ни

$$F = U(1 - S/v) \qquad (179)$$

ёки

$$\frac{F}{U} + \frac{S}{v} = 1 \qquad (180)$$

кўринишда ёзиш мумкин.

Яккаланган тизимда қайтмас жараёнлар содир бўлаётган бўлса, термодинамиканинг иккинчи қонунига асосан, унинг энтропияси S мувозанат ҳолатига келгунга қадар ортиб боради, яъни максимум қийматига эришгунга қадар ортиб боради. Бу ҳолда энергия E ва, демак, ички энергия U ўзгармаганлиги (сақланганлиги) сабабли, (179) дан кўринадики, эркин энергия F камайиб боради ва S максимум қиймат қабул қилганда у минимум қиймат қабул қилади.

Статистик термодинамика нуқтаи назаридан тартибсизлик даражасининг ортиши (тизимнинг мувозанатга яқинлашуви) тартибли ҳаракатнинг камайишига мос келади. Тартибли ҳаракатнинг камайиши тизимнинг иш бажара олиш қобилиятининг камайиши демакдир. Шундай қилиб, эркин энергия тизимнинг иш бажара олиш қобилиятини характерлайди. Тизим мувозанатга яқинлашиши билан эркин энергия камаяди ва, демак, тизимнинг иш бажара олиш қобилияти камаяди ва, ниҳоят, F минимум қиймат қабул қилганда тизимнинг иш бажара олиш қобилияти йўқолади.

Термодинамикада

$$\Phi = F + PV \qquad (181)$$

ифодани ***термодинамик потенциал*** (ёки ***Гиббснинг термодинамик потенциали***) дейилади;

$$H = U + PV \qquad (182)$$

ифодани ***энтальпия*** (ёки ***иссиқлик функцияси***) дейилади.

(181) дан кўринадики, яккаланган тизимда жараёнлар содир бўлаётган бўлса, унинг термодинамик потенциали камайиб боради.

Бошқа термодинамик функциялар: ички энергия U, эркин энергия F, термодинамик потенциал Φ ва энтальпия H ларнинг ўзгаришларини кўрайлик.

Термодинамиканинг I ва II қонунларининг умумий ифодаси Гиббс-Дюгем муносабати

$$\theta dS = dU + dA - \mu_\nu d_\nu \tag{183}$$

дан маълум. Бунда $\mu_\nu d\nu = \mu_N dN$ тенгликдан фойдаланиб, (183) ни қайта ёзамиз:

$$\theta dS = dU + dA - \mu dN\,, \tag{184}$$

бунда μ — кимёвий потенциал, N — тизим зарралари сони.

Тизимга P босим ва ундан ташқари x_1, x_2, ... x_i ... кучлар таъсир қилаётган бўлса, булар таъсирида унинг ҳажми ва бошқа x_1, x_2, ... x_i ... параметрлари ўзгариши мумкин. Бу ҳолда тизим томонидан бажарилаётган иш

$$dA = PdV + \sum_i X_i dx_i \tag{185}$$

ифода билан аниқланади.

Фараз қилайлик, берк тизимга (яъни $dN = 0$ бўлганда) фақат босим таъсир қилаётган бўлсин. У ҳолда (183) муносабат

$$\theta\, dS = dU + PdV \tag{186}$$

ва

$$dU = \theta\, dS - PdV \tag{187}$$

кўринишини олади. Бундан ички энергия U — термодинамик функциянинг аргументлари энтропия S ва ҳажм V эканлиги кўринади. (187) дан босим P ва θ учун

$$P = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -\frac{\partial \langle E \rangle}{\partial V}\,, \tag{188}$$

$$\theta = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V \tag{189}$$

ифодаларини оламиз.

Идеал газ учун $\theta_0 = kT$. Бу ҳолда (189) дан, хусусий ҳолда абсолют температура T нинг термодинамик таърифи

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S_r}\right)_V \qquad (190)$$

ни оламиз.

(187) тенгликни

$$d(U - \theta S) = -Sd\theta - pdV \qquad (191)$$

ёки

$$dF = -Sd\theta - pdV \qquad (192)$$

кўринишда ёки умумий ҳолда

$$dF = -Sd\theta - PdV + \mu dN - \sum_i X_i dx_i \qquad (193)$$

кўринишда ёзиш мумкин. (192) дан кўринадики, эркин энергия F ҳажм V ва θ га нисбатан термодинамик потенциалдир (функциядир). Ундан

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial \theta}\right)_V, \; P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_\theta \qquad (194)$$

ифодаларни оламиз. Агар $\theta = \text{const}$ бўлса, яъни жараён изотермик бўлса, (192) ифода

$$-dF_\theta = PdV \qquad (195)$$

кўринишга келади. Бундан изотермик жараёнда эркин энергиянинг камайиши тизимнинг босими томонидан ташқи кучларга қарши бажарилган ишга тенг, деган хулоса чиқади.

(193) муносабатни

$$d(F + PV) = VdP - Sd\theta + \mu dN - \sum_i X_i dx_i$$

ёки

$$d\Phi = VdP - Sd\theta + \mu dN - \sum_i X_i dx_i \qquad (196)$$

кўринишга осонлик билан келтириш мумкин, бунда

$$\Phi = F + PV = U - \theta S + PV. \qquad (197)$$

(196) муносабатдан

$$V = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial P}\right)_{\theta, N, \bar{x}_i}, \; S = -\left(\frac{\partial \Phi}{\partial \theta}\right)_{P, N, \bar{x}_i} \qquad (198)$$

(196) дан P, θ, N доимий бўлганда

$$-d\Phi = dA'$$

эканини оламиз. Демак, босим, температура ва N доимий бўлганда тизим томонидан босимдан бошқа ташқи кучларга қарши бажарилган иш термодинамик потенциалнинг камайишига тенгдир.

Изоляланган тизимда қайтмас жараён бораётганда энтропиянинг ўсиши туфайли унинг термодинамик потенциали камаяди. (187) муносабатни қуйидагича кўринишда ёзайлик:

$$dH = \theta\, dS + VdP, \tag{199}$$

бунда

$$H = U + PV. \tag{200}$$

H – энтальпия ёки иссиқлик функцияси. Умумий ҳолда

$$dH = \theta dS + Vdp + \mu dN - \sum_i X_i dx_i \tag{201}$$

Бундан қуйидагини оламиз:

$$\theta = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_{P,N,x_i}, \ V = \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_{S,N,x_i}. \tag{202}$$

Шунингдек (201) дан кўринадики, P, N ва x доимий бўлганда

$$dH = (\theta dS)_{P,N,x_i} = dQ_{P,N,x_i} \tag{203}$$

эканини оламиз.

Шундай қилиб, берк тизимда ташқи шароит ўзгармаганда изобарик жараёнда тизимга берилаётган иссиқлик миқдори тизим энтальпиясининг ўзгаришига тенгдир.

Яна бир нечта термодинамик муносабатларни келтирамиз. (188) ва (189) дан:

$$-\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V = \left(\frac{\partial \theta}{\partial V}\right)_S. \tag{204}$$

(191) дан

$$\left(\frac{\partial P}{\partial \theta}\right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_\theta. \tag{205}$$

(198) дан:

$$(\partial V / \partial \theta)_S = -(\partial S / \partial P)_\theta \,. \qquad (20$$

(202) дан

$$(\partial V / \partial S)_P = (\partial \theta / \partial P)_S . \qquad (20$$

олинган (204)—(207) тенгликларни ***Максвелл муносаба лари*** дейилади.

Берк тизим учун $\nu = \mathrm{const}$ бўлгани туфайли (180) ла нинг ўрнига (194) дан унинг қийматини келтириб қуйи

$$\frac{F}{U} - \left(\frac{\partial F}{\partial U} \right)_{V,N,x_i} = 1$$

тенгликни оламиз. (184), (193), (196) ва (201) ифодалар яъни

$$dU = \theta dS - PdV + \mu dN - \sum_i X_i dx_i ,$$

$$dF = -Sd\theta - PdV + \mu dN - \sum_i X_i dx_i ,$$

$$d\Phi = -Sd\theta + VdP + \mu dN - \sum_i X_i dx_i ,$$

$$dH = \theta dS + VdP + \mu dN - \sum_i X_i dx_i$$

тенгликлардан, тегишли параметрлар ўзгармай қолганл,

$$(dU)_{SVN} = (dF)_{\theta VN} = (d\Phi)_{P\theta N} = (dH)_{SPN} \qquad (20$$

тенгликларни оламиз.

4.24-масала. dU, dF, $d\Phi$, dH ларни вириал коэффици ентлар орқали ифодаланг.

Кўрсатма: тизимнинг идеалликдан четланишлари уч ҳам (208) тенгламалар ўринли бўлсин, деб ҳисобланг.

Ечиш. Ҳолат тенгламасини вириал коэффициентла $B(T)$, $C(T)$, ..., орқали ёзайлик:

$$PV = NkT(1 + nB(T) + n^2C(T) + ...) \qquad (1)$$

ёки

$$PV - NkT = nNkT[B(T) + nC(T) + ...] \qquad (2)$$

Бунда $(PV)_{\text{иг}} = NkT$ — Клапейрон ҳолат тенгламаси. Кўрсатишга асосан, (208) даги ўзгариш

$$U - U_{\text{иг}} = NnkT(B(T) + nC(T) + ...) \quad (3)$$

(208) ифодага асосан:

$$F - F_{\text{иг}} = NnkT(B(T) + nC(T) + ...). \quad (4)$$

S ва H ларга нисбатан ҳам шу каби тенгликларни ёзилади.

4.19-масала. Умумий ҳолда босим учун

$$P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{\theta SN} \quad (5)$$

бизга маълум. Аввалги масаладаги (4) ифодадан фойдаланиб, (5) дан вириал коэффициентлар орқали ҳолат тенгламасини келтириб чиқаринг.

Ечиш. (5) даги F нинг ўрнига унинг ифодаси

$$F - F_{\text{иг}} = NnkT[B(T) + nC(T) + ...]$$

ни қўйсак:

$$P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -\left(\frac{\partial F_{\text{иг}}}{\partial V}\right)_T - \frac{\partial}{\partial V}\left[NnkT(B(T) + nC(T) + ...)\right]_T =$$

$$= P_{\text{иг}} + \frac{N^2}{V^2}kTB(T) + ... = P_{\text{иг}} + n^2kTB(T) + ... = P_{\text{иг}}(1 + nB(T) + ...)$$

Бунда $P_{\text{иг}} = nkT$ эканлигини эътиборга олинса, уни вириал коэффициентлар орқали ёзилган ҳолат тенгламаси эканлиги маълум бўлади.

4.20-масала. Берк тизим учун статистик интеграл

$$Z = C(\nu, V, X_i)U^{\nu} \quad (6)$$

кўринишга эга эканлигини кўрсатинг.

Ечиш. Берк тизим учун зарралар сони N ва, демак, ν ўзгармайди. Шу сабабли

$$dS = d\ln Z = \frac{1}{Z}dZ \quad (7)$$

Бизга (189) дан маълумки,

$$\theta = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{VNX_i} \quad \theta = U / \nu \quad (8)$$

(7) ни эътиборга олиб, (8) ни ёзайлик:

$$\frac{U}{\nu} = Z\left(\frac{\partial U}{\partial Z}\right)_{VNX_i}$$

ёки бундан

$$\frac{dZ_{VNX_i}}{Z} = \nu\frac{dU_{VNX_i}}{U}$$

тенгликни ёзамиз. Бу тенгликни интеграллаб, изланае (6) ифодани топамиз. Бунда $C(\nu, V, X_i)$ — интеграллаш мийси ν, V ва x_i ларга боғлиқ бўлиб, θ га боғлиқ эмас.

4.27-масала. Умумий ҳолат тенгламаси

$$\alpha\beta PV(P + P_n)(V - V_n) = (C_P - C_V)^2 \tag{1}$$

исбот қилинсин, бунда

$$P_n = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T, \quad V_n = \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T. \tag{2}$$

Ечиш. Бизга маълумки,

$$l_V = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P = \frac{C_P - C_V}{V\alpha}, \tag{3}$$

$$l_p = \left(\frac{\partial H}{\partial V}\right)_T - V = \frac{C_V - C_P}{P\beta}. \tag{4}$$

(2) белгилашларга асосан (3) ва (4) ни ёзамиз:

$$(P + P_n)V = \frac{1}{\alpha}(C_P - C_V), \tag{5}$$

$$(V - V_n)P = -\frac{1}{\beta}(C_P - C_V). \tag{6}$$

$V_n < V$ эканлиги $C_P > C_V$ дан келиб чиқади. (5) ва (6) н бир-бирига кўпайтириб, изланаётган ҳолат тенгламаси (1) олармиз:

$$(P + P_n)(V - V_n)PV = \left(\frac{1}{\alpha\beta}\right)(C_P - C_V)^2. \tag{7}$$

Тарихий маълумот. Термодинамик функцияла номлари ҳақида (қ. [4]). "Энергия" атамаси "эн" (In = capacity) сиғим, миқдорни билдиради; эрг ($\varepsilon'\rho\gamma o\nu$ — иш) иш сўзидан келиб чиққан. Тизим энергияси атамаси Ар [illegible] асарларида учрайди; "ички энергия" атамасини Томсон (1852 й.), Клаузиус (1876 й.) киритган, "энтропия" атамасини Клаузиус (1865 й.) киритган; юнонча ўзгариш, [illegible] катталик сўзидан олинган. "Энтальпия" (Камерлинг Оннес, 1909 й.) юнонча иссиқлик миқдори сўздан олинган (Гиббс шу функцияни босим доимий бўлганда иссиқлик функцияси деган). "Эркин энергия" атамасини Гельмгольц (1882 й.) киритган. Термодинамик потенциал *Φ* ни (Гиббснинг эркин энергияси) Гиббс киритган.

4.11-§. КИМЁВИЙ ПОТЕНЦИАЛ

Ички энергия *U*, энтропия *S*, эркин энергия *F*, термодинамик потенциал *Φ* ва энтальпия *H* ушбу *P* ва *T* параметрлар доимий бўлганда аддитив катталикдирлар. Бу эса системанинг модда миқдори, шу билан бирга эркинлик даражалари сони ва, демак, зарралар сони неча марта ошса, бу функциялар ҳам шунча марта ортади демакдир.

Аддитивлик хоссасига асосан қуйидагиларни ёзиш мумкин:

$$U = Nf\left(\frac{S}{N},\frac{V}{N}\right), \tag{209}$$

$$F = Nf\left(\frac{V}{N},T\right), \tag{210}$$

$$H = Nf\left(\frac{S}{N},P\right) \tag{211}$$

$$\Phi = Nf\,(P,T)\ , \tag{212}$$

бунда *f* битта заррага тўғри келган функциядир.

Қуйидаги дифференциалларни ёзайлик:

$$dU = \theta dS - PdV - \sum X_k dx_k + \mu_N dN\ , \tag{213}$$

$$dF = -Sd\theta - PdV - \sum X_k dx_k + \mu_N dN\ , \tag{214}$$

$$d\Phi = -Sd\theta + VdP - \sum X_k dx_k + \mu_N dN\ , \tag{215}$$

$$dH = \theta dS + VdP - \sum X_k dx_k + \mu_N dN\ . \tag{216}$$

(213) — (216) дифференциаллардан

$$\mu_N = \left(\frac{\partial U}{\partial N}\right)_{SVX_k} = \left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{\theta VX_k} = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial N}\right)_{\theta PX_k} = \left(\frac{\partial H}{\partial N}\right)_{SPX_k} \qquad (217)$$

эканлиги келиб чиқади, яъни кимёвий потенциал μ ни F, Φ, H термодинамик функциялардан зарралар сони бўй-ча ҳосила олиб аниқлаш мумкин. Аммо буларнинг ҳар би-ридан μ аниқланганида унинг ўзгарувчи параметрлари ҳар хил бўлиши (217) дан кўринади. (212) ва (217) дан аёнки

$$\Phi = N\mu(\theta, P). \qquad (218)$$

Демак, бир хил зарралардан иборат тизимнинг кимёвий потенциали бир заррага тўғри келган термодинамик потенциалдан иборат.

x_k параметрлар бўлмаганда $d\Phi$ учун

$$d\Phi = -Sd\theta + VdP + \mu dN =$$
$$= -Sd\theta + VdP + d(\mu N) - Nd\mu . \qquad (219)$$

Бундан, (218) ни назарга олиб, ёзамиз:

$$d\mu = -sd\theta + \upsilon dP , \qquad (220)$$

бунда s ва υ битта заррага тўғри келган энтропия ва ҳажм

Дифференциал dF ни ёзамиз:

$$dF = -Sd\theta - PdV + \mu dN = -Sd\theta - PdV + d(\mu N) - Nd\mu$$

ёки

$$d(F - \mu N) = -Sd\theta - PdV - Nd\mu . \qquad (221)$$

Бунда

$$F - \mu N = F - \Phi = - PV. \qquad (222)$$

(221) ва (222) дан:

$$-d(PV) = -Sd\theta - PdV - Nd\mu$$

ёки

$$N = V\left(\frac{\partial P}{\partial \mu}\right)_{\theta V} . \qquad (223)$$

[illegible] масала. Термодинамик функция Φ ифодасидан фойдаланиб,

$$N = \upsilon\left(\frac{\partial P}{\partial \mu}\right)_T , \quad S = \upsilon\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_\mu$$

ифодаларини исбот қилинг.

Ечиш. Гиббс-Дюгем муносабатини ёзамиз:

$$TdS = dU + PdV - \mu dN , \qquad (1)$$

$$\mu N = \Phi = U + PV - sT . \qquad (2)$$

(1) ва (2) лардан:

$$TdS = dU + PdV + Nd\mu - d(N\mu) =$$
$$= dU + PdV + Nd\mu - dU - PdV - VdP + TdS + SdT$$

ёки

$$SdT + Nd\mu - VdP = 0 . \qquad (3)$$

(3) дан изланаётган ифодаларни оламиз.

4.12-§. ПАСТ ТЕМПЕРАТУРЛАРНИ ОЛИШ УСУЛЛАРИ

1. Жоул-Томсон эффекти.

[illegible] тизимни кўрайлик. Бундай тизимда ички энергия ўзгармайди. Газ молекулалари орасида ўзаро таъсир кучлари ва, демак, потенциал энергия мавжуд бўлса, газ кенгайишида молекулалар орасидаги масофа ўзгариши туфайли потенциал энергияси ўзгариши керак. Газ ташқаридан адиабатик ажратилгани учун бу энергия ўзгариши молекулаларнинг кинетик энергиялари ҳисобига бўлади. Бошқача айтганда, агар молекулаларнинг ўзаро таъсир потенциали мавжуд бўлса, газ кенгайганда унинг температураси ўзгариши зарур. Ана шу масалани ҳал қилиш учун 1852—1862 йилларда Жоул ва Томсон тажрибалар ўтказдилар. Бу тажрибаларда газнинг температураси ортиши, камайиши ва ҳатто маълум температурада газ кенгайганда унинг температураси ўзгармай қолиши ҳам мумкинлиги аниқланди. Бу ҳодисани ***Жоул-Томсон эффекти*** деб аталади. Бун температура пасайиши (газ совуши) ***мусбат эффект***, тем пература кўтарилиши (газ қизиши) ***манфий эффект*** де атала бошланди.

Фараз қилайлик, 4.4-расмда цилиндрдаги поршенлар ён тидаги газларнинг босимлари $P_1 > P_2$ бўлсин. Бу ҳолда, иш жўмрак очиқ бўлса, пахта қўйилгани сабабли газ секин билан кенгаяди. Ташқаридан адиабатик ажратилган бун жараён учун термодинамиканинг биринчи қонуни

$$\Delta U + \Delta A = 0. \qquad (224)$$

бўлади бунда:

$$\Delta U = U_2 - U_1, \qquad (225)$$

1 моль газ чап томондан ўнг томонга ўтганда унинг ба жарган иши қуйидагига тенг:

$$\Delta A_1 = 0 - P_1V_1 = - P_1V_1$$

Ўнг томондаги газнинг бажарган иши $\Delta A_2 = P_2V_2 - 0 =$ $= P_2V_2$. Умумий бажарилган иш:

$$\Delta A = \Delta A_1 + \Delta A_2 = P_2V_2 - P_1V_1. \qquad (226)$$

(225) ва (226) ни (224) га қўямиз:

$$U_2 - U_1 + P_2V_2 - P_1V_1 =$$
$$= U_2 + P_2V_2 - (U_1 + P_1V_1) = H_2 - H_1 = 0. \qquad (227)$$

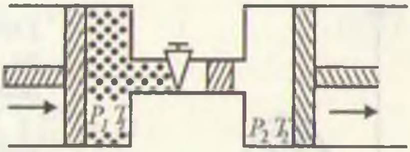
Бу ҳолда тизимнинг энтальпияси H доимий қолади, яъни $dH = 0$. Тизимнинг ҳолатини (P, T) га нисбатан аниқланган деб,

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T dP = 0 \qquad (228)$$

тенгламадан

$$\chi = \left(\frac{dT}{dP}\right)_H = -\frac{\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T}{\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P} = -\frac{\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T}{C_P} \qquad (229)$$

нисбатни оламиз; $dP < 0$, $C_P > 0$ эканлигидан dT нинг ишо раси $\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T$ га боғлиқ бўлади, яъни Жоул-Томсон эффек



4.4-расм.

...ни ифодаловчи коэффициент χ нинг ишораси $\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T$ нинг ишорасига боғлиқ. Гиббс-Дюгем муносабати

$$TdS = dU + PdV$$

ни қуйидагича ёзиш мумкин:

$$TdS = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T dP - VdP . \quad (230)$$

Бунда dS тўлиқ дифференциал бўлгани учун

$$\frac{\partial}{\partial P}\left[\frac{1}{T}\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)\right] = \frac{\partial}{\partial T}\left[\frac{1}{T}\left(\frac{\partial H}{\partial P} - V\right)\right] .$$

тенглик бажарилади. Бундан

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = V(1 - T\alpha) \quad (231)$$

...ликни топамиз. Демак, Жоул-Томсон эффекти учун

$$\chi = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H = \frac{V(T\alpha - 1)}{C_P} = \frac{TV(\alpha - \alpha_0)}{C_P} \quad (232)$$

...ифодасини оламиз, бунда $\alpha_0 = 1/T$.

(232) ифодани таҳлил этайлик. **1.** $\alpha = \alpha_0 = 1/T$ бўлса, ...ни газ идеал бўлса, унинг ҳажми кенгайганда температураси, кутилгандек, ўзгармайди, яъни эффект $\chi = 0$ бўлади.

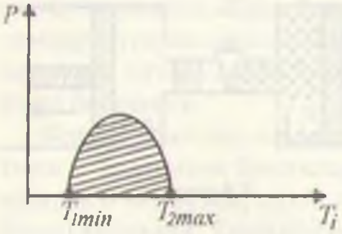
2. $\alpha > \alpha_0$ шарт бажарилса, $dP < 0$ бўлганлиги учун $dT < 0$ бўлади, яъни бундай шарт бажарилгандаги кенгайишда газ совийди ($dT < 0$).

3. $\alpha < \alpha_0$ шарт бажарилганда газ кенгайганда у қизийди ($dT > 0$).

4. Юқоридагилардан кўринадики, берилган босим P да

$$\alpha(P, T_i) = 1/T_i \quad (233)$$

...ни қаноатлантириладиган температура T_i да газ кенгайганда $\chi = 0$ бўлади ва, демак, газнинг температураси



4.5-расм.

ўзгармайди. Бу T_i темпера ра ***инверсия температур*** дейилади.

5. (233) тенгламада боси нинг ўзгариши билан инвер сия температураси ўзгари (қ. 4.5-расм) инверсия чи пайдо бўлишини тажриб кўрсатади. Бу инверсия чи ғидан босимнинг бир қийма тига инверсия температурасининг икки қиймати тўғри к лиши ва минимал ҳамда максимал инверсия температура ри мавжудлиги кўринади. Инверсия чизиғи мусб Жоул-Томсон эффекти соҳасини (яъни газ кенгайганда с вийдиган соҳани), манфий эффект соҳасидан (газ кенгай ганда қизийдиган соҳадан) ажратиб туради.

Қуйидаги жадвалда бунга мисоллар келтирилган:

газ	r, атм	T_{imax}, K	T_{imin}, K
CO_2	18—100	2050	249
Ar	50	723	125
ҳаво	150	553	140

Шундай қилиб, Жоул-Томсон эффекти ёрдамида па температура олиш учун газнинг температураси T инверси температураси T_{imax} дан кичик, яъни $T < T_{imax}$ бўлиши шар

Идеал газ ва Ван-дер-Ваальс гази учун инверсия темпе ратурасини аниқлайлик. Жоул-Томсон эффекти коэффи циенти ифодаси бизга маълум:

$$\left(\frac{dT}{dP}\right)_H = \frac{V(T\alpha-1)}{C_P},\ \alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P . \qquad (234)$$

1) Идеал газ учун ҳолат тенгламаси $PV = RT$ дан $\alpha = 1/$ келиб чиқади. Демак, $(\partial T/\partial P)_H = 0$. Идеал газ кенгай ганда унинг энергияси ва демак температураси ўзгарма

2) Умумий ҳолда $V(T_i\alpha(T_i) - 1 = 0$ дан T_i ни топиш ло зим. Бу тенгликни

$$T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P - V = 0 \qquad (235)$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right) = -1$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = -\frac{\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V}{\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T} \qquad (236)$$

назарда тутиб, (235) ни

$$-T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - V\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = 0 \qquad (237)$$

келтирамиз.

Ван-дер-Ваальс тенгламаси

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2} .$$

Демак, бундан:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{R}{V-b},\ \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = -\frac{RT}{(V-b)^2} + \frac{2a}{V^3} . \qquad (238)$$

(238) ни (237) га қўйсак:

$$-\frac{RT}{V-b} + \frac{RTV}{(V-b)^2} - \frac{2a}{V^2} = -\frac{2a}{V^2} + \frac{RTb}{V^2(1-b/V)^2} = 0$$

$$\frac{RbT_i}{(1-b/V)^2} = 2a\ , \qquad T_i = \frac{2a}{Rb}(1-\frac{b}{V})^2 .$$

катта бўлмаганда $b/V << 1$ бўлади. Бу ҳолда

$$T_i = \frac{2a}{Rb} . \qquad (239)$$

$T < T_i$ да газ совийди, $T > T_i$ да газ қизийди.

(239) дан кўринадики, инверсия температураси кучларини (молекула "ҳажм"ини) характерловчи тескари пропорционал ва тортишиш кучларини харак- тузатма a га тўғри пропорционал.

2. Газни адиабатик кенгайтириб паст температура олиш усули.

П.Л. Капица газни қайтувчан адиабатик жараён би кенгайтириб паст температураларни олиш усулини иш чиқди ва амалда уни кўрсатди.

Гиббс-Дюгем муносабатини қайтувчан адиабатик жа ён учун қуйидагича ёзайлик:

$$TdS = dH - VdP = C_P dT + \left[\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T - V\right] dP = 0 .$$

Бизга маълумки,

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = V - VT\alpha \ .$$

(241) дан фойдаланиб, (240) тенгликни қуйидагича миз:

$$\left(\frac{dT}{dP}\right)_{ag} = \frac{VT\alpha}{C_P} > 0 \ .$$

Бундан, $dP < 0$ бўлгани учун, газ қайтувчан адиаб жараён билан кенгайганда ҳар доим совийди, яъни dT бўлади.

3. Парамагнитларни адиабатик магнитсизлантириш и билан паст температураларни олиш усули.

Суюқ водороднинг температураси $14^\circ K \div 20^\circ K$ ни, су гелий температура соҳаси $1^\circ K \div 4,2^\circ K$ ни ташкил эт Ҳозирги замонда мазкур гелий температурасини, ола ***паст температуралар соҳаси*** дейилади; $1^\circ K$ дан паст те пературани эса ***ўта паст температура соҳаси*** дейил

Ўта паст температура қийматларини олиш учун 1926 йи Дебай мутлақ янги услубни яратди, у магнито-калорик э фектдан фойдаланиб парамагнитларни адиабатик магни сизлантириш орқали ўта паст температура олиш усули таклиф этди.

Магнито-калорик эффектни — жисмнинг температур билан ундаги магнит майдони орасида боғланишни туш тирайлик. Бунинг учун жисмнинг энтропияси S ни тем ратураси T ва магнит майдони H га боғлиқ деб қарай яъни $S(T, H)$ бўлсин. Магнит майдони H жисмдаги (па

...итдаги) тартибсизликка таъсир этиб, унда тартибли... ҳосил қилмоқчи бўлгани учун H қанча катта бўлса ...ибсизлик даражасини кўрсатувчи энтропия S шунча ...ик бўлади (қ. 4.6-расм).

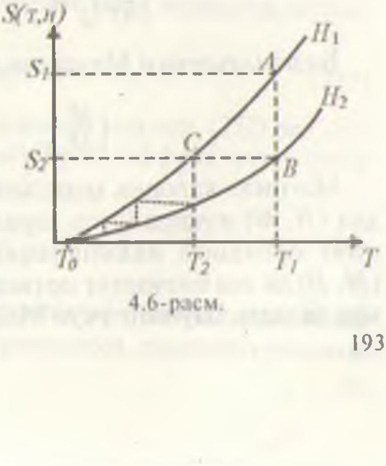
Температура камайиши билан, табиийки, $S(T, H)$ ҳам ...ади. Парамагнит аввал T_1 температурада ва H_1 (ёки ... $= 0$) магнит майдонда $S_1(T, H)$ ҳолатда бўлсин. Парамаг...ги магнит майдонни изотермик қайтувчан жараён би... H_2 қийматгача оширамиз (4.6-расм, AB чизиқ). Бу ҳолда ...қи кучлар парамагнитда тартиблилик ҳосил қилиш учун ...и (эркин энергия ортишига) тенг иш бажаради. Бу ҳолатда ...ропия $S_2(T_1, H_2)$ қийматни қабул қилади. Бу ҳолда жисм ...рамагнит) томонидан термостатга берилган иссиқлик ...ори

$$\Delta Q = T_1(S_1 - S_2) \tag{243}$$

...ула билан аниқланади. Энди қайтувчан адиабатик жара... билан магнит майдонни камайтириб (парамагнитни маг...итсизлантириб) аввалги H_1 қийматга туширамиз. Бунда ...рамагнит ҳолати энтропияси $S_2(T_2, H_1)$ дан иборат бўла... Бу жараён 4.6-расмда BC чизиқ билан берилган. Бу ...иабатик жараёнда температура T_1 дан T_2 гача пасаяди. ...иабатик жараёнда $dQ = 0$ бўлгани учун биринчи қонун

$$\Delta U + \Delta A = 0 \tag{244}$$

...ринишда бўлади. Парамагнитда магнит майдон олинган... тартибли магнетиклар (ионлар) тартибсизликка келиши ...учун уларнинг ўзаро таъсирларини енгиш учун иш бажара...илар. (244) дан кўринадики бу иш ички энергия ҳисобига, ...ини температуранинг па...айиши ҳисобига бўлади. ...мак, температура пасая... Яна шу температурада ...арамагнитни изотермик ...магнитлаб, сўнг уни адиа...ик магнитсизлантириб, ...температурани пасайтириш ...мумкин. Бу усулни қайта...айта қўллаб, маълум чега...равий ўта паст температу-



4.6-расм.

рани олиш мумкин. (4.6-расмда пунктир чизиқ билан кўр тилган). Бу чегара парамагнитни ташкил қилган магнети ларнинг ўзаро таъсир энергияси билан аниқланади. Бунда ўзаро таъсир энергияси жуда кичик бўлган тизимларда, ма салан, электронлар спинлари ёки ядро спинлари ўзаро таъ сири билан боғлиқ тизимларда температуранинг чегарави қийматлари ўта паст бўлади. Демак, бу усул билан ана шу чегарадан пастга (уни хусусий абсолют температура деб ат дик) тушиб бўлмайди.

4.6-расмдан кўринадики, температура камайиши билан $S(T, H)$ ҳам камайиб боради ва H нинг барча қийматларида у маълум лимитга (уни нолга тенглаштирилади) интилади. Аввал 1°*K* даги парамагнитни изотермик жараён билан маг нитлаб, сўнг адиабатик жараён билан магнитсизлантириб ва бу усулни бир неча марта такрорлаб, ўта паст температу рани олиш мумкин. Масалан, 0,001°*K* ҳатто ундан ҳам паст температура қийматини олиш мумкин (қ. [13, 14]).

Ўта паст температурани олишдаги чегаравий қиймат па рамагнитнинг магнитчалари орасидаги ўзаро таъсир потен циалига боғлиқлигини ва бу ўзаро таъсир потенциали қан ча кичик бўлса, температура қийматининг чегараси шунча паст бўлишлигини шу ўринда яна бир бор такрорлаймиз. Паст температурани олишнинг бу усули қайтувчан адиаба тик жараёнга асосланади. Бу ҳолда $S = S(T, H)$ ни ёзиши миз мумкин:

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_H dT + \left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_T dH = 0\,. \tag{245}$$

Бунда

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_H = \frac{1}{T}\left(\frac{T\partial S}{\partial T}\right)_H = \frac{C_H}{T}\,. \tag{246}$$

Бизга маълумки Максвелл муносабати

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P .$$

Магнито-калорик ҳодисаларни қараш учун (P, V) жуфт дан (H, M) жуфтга ўтиш керак. Бунда (V, P) лардан бири нинг ортишига иккинчисининг камайиши мос келади (M, H) да эса бирининг ортишига иккинчисининг ортиши мос келади. Шунинг учун Максвелл муносабати

$$\left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_T = \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_H \tag{247}$$

[illegible] ёзилади. (246), (247) ни эътиборга олиб, (245) ни [illegible]:

$$\frac{C_H}{T}\,dT + \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_H\,dH = 0\,, \tag{248}$$

бу ерда H — магнит майдон кучланганлиги, M — магнитланиш вектори. Бундан

$$\left(\frac{dT}{dH}\right)_S = -\frac{T\left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_H}{C_H}\,. \tag{249}$$

Магнито-калорик эффект $(\partial M / \partial T)_H$ ҳосилага боғлиқ. Парамагнит учун

$$M = \chi\,H. \tag{250}$$

Кюри қонуни

$$\chi = \frac{C}{T}\,, \tag{251}$$

бу ерда C — доимийдир. (250) ва (251) ифодалар асосида ушбуни оламиз:

$$\left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_H = -\frac{CH}{T^2}\,. \tag{252}$$

Паст температураларда қаттиқ жисмлар иссиқлик сиғими учун Дебай қонуни

$$C_H = AT^3 \tag{253}$$

ифода билан аниқланади. A — доимий миқдор. (252) ва (253) ни (249) га қўйиб, магнито-калорик эффект учун ушбу ифодани топамиз:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial H}\right)_S = \frac{CH}{AT^4} = \frac{B}{T^4}\,H > 0\,, \tag{254}$$

бу ерда $B = C/A$. Адиабатик магнитсизлантирилганда, яъни $dH < 0$ бўлганда, (254) дан кўринадики, температуранинг камайиши $dT < 0$, яъни температуранинг $1/T^a$ қонун бўйича пасайиши содир бўлади.

1-изоҳ. "Магнетиклар" нинг ўзаро таъсир потенциали (энергияси) билан аниқланадиган температуранинг энг паст чегаравий қиймати T_0 ни тажрибада олиш мумкин. Аммо $T = 0$ қийматни олиш мумкин эмаслиги мантиқан келиб чиқади. (Бу хулоса $T = 0$ температурани олиб бўлмаслик ҳақидаги термодинамиканинг III қонунидир).

2-изоҳ. Биринчи изоҳ хулосасидан аёнки, 4.6 расмда H_1 ва H_2 бўлгандаги эгри чизиқлар, адабиётда айтилганидек $T = 0$ да эмас, $T = T_0 \neq 0$ да ўзаро кесишади.

4.13-§. ЛЕ ШАТЕЛЬЕ-БРАУН ТАМОЙИЛИ

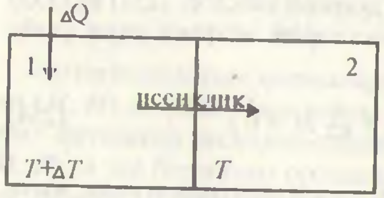
1. Ле-Шателье тамойили. Мувозанатдаги тизимга X таъсир кўрсатилаётган бўлса, тизимнинг тўғри реакцияси (жавоби) шу таъсирни камайтиришга қаратилган бўлади (Анри Луи Ле-Шателье (1850—1936 й.) француз олими).

Мисол. T температурали 1- ва 2-тизимлар мувозанатда бўлсин (қ. 4.7-расм). Фараз қилайлик, 1-тизимга иссиқлик бериш (X таъсир) билан 1- ва 2-тизимлар орасида мувозанат бузилади. Бу ҳолда иссиқлик 1-тизимдан 2-тизимга ўта бошлайди (тизим реакцияси x). Тизимнинг бу реакцияси температуралар фарқини камайтиришга олиб келади. Ле-Шателье тамойили тизимнинг ўз температурасининг ортишига қарши реакциясига асосланган. Бунда иссиқлик оқими сабабли 1-тизимнинг энтропияси камаяди:

$$T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = C_V > 0,$$

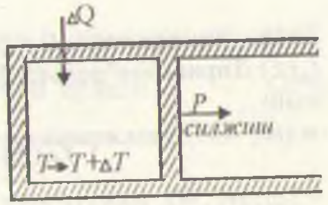
бундан

$$\Delta T = \frac{T\Delta S}{C_V} = \frac{\Delta Q}{C_V} < 0,\ \Delta Q < 0,\ \Delta S < 0.$$



4.7-расм.

2. Ле Шателье-Браун тамойили. Агар мувозанатдаги тизимга X таъсир бўлаётган бўлса, бу таъсирга тизимнинг билвосита реакцияси y шу таъсир X ни камайтиришга қаратилган бўлади.



4.8-расм.

Мисол. Модда иссиқлик ўтказмайдиган цилиндр ичига жойлаштирилган бўлиб, (қ. 4.8-расм), мувозанатда бўлсин. Мувозанат ҳолатда ички ва ташқи босимлар бир бирига миқдор жиҳатдан тенг бўлади; поршень [illegible] бўлади. Моддага ΔQ иссиқлик берилсин (X таъсир кўрсатилсин). У ҳолда мувозанат бузилади; модданинг температураси T ортади. Бу модданинг тўғри реакцияси. Бундан ташқари поршень остидаги модданинг босими, ҳажми ортиши мумкин. Бу — тизимнинг билвосита реакцияси (жавоби). Бунда поршень силжиши мумкин. Бу ҳолда, аёнки,

$$(\Delta T)_V > (\Delta T)_P.$$

Шундай қилиб, ҳажм ўзгармас бўлгандаги температура ўзгариши $(\Delta T)_V$ босим ўзгармас бўлгандаги $(\Delta T)_P$ дан (яъни поршень ўзгарадиган ҳолдагидан) катта. Бу иккинчи ҳолда поршеннинг ҳаракати тизимнинг билвосита реакцияси X таъсирни камайтиришга қаратилган.

4.14-§. НЕРНСТ ТЕОРЕМАСИ. ТЕРМОДИНАМИКАНИНГ УЧИНЧИ ҚОНУНИ

Бизга маълумки иссиқлик сиғими

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V > 0\,. \tag{255}$$

C_V нинг ҳар доим мусбатлигидан температуранинг ўзгариши билан ички энергиянинг монотон ўзгариши келиб чиқади.

Агар тизимнинг температураси нолга интилса, у имконияти бўлган энг кичик энергия E_0 га эга ҳолатда бўлади. Иккинчи томондан, мувозанат ҳолатда микроҳолатлар эҳтимолликлари тақсимоти функцияси

$$f_{\beta\nu}(E) = \frac{\beta^\nu}{\Gamma(\nu)}(E - E_0)^{\nu-1} e^{-\beta(E-E_0)}$$

билан аниқланади. $\theta = (1/\beta) \to 0$ бўлганда бу фун $f_{\beta\nu}(E)$ Диракнинг дельта-функциясига ўтиши бизга ма яъни

$$f_{\beta\nu}(E) = \delta(E - E_0)\,.$$

Бундан энг кичик энергияли микроскопик ҳолат ин дир деган маъно чиқади. Гайзенберг ноаниқлик доира ги энергия қийматларига мос келадиган динамик ҳолат ни квант механикаси нуқтаи назаридан ҳам кузатиш м кин эмас. Шу сабабли кузатиш мумкин бўлмаган y ҳола амалда статистик физикада ягона ҳолат деб қаралиши м кин.

Яккаланган тизимда энергия E таърифга кўра, яг қиймат E_0 ни қабул қилади; унинг тақсимот функция микроканоник тақсимот, яъни Диракнинг дельта-функ $\delta(E - E_0)$ дан иборатдир. Аммо E_0 энергияли яккалан тизимдаги зарраларнинг ҳаракати туфайли микроҳола сони N_y, чегараланган бўлса-да, жуда кўп бўлади.

Шу сабабли энг кичик энергияли тизимнинг микро латлари яккаланган тизимнинг микроҳолатларидан туб фарқли.

Ҳақиқатан, бу қаралаётган ҳолда энергия температур нинг камайиши билан квант флуктуацион фонгача камай иб боради. Масалан, қаттиқ жисмнинг осциллятор моде да ҳар бир осцилляторнинг энергияси $\hbar\omega / 2$ гача камай боради. Иккинчи томондан, энергиянинг қийматини аниқ лашдаги ноаниқлик Гейзенберг ноаниқлик муносабати кўра $\hbar\omega / 2$ тартибида.

Демак, энергия қийматининг ўзи ноаниқлик соҳаси $\hbar\omega /$ да ётади. Ҳозирги замон физикаси тасаввурига асосан бит макроҳолатга амалда битта микроҳолат мос келади.

Бундай ҳолда статистик йиғинди

$$Z = \sum_i e^{-\beta E_i} = e^{-\beta E} = e^{-\nu}\,. \qquad (257)$$

Бу ҳолда энтропия тенгламасидан

$$S = \nu + \ln Z = 0 \qquad (258)$$

[illegible] келиб чиқади. Демак, қуйидаги теорема ўринли:

$$\theta \to 0 \text{ да } S \to 0 \text{ бўлади.} \qquad (259)$$

Бу теоремани ***Нернстнинг кенгайтирилган*** (ёки ***умумий***) ***теоремаси*** деб атаймиз.

Тажриба натижалари шуни кўрсатдики (W. Nernst — В. Нернст, 1906 й.) бир жинсли тизимнинг температураси T нолга интилганда унинг энтропияси босимга, зичликка ёки фазага боғлиқ бўлмаган лимит (доимий қиймат)га интилади. М. Планк (1911 й.) бу доимий S_0 қийматни нолга тенг, яъни

$$\lim_{T \to 0} S = S_0 = 0 \qquad (260)$$

деб қабул қилишни таклиф этди.

(260) ифодани ***Нернст*** (ёки ***Нернст-Планк***) ***теоремаси*** дейилади. Тажрибалар натижаси бўлган бу (260) ифода термодинамиканинг биринчи ва иккинчи қонунлари билан биргаликда термодинамиканинг асосини ташкил этади ва уни ***термодинамиканинг учинчи қонуни*** деб аталади.

Статистик физика нуқтаи назаридан термодинамиканинг учинчи қонуни тизимни ташкил этган зарраларнинг бир-бирига нисбатан (кузатиладиган) ҳаракатларининг тўхтаганини ифодалайди (асосий ҳолатдаги зарра ҳаракати статистик физикада қаралмайди!), яъни бу ҳолда ягона динамик микроҳолат ва, демак, ягона статистик микроҳолатга эга бўлинади. Бундай воқеа муқаррар воқеа бўлиб, унинг эҳтимоллиги бирга тенгдир (термодинамик эҳтимоллик ҳам бирга тенг). Бундай ҳолдаги тизимнинг энтропияси нолга тенг бўлади (яъни бунда $W_i = 1$, $S_i = 0$, $S = 0$). Нернстнинг умумий теоремаси (259) дан $\theta_{\text{п}} = kT$ бўлганда, Нернст теоремасининг ифодаси келиб чиқади.

Энергия $\theta = U/\nu$ идеал θ_0 (кинетик энергияга боғлиқ) ва потенциал $\theta_{\text{п}}$ (потенциал энергияга боғлиқ) қисмлардан иборат, яъни

$$\theta = \theta_0 + \theta_{\Pi} .$$

Фараз қилайлик, $\theta_{\text{п}} < 0$ бўлсин. Бу ҳолда $\theta = \theta_0 - |\theta_{\Pi}|$. Нернстнинг умумий теоремасига асосан, $\theta = \theta_0 - |\theta_{\Pi}| \to 0$ бўлганда, $S \to 0$ бўлиши учун

$$\theta_0 \to |\theta_{II}| \qquad (26$$

бўлиши зарур. Агар $|\theta_{II}| = kT_0$ деб олсак, (261) ни

$$T \to T_0 \qquad (26$$

кўринишда ёзамиз. Демак, ҳар бир модда ўзининг хусу потенциалга эга эканлигига эътиборни қаратсак, ҳар би модда учун ўзининг хусусий абсолют температураси $T_п$ ма жуд эканлиги келиб чиқади.

Бу тасаввурга кўра, ҳар бир модда ўзининг эн (чегаравий) температурасига эга. Унинг температурас амалда шу T_0 температурагача тушириш мумкин. (261) и дадан кўринадики, идеал тизим учун $|\theta_{II}| = 0$ бўлганли дан унинг абсолют паст температураси $T_0 = 0$ бўлади.

Термодинамиканинг учинчи қонунидан, хусусан ис лик сиғими, термик коэффициентлар (иссиқликдан ке гайиш α, босимнинг термик коэффициенти β) ва бош шу каби катталиклар температура $T \to T_0$ бўлганда (хусус $T_0 = 0$ да) нолга интилади.

4.29-масала. Температура T нолга интилганда иссиқл сиғими C_x нолга интилиши, яъни

$$\lim_{T \to 0(T_0)} C_x = 0 \qquad (1)$$

эканлигини кўрсатинг.

Е ч и ш. Таърифга асосан, иссиқлик сиғими C_x учун

$$C_x = \left(\frac{dQ}{dT}\right)_x = T\left(\frac{dS}{dT}\right)_x \qquad (2)$$

ифода ўринли. Термодинамиканинг учинчи қонунига асос

$$\lim_{T \to 0(T_0)} S = \lim \frac{TS}{T} = \lim \frac{[\partial(TS)/\partial T]_x}{[\partial T)/\partial T]_x} = \lim\left[T\left(\frac{dS}{dT}\right)_x + S\right] =$$
$$= \lim[C_x + S] = \lim S + \lim C_x = 0. \qquad (3)$$

(3) дан, учинчи қонунга кўра

$$\lim C_x = 0 \qquad (4)$$

эканлиги кўрсатилади.

4.30-масала. Термик коэффициентлар:

$$\alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P, \quad \beta = \frac{1}{P}\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \qquad (1)$$

термодинамиканинг учинчи қонунига асосан $T \to 0$ да нолга интилишини кўрсатинг.

Ечиш.

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = -\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T, \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \qquad (2)$$

Максвелл муносабатлари бизга маълум. Учинчи қонунга асосан $T \to 0$ бўлганда тизимнинг энтропияси S босим P га, зичлик $\rho = 1/V$ га боғлиқ бўлмаган ҳолда доимийликка ([illegible] катталикка) интилади, демак $\Delta S \to 0$ бўлади. Буни эътиборга олинса, (2) да

$$\lim_{T\to 0}\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = 0, \; \lim_{T\to 0}\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = 0 \qquad (3)$$

(1) ва (3) га асосан,

$$\lim_{T\to 0}\alpha = 0, \; \lim_{T\to 0}\beta = 0\,. \qquad (4)$$

Изоҳ. Иссиқлик сиғими C учун

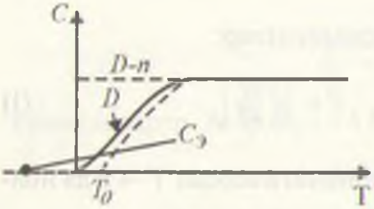
$$\theta\, dS = dQ = CdT$$

муносабатдан Нернстнинг умумий теоремасига асосан

$$S = \int_{T_0}^{T} \frac{C}{\theta} dT$$

ифодани оламиз. Бунда $T \to T_0$ бўлганда $S \to 0$ бўлганлиги учун, албатта, $T \to T_0$ бўлганда $C \to 0$ бўлиши шарт, акс ҳолда интеграл остидаги ифода (С/θ) чексиз катта бўларди.

Қаттиқ жисмнинг иссиқлик сиғими C нинг температурага боғланиши характери 4.9-расмда схематик кўрсатилган, бу ерда $C(T)$ чизиқнинг Дюлонг-Пти қонунидан оғиш



4.9-расм.

характери ва унинг чегар
си T_0 модданинг "қаттик
лик", "мўртлик" каби хосс
ларини характерлайди. А
фононларнинг ўзаро таъс
ри эътиборга олинса, ум
ман, Дебай қонуни

$$C = A(T - T_0)^3$$

кўринишда бўлиши лозим. Бу ерда келтирилган асосга кўр
электронлар тизими учун потенциал энергия (спин ўзар
таъсир бундан мустасно) итаришиш характерига эга бўли
ни сабабли $U_n > 0$. Бу ҳолда

$$\theta = \theta_0 + \theta_П$$

ифодадан $\theta \to 0$ бўлганда $\theta_0 < 0$ эканлиги келиб чиқади
Демак, $T = 0$ да электронлар тизимининг иссиқлик сиғим
$C_э$ нолга тенг эмас (4.9-расм).

$T = 0$ даги $C_э = a$ электронлар ўзаро итаришиш кучи би
лан боғлиқ. Назариянинг бу хулосасини тажрибада текши
риш мумкин.

Бизнингча, қаттиқ жисм иссиқлик сиғимининг Дюлон
Пти қонунидан четланишига ҳамда эгри чизиқ характери
қараб, унинг қаттиқлик қайишқоқлик ва бошқа хоссалари
ҳақида маълумот олиш мумкин. Унинг хусусий абсол
температураси T_0 ни аниқлаш потенциал энергия ҳақид
маълумот беради.

4.31-масала. Характеристик функциядан фойдаланиб,
гамма-тақсимот $f_{\beta\nu}(E)$ нинг $\theta \to 0$ бўлганда дельта-функци
яга ўтишини исботланг.

Ечиш. Характеристик функция $\varphi(\xi)$ таърифга кўра
қуйидагича аниқланади:

$$\varphi_{\beta\nu}(\xi) = \int_0^\infty e^{iE\xi} f_{\beta\nu}(E)dE, \qquad (1)$$

бунда

$$f_{\beta\nu}(E) = \frac{\beta^\nu}{\Gamma(\nu)} E^{\nu-1} e^{-\beta E}.$$

Демак,

$$\varphi_{\beta\nu}(\xi) = \frac{\beta^{\nu}}{\Gamma(\nu)} \int_0^{\infty} e^{iE\xi - \beta E} E^{\nu-1} dE .$$

Ўзгарувчини қуйидагича алмаштирайлик:

$$E(\beta - i\xi) = y .$$

Бунда интеграл қуйидаги кўринишга келади:

$$\varphi_{\beta\nu}(\xi) = \frac{\beta^{\nu}}{(\beta - i\xi)^{\nu}} \frac{1}{\Gamma(\nu)} \int_0^{\infty} e^{-y} y^{\nu-1} dy$$

Ёки бундан:

$$\varphi_{\beta\nu}(\xi) = \frac{\beta^{\nu}}{(\beta - i\xi)^{\nu}} = \frac{1}{(1 - i\xi / \beta)^{\nu}} = \frac{1}{(1 - i\xi\theta)^{\nu}} . \quad (2)$$

Бундан эса:

$$\lim_{\beta \to \infty} \varphi_{\beta\nu}(\xi) = 1, \quad \beta = 1 / \theta . \quad (3)$$

Демак, характеристик функция таърифи (1) га асосан

$$I = \int_0^{\infty} e^{iE\xi} f_{\beta\nu}(E) dE ,$$

тизим ҳолати ягона $E = 0$ қийматли (ёки асосий $E = E_0$ қийматли) ҳолатда бўлади. Демак, тақсимот функцияси

$$F(E) = \int_0^{E} f_{\beta\nu}(E) dE$$

битта нуқтага тўпланган. Шундай қилиб, гамма-зичлик дельта-функцияга ўтади(қ. Феллер [15] 573-бет), бошқача айтганда, (1) даги гамма-тақсимот дельта-функциядан иборат бўлади:

$$\lim_{\beta \to \infty} f_{\beta\nu}(E) = \delta(E) .$$

Изоҳ. $\beta \to \infty$ (ёки $\theta \to 0$) бўлганда статистик интеграл (йиғинди) Z нинг

$$Z = \sum_i e^{-\beta E_i} \quad (4)$$

ифодаси, ҳолат битта бўлганлиги учун

$$Z = e^{-\nu}$$

кўринишга келади. Энтропия тенгламаси

$$S = \nu + \ln Z$$

асосида

$$S = 0$$

келиб чиқади. Бу натижани, яъни Нернстнинг умумий теоремасини юқорида кўрдик.

2-и з о ҳ. Идеал газ учун $\beta \to \infty$ бўлганда

$$\frac{1}{Z} = \frac{h^{s}\beta^{\nu}g}{A\Gamma(\nu+1)} \tag{5}$$

ифодадан

$$Z \to 0$$

эканлиги ва, демак, $S = \nu + \ln Z$ асосида

$$S \to -\infty \ (\nu < \infty) \tag{6}$$

келиб чиқади. Худди шунингдек, идеал газ энтропияси

$$S_{\nu} = kS = C_{\nu}\ln T + lMn V + kS_{0} \tag{7}$$

ифодасидан ҳам $T \to 0$ бўлганда (6) ифода келиб чиқади.

Биринчидан, тартибсизлик даражасини аниқловчи статистик катталик S манфий бўлиши, бизнингча, маънога эга эмас. Чунки тартибсизлик даражаси нолга тенг бўлиши, бу тўла тартиблилик демакдир.

Иккинчидан, умумий ифодалар (4) ва (5) бу $\beta \to \infty$ чегаравий ҳолда бир-биридан фарқ қиладилар. Чегаравий ҳолда бундай бир-бирига мос келмаслик таажжубланарлидир.

(7) ифодадан $T \to 0$ да $S \to -\infty$ эканлиги келиб чиққанлиги сабабли адабиётда энтропия ифодаси (7) учун Нернст теоремаси ўринсиз дейилади. Идеал газ учун бу чегаравий ҳолда олинган зиддиятни қуйидагича тушунтирилади: паст температурада газларда айниш, жумладан суюқлик ва қат-

ниқ агрегат ҳолатларга ўтиш юз беради. Бундай ҳолатлар учун идеал газ энтропияси ифодасининг (7) кўриниши ўринли бўлади. (Масалан, қ. [14] 194-бет).

Аслида масалани чуқурроқ қаралса, термодинамик усул билан Нернст теоремаси орасида тафовут бўлмаслилига ишонч ҳосил қилиш мумкин ва, демак, адабиётдаги қўшимча тушунтиришларга ҳам эҳтиёж бўлмаслиги мумкин.

Ҳақиқатан ҳам, $\beta \to \infty$ ёки $\theta \to 0$ ёхуд $U \to 0$ (идеал газ учун $T \to 0$) бўлиши, энергия қийматининг узлуксиз ўзгаради дейилишига олиб келади. Бу эса физикадаги умумий тамойил $h \to 0$ бўлгандаги лимитини аниқлаш лозим бўлади:

$$\lim_{\beta\to\infty, h\to 0} \frac{1}{Z} = \frac{h^s \beta^\nu g}{A\Gamma(\nu+1)} . \tag{8}$$

Бу ноаниқликни топиш учун (4) ва (5) ларни эквивалент деб қараб, (4) ни $\beta \to \infty$ бўлгандаги лимитига тенглаштириш мақсадга мувофиқдир. Бу ҳолда:

$$\lim_{\beta\to\infty, h\to 0} \frac{1}{Z} = \frac{h^s \beta^\nu g}{A\Gamma(\nu+1)} = e^\nu . \tag{9}$$

Бундай чегаравий ҳолда

$$\lim_{\beta\to\infty, h\to 0} h^s \beta^\nu g = A\Gamma(\nu+1)e^\nu . \tag{10}$$

N та заррадан иборат идеал газ учун

$$s = 3N, \nu = 3N/2, g = N^N.$$

Буларни эътиборга олсак, (10) дан:

$$\lim_{\beta\to\infty, h\to 0} h^2 \beta = \frac{2\pi e m}{n^{2/3}} \tag{11}$$

Бунда $\beta = 1/kT_0$ эканлигидан, бу чегаравий ҳолда:

$$\lim_{\beta\to\infty, h\to 0} (T_0 / h^2) = \frac{1}{2\pi e k} \frac{n^{2/3}}{m} \tag{12}$$

Бу (12) шарт бажарилганда, Сакур-Тетрод тенгламаси (14) дан ҳам Нернст теоремаси келиб чиқади. Одатдаги умумий фикр: идеал газ учун Нернст теоремаси ёки терм динамиканинг учинчи қонуни бажарилмайди, дейишга ўри қолмайди. Аксинча, бизнинг қарашимизда, идеал ги учун, яъни $\theta_0 = 0$ учун Нернст теоремасининг ҳозирги з мон таърифи тўла бажарилади. Термодинамика усули бил олинган (7) ни идеал газ учун Сакур-Тетрод тенглам (144) билан солиштириб,

$$S_0 = \ln\left[\left(\frac{1}{N}\frac{2\pi emk}{h^2}\right)^{2/3}\right]^N$$

эканлигини кўрамиз; бунда e — натурал логариф асоси. Буни ҳисобга олсак, (7) да Гиббс парадокси ҳам пайдо бўлмайди Умумий ҳолда эса, бизнингча, Нернст умумий теорема ўринли бўлади.

4.32-масала. Термодинамик усул билан олинган энтропи

$$S = C_v \ln T + R \ln V + S_0 \tag{1}$$

ифодаси билан Сакур-Тетрод тенгламаси

$$S = \frac{3N}{2} + \frac{3N}{2}\ln\left[\frac{1}{n^{2/3}}\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)\right] \tag{2}$$

ни солиштириб, S_0 ифодасини топинг.

Ечиш. $S_г = kS$ эканлигини эътиборга оламиз. Идеал га учун $C_V = 3Nk/2$, $R = Nk$, kS_0 эканлигидан:

$$S = \frac{3N}{2}\ln T + N\ln V + S_0\ . \tag{3}$$

(2) ни ёзамиз:

$$S = \frac{3N}{2} + \frac{3N}{2}\ln T + N\ln V + \frac{3N}{2}\ln\left(\frac{2\pi mk}{h^2}\right) - \ln N^N .$$

Бу ифодани (3) га тенглаштирсак:

$$S_0 = \frac{3N}{2} + \frac{3N}{2}\ln\left(\frac{2\pi mk}{h^2}\right) - \ln N^N =$$

$$= \frac{3N}{2}\ln\left(\frac{2\pi mke}{h^2}\right) - \ln N^N = \ln\left[\frac{1}{N}\left(\frac{2\pi mk}{h^2}\right)^{3/2}\right]^N .$$

$$S_0 = \ln\left[\frac{1}{N}\left(\frac{2\pi emk}{h^2}\right)^{3/2}\right]^N \qquad (4)$$

[illegible]. Битта заррага тўғри келган $s_0 = S_0/N$ ни топайлик.

$$s_0 = \ln\left[\frac{1}{N}\left(\frac{2\pi emk}{h^2}\right)^{3/2}\right] \qquad (5)$$

Шундай қилиб, интеграл доимийси S_0 зарралар сони N нинг ҳамда зарра массаси m нинг функцияси экан.

V БОБ

ФАЗАЛАР МУВОЗАНАТИ ВА ФАЗАВИЙ ЎТИШЛАР

5.1-§. ТЕРМОДИНАМИК МУВОЗАНАТ ШАРТЛАРИ

Термодинамиканинг иккинчи қонунига асосан ҳар қандай тизим мувозанат ҳолатга келади. Бу мувозанат ҳолатда уни характерлайдиган термодинамик потенциал (функция), масалан $J(x)$ экстремумга эришади, яъни мувозанат ҳолатда $J(x)$ нинг биринчи тартибли ҳосиласи нолга тенг бўлади:

$$\left(\frac{\partial J(x)}{\partial x}\right)_0 = 0. \qquad (1)$$

Параметр x нинг мувозанатдаги қийматида (масалан, $x = x_0$ да) $J(x)$ функция максимум бўлиши учун $J(x)$ нинг иккинчи тартибли ҳосиласи манфий ишорали, яъни

$$\left(\frac{\partial^2 J(x)}{\partial x^2}\right)_{x=x_0} < 0, \qquad (2)$$

бўлиши зарур, минимумга эга бўлиши учун эса мусбат ишорали бўлиши керак:

$$\left(\frac{\partial^2 J(x)}{\partial x^2}\right)_{x=x_0} > 0, \qquad (3)$$

Термодинамик тасаввурга кўра, тизимга ташқи таъ бўлмаса, у узоқ вақт шу мувозанат ҳолатда бўлади, им термодинамик мувозанат ҳолат барқарордир. Ҳолатнинг барқарорлик мезони (критерияси) термодинамик потенци-алнинг экстремумга эришганлигидир. Тизимнинг термоди-намик потенциали J, босим P, ҳажм V, температура T зарралар сони N га нисбатан аниқланган, яъни $J(P, V,$ $N)$ бўлсин. Қуйидаги бир неча ҳолни кўрайлик.

1. Тизим яккаланган бўлсин; таърифга кўра

$$dE = 0,\ dN = 0,$$

бу ҳолда, таъриф бўйича, ички энергия ўзгармайди, ями $dU = 0$.

Бизга

$$dU = TdS - PdV + \mu dN$$

экани маълум. Тизимнинг ҳажми ўз-ўзидан кенгайиши мум кин. Бу ҳолда $dS > 0$ бўлади ва, демак, S максимумга ин тилади. Агар ҳажм V доимий бўлса, бундай тизим барқар мувозанатда бўлиши учун

$$dS = 0, \tag{6}$$

$$\left(\frac{\partial^2 S}{\partial x^2}\right) < 0 \tag{7}$$

бўлиши талаб этилади.

2. Тизим учун доимий температура T, доимий ҳажм V доимий зарралар сони N бўлсин. Бу ҳолда бизга маълумки

$$dF = -SdT - PdV + \mu dN \tag{8}$$

Бу берк тизимда энергия ўзгариши мумкин, зарралар сони N ўзгармайди, ҳажм V ҳам ўзгармайди. Тизимда жара ёнлар ўз-ўзидан бораётган бўлса, бу ҳолда температура (ёки ҳажм) ортиши мумкин, бу ҳолда $dF < 0$ эканлиги талаб этилади. Мувозанат ҳолатда бундай берк тизимда $dT = 0$, $dV = 0$, $dN = 0$ бўлгани учун F минимум қиймат қабул қила ди, яъни $dF = 0$,

$$\left(\frac{\partial^2 F}{\partial x^2}\right)_{x = x_0} > 0. \tag{9}$$

3. Тизим P, T, N ларга нисбатан аниқланган бўлса, бизга маълумки,

$$d\Phi = -SdT - VdP + \mu dN. \qquad (10)$$

Тизимда жараён ўз-ўзидан кечаётган бўлса, $\Phi = F + PV$ ва F минимумга интилишидан Φ ҳам минимумга интилиши келиб чиқади, яъни

$$d\Phi < 0. \qquad (11)$$

Мувозанат ҳолатда $dT = 0$, $dP = 0$, $dN = 0$ бўлганидан

$$d\Phi = 0, \left(\frac{\partial^2\Phi}{\partial x^2}\right)_{x=x_0} > 0 \qquad (12)$$

бўлади, яъни термодинамик потенциал минимум қиймат қабул қилади. Тизимнинг термодинамик функциясининг, масалан, энтропиясининг бир неча максимумлари мавжуд бўлиши мумкин. Тизимнинг энг катта максимумга тўғри келган ҳолати стабиль (абсолют турғун), мувозанатли ҳолат нисбатан кичик қийматли максимумларга тўғри келган ҳолатлари эса метастабиль ҳолатлар дейилади. Тизим метастабиль ҳолатда бўлса, флуктуациялар туфайли метастабиль ҳолатлардан чиқиб абсолют стабиль ҳолатга — термодинамик мувозанат ҳолатга келиши мумкин. Аммо баъзан тизимнинг метастабиль ҳолатидан ўзининг асосий термодинамик мувозанат ҳолатига келиши учун шунчалик катта вақт талаб қилади (яъни флуктуация туфайли ўтиши эҳтимоли шунчалик кичик бўладики) бу метастабиль ҳолатни стабиль (термодинамик мувозанатдаги ҳолат) деб ҳисобланиши амалий жиҳатдан мумкин бўлади. Масалан, одатдаги шиша метастабиль (аморф) ҳолатда бўлади, у асосий термодинамик мувозанат ҳолатига ўтиб кристалланиши учун жуда кўп йиллар керак бўлади. Фараз қилайлик, тизим T, P, U, S, V параметрли (қийматли) мувозанат ҳолатдан унга жуда яқин ҳолатга P, T доимий бўлганда қайтмас жараён билан ўтсин. Бу мувозанат ҳолатга келганда U_1, S_1, V_1 қийматлар қабул қилган бўлсин. Бу ҳолда, термодинамиканинг II қонунига мувофиқ, тизимнинг термодинамик потенциали Φ камаяди, яъни

$$\Delta\Phi = U - U_1 - T(S - S_1) + P(V - V_1) < 0. \qquad (13)$$

Фараз қилайлик, тизим P_1, T_1, U_1, S_1, V_1 мувозанат ҳолатдан P_1, T_1 доимий бўлганда қайтмас жараён билан P_1, T_1, U, S, V мувозанат ҳолатга ўтсин. Бу ҳолда ҳам термодинамик потенциал Φ камаяди, яъни:

$$\Delta\Phi = U_1 - U - T_1(S_1 - S) + P_1(V_1 - V) < 0. \quad (14)$$

(13) ва (14) ларни қўшиб, $(S_1 - S)(T - T_1) + (P_1 - P)(V_1 - V) < 0$ ёки

$$(S_1 - S)(T_1 - T) - (P_1 - P)(V_1 - V) > 0 \quad (15)$$

тенгсизликни оламиз. Икки мувозанат ҳолатнинг параметрлари қийматларининг фарқини ифодаловчи тенгсизлик (15) ни

$$\Delta S \Delta T - \Delta P \Delta V > 0 \quad (16)$$

кўринишда ёзайлик. (15) ёки (16) муносабат тизим мувозанати барқарорлигининг етарли шартидир.

Бир мувозанат ҳолатдан иккинчи мувозанат ҳолатга ҳар хил ўтишларда турғунликнинг муайян критерийларини (шартларини) аниқлаш мумкин. Масалан, тизим изохорик жараён билан ўтса, (16) дан

$$\Delta S_V \Delta T > 0 \quad (17)$$

шарт келиб чиқади. Бунда $\Delta S_V > 0$ эканлигидан $\Delta T > 0$ эканлиги келиб чиқади.

$$\Delta S_V = \frac{1}{T} C_V \Delta T > 0$$

ифодадан

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V > 0 \quad (18)$$

шарт бажарилиши келиб чиқади, яъни бундай ҳолда тизим ҳолатининг барқарорлик шарти (18) дан иборатдир.

Агар тизим бир мувозанат ҳолатдан иккинчи мувозанат ҳолатга изотермик жараён билан ўтган бўлса (яъни $\Delta T = 0$ бўлса) (16) дан мувозанатнинг барқарорлиги учун

$$-\Delta P_T \Delta V > 0 \quad (19)$$

шарт келиб чиқади. Ҳолатлар бир-бирига жуда яқин бўлганда

$$dP_T = \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \Delta V$$

[illegible] фойдаланиб, (16) ни ёзамиз:

$$-\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T (\Delta V)^2 > 0.$$

Бунда $(\Delta V)^2 > 0$ бўлганлиги учун мувозанатнинг барқарорлигини

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T < 0 \quad (20)$$

[illegible] бажарилишини талаб этади.

11 §. ГОМОГЕН ТИЗИМНИНГ МУВОЗАНАТ ШАРТИ

Аввал фаза ва компонент тушунчалари билан танишайлик.

1. **Компонент тушунчаси.** Тизим n хил молекуладан ташкил топган бўлсин. Агар молекулалар орасида кимёвий реакциялар бўлмаса, бундай тизимни n компонентли дейилади. [illegible] хиллар сонига компонентлар сони тенг бўлади. Агар тизимни ташкил этган ҳар хил молекулалар орасида кимёвий реакциялар, масалан, m та реакция мавжуд бўлса, компонентлар сони хиллар сонидан m тача кам бўлади. Масалан,

$$J_2 + H_2 = 2JH,$$

$$2H_2 + O_2 = 2H_2O,$$

$$2SO_2 + O_2 = 2SO_3.$$

Бунда сув H_2 ва O лардан ташкил топганига қарамай битта компонент. Агар тизим H_2, O_2 ва H_2O аралашмадан иборат деб қаралса, хиллар сони 3 та, реакция битта деб қаралса (масалан, $2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O$), унда 2 та компонентли тизим (H_2O ва O_2 ёки H_2) ҳосил бўлади. Бошқа реакцияларга нисбатан ҳам шундай фикр айтилади. Компонент тизимнинг шундай қисмики, унинг миқдори бошқа компонентлар миқдорининг ўзгаришига боғлиқ бўлмайди. Масалан, 1 кг сув ва 1 кг спиртдан ташкил топган тизимнинг сув компонентининг миқдори ҳар қанча ўзгартирилмасин, шу [illegible] 1 кг спирт миқдори ўзгармайди (реакция мавжуд эмас деб қаралади).

Тизим n та компонентдан ташкил топган бўлиб, понентнинг массаси m^k га тенг бўлсин. Бу ҳолда

$$C^{(k)} = m^{(k)}/M$$

k компонентнинг концентрацияси бўлади; M — тизим массаси; $k = 1, 2, \dots, n$ эркин концентрациялар сони понентлар сонидан битта кам бўлади, яъни $n - 1$ га бўлади.

2. Фаза тушунчаси. Физик хоссалари ҳамма нуқта бир хил бўлган тизим ***гомоген тизим*** дейилади; бир гомоген тизимдан ташкил топган тизим ***гетероген*** дейилади. Физик бир жинсли жисмни ***фаза*** дейилади. роген тизим икки ва ундан кўп фазадан ташкил бўлиши мумкин.

Мисол. Сув ва спирт тўла аралашиб бир жинсли ҳосил қилган бўлса, уни ***бир фазали тизим*** дейилади, нечта компонентдан иборат газ аралашма ҳам бир бўлиши мумкин; тизим сув ва муздан иборат бўлса, тизимни ***икки фазали гетероген тизим*** дейилади. характерли томони (белгиси) шундан иборатки, у фазалардан аниқ чегара билан ажралиб туради: Бир нентанинг, масалан, сувнинг агрегат ҳолатлари қаттиқ, ва буғ фазаларни ташкил этади. Аммо агрегат ҳолатлари (плазма ҳолатни алоҳида деб қаралмаса), фазалар сони кўп бўлиши мумкин; масалан, музнинг 6 хил циялари — фазалари мавжуд; магнит кристалл қаттиқ нинг ферромагнит, парамагнит фазалари мавжуд; қаттиқ жисмнинг нормал ва ўта ўтказувчанлик (фазалари) мавжуд.

Гомоген тизимнинг мувозанат шартини кўрайлик. зим физик бир жинсли n та компонентдан иборат Бу гомоген тизимнинг термодинамик потенциали

$$\Phi = \Phi(P, T; N_1, N_2, \dots, N_n)$$

компонентлар зарралари сонлари $N_1, N_2, \dots, N_n$ га бўлади. Температура ва босим доимий бўлганда мик потенциалнинг ўзгариши мувозанат ҳолатда нолга яъни:

$$d\Phi = \frac{\partial \Phi}{\partial T} dT + \frac{\partial \Phi}{\partial P} dP + \frac{\partial \Phi}{\partial N_1} dN_1 + \frac{\partial \Phi}{\partial N_2} dN_2 + \dots + \frac{\partial \Phi}{\partial N_i} dN_i + \dots$$

$$\sum_i \mu_i dN_i = 0 \qquad (22)$$

[illegible]

$$\mu_i = \frac{\partial\Phi}{\partial N_i} \qquad (23)$$

компонентнинг кимёвий потенциали. Тизимда кимёвий реакциялар, шу жумладан диссоциациялар ва полимеризациялар бўлса, зарралар сони N_i ўзгаради ва $dN_i \neq 0$ бўлади. Кимёвий реакцияларда зарралар сонининг ўзгариши dN_i (ёки компонента массасининг ўзгариши dm_i) стехиометрик коэффициент ν_i га мутаносиб бўлади. Масалан,

$$J_2 + H_2 = 2JH$$

реакцияда J ва H молекулалар сони (ёки унинг ўзгариши) $\nu_{JH} = 2$ га, J_2 ва H_2 молекулалар сонлари эса $\nu_{J2} = 1$ ва $\nu_{H2} = 1$ га мутаносибдир. Шундай қилиб,

$$dN_i \sim \nu_i$$

назарда тутиб, гомоген тизимнинг мувозанати шарти (22) ни

$$\sum_i \mu_i \nu_i = 0 \qquad (24)$$

кўринишда ёзамиз.

Идеал газлар учун (24) ифодани кўрайлик. Ички энергия ва энтропия аддитивлигидан эркин энергияни

$$F = U - TS = \sum_i n_i U_i - T\sum_i n_i S_i = \sum_i n_i (U_i - TS_i) = \sum_i n_i F_i$$

кўринишда ёзиш мумкин; бунда U_i ва S_i – i компонентли газнинг бир молининг ички энергияси ва энтропияси (ара- [illegible] V ҳажмни эгаллагандан сўнг):

$$U_i = C_{V_i} T,\ S_i = C_{V_i} \ln T + R\ln V/n_i + S_{oi}$$

Маълумки,

$$\mu_i = \left(\frac{\partial\Phi}{\partial n_i}\right)_{pT} = U_i - TS_i + PV = -RT\ln\frac{V}{n_i} + U_i + RT - TC_{V_i}\ln T -$$

$$- TS_{oi} = RT\ln n_i - RT\ln V_i + U_i + RT - TCv_i \ln T - TS_{oi} =$$

$$= RT\ln C_i + f(T),$$

бунда $n_i = C_i N$ эканлиги назарда тутилди. (24) мувоз
шартини ёзамиз:

$$\sum_i \mu_i \nu_i = RT \sum_i \nu_i \ln C_i + f(T) \sum_i \nu_i = 0$$

Бундан

$$\sum_i \nu_i \ln C_i = -\frac{f(T)}{RT} \sum_i \nu_i = \ln K(T, P)$$

ёки

$$\prod_i C^{\nu_i} = K(T, P). \qquad (2$$

(25) ифодани ***массаларнинг таъсир қонуни*** дейилади; $K(T$
ни ***кимёвий реакциянинг константаси*** дейилади. Умум
ҳолда K босимга ҳам боғлиқ.

5.3-§. ГЕТЕРОГЕН ТИЗИМНИНГ МУВОЗАНАТ ШАРТИ. ФАЗАЛАР ҚОИДАСИ

n та компонента ва r та фазали яккаланган гетерог
тизим берилган бўлсин, шу тизимнинг мувозанат шарти
аниқлайлик. Қулайлик учун тизим икки қисмдан (фа
дан) иборат бўлсин. Уларнинг ҳар бири мувозанатда бўл
умумий тизим эса мувозанатда бўлмасин. Бу қисмлар (ф
залар) мувозанатга келиши учун улар иш бажариши,
сиқлик алмашиниши рўй бериши ва зарралар бир фаз
иккинчи фазага ўтишлари мумкин.

Бу фазалардаги мувозанатдаги жараёнлар учун термоди
намиканинг асосий муносабатини ёзамиз:

$$T_1 dS_1 = dU_1 + P_1 dV_1 - \mu_1 dN_1,$$

$$T_2 dS_2 = dU_2 + P_2 dV_2 - \mu_2 dN_2. \qquad (26$$

Умумий тизим яккаланган бўлгани учун

$$-dU_1 = dU_2, \quad dV_1 = -dV_2, \quad dN_1 = -dN_2, \qquad (27$$

чунки

$$U = U_1 + U_2 = \text{const}, \; V = V_1 + V_2 = \text{const}, \; N_1 + N_2 = \text{cons}$$

Фазалар мувозанати (яккаланган тўла тизимнинг мувозанати) унинг энтропияси максимум қийматга эришганда, яъни

$$dS = dS_1 + dS_2 = 0 \qquad (28)$$

ҳолатда содир бўлади. (27) ва (28) ни назарда тутиб, (26) дан

$$\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)dU_1 + \left(\frac{P_1}{T_1} - \frac{P_2}{T_2}\right)dV_1 + \left(\frac{\mu_2}{T_1} - \frac{\mu_1}{T_2}\right)dN_1 = 0 \qquad (29)$$

ифодани оламиз. Бунда dU_1, dV_1, dN_1 ихтиёрий ўзгариши мумкин бўлганлиги сабабли (29) тенгликдан фазалар мувозанатда бўлиши учун уларнинг температуралари, босимлари ҳамда кимёвий потенциаллари бир-бирига тенг бўлиши келиб чиқади:

$$T_1 = T_2,$$
$$P_1 = P_2, \qquad (30)$$
$$\mu_1 = \mu_2.$$

Фазалар температуралари тенглиги $T_1 = T_2$ да иссиқлик алмашиниши бўлмайди, термик мувозанат юзага келади; босимлар тенглиги $P_1 = P_2$ да механик мувозанат юзага келади, механик иш бажарилмайди; кимёвий потенциаллар тенглиги $\mu_1 = \mu_2$ да диффузия жараёни тўхтайди, зарраларнинг бир фазадан иккинчи фазага устун равишда ўтиши тўхтайди.

Агар фазалар температуралари ва босимлари тенг ($T_1 = T_2$ ва $P_1 = P_2$) бўлсаю, аммо кимёвий потенциаллари тенг бўлмаса, яъни $\mu_1 \neq \mu_2$ бўлса, тизимнинг фазалари орасида бирининг иккинчисига устун равишда зарралар ўтиши юз беради. Бу ҳолда мувозанат қарор топгунга қадар тизимнинг энтропияси ортиб боради, яъни (28) ва (29) дан:

$$dS = \frac{\mu_2 - \mu_1}{T_1} dN_1 \geq 0. \qquad (31)$$

Агар $\mu_2 > \mu_1$ бўлса, биринчи фаза зарралари сони ортиб боради $dN_1 > 0$. Демак, зарралар кимёвий потенциали кичик бўлган фаза томон ўтадилар.

Агар икки фазали тизим фақат битта компонентдан иборат бўлса, кимёвий потенциал (термодинамик потенциал) фа-

қат босим P ва температура T нинг функцияси бўли
фазалар мувозанати

$$\mu_1(P, T) = \mu_2(P, T)$$

тенгликдаги (P, T) лардан бирининг ўзгариши функци
фатида иккинчисининг ўзгаришига мослаштирилади,
фазалар мувозанатида T, P ларни ихтиёрий ўзгарт
бўлмайди.

Гетероген тизим учун умумий ҳолда фазалар ораси
ханик ва термик мувозанат бўлганда

$$P_1 = P_2 = ... = P_r,$$
$$T_1 = T_2 = ... = T_r$$

тенгликлар бажарилади. Фазалар орасида зарралар ўт
тўхтаб, мувозанатга келган бўлса, уларнинг кимёвий
тенциаллари бир-бирига тенг бўлади:

$$\mu_1^k = \mu_2^k = ... = \mu_r^k,\ k = 1,..,n$$

Бунда кимёвий потенциал температура T, босим
концентрациялар C_i^k нинг функциясидир; пастки ин
$i = \overline{1,r}$ фазани кўрсатади.

n та компонента ва r та фазадан иборат гетероген
зимни тавсифлайдиган термодинамик параметрлар сони
аниқлайлик. Тизимнинг ҳар бир фазасини характерлай
ган параметрлар — бу $n - 1$ та концентрация ва P, T па
метрлардан иборат. P ва T параметрлар ҳамма фазалар у
умумийдир. Демак, r та фазалардаги ўзгарувчилар сони

$$2 + (n - 1)r$$

ифода билан аниқланади. r та фаза мувозанатда бўли
учун уларнинг ҳар бир компонентасининг кимёвий пот
циаллари, (33) га асосан, бир-бирига тенг, яъни

$$\mu_1' = \mu_2' = ... = \mu_r'$$
$$\mu_1'' = \mu''2 = ... = \mu_r''$$
$$......................$$
$$\mu_1^n = \mu_2^n = ... = \mu_r^n$$

бўлиши керак. Бундаги тенгламалар сони $n(r-1)$ та. Демак, қаралаётган гетероген тизимнинг мувозанатдаги ҳолатини аниқловчи эркин параметрлар сони

$$N = 2 + (n-1)r - (r-1)n = n + 2 - r \qquad (36)$$

бўлади. N тизимнинг ***термодинамик эркинлик даражалари*** сони дейилади. Ўзининг маъносига кўра $N \geq 0$, демак,

$$r \leq n + 2. \qquad (37)$$

Демак, n та компонентдан иборат тизимнинг $n + 2$ тадан ортиқ бўлмаган фазалари мувозанатда бўлиши мумкин. Бу (37) ифодани ***Гиббснинг фазалар қоидаси*** дейилади.

5.4-§. ИККИ ФАЗАНИНГ МУВОЗАНАТИ. УЧЛАНМА НУҚТА

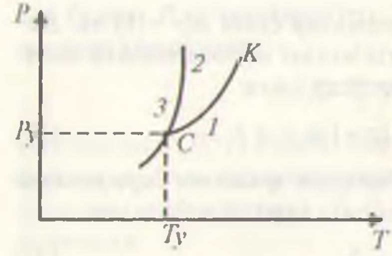
Бир компонентли тизимни кўрайлик. Агар бу тизим бир фазали бўлса, унинг мувозанатдаги ҳолатини тавсифлайдиган параметрлар сони $N = n + 2 - r$ дан $n = 1$, $r = 1$ бўлгани учун $N = 2$ бўлади. Бу ҳолда тизимнинг термодинамик эркинлик даражалари 2 та, яъни босим ва температурадир. Уларни маълум оралиқда ихтиёрий ўзгартирилса ҳам фаза ўзгармайди. Тизим икки фазада мувозанат ҳолатда бўлсин (масалан, сув ва муз). Бу ҳолда тизимнинг термодинамик эркинлик даражалари сони $N = 1$ бўлади. Табиийки, фазаларнинг температуралари T_1, T_2, ва босимлари P_1, P_2 ўзаро тенг, яъни

$$T_1 = T_2,\ P_1 = P_2 \qquad (38)$$

бўлиши шарт. Булардан ташқари бундай гетероген тизим мувозанатда бўлиши учун бу икки фазанинг кимёвий потенциаллари тенг, яъни

$$\mu_1(P,\ T) = \mu_2(P,\ T) \qquad (39)$$

бўлиши керак. Бу тенгламадан икки фаза мувозанатда бўлганда температура T ва босим P орасидаги боғланиш аниқланиши мумкин. Бошқача айтганда, икки фаза температура ва босимнинг ихтиёрий қийматларида мувозанатда бўла олмайди, балки (39) тенгламани қаноатлантирадиган температура ва босим қийматларидагина мувозанатда бўла олади,



5.1-расм.

яъни T ва P лардан биттаси эркин ўзгарувчи, иккинчиси унинг функцияси сифатида ўзгаради.

Худди икки фаза мувозанатидаги каби, уч фазанинг мувозанати учун

$$N = 2 + n - r = 0 \text{ ва}$$

$$T_1 = T_2 = T_3; P_1 = P_2 = P_3$$

$$\mu_1(P, T) = \mu_2(P, T), \quad (40)$$

$$\mu_2(P, T) = \mu_3(P, T) \quad (41)$$

шартлар бажарилиши зарур. Демак, учта фаза мувозанатда бўлганда тизимнинг термодинамик эркинлик даражалари сони N нолга тенг, яъни эркин ўзгарувчилар бўлмайди. Уч фазанинг мувозанати (40) ва (41) алгебраик тенгламаларни қаноатлантирадиган P ва T нипг қийматлари билан аниқланадиган битта ҳолатда содир бўлади. Бу нуқтани ***учланма нуқта*** дейилади. Икки фаза ва учта фазанинг мувозанатларини (39), (40), (41) тенгламалар асосида графикда тавсифлайлик (қ. 5.1-расм). Бу мувозанат чизиги (39) асосида (агар унинг ошкор кўриниши маълум бўлса) олинади. Уч фазанинг мувозанати 5.1-расмда координаталари (40) ва (41) асосида аниқланадиган учланма C нуқта билан кўрсатилган. Нуқтанинг координаталари $T_у$ ва $P_у$ ни (40) ва (41) тенгламаларни ечиб (унинг ошкор кўриниши маълум бўлса) аниқланади.

5.5-§. ФАЗАВИЙ ЎТИШЛАР

Кўп фазали (гетероген) тизим номувозанат ҳолатда бўлса моддалар бир фазадан иккинчи фазага ўтишлари мумкин. Масалан, модда суюқ ҳолатдан газ ёки қаттиқ ҳолатга ўтиши, модданинг ферромагнит фазадан парамагнит фазага ўтиши, металлнинг нормал ҳолатдан ўта ўтказувчанлик ҳолатига ўтиши, гелий I нинг гелий II га айланиши фазавий ўтишларга мисол бўлади.

Фазавий ўтишлар икки турли бўлади: биринчи тур фазавий ўтишда яширин иссиқлик ажралади (ёки ютилади) ва солиштирма ҳажм (зичлик) ўзгаради; масалан, буғнинг суюқликка айланиши, суюқликнинг қаттиқ ҳолатга ўтиши биринчи тур фазавий ўтишлардир.

Иккинчи тур фазавий ўтишда яширин иссиқлик ажралмайди ёки ютилмайди ҳамда солиштирма ҳажм ўзгармайди. Лекин бошқа хоссалар, масалан, иссиқлик сиғими ўзгаради (масалан, қаттиқ жисм ферромагнетикнинг Кюри температурасидан юқорида парамагнетикка айланиши, гелий I нинг 2,2 К да гелий II га айланиши ва бошқалар).

Икки фазали гетероген тизим мувозанат ҳолатда бўлсин. Бу ҳолда фазаларнинг кимёвий потенциаллари ёки солиштирма термодинамик потенциаллари $\varphi_1(P,\ T)$ ва $\varphi_2(P,\ T)$ бир бирига тенг бўлади (фазаларнинг мувозанат шарти):

$$\varphi_1(P,\ T) = \varphi_2(P,\ T). \tag{42}$$

Фазалар мувозанатини бузмасдан термодинамик потенциалларини ўзгартирайлик:

$$\varphi_1(P,\ T) + \mathrm{d}\,\varphi_1(P,\ T) = \varphi_2(P,\ T) + \mathrm{d}\,\varphi_2(P,\ T)$$

Агар бунда температуранинг ўзгаришига мос равишда босими (42) асосида ўзгартирилса, фазалар мувозанати бузилмайди, яъни:

$$\frac{\partial\varphi_1(P,T)}{\partial T} + \frac{\partial\varphi_1(P,T)}{\partial P}\frac{dP}{dT} = \frac{\partial\varphi_2(P,T)}{\partial T} + \frac{\partial\varphi_2(P,T)}{\partial P}\frac{dP}{dT}. \tag{43}$$

Бунда

$$\left(\frac{\partial\varphi_1}{\partial T}\right)_P = -S_1,\ \left(\frac{\partial\varphi_2}{\partial T}\right)_P = -S_2,$$

$$\left(\frac{\partial\varphi_1(P,T)}{\partial P}\right)_T = \vartheta_1,\ \left(\frac{\partial\varphi_2(P,T)}{\partial P}\right)_T = \vartheta_2$$

эканлигини назарда тутиб, (43) ни

$$\frac{dP}{dT} = \frac{S_2 - S_1}{\vartheta_2 - \vartheta_1} \tag{44}$$

кўринишга келтирамиз; бунда S_1, S_2 ва ϑ_1, ϑ_2 мос равишда фазаларнинг солиштирма энтропиялари ва солиштирма ҳажмлари.

Мисол. Идишда сув ва сув устидаги идиш қопқоғи остида (поршень тагида) буғ мувозанат ҳолатда бўлсин. Агар босимни оширсак, буғнинг бир қисми сувга айланиши билан босим ошишига тескари жараён — босим камайиши содир бўлади. Бошқача айтганда, Ле-Шателье тамойилига мувофиқ босим ошишиға тескари йўналишда жараён кетади. Фазалар мувозанати бузилмаслиги учун температурани босимга мос равишда ошириш зарур.

5.6-§. БИРИНЧИ ТУР ФАЗАВИЙ ЎТИШ. КЛАПЕЙРОН — КЛАУЗИУС ТЕНГЛАМАСИ

Биринчи тур фазавий ўтишда энтропия S, солиштирма ҳажм V ўзгаради. Улар фазалар чегарасида сакраб ўзгаради, яъни:

$$S_2 - S_1 \neq 0, \quad V_2 - V_1 \neq 0. \qquad (45)$$

Шу тур фазавий ўтишда яширин иссиқлик q ажралиб чиқади ёки ютилади, яъни:

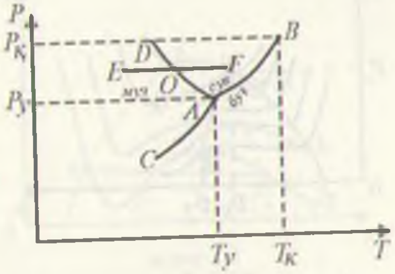
$$T\left(S_2 - S_1\right) = T\Delta S = \Delta Q \equiv q. \qquad (46)$$

(46) ни назарда тутиб, (44) ни

$$T\frac{dP}{dT} = \frac{q}{\vartheta_2 - \vartheta_1} \qquad (47)$$

кўринишда ёзамиз. Биринчи тур фазавий ўтиш учун ёзилган (47) ни ***Клапейрон-Клаузиус тенгламаси*** дейилади. Бу тенгламада солиштирма ҳажм V ва фазавий ўтишдаги яширин иссиқлик q температура ва босимга боғлиқ. Шундай қилиб, биринчи тур фазавий ўтишларда фазалар термодинамик потенциаллари узлуксиз ((42) тенглик), аммо уларнинг температура ва босим бўйича биринчи тартибли ҳосилалари узилишга эга ((45) ифодага қаранг). Жуда кўп қаттиқ жисмлар эриганда $q > 0$ бўлади ва уларнинг солиштирма ҳажмлари ортади, яъни $V_2 > V_1$ бўлади.

Шу сабабли $(dP/dT) > 0$, яъни босим ортиши билан эриш температураси ортади. Бундай молекулалар икки фазасининг мувозанатида температура ортиши билан босим ҳам ортади, яъни $\Delta T > 0$ да $\Delta P > 0$ бўлади. Аммо сув ва муз бу қоидадан истисно, яъни $q > 0$, аммо музнинг солиштирма ҳажми сувникидан кичик: $V_2 < V_1$. Шунинг учун температура ортиши



5.2-расм.

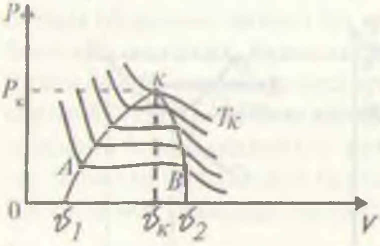
билан босим камаяди (қ. [illegible] расм), яъни босим ортиши билан музнинг эриш температураси пасаяди 5.2-расмда (47) тенглама билан тавсифланувчи муз ва сув фазалари мувозанати чизиғи, сув ва буғ фазалари мувозанати чизиғи, муз ва буғ фазалари мувозанати чизиғи ҳамда учта фазанинг мувозанатини тавсифловчи учланма нуқта тарҳий (схематик) равишда келтирилган. Сув ва буғ мувозанати чизиғи A нуқтадан критик нуқта B гача давом этади. Учланма A нуқтадан пастда сув фазаси мавжуд эмас. Сув учун учланма нуқта координаталари:

$$t_y = 0{,}0078^{\circ}C, \; P_y = 0{,}006 \text{ атм}.$$

Модда паст температурали фазадан юқори температурали фазага ўтганда яширин иссиқлик q ни ютади. Тизим (муз) E нуқтада барқарор (турғун) (5.2 расм). Агар шу нуқтада муз-сув тизим бўлса, у нотурғун бўлади ва сув музга айланади. Агар босимни ўзгартирмай иссиқлик берилса, тизимнинг (музнинг) температураси орта бориб, мувозанат чизиғига борганда (0 нуқтада) температура ортиши тўхтайди, сув фазаси пайдо бўлади. Иссиқлик миқдорининг бу 0 нуқтада берилиши сув массасининг (миқдорининг) ортишига олиб боради. Агар бу нуқтада босим ортса, унга мос равишда температура ўзгарса (муз учун температура пасайса), икки фаза мувозанати сақланади. Босимни ўзгартирмасдан бу нуқтада температура ошса, модда бир фазага — сувга айланади ва унинг температураси EF чизиғи бўйича ортиб боради.

5.7-§. КРИТИК ҲОЛАТ

Учланма нуқтадан бошланган қаттиқ жисм — суюқлик фазалар мувозанати чизиғи, қаттиқ жисм — газ фазалар мувозанати чизиғи юқори босим, температура ва паст босим, температура томонларидан чегараланмаган. Бу чизиқ-



5.3-расм.

ларни давом эттириш мумкин. Аммо суюқлик — газ фазалари мувозанати чизиғи *K* нуқтада тўхтайди (5.1-расм). Бу нуқтани (ҳолатни) ***критик нуқта*** (***ҳолат***) дейилади.

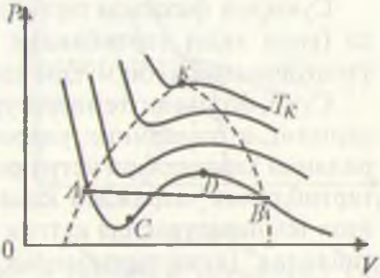
Суюқлик — газ тизимининг фазалар мувозанати ва фазавий ўтишларини таҳлил қилиш учун *P*, *V* диаграммада тажриба натижасида олинган изотермалар (5.3-расм) ва Ван-дер-Ваальс изотермаларини келтирамиз (5.4-расм).

5.3-расмдаги *AKB* соҳада модда гетероген ҳолатда бунда суюқлик ва буғ фазалар биргаликда мавжуд. *AK* чизиқнинг чап томонида фақат суюқлик фазаси, *BK* чизиқнинг ўнг томонида фақат буғ фазаси мавжуддир. Юқори температурали изотермаларда икки фазанинг мавжудлик соҳаси қисқариб боради ва T_k изотермада (критик температурадаги изотермада) ҳар икки фаза бир фазали ҳолатга — критик ҳолатга айланади. Бу ҳолатда модда суюқлик ҳам, буғ ҳам эмас. Бу ҳолат параметрларининг махсус қийматлари T_k, P_k, V_k да содир бўлади. *P*, *V* диаграммадаги изотермаларда солиштирма ҳажмлар $V_б > V_с$ фарқи температура ортиши билан камайиб бориб, критик нуқтада бу фарқ нолга тенг, яъни $V_с = V_б = V_k$ бўлади.

Критик нуқта *K* даги ўтишда солиштирма ҳажм ўзгармайди, иссиқлик ютилмайди (чиқарилмайди), аммо иссиқлик сиғими, ҳажмий кенгайиш коэффициенти, сиқилувчанлик сакраб ўзгаради (узилишга эга). 5.4-расмда Ван-дер-Ваальс тенгламаси

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2} \qquad (48)$$

асосида олинган изотермалар келтирилган. Бунда $T < T_k$ бўлганда *P* нинг ҳар бир қийматига *V* нинг учта қиймати тўғри келади. *P*(*V*) чизиқ — изотерма максимум ва минимумдан ўтади. Температура орта бориши билан *P* нинг максимум ва минимум қийматлари бир-бирига яқинлашиб боради ва, ниҳоят, $T = T_k$ да максимум ва минимумлар бирлашиб бурилиш нуқтасига айланади. Бу нуқта *K* ***критик нуқта***



5.4-расм.

[illegible] Реал изотермалар билан Ван-дер-Ваальс изотермаларини солиштирилса, ҳажмнинг камайишига босимнинг камайиши тўғри келадиган Ван-дер-Ваальс изотермасининг DC қисми моддининг нотурғун ҳолатига тўғри келади. У тажрибада кузатилмайди, яъни реал эмас. Унинг ўрнига тажрибада горизонтал (изобара) чизиқ AB кузатилади. Бу ерда шуни айтиш керакки, реал изотермада ҳам K нуқтага ***бурилиш нуқтаси*** деб қаралади.

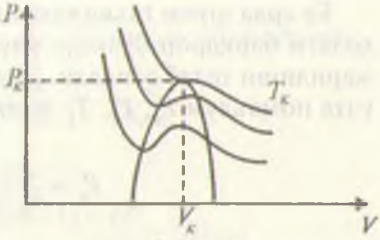
Тажриба кўрсатадики, суюқлик — газ тизимида газ фазаси BD метастабил ҳолатда — ўта тўйинган буғ ҳолатида, суюқлик фазаси AC метастабил ҳолатда — ўта қизиган суюқлик ҳолатида бўлишлари мумкин. 5.4-расмдан кўринадики, критик изотерма T_k дан юқоридаги изотермалар, яъни $T > T_k$ даги изотермаларда $P(V)$ монотон ўзгарувчи ва бир фазали тизим (газсимон ҳолат)ни тавсифлайди; T_k дан пастдаги изотермаларда $P(V)$ минимум ва максимум қийматлар ҳосил қилади. Бу максимум ва минимум орасида Ван-дер-Ваальс изотермасида $(\partial P / \partial V)_T > 0$ қийматли соҳа реал тизимларда мавжуд бўлмайди. Реал тизимларда бу соҳада $(\partial P / \partial V)_T = 0$, яъни горизонтал қисмдан иборат бўлади. [illegible], T_k изотермадаги K нуқтада бурилиш нуқтаси мавжуд.

Статистик физика нуқтаи назаридан кристалл қаттиқ жисмларда уларни ташкил қилган зарралар орасида маълум тартиблилик (узоқ тартиб) мавжуд. Температура ортиши билан кристалл панжара тугунларидаги зарраларнинг (атомларнинг, ионларнинг) тебраниши кучая бориши ва оқибат натижада тартиблиликнинг бузилиши юз бериши туфайли қаттиқ жисм эрийди ва суюқ агрегат ҳолат пайдо бўлади. Суюқ фазада тартибсизлик даражаси устун бўлади. Моддада кескин сифат ўзгариши содир бўлади; қаттиқ жисмда деярли бўлмаган илгариланма ҳаракат роль ўйнай бошлайди. Шундай қилиб, қаттик фаза суюқлик фазасидан кескин фарқланади.

Суюқлик фазасида тартиблилик "қолдиғи" қолган бўлса-да (унда яқин тартиблилик мавжуд), оқувчанлик, шакл ўзгарувчанлик каби муҳим хоссалари уни характерлайди.

Суюқ фазанинг температураси ортиши билан молекулаларнинг, атомларнинг, уларнинг комплексларининг илгариланма ҳаракатлари устун равишда ортиб боради, "яқин тартиблилик" даражаси камайиб боради ва ниҳоят буғланиш температурасида қаттиқ жисмдан қолган "қолдиқ тартиблилик" (яқин тартиблилик) йўқолади, илгариланма ҳаракат билан боғлиқ тартибсизлик устунликка эришади. Температуранинг яна орттирилиши принципиал янгиликка олиб бормайди, тартибсизлик даражасининг ортишига олиб боради (газсимон фазада). Тартибсизлик даражасида энтропия асосида газсимон фазадан суюқлик фазасига ўтиш таҳлил этилса, илгариланма ҳаракат билан боғлиқ энтропия температура пасайиши билан камайиб боради. Фазавий ўтишда унинг тартибсизликдаги устунлик даражаси фазавий ўтишда йўқолади, бу ўтишда маълум даражада "тартиблилик" пайдо бўлади. Шу сабабли энтропия бу ўтишда сакраб ўзгаради. Температуранинг камайиши билан газ фазасининг "қолдиқ тартибсизлик" даражаси камайиб боради ва у "суюқлик-қаттиқ жисм" фазавий ўтишда, яъни абсолют тартибли кристалл қаттиқ жисм фазасига ўтганда, газнинг "қолдиқ тартибсизлик" даражаси нолга тушади, яъни йўқолади. Унга хос "Нернст теоремаси" юз беради, яъни қотиш (эриш) температураси — бу илгариланма ҳаракат билан боғлиқ энтропия учун "абсолют" ноль температурадир. Шундай қилиб, "суюқлик" қаттиқ жисмнинг "тартиблилиги" қолдиғи, газсимон фазанинг "тартибсизлиги" қолдиғи билан характерланадиган "оралиқ" фазадир.

Суюқлик — газ гетероген тизим температура ортиши билан суюқлик фазасининг тартибсизлик даражаси ортиб боради (энтропия ортади), суюқлик фазасидаги "қолдиқ тартиблилик" камайиб боради ва ниҳоят критик нуқтада бу "қолдиқ тартиблилик " йўқолади, икки фазада бир хил тартибсизлик даражаси ҳосил бўлади, яъни бу нуқтада энтропиянинг сакраб ўзгариши бўлмайди. Бу критик ҳолатдир. Критик ҳолатга яқинлашишда солиштирма ҳажмлар бир-бирига яқинлашади: яширин иссиқлик камайиб боради ва критик ҳолатда $q = 0$ ва $V_1 = V_2$ бўлади.



5.5-расм.

Яширин иссиқлик q нимага сарф бўлади? Бизнингча суюқликни газга айлантириш суюқликлаги "қолдиқ тартиблилик" ни бузиш, йўқотиш учун сарф бўлади. Температура T критик температурага қанча яқин бўлса, шунча "қолдиқ тартиблилик" кам бўлгани учун q (яширин иссиқлик) кам бўлади. Критик нуқтада эса $q = 0$ бўлади.

[illegible] температура ва босим ортиши, солиштирма ҳажмнинг камайиши билан суюқликка айланиш учун зарур бўлган q камайиб боради. Бу эса "тартибсизлик" даражаси камайиб боришини, яъни энтропия $S(T, P)$ камайишини кўрсатади. Босим ортиши билан ўзгармас температурада $S(P)$ камаяди. Маълум тартибсизликни йўқотиб (камайтириб), "қолдиқ тартиблилик" ни тиклаш учун (буғ суюқликка айланишда) кам q зарур бўлади! Критик ҳолатда эса $q = 0$ демак, $S_1 = S_2$ бўлади.

МАСАЛАЛАР

5.1-масала. Ван-дер-Ваальс газининг критик нуқтадаги P_k, V_k, T_k ни аниқланг; критик коэффициент RT_k/P_kV_k ни ҳисобланг ва уни тажриба натижалари билан таққосланг.

Ечиш. Бизга Ван-дер-Ваальс тенгламаси

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2} \tag{1}$$

маълум. Ван-дер-Ваальс гази изотермалари 5.5-расмда кўрсатилган. Ван-дер-Ваальс изотермаси максимум ва минимумга эга. Бу экстремал қийматларда

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = 0 \tag{2}$$

шарт бажарилади. Критик нуқтада максимум ва минимум бирлашиб, бурилиш нуқтасини ҳосил қилади. Бу бурилиш нуқтасида

$$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_T = 0 \tag{3}$$

шарт бажарилади.

Бу ерда шуни таъкидлаймизки, реал тизимнинг крити ҳолати барқарор бўлиши учун ҳам (2) ва (3) шартлар ба жарилиши талаб этилади. Энди (1), (2), (3) тенгламалардан учта номаълум P_k, V_k, T_k аниқланади: яъни

$$P_k = \frac{RT_k}{V_k - b} - \frac{a}{V_k^2}, \qquad (4)$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{T_k} = -\frac{RT_k}{(V_k - b)^2} + \frac{2a}{V_k^3} = 0, \qquad (5)$$

$$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_{T_k} = +\frac{RT_k}{(V_k - b)^3} - \frac{3a}{V_k^4} = 0. \qquad (6)$$

Булардан:

$$V_k = 3b,\ P_k = \frac{a}{27b^2},\ T_k = \frac{8a}{27Rb} \qquad (7)$$

$$\frac{a}{b} = 9P_kV_k, \quad a = \frac{9}{8}RT_kV_k, \quad b = \frac{RT_k}{8P_k}. \qquad (8)$$

(7) ва (8) дан критик коэффициентни аниқлаймиз

$$\frac{RT_k}{P_kV_k} = \frac{8}{3} = 2,667. \qquad (9)$$

Критик коэффициент учун тажриба натижалари қуйи даги жадвалда келтирилган:

Модда	RT_k/P_kV_k
Гелий	3,13
Водород	3,03
Азот	3,42
Кислород	3,42
Сув	4,46
Бензин	3,75
Сирка кислота	4,99
Метил спирт	4,56

1-изоҳ. Идеал газ учун $RT_k/P_kV_k = 1$.

2-изоҳ. (7) дан фойдаланиб, Ван-дер-Ваальс тенгламасини келтирилган шаклда ёзамиз:

$$\frac{P}{P_k} = \pi,\ \frac{V}{V_k} = \nu,\ \frac{T}{T_k} = \tau. \qquad (10)$$

(10) ни (1) га қўямиз; бунда (7) ни ҳисобга оламиз:

$$\pi \frac{a}{27b^2} = \frac{R_\tau 8a}{27Rb^2(3\nu-1)} - \frac{a}{9\nu^2b^2},$$

Бундан

$$\left(\pi + \frac{3}{\nu^2}\right)(3\nu - 1) = 8\tau$$

келтирилган Ван-дер-Ваальс тенгламасини оламиз.

8.1-масала. Дитеричи ҳолат тенгламасидан критик нуқтадаги P_k, V_k, T_k ни аниқланг. Критик коэффициент RT_k/P_kV_k ни ҳисобланг; келтирилган ҳолат тенгламасини аниқланг.

Ечиш. Дитеричи тенгламаси

$$P = \frac{RT}{V-b}\exp\left(-\frac{a}{RTV}\right). \tag{1}$$

Критик ҳолатда

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = 0, \tag{2}$$

$$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_T = 0 \tag{3}$$

шартлар қаноатлантирилади.

(1) дан топамиз:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = P\left[\frac{a}{RTV^2} - \frac{1}{V-b}\right], \tag{4}$$

$$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_T = P\left[\frac{a}{RTV^2} - \frac{1}{V-b}\right] + P\left[\frac{1}{(V-b)^2} - \frac{2a}{RTV^3}\right]. \tag{5}$$

(2) ва (3) шартларга асосан (4) ва (5) ни ёзамиз:

$$\frac{V^2}{V-b} = \frac{a}{RT}, \tag{6}$$

ва

$$\frac{V^3}{(V-b)^2} = \frac{2a}{RT}. \tag{7}$$

(6) ва (7) дан

$$\frac{V_k}{V_k - b} = 2;\ V_k = 2b. \tag{8}$$

(6) дан

$$T_k = \frac{a}{4Rb}. \qquad (9)$$

(1) дан

$$P_k = \frac{a}{4b^2e^2}. \qquad (10)$$

Критик коэффициент

$$\frac{RT_k}{P_kV_k} = \frac{e^2}{2} = 3,65. \qquad (11)$$

Дитеричи тенгламаси келтирилган шаклда

$$\pi = \frac{\tau}{2v-1}\exp\left(-\frac{2}{\tau v}\right) \qquad (12)$$

кўринишда ёзилади.

Изоҳ. Дитеричи ҳолат тенгламасидан келиб чиқадиган

$$\frac{RT_k}{P_kV_k} = \frac{e^2}{2} = 3,65$$

критик коэффициент Ван-дер-Ваальс тенгламасидан олин-ган натижа

$$\frac{RT_k}{P_kV_k} = \frac{8}{3} = 2,67$$

га нисбатан тажриба натижаларига яқинроқ (жадвалга қ.)

5.3-масала. Биз

$$PV = RT\exp\left[\frac{1}{V}\left(b - \frac{a}{RT}\right)\right]$$

ҳолат тенгламасини олган эдик. Шу тенгламанинг чап томонига b тузатмани киритиб, ўнг томонига тенглаштирамлик:

$$P\left(V - b\right) = RT\,\mathrm{cxp}\left[\frac{1}{V}\left(b - \frac{a}{RT}\right)\right]. \qquad (1)$$

Шу ҳолат тенгламасининг критик параметрлари P_k, V_k, T_k аниқлансин ва RT_k/P_kV_k ҳисобланиб, Ван-дер-Ваальс ҳамда, Дитеричи тенгламалари натижалари билан таққослансин.

[illegible]

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = -\frac{RT}{(V-b)^2}\exp\left[\frac{1}{V}\left(b-\frac{a}{RT}\right)\right]+$$

$$+\frac{RT}{(V-b)}\exp\left[\frac{1}{V}\left(b-\frac{a}{RT}\right)\right]\left[-\frac{1}{V^2}\left(b-\frac{a}{RT}\right)\right]=$$

$$=\frac{RT}{(V-b)}\exp\left[\frac{1}{V}\left(b-\frac{a}{RT}\right)\right]\left[-\frac{1}{V-b}-\frac{1}{V^2}\left(b-\frac{a}{RT}\right)\right]=$$

$$=P\left[-\frac{1}{V-b}+\frac{1}{V^2}\left(b-\frac{a}{RT}\right)\right]=0. \qquad (2)$$

(2) дан

$$\frac{V_k^2}{V_k-b}=\frac{a}{RT_k}-b. \qquad (3)$$

(3) ни назарда тутиб қуйидагича оламиз:

$$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_T = P\left[-\frac{1}{V-b}-\frac{1}{V^2}\left(b-\frac{a}{RT}\right)\right]+$$

$$+P\left[+\frac{1}{(V-b)^2}-\frac{2}{V^3}\left(\frac{a}{RT}-b\right)\right]=0. \qquad (4)$$

(4) дан:

$$\frac{V_k^3}{(V_k-b)^2}=2\left(\frac{a}{RT_k}-b\right). \qquad (5)$$

(3) ва (5) дан:

$$\frac{V_k}{V_k-b}=2;\ V_k=2b. \qquad (6)$$

(6) ни (3) га қўйиб, T_k ни топамиз:

$$T_k=\frac{a}{5Rb}. \qquad (7)$$

(6) ва (7) ни (1) га қўйиб, P_k ни оламиз:

$$P_k=\frac{a}{5b^2e^2}. \qquad (8)$$

Бизнинг ҳолат тенгламамизнинг келтирилган шакли

$$\pi=\frac{\tau}{(2V-1)}\exp\left[\frac{1}{V}\left(\frac{1}{2}-\frac{2}{\tau}\right)\right]$$

кўринишда бўлади.

Критик коэффициентни ҳисоблаймиз:

$$\frac{RT_k}{P_k V_k} = \frac{e^2}{2}. \qquad (9)$$

Қуйидаги жадвалда Ван-дер-Ваальс, Дитеричи ва (1) тенглама натижалари таққосланган.

	V_k/b	$P_k b^2/a$	$T_k Rb/a$	RTk/P_k
Ван-дер-Ваальс т-си	3	1/27	8/27	$8/3 = 2,7$
Дитеричи тенгламаси	2	$1/4e^2$	1/4	$e^2/2 = 3,6$
(1) тенглама	2	$1/5e^2$	1/5	$e^2/2 = 3,6$

5.8-§. ЯНГИ ФАЗАНИНГ ПАЙДО БЎЛИШИ

Янги фаза маълум шароитда эски фазадаги модданинг флуктуацияси туфайли содир бўлади. Бунда, масалан, суюқликда қайнаш чоғида буғ фазасининг куртаклари — пуфаклар, тўйинган буғда суюқлик фазасининг "вакиллари" — томчилар пайдо бўлалилар. Буларнинг пайдо бўлишига модда зичлигининг флуктуацияси сабабчи бўлади. Аммо янги фазага ўтиш рўёбга чиқиши учун янги фазанинг куртаклари берилган маълум шароитда ўсиш, ривожланиш имкониятига эга бўлиши зарур. Қисқаси, янги фаза куртагининг ўсиши, ривожланиши бир қанча омилларга боғлиқ, жумладан, ҳосил бўлган янги фаза куртагининг ўлчамига боглиқ. Агар куртак кичик бўлса, янги фаза зарралар (молекулалари) инниг анчагина қисми янги ва эски фазалар орасидаги сиртла бўлади. Шу сабабли янги фаза куртагини таҳлил этилганда сирт билан боғлиқ ҳодисаларни ҳам назарда тутмоқ лозим.

Маълумки, сирт юзининг ўзгариши $d\Sigma$ туфайли бажарилган иш $dA = -\sigma d\Sigma$ (бунда σ — сирт таранглик коэффициенти). Доимий температурада бажарилган иш эркин энергиянинг камайишига тенг, яъни $dF = \sigma d\Sigma$. Шу сабабли, янги ва эски фазаларнинг турғунлик шартини аниқлаш учун, сирт хоссаларини назарда тутган ҳолда, эркин энергия ўзгаришидан фойдаланмоқ лозим.

Тизимнинг температураси T, ҳажми V ва зарралар сони N доимий бўлсин. Бу ҳолда эркин энергиянинг ўзгариши қуйидагидек бўлади:

$$dF = -P_1 dV_1 - P_2 dV_2 + \mu_1 dN_1 + \mu_2 dN_2 + \sigma d\Sigma. \qquad (49)$$

Шартимизга асосан:

$$V = V_1 + V_2 = const, \ \ N = N_1 + N_2 = const.$$

Бундан:

$$-dV_1 = dV_2, \ dN_1 = -dN_2. \qquad (50)$$

(50) ни назарда тутиб, (49) ни

$$dF = \left(P_2 - P_1 + \sigma \frac{\partial \Sigma}{\partial V_1} \right) dV_1 + (\mu_1 - \mu_2) dN_1 \qquad (51)$$

кўринишида ёзамиз, бунда

$$d\,\Sigma = \frac{\partial \Sigma}{\partial V_1} dV_1.$$

Икки фаза мувозанатда бўлганда $dF = 0$ ва $\mu_1 = \mu_2$. Бу ҳолда (51) дан

$$P_2 = P_1 - \sigma \frac{\partial \Sigma}{\partial V_1} \qquad (52)$$

ифодани оламиз. $\partial \Sigma / \partial V_1$ ҳосила сирт эгрилигига ва, демак, эгрилик радиуси R га боғлиқ. Сфера учун:

$$\frac{\partial \Sigma}{\partial V} = \frac{d\left(4\pi R^2\right)}{d\left(\frac{4\pi}{3} R^3\right)} = \frac{2}{R}. \qquad (53)$$

Бундай сфера кўринишида ҳосил бўлган янги фаза барқарор бўлиши учун

$$P_2 = P_1 - \frac{2\sigma}{R} \qquad (54)$$

ифодасини оламиз. (52) даги $\sigma \frac{\partial \Sigma}{\partial V_1}$ сирт босими дейилади. Бу босим сиртнинг қабариқ томонидан ботиқ томонига йўналган. Бу босим фазалар чегараси текис бўлганда нолга тенг бўлади. Шунингдек, катта сиртли жисмлар (фазалар) учун ҳам у ҳисобга олмаслик даражасида кичик. Кичик ўлчамга эга бўлган янги фазалар (масалан, томчилар) учун бу босим сезиларли ва унинг радиуси қанча кичик бўлса, шунча катта бўлади.

Масалан, сувда буғ фазаси (пуфаклар)нинг пайдо бўлишини кўрайлик. Агар ташқи босим ва сирт босими ҳосил бўлган пуфакнинг ичидаги тўйинган буғ босимидан катта, яъни

$$P_{\text{суюқ}} + \sigma \frac{\partial \Sigma}{\partial V} > P_{\text{буғ}} \tag{55}$$

бўлса, у ҳолда пуфак сиқилади ва янги фаза сув қизиган пайтда ҳосил бўлмай, йўқолади. Температура ортиши ва босим камайиши билан янги фаза (буғ)нинг бундай куртаклари (пуфаклари) кўпаяди, барқарор бўлади, сув қайнайди, яъни бунда

$$P_{\text{суюқ}} + P_{\text{сирт}} \leq P_{\text{буғ}} \tag{56}$$

бўлади.

Тўйинган буғда конденсация ҳодисаси (томчилар) пайдо бўлади ва барқарорли бўлиши учун

$$P_{\text{буғ}} + P_{\text{сирт}} \leq P_{\text{суюқ}} \tag{57}$$

бўлиши лозим. Акс ҳолда буғланиб, томчи йўқолади (босим катталашади, температура ортади ва бугланади).

5.9-§. ИККИНЧИ ТУР ФАЗАВИЙ ЎТИШЛАР

Тажрибадан маълумки, айрим фазавий ўтишларда иссиқлик ажралиши ёки ютилиши содир бўлмайди, солиштирма ҳажм ўзгармайди. Масалан, Кюри нуқтасида ферромагнитнинг парамагнитга айланиши, суюқ гелийнинг 2,18°K да гелий II суюқликка айланиши иккинчи тур фазавий ўтишга мисолдир.

Бу фазавий ўтишда (44) ифодадаги сурат ҳам, махраж ҳам (яъни $S_2 - S_1$ ва $V_2 - V_1$) нолга тенгдир. Шу сабабли бу касрнинг лимитини олиш учун Лопиталь қоидасига асосан сурат ва махражнинг ҳосилаларини олиб, уларнинг нисбатини аниқламоқ керак:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta S}{\Delta \vartheta} = \frac{\Delta\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P}{\Delta\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P}. \tag{58}$$

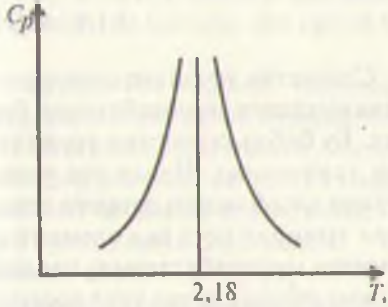
Бунда:

$$\Delta\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial S_2}{\partial T}\right)_P - \left(\frac{\partial S_1}{\partial T}\right)_P = \frac{C_{P_2} - C_{P_1}}{T} = \frac{\Delta C_P}{T}, \qquad (59)$$

$$\Delta\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial V_2}{\partial T}\right)_P - \left(\frac{\partial V_1}{\partial T}\right)_P = V_2\alpha_2 - V_1\alpha_1 = V\Delta\alpha. \qquad (60)$$

Демак, иккинчи тур фазавий ўтишларда $\varphi_1 = \varphi_2$, уларнинг биринчи тартибли ҳосилалари $S_2 - S_1$, $V_2 - V_1$ ўзаро тенг бўлиб, термодинамик потенциалнинг иккинчи тартибли ҳосилалари $\frac{\partial S_1}{\partial T} \neq \frac{\partial S_2}{\partial T}$, $\frac{\partial V_1}{\partial T} \neq \frac{\partial V_2}{\partial T}$, ва ҳ. к.лар узилишга (сакрашга) эгадир. 5.6-расмда HeI нинг $HeII$ га айланишида иссиқлик сиғимининг температура бўйича ўзгариши келтирилган.

Унда C_p нинг 2,18°K да максимумига эга эканлиги кўрсатилган.



5.6-расм.

(59) ва (60) ни назарга олиб, (58) ни қайта ёзамиз:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta C_P}{TV\Delta\alpha}. \qquad (61)$$

(58) ифодада $\Delta S/\Delta V = 0/0$ ноаниқликни Лопиталь қоидаси бўйича лимитини аниқлашда босим бўйича ўзгаришини олайлик (лимит ишоралари ёзилмади)

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta S}{\Delta V} = \frac{\Delta\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T}{\Delta\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T}, \qquad (62)$$

Бунда:

$$\Delta\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = \left(\frac{\partial S_1}{\partial P}\right)_T - \left(\frac{\partial S_2}{\partial P}\right)_T = \vartheta\Delta\alpha, \qquad (63)$$

$$\Delta\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = \left(\frac{\partial V_2}{\partial P}\right)_T - \left(\frac{\partial V_1}{\partial P}\right)_T = \vartheta\Delta\chi_T. \qquad (64)$$

Демак,

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta\alpha}{\Delta\chi_T}$$

(61) ва (65) лар ***Эрнфест тенгламалари*** дейилади. Уларни бир-бирига кўпайтириб,

$$\Delta C_P = \Delta\chi_T \left(\frac{dP}{dT}\right)^2 TV$$

тенгликни оламиз.

VI БОБ

КЛАССИК СТАТИСТИКА. ИДЕАЛ ГАЗ

6.1-§. КИРИШ

Статистик усулнинг асослари ва унинг статистик термодинамикадаги муносабатлари билан умумий ҳолда танишдик. Бу бобда статистик усулнинг идеал газга татбиқи билан танишамиз. Идеал газ учун статистик физика усули бўйича ҳисоблашни охирига етказиш мумкин. Бундан ташқари эмпирик усул ёки элементар кинетик назария асосида олинган муносабатларни, парадоксларни статистик физиканинг фундаментал усул асосида олиш бу усулнинг самарадорлигини кўрсатади, шу билан бирга уни ўзлаштиришга ёрдам беради. Статистик физика усулини фақат физик ҳодисаларгагина эмас, балки табиий фанлар ўрганадиган соҳаларнинг кўп ҳодисаларига қўллаш мумкинлигига ҳам ишонч ҳосил қилинади.

Газ хоссаларини ўрганишда статистик физика усулини яққол тасаввур этиш ва уни ўзлаштириш қулайдир.

Зарралар орасидаги ўзаро таъсир нисбатан заиф (кучсиз) бўлганда газ хоссаларини кўп ҳолларда алоҳида зарра ёки жуфт зарралар хоссалари асосида ўрганилади. Газ хоссаларини ўрганилаётганда унинг зарралари орасида ўзаро таъсир йўқ деб қаралса, бундай газларни идеал газ дейилади.

Тўғри, газ номувозанат ҳолатда бўлса, мувозанат ҳолатга келиши учун зарралар (молекулалар, атомлар) орасида ўзаро таъсир, албатта, бўлиши шарт. Аммо мувозанат ҳолатдаги газнинг хоссаларини баъзан унинг зарралари орасида ўзаро таъсир йўқ деб фараз қилиб ўрганиш мумкин.

Умуман, тизим заррасининг ҳолати унинг атрофидаги зарралар билан бўлган ўзаро таъсирга боғлиқ. Бу ўзаро таъсир принципиал жиҳатдан икки турга: зарядлар (масалан, электр, ранг, ҳид[1]) билан боғлиқ ўзаро таъсир ва зарядлар билан боғлиқ бўлмаган (спин билан боғлиқ бўлган) ўзаро таъсирларга бўлинади. Спин ҳам заряд каби зарранинг ички хоссасидир ва у бошқа зарралар билан муносабатда таъсир кўрсатади.

Зарралар ҳаракатини корреляция қилувчи бундай квант эффектлар зарралари бир-бирларига де Бройль тўлқин узунлиги $\lambda = h / p$ масофасида ёки бундан яқинроқ масофада бўлганларида намоён бўлади; бунда $\bar{p}$ — зарранинг ўртача импульси: $p \sim \sqrt{T}$. Равшанки, температура пасайиши билан де Бройль тўлқин узунлиги ортиб боради ва, демак, квант корреляция намоён бўладиган масофа ҳам ортиб боради.

Шундай қилиб, квант корреляция нафақат зарранинг ҳаракат қонунининг қайта қаралишига сабаб бўлмай, балки статистик физиканинг ҳам муҳим ўзгаришига — квант статистик физиканинг яратилишига олиб келди. Ўз навбатида эса квант статистикасининг бозонлар статистикаси ва фермионлар статистикасига бўлинишига олиб келди.

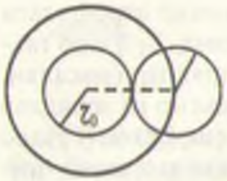
Демак, квант статистикаси паст $T \leq T_0$ ($T_0 \sim n^{2/3}h^2/m$ айниш температураси) температураларда квант газларга қўлланилади. Фотонлар, фононлар, оқ митти юлдузлар, нейтрон юлдузлар ва бошқалар квант газларга мисоллардир.

Бу ерда шуни алоҳида таъкидлаш лозимки, аксарият газларнинг айниш температураси шунчалик пастки, унинг квант хоссалари намоён бўлишга улгурмай, улар суюқлик, ёки қаттиқ жисм ҳолатига ўтади.

Таъриф бўйича, молекулалари орасида ўзаро таъсир йўқ бўлган газни идеал газ дейилади. Демак, газ молекулалари орасидаги ўзаро таъсир шунчалик заиф бўлсаки, уларни ҳисобга олинмаса, бундай газларни идеал газ дейиш мумкин. Амалда реал газ етарли даражада сийраклашган бўлса, бундай ҳолларда молекулаларнинг ўзаро таъсирини ҳисобга олмаслик мумкин.

---

[1] Бу ерда ранг ва ҳид кучли ва заиф (кучсиз) ўзаро таъсирларнинг манбаи бўлган зарядларнинг номлари.



6.1-расм.

Зарралар орасида ўзаро таъсир [illegible] ги ёки уни ҳисобга олмаслик даражада заиф (кичик)лиги, кўп зарралар физикаси масалаларини бир зарради масаласига келтиришга имкон беради. Яъни кўп зарралардан иборат бўлган тизим масаласини битта зарра учун масалани назарий жиҳатдан ечиб, олинган натижани зарралар тизимига қўллаш имконини беради (квант статистикага қаранг). Бу ерда шуни таъкидлаймизки, нормал шароитдаги температура ҳамда босимдаги реал газни деярли идеал газ деб қараш мумкин. Аммо жуда паст температура ва юқори босимдаги газларни квант механикаси асосида қараш лозим бўлади.

Сийрак газни тақрибан идеал газ деб қараш мумкин. Шу муносабат билан "сийрак газ" тушунчасини ойдинлаштирайлик.

Нейтрал атом ва молекулаларнинг таъсир радиуси тахминан $10^{-7} - 10^{-8}$ см тартибда бўлади. Газ сийрак бўлган ҳолда зарраларнинг умумий ҳажми шу N та зарра ҳаракат қилаётган идиш ҳажми V дан жуда кичик, яъни

$$Nb << V \quad (1)$$

деб ҳисобланади. Бошқача айтганда, идишда зарралар деярли эркин ҳаракатланади. Бу ерда b радиуси $2r_0$ га тенг бўлган шарнинг ҳажми (6.1-расм), яъни:

$$b = (4\pi/3)(2r_0)^3.$$

Газнинг сийраклик шарти (мезони) (1) ни қуйидагича ёзиш мумкин:

$$10r_0^3 n << 1, \quad (2)$$

бунда $n = (N/V)$ зарралар зичлиги; (2) дан кўринадики, газ сийрак деб ҳисобланиши учун унинг зичлиги

$$n << 10^{20} - 10^{21} \text{ см}^{-3} \quad (3)$$

шартни қаноатлантириши керак.

(2) шартни қуйидагича ёзиш мумкин:

$$r_0 << \Delta, \quad (4)$$

бунда $V/N = \Delta^3$, бу ерда Δ — молекулаларнинг ўртача эркин югуриш йўли. Демак, сийрак газда ўртача эркин югуриш йўли Δ ўзаро таъсир радиусидан жуда катта бўлади; бошқача айтганда, зарралар кўп вақт эркин ҳаракатда бўладилар. Масалан, зарранинг эркин югуриш вақти $\tau_э$ га нисбатан икки зарранинг тўқнашиш ҳолатида бўлиш вақти τ_T жуда кичик бўлади, яъни сийрак газ учун ёзилган (4) шарти

$$\tau_э >> \tau_T \tag{5}$$

шартга тенг кучлидир. Бошқача айтганда, икки зарранинг тўқнашиш вақти жуда кичик бўлиб, бу вақт τ_T давомида уч зарранинг биргаликда тўқнашиши амалда (деярли) бўлмайди. Зич газлар ва суюқликлар учун $10r_0^3 \geq 1$ ёки $r_0 \approx \Delta$ шарт бажарилади. Бу ҳолда тўқнашишлар тушунчаси ўз маъносини йўқотиши мумкин, чунки молекула ҳар доим ўзининг атрофидаги қўшни молекулаларнинг таъсири доирасида бўлади.

6.2-§. КЛАССИК СТАТИСТИКА

Бирор тизим микроҳолатлари эҳтимолликлари тақсимоти:

$$dW(E) = f(E)dn. \tag{6}$$

Бу ифодали тақсимот функцияси

$$f(E) = (1/Z))\ \exp\ (-\beta E) \tag{7}$$

кўринишига эга. Классик ҳолда энергия $E = E(p, q)$ ни кинетик энергия $E(p)$ ва потенциал энергия $E(q)$ лар йиғиндиси кўринишида қуйидагича ёзилади:

$$E(p,\ q) = E(p) + E(q). \tag{8}$$

Бу ҳолда классик статистикадаги тақсимот функцияси $f(E)$ ни

$$fc\left(p,q\right) = \frac{1}{Z_p}e^{-\beta E(p)} \cdot \frac{1}{Z_q}e^{-\beta E(q)} \tag{9}$$

кўринишида ёзиш мумкин. Бундаги Zp ва Zq ни нормалаш шартларидан топилади:

$$Z_p = \int\limits_{E_p} e^{-\beta E(p)} dn_p, \tag{10}$$

$$Z_q = Q = \int_{E_q} e^{-\beta E(q)} dq, \quad (1$$

бунда

$$dn = dn_p dn_q = \frac{d\Gamma}{h^3 g} = \frac{dp dq}{h^3 g}.$$

Идеал газ учун $E(q) = 0$. Бу ҳолда классик статистиканинг тақсимот функцияси (9)

$$f\left(E_p\right) = \frac{1}{Z_p} e^{-\beta E(p)} \frac{1}{Q}$$

кўринишга эга бўлади. (11) дан кўринадики,

$$Q = V^N,$$

бунда V — тизимнинг ҳажми; N — зарралар сони. Шундай қилиб, идеал классик газ учун эҳтимоллик

$$dW\left(E_p\right) = \frac{1}{Z_p} e^{-\beta E(p)} dn_p \frac{dq}{V^N} \quad (12)$$

кўринишга, эҳтимолликлар зичлиги тақсимот функцияси

$$f(E(p)) = (1/Z_p \cdot V^N) \exp\left[-\beta E(p)\right] \quad (13)$$

кўринишга эга. Биз Z_p нинг ифодасини аввал аниқлаган эдик:

$$\frac{1}{Z_p} = N^N \left(\frac{h^2}{2\pi m\theta}\right)^{3N/2}, \quad \beta = 1/\theta. \quad (14)$$

6.3-§. КЛАССИК ТИЗИМДА ЭНЕРГИЯНИНГ ЭРКИНЛИК ДАРАЖАЛАРИ БЎЙИЧА ТЕНГ ТАҚСИМЛАНИШИ

Классик тизим учун энергия

$$E(p,\ q) = E(p) + E(q) \quad (15)$$

бунда

$$E(p) = \sum_{i}^{\nu} P_i^2 / 2m \quad (16)$$

тизим зарраларнинг кинетик энергияси;

$$E(q) = E_q(q_1,\ q_2,\ \ldots,\ q_\nu) \quad (17)$$

[illegible] потенциал энергияси, 2ν — умумлашган импульслар ва умумлашган координаталар сони. Энергия қийматлари E учун юқорида гамма-тақсимот ўринли эканлигини кўрдик.

Энди E_p ва E_q тасодифий миқдорлар қийматлари учун тақсимот функцияларини оламиз.

Энергетик тасаввур ўзгарувчилар сони координата ва импульслар сонига нисбатан 2 марта кам бўлади. Энергетик тасаввурда ўзгарувчилар сони

$$\nu = \nu_p + \nu_q, \tag{18}$$

бунда ν_p ва ν_q — кинетик ва потенциал энергияларни энергетик тасаввурда аниқлайдиган ўзгарувчилар сони.

Таърифга кўра бета-функция

$$B\left(\nu_p, \nu_q\right) = \int_0^1 (1-t)^{\nu p-1}\, t^{\nu q-1} dt = \frac{\Gamma(\nu_p)\Gamma(q)}{\Gamma(\nu)}. \tag{19}$$

E_p ва E_q қийматларининг эҳтимолликлари тақсимотини аниқлайлик. (19) га асосан қуйидаги тенглик ўринли:

$$\Gamma(\nu) / \Gamma(\nu_p)\Gamma(\nu_q) \cdot \int_0^1 (1-t)^{\nu p-1}\, t^{\nu q-1} dt = 1. \tag{20}$$

Қуйидаги айниятни ёзайлик:

$$f_{\beta}(E) = \left[\beta^{\nu} / \Gamma(\nu)\right] E^{\nu-1} e^{-\beta E}\ \frac{\Gamma(\nu)}{\Gamma(\nu_p)\Gamma(\nu_q)} \int_0^1 (1-t)^{\nu p-1}\, t^{\nu q-1} dt.$$

Бунинг ўнг томонини $E_q = Et$ орқали ўзгартириб ёзайлик. У бўлади

$$f_{\beta}(E) = \frac{\beta^{\nu}}{\Gamma(\nu_p)\Gamma(\nu_q)} e^{-\beta E} \int_0^E \left(E - E_q\right)^{\nu p-1} E_q^{\nu q-1} dE_q =$$

$$= \int_0^E \frac{\beta_p^{\nu}}{\Gamma(\nu_p)} \left(E - E_q\right)^{\nu p-1} e^{-\beta(E-E_q)}\, \frac{\beta^{\nu q}}{\Gamma(\nu_q)} E_q^{\nu q-1} e^{-\beta E_q} dE_q =$$

$$= \int_0^E \frac{\beta^{\nu p}}{\Gamma(\nu_p)} E_p^{\nu p-1} e^{-\beta E_p}\, \frac{\beta^{\nu q}}{\Gamma(\nu_q)} \left(E - E_p\right)^{\nu q-1} e^{-\beta(E-E_p)} dE_p$$

$$f_{\beta\nu}(E)=\int_0^E f_{\beta_p}\nu_p(E-E_q)f_{\beta_q\nu_q}(E_q)\,dE_q=$$

$$=\int_0^E f_{\beta_p\nu_p}(E_p)f_{\beta_q}\nu_q(E-E_p)\,dE_p.$$

Бундан йиғма ҳақидаги теоремага асосан:

$$f_{\beta\nu}(E)=f_{\beta_p\nu_p}(E_p)*f_{\beta_q\nu_q}(E_q)$$

бунда

$$\beta=\beta_p=\beta_q.$$

(22) тенгликдан берк тизимнинг кинетик ва поте энергиялари қийматлари эҳтимолликлари гамма-тақ билан берилиши (аниқланиши) келиб чиқади. (23) иф дани ёзайлик:

$$\frac{\nu}{<E>}=\frac{\nu_p}{<E_p>}=\frac{\nu_q}{<E_q>}$$

ёки

$$\frac{<E>}{\nu}=\frac{<E_p>}{\nu_p}=\frac{<E_q>}{\nu_q}.$$

Бундан классик тизим учун ички энергиянинг эрки даражалари бўйича тенг тақсимланиш қонуни келиб чи қади (қ. 4.1-масала). Классик идеал тизим учун

$$E_q=0,\ \ E=E_p.$$

Бу ҳолда $\beta_q=\nu_q/<E_q>$ дан $<E_q>\to 0$ бўлгани учун $\beta_q\to\infty$. Бу шарт бажарилганда

$$f\beta\nu_q(Eq)=\delta(Eq)=\delta(E-E_p) \tag{26}$$

тенглик ўринли бўлишини кўрсатиш мумкин (IV боби қаранг).
Буни назарда тутиб, дельта-функция хоссасига асосан (21) дан:

$$f\beta\nu(E)=f\beta_p\nu_p(E)=f\beta\nu_p(E_p).$$

Шундай қилиб, классик тизим учун энергиянинг эр- кинлик даражалари бўйича тенг тақсимланишини умуми ҳолда исбот қилдик.

[illegible] масала. Гамма-тақсимот учун йиғма ҳақидаги теоре[illegible] эканлигини исбот қилинг.

[illegible] Гамма-тақсимот учун қуйидаги ифодалар маъ[illegible]

$$\left.\begin{aligned} &f_{\beta\nu}(E)=\left[\beta^{\nu}/\Gamma(\nu)\right]E^{\nu-1}e^{-\beta E},\\ &\Gamma(\nu)=\int_0^{\infty}x^{\nu-1}e^{-x}dx,\\ &\beta=\nu/<E>,\ \ E\left(x_1,x_2,\ldots,x_{2\nu}\right)\end{aligned}\right\}. \tag{1}$$

[illegible] ҳолда

$$E=E(P_1,\ P_2,\ldots,\ P_\nu)+E(q_1,\ q_2,\ldots,\ q_\nu). \tag{2}$$

[illegible] теоремасига асосан:

$$f_{\beta\nu}(E)=f_{\beta_p\nu_p}(E_p)\cdot f_{\beta_q\nu_q}(E_q),$$

$$\nu=\nu_p+\nu_q,\beta=\beta_p=\beta_q. \tag{3}$$

(3) ифодани исбот қилиш учун унинг ўнг томонини кўрамиз:

$$f_{\beta_p\nu_p}(E_p)\cdot f_{\beta_q\nu_q}(E_q)=\int_0^E\frac{\beta^{\nu_p}}{\Gamma(\nu_p)}\left(E-E_q\right)^{\nu_p-1}e^{-\beta(E-E_q)}\times$$

$$\times\frac{\beta^{\nu_q}}{\Gamma(\nu_q)}E_q^{\nu_q-1}e^{-\beta E_q}dE_q=\frac{\beta^{\nu}}{\Gamma(\nu_p)\Gamma(\nu_q)}e^{-\beta E}\int_0^E\left(E-E_q\right)^{\nu_p-1}E_q^{\nu_q-1}dE_q.$$

$E_q=Et$ алмаштириш ўтказиб, охирги ифодани ёзамиз:

$$f_{\beta_p\nu_p}(E_p)\cdot f_{\beta\nu_q}(E_q)=\frac{\beta^{\nu}}{\Gamma(\nu_p)\Gamma(\nu_q)}e^{-\beta E}E^{\nu-1}\int_0^1(1-t)^{\nu_p-1}t^{\nu_q-1}dt=$$

$$=f_{\beta\nu}(E)\cdot\frac{\Gamma(\nu)}{\Gamma(\nu_p)\Gamma(\nu_q)}\int_0^1(1-t)^{\nu_p-1}t^{\nu_q-1}dt,$$

Бу ердаги интеграл бета-функция дейилади ва у $B(\nu_p,\nu_q)=\frac{\Gamma(\nu_p)\Gamma(\nu_q)}{\Gamma(\nu)}$ кўринишга эга. Буни эътиборга олсак гамма-тақсимот учун (йиғма) теоремаси исбот қилинган бўлади.

6.4-§. МАКСВЕЛЛ ТАҚСИМОТИ ҚОНУНИ ВА УНИНГ ТАТБИҚИ

Берк тизим учун тақсимот функциялари маълум:

$$f(E)\,dn = \frac{1}{Z}e^{-\beta E}dn, \qquad (28)$$

$$f_{\beta\nu}(E)\,dn = \frac{\beta^{\nu}}{\Gamma(\nu)}E^{\nu-1}e^{-\beta E}dE. \qquad (29)$$

Буларда Z — статистик интеграл (йиғинди), $\beta = \nu/U$, $\Gamma(\nu)$ — гамма-функция: идеал газ учун $\beta = 1/kT$. Умумий ифодалар (28) ва (29) ни N та ички структурага эга бўлмаган, яъни бир атомли молекулалар (зарралар)дан иборат классик идеал газ учун ёзилганда

$$E = \sum_{i}^{N} E_i,\ E_i = \frac{1}{2m}\left(p_{x_i}^2 + p_{y_i}^2 + p_{z_i}^2\right) \qquad (30)$$

$$\frac{1}{Z} = \frac{1}{Z_N} = \left(\frac{N}{Z_1}\right)^N;\ \frac{1}{Z_1} = \frac{1}{V}\cdot\left(\frac{h^2}{2\pi mkT}\right)^{3/2} \qquad (31)$$

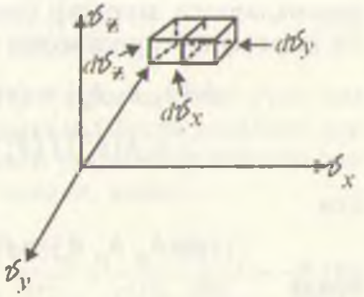
$$\beta = \frac{1}{kT},\ 2\nu = 3N \qquad (32)$$

ифодалар назарда тутилади.

Тарихий маълумот. Стокс саволи. Инглиз олими Стокс имтихон вақтида талабаларга битта қўшимча савол берар, саволнинг жавобини ўзи ҳам билмаслиги ва бу савол талабанинг имтиҳондаги баҳосига таъсир этмаслигини айтар экан.

Бир куни (1859) талабалардан биттаси Стокснинг бу саволига жавоб топибди. Бу Максвелл эди.

Куйида шу саволни ва унга жавобнинг асосий мазмунини келтирамиз. Тартибсиз (хаотик) ҳаракатдаги газ молекулалари бир-бири билан узлуксиз тўқнашиб туради. Шу туфайли уларнинг тезликлари ҳар хил бўлади. Табиийки, термодинамик мувозанат ҳолатидаги газда жуда кичик (ноль) ва жуда катта (чексиз катта) тезликли молекулаларнинг сони нисбатан кам (нолга яқин) бўлади. Демак, газ молекулалари тезлик қийматлари бўйича тақсимланади



6.2-расм.

Савол. Молекулаларнинг ([illegible]) тезликлар бўйича тақсимоти қандай қонунга бўйсунади?

Жавоб. Идиш ичида мувозанатдаги идеал газ молекулалари учун барча йўналишлар баравар (тенг кучли), яъни тенг эҳтимолли. Агар Декарт координаталари тизими қўлланилса x, y, z йўналишлар бўйича молекулаларнинг ҳаракати баравар (6.2-расм). Масалан, OX ўқи бўйича ҳар икки томонга ҳаракатланаётган молекулалар тенг кучли (акс ҳолда зарралар бир томонда кўпроқ тўпланиб қолар эди). Айтилганларга кўра, масалан, ϑ_x, $\vartheta_x + d\vartheta_x$ оралиқда OX ўқ бўйича ҳаракатланаётган молекулалар сони $dn(\vartheta_x)$ ва OX ўққа тескари йўналишда ҳаракатланаётган молекулалар сони $dn(-\vartheta_x)$ ўзаро тенг, яъни:

$$dn(\vartheta_x) = dn(-\vartheta_x) > 0. \qquad (1)$$

Бошқача айтганда, $dn(\vartheta_x)$ катталик тезликнинг (яъни ϑ_x нинг) жуфт функциясидир:

$$dn(\vartheta_x) = f(\vartheta_x^2)d\vartheta_x. \qquad (2)$$

Албатта $dn(\vartheta_x)$ оралиқ ϑ_x, $\vartheta_x + d\vartheta_x$ оралиқ (катталик)ка мутаносиб эканлиги равшандир. Ҳудди шунингдек,

$$dn(\vartheta_y) = f(\vartheta_y^2)d\vartheta_y, \qquad (3)$$

$$dn(\vartheta_z) = f(\vartheta_z^2)d\vartheta_z \qquad (4)$$

ифодалар ўринли. (2), (3) ва (4) ифодаларда

$$\frac{dn(\vartheta_x)}{d\vartheta_x} = f\left(\vartheta_x^2\right), \ \frac{dn(\vartheta_y)}{d\vartheta_l} = f\left(\vartheta_y^2\right) \text{ ва } \frac{dn(\vartheta_z)}{d\vartheta_z} = f\left(\vartheta_z^2\right)$$

тезликнинг бирлик оралиқларидаги молекулалар сони зичликларидир. Тезликлар фазосида томонлари $d\vartheta_x$, $d\vartheta_y$, $d\vartheta_z$ бўлган параллелопипеднинг $d\vartheta_x\, d\vartheta_y\, d\vartheta_z$ ҳажмдаги (6.2-расмга қаранг) молекулалар сони $dn(\vartheta_x, \vartheta_y, \vartheta_z)$ ни, яъни

$$\vartheta_x, \ \vartheta_x + \ d\vartheta_x \vartheta_y, \ \vartheta_y + d\vartheta_y \vartheta_z, \ \vartheta_z + \ d\vartheta_z \qquad (5)$$

оралиқлардаги зарралар сонини топиш учун (2), (3), ни ўзаро кўпайтириш лозим (қ. 6.3-расм):

$$dn\left(\vartheta_x,\vartheta_y,\vartheta_z\right)=dn\left(\vartheta_x\right)dn\left(\vartheta_y\right)dn\left(\vartheta_z\right)=$$

$$=f\left(\vartheta_x^2\right)f\left(\vartheta_y^2\right)f\left(\vartheta_z^2\right)d\vartheta_x d\vartheta_y d\vartheta_z \qquad (6)$$

ёки

$$dn(\vartheta_x,\ \vartheta_y,\ \vartheta_z)=F(\vartheta_x,\ \vartheta_y,\ \vartheta_z)d\vartheta_x d\vartheta_y d\vartheta_z, \qquad (7)$$

бунда

$$F\left(\vartheta_x,\vartheta_y,\vartheta_z\right)=f\left(\vartheta_x^2\right)f\left(\vartheta_y^2\right)f\left(\vartheta_z^2\right). \qquad (8)$$

(8) да ўнг томон жуфт функция бўлгани учун чап томон лаги $F(\vartheta_x,\ \vartheta_y,\ \vartheta_z)$ ҳам жуфт функциядир:

$$F\left(\vartheta_x,\vartheta_y,\vartheta_z\right)=F\left(\vartheta_x^2,\vartheta_y^2,\vartheta_z^2\right).$$

Бу тезликлар фазосидаги "бирлик ҳажм" га тўғри ке молекулалар сони барча йўналишлар тенг кучли бўлган ги учун ϑ_x, ϑ_y, ϑ_z ларнинг алоҳида қийматларига боғл бўлмай, "бирлик ҳажм" нинг қандай "масофада" (я $\vartheta^2=\vartheta_x^2+\vartheta_y^2+\vartheta_z^2$ да) олинганлигига боғлиқ (6.2-рас қаранг), яъни вектор $\vec{\vartheta}$ га эмас, балки $\vartheta^2=\vartheta_x^2+\vartheta_y^2+\vartheta_z^2$ боғлиқ. Демак,

$$F\left(\vartheta_x^2,\vartheta_y^2,\vartheta_z^2\right)=F\left(\vartheta_x^2+\vartheta_y^2+\vartheta_z^2\right). \qquad (9)$$

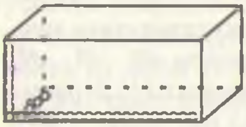
Шундай қилиб,

$$F\left(\vartheta_x^2+\vartheta_y^2+\vartheta_z^2\right)=f\left(\vartheta_x^2\right)f\left(\vartheta_y^2\right)f\left(\vartheta_z^2\right) \qquad (10)$$

эканлиги аниқланди.

(10)нинг ҳар икки томонидан ϑ_x^2 бўйича ҳосила ол лик:

$$\frac{\partial F}{\partial\vartheta^2}\frac{\partial\vartheta^2}{\partial\vartheta_x^2}=\frac{\partial F}{\partial\vartheta_x^2}=\frac{\partial F}{\partial\vartheta^2}, \qquad (11)$$



6.3-расм.

$$\frac{\partial f\left(\vartheta_x^2\right)}{\partial\vartheta_x^2}\cdot f\left(\vartheta_y^2\right)f\left(\vartheta_z^2\right), \qquad (12)$$

буларни тенглаштириб, сўнгра ҳар икки томонини (10) ифодага бўлиб ушбуни топамиз:

$$\frac{\partial F\left(\vartheta^2\right)}{F\partial\vartheta^2}=\frac{\partial f\left(\vartheta_x^2\right)}{f\left(\vartheta_x^2\right)d\vartheta_x^2}. \qquad (13)$$

[illegible] шунингдек, бошқа ϑ_y, ϑ_z проекциялар учун ҳам (13) каби ифодаларни ёзиш мумкин. Сўнгра уларнинг ҳар [illegible] бир-бирларига тенглигидан улар бирор доимий сон $-\beta$ га тенг эканлиги келиб чиқади, яъни:

$$\frac{\partial F\left(\vartheta^2\right)}{F\partial\vartheta^2}=\frac{1}{f\left(\vartheta_x^2\right)}\frac{\partial f\left(\vartheta_x^2\right)}{d\vartheta_x^2}=\frac{1}{f\left(\vartheta_y^2\right)}\frac{\partial f\left(\vartheta_y^2\right)}{d\vartheta_y^2}=\frac{1}{f\left(\vartheta_z^2\right)}\frac{\partial f\left(\vartheta_z^2\right)}{d\vartheta_z^2}=-\beta. \qquad (14)$$

Бундан

$$F\left(\vartheta\right)=Ae^{-\beta\vartheta^2},\ f\left(\vartheta_i\right)=Be^{-\beta\vartheta_i^2} \qquad (15)$$

тақсимот қонунини топамиз. β нинг мусбат қилиб олингани термодинамикадаги муносабатларга мос келади. (8) ва (11) муносабатлардан $A = B^3$ эканлиги келиб чиқади.

A (ёки B) ни нормалаш шарти

$$B\int_{-\infty}^{+\infty}e^{-\beta\vartheta_i^2}\,d\vartheta_i=1 \qquad (16)$$

дан аниқланади: $B=(\beta/\pi)^{1/2}$. Демак,

$$f\left(\vartheta_i\right)=\left(\frac{\beta}{\pi}\right)^{1/2}e^{-\beta\vartheta_i^2}, \qquad (17)$$

$$F\left(\overline{\vartheta}\right)=\left(\frac{\beta}{\pi}\right)^{3/2}e^{-\beta\left(\vartheta_x^2+\vartheta_y^2+\vartheta_z^2\right)}. \qquad (18)$$

(17) ва (18) ифодаларни ***Максвелл тақсимот қонуни*** дейилади. Бу қонунни, юқорида айтганимиздек, 1859 йилда Максвелл кашф этган.

Максвелл тақсимот қонуни — бирлик "ҳажмга" тўғри келган эҳтимоллик

$$dn\left(\vartheta_x,\vartheta_y,\vartheta_z\right)/\,d\vartheta_x,d\vartheta_y,d\vartheta_z=F\left(\overline{\vartheta}\right) \qquad (19)$$

ϑ нинг камайиши билан ортиб боради ва ϑ нинг энг кичик қиймати $\vartheta = 0$ да энг катта қийматга эришади. Бу эса Максвелл (ёки Максвелл–Больцман) тақсимот функциясининг [illegible] тушунтирилишига зиддир. Бу зиддият айниқса бир ўлчовли ҳолни қаралаётганда яққол намоён бўлади. Ҳа дан ҳам, ўзгармас узунликка эга бўлган оралиқ ϑ_x, $\vartheta_x +$ га тўғри келган молекулалар (нисбий) сони

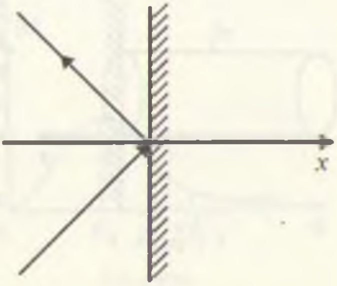
$$dn(\vartheta_x) = f(\vartheta_x)d\vartheta_x\ .$$

(17) га асосан ϑ_x^2 камайиши билан $f(\vartheta_x)$ ва, демак, ортиб боради ва $\vartheta_x = 0$ да (аниғи $\vartheta_x = 0$ ни ўз ичига оралиқда) $f(\vartheta_x)$ ва, демак, $dn(\vartheta_x)$ энг катта қиймати бўлади. Худди шунингдек, $dn(\vartheta_y)$, $dn(\vartheta_z)$ га нисбатан юқоридагиларни айтиш мумкин. Демак, яна ϑ нинг камайиши билан $F(\vartheta)$ нинг ортишини тушунишга келамиз (латамиз: $d\vartheta_x, d\vartheta_y. d\vartheta_z$ лар ўзгармас катталиклар деб ҳисобланади). Ҳосил бўлган бу зиддиятни (парадоксни) бартараф этиш учун эҳтимоллик dW ни одатдаги тушунтиришга затиш киритиш лозим: Ҳақиқатда $dW\left(\vec{\vartheta}\right)$ мураккаб нинг эҳтимоллиги: у $\vec{\vartheta}$ векторнинг учи ϑ_x, $\vartheta_x + d\vartheta_x$, $\vartheta_y + d\vartheta_y$, ϑ_z, $\vartheta_z + d\vartheta_z$ оралиқларда бўлиш эҳтимоллиги (шу иборани айтиш билан чекланилади). Бу эҳтимоллик ансамбль элементлари эҳтимолликларининг текис (тақсимланиши ҳақидаги бизнинг постулатимизга асосан $d\vartheta_x d\vartheta_y d\vartheta_z$ ҳажмга пропорционал ва $\vec{V}$ векторнинг қиймалари $\left(0, \vec{\vartheta}\right)$ оралиқда бўлмаслик эҳтимоллиги (бу эҳтимоллик $exp\ (-\beta\vartheta^2)$ га тенг) кўпайтмасидан иборат. Бунда $(0, \vartheta)$ оралиқда $\vec{\vartheta}$ қийматининг бўлмаслик эҳтимоллиги exp ($-\beta\vartheta^2$) оралиқ узунлиги ϑ камайгани сари ортиб боради ва нол узунликка эга оралиқда (0, 0) муқаррар воқеанинг эҳтимоллигига тенглашади, яъни $exp\ (-\beta\vartheta^2) = 1$ бўлади

6.1-мисол. Молекуляр-кинетика асосида идиш деворига босимни аниқлаш.

Молекуляр-кинетик тасаввурга асосан, идиш деворига идеал газ молекулаларининг босими: бу бирлик юзага бирлик вақтда (масалан, $\Delta S = 1$ см², $\Delta t = 1$ с) молекулалар томонидан берилаётган импульсларга тенг. OX ўққа тик бўлган идиш деворига фақат тезлик проекцияларидан $\vartheta_x > 0$ бўлганларигина импульс беради (қ. 6.4-расм), молекула деворга қайтганда унинг тезлиги $-\vartheta_x$ га тенг бўлади. Демак, зарранинг (молекуланинг) идиш деворига бераётган импульси

$$m\vartheta_x - (-m\vartheta_x) = 2m\vartheta_x \qquad (1)$$



6.4-расм.

Энди ϑ_x, $\vartheta_x + d\vartheta_x$ оралиқдаги тезликли молекулалар

$$dn(\vartheta_x) = n\left(\frac{\beta}{\pi}\right)^{1/2} e^{-\beta\vartheta_x^2} d\vartheta_x. \qquad (2)$$

Бу молекулаларнинг идиш деворига бераётган импульслари

$$2m\vartheta_x \cdot dn(\vartheta_x) = 2mn\left(\frac{\beta}{\pi}\right)^{1/2} \vartheta_x e^{-\beta\vartheta_x^2} d\vartheta_x \qquad (3)$$

дан иборат. Бирлик вақтда (масалан, 1 секундда) идиш деворига етиб бориб уриладиган ϑ_x тезликли молекулалар сонини топиш учун (3) ифодани цилиндр ҳажми ϑ_x га кўпайтириш зарур (6.5-расм), яъни

$$2m\vartheta_x^2 \cdot dn(\vartheta_x) = 2mn\left(\frac{\beta}{\pi}\right)^{1/2} v_x^2 e^{-\beta\vartheta_x^2} d\vartheta_x. \qquad (4)$$

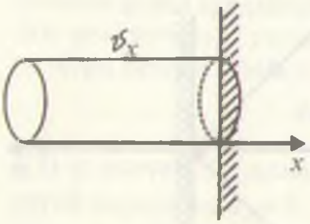
босим таърифига асосан, босим P ни топиш учун (4) ни $(0, \infty)$ оралиқда интеграллаш керак (манфий ишорадаги молекулалар деворга урилмайди!)

$$P = 2mn\left(\frac{\beta}{\pi}\right)^{1/2} \int_0^\infty V_x^2 e^{-\beta\vartheta_x^2} d\vartheta_x, \qquad (5)$$

$$J = \int_0^\infty V_x^2 e^{-\beta\vartheta_x^2} d\vartheta_x = \left(\frac{1}{\beta}\right)^{3/2} \int_0^\infty x^2 e^{-x^2} dx = \frac{1}{\beta^{3/2}} \frac{\sqrt{\pi}}{4}.$$

нинг бу қийматини (5) га қўйиб, P ни топамиз:

$$P = 2mn\left(\frac{\beta}{\pi}\right)^{1/2} \frac{1}{\beta^{3/2}} \frac{\sqrt{\pi}}{4} = \frac{mn}{2\beta}. \qquad (6)$$



6.5-расм.

6.5-расмдан кўринадики, бир юзага эга бўлган, ясовчиси V_x тенг цилиндр ичидаги V_x тезлик ли ҳамма молекулалар 1 секунд идиш деворига бориб урилади

Изоҳ. Максвелл тақсимоти даги номаълум β ни аниқлаш учун Клапейрон тенгламаси

$$P = nkT \qquad (7)$$

дан фойдаланамиз. (7) ни ~~(6) б~~илан солиштириб, идеал газ учун муҳим ифодани аниқлаймиз:

$$\beta = \frac{m}{2kT}. \qquad (8)$$

6.2-мисол. Молекулаларнинг тезликнинг абсолют қий матлари бўйича тақсимланишини аниқлаш.

Бунда биз ϑ, $\vartheta + d\vartheta$ оралиқдаги молекулаларнинг нис бий сони $dn(\vartheta)$ ни ($dW(\vartheta)$ эҳтимолликни) аниқлайлик. (Битта зарра учун Гиббс ансамбли — бу идеал газдир!) Умумий ҳолда:

$$dW(E) = f_{\beta\nu}(E)dE = f(\vartheta)d(\vartheta). \qquad (1)$$

Идеал газ учун

$$E = \frac{p^2}{2m} = \frac{m\vartheta^2}{2}, \qquad (2)$$

$$dE = m\vartheta d\vartheta, \qquad \nu = 3/2.$$

(2) ни назарда тутиб (1) дан қуйидагини оламиз:

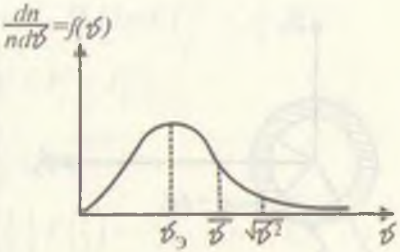
$$f(\vartheta)d(\vartheta) = \frac{\beta^{3/2}}{\Gamma(3/2)} E^{1/2} e^{-\beta E} dE = 4\pi\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \vartheta^2 e^{-\frac{m\vartheta^2}{2kT}} d\vartheta, \qquad (3)$$

бунда $\Gamma(3/2) = \sqrt{\pi}/2$, $\beta = 1/kT$ эканлиги эътиборга олин ди. Демак, ϑ, $\vartheta + d\vartheta$ оралиқдаги молекулаларнинг нисбий сони $dn(V)/n$ ёки $dW(\vartheta)$ эҳтимоллик қуйидаги тақсимот қонуни билан аниқланади:

$$dn(\vartheta) = nf(\vartheta)d\vartheta, \qquad (4)$$

$$f(\vartheta) = 4\pi\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \vartheta^2 e^{-\frac{m\vartheta^2}{2kT}} \qquad (5)$$

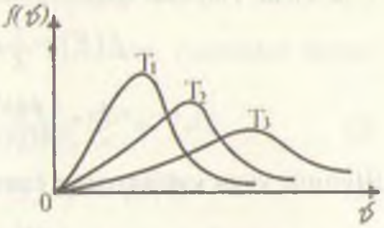
(5) ифода ҳам ***Максвелл тақсимоти*** деб аталади.



6.6-расм.

(5) муносабатининг геометрик ифодасини кўрайлик (қ. 6.6-расм). 6.6-расмдан кўринадики, эгри чизиқ (буни Максвелл эгри чизиғи дейилади) тезликнинг маълум $\vartheta_э$ қийматида максимумдан ўтади, яъни $\vartheta_э$ тезликли молекулаларнинг сони энг кўп бўлади ва $\vartheta_э$ дан кичик ва ундан катта тезликли молекулаларнинг нисбий сони кичик бўлади. (5) дан кўринадики, бу функциянинг $f(\vartheta)$ нинг максимум қиймати $\vartheta_э = \sqrt{2\frac{kT}{m}}$ (3.14-формулага қаранг) бўлганлигидан температура ортиши билан ўнг томонга силжиб боради. Масалан, $T_1 < T_2 < T_3$ ларда 6.7-расмда Максвелл эгри чизиқлари келтирилган[1].

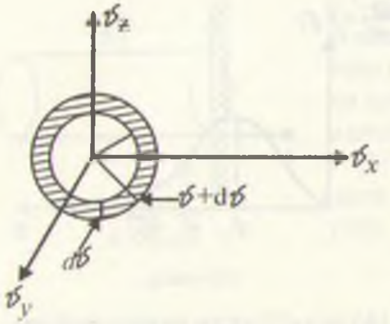
Молекулаларнинг тезликлар бўйича тақсимоти қонуни — Максвелл тезликлар тақсимоти тажрибаларда бир неча марта текшириб кўрилган ва ўз тасдиғини топган. Шундай тажрибалардан бири — Штерн тажрибаси. Бу тажрибанинг тарҳи қуйида келтирилган (6.9-расм). Бу тажрибада металл буғла[illegible] печь атрофида [illegible] коаксиал цилиндр айланади. Печь ичидаги металл буғи молекулалари мувозанат ҳолатда. Молекулалар печнинг K тирқиши ва [illegible] тирқишларидан чиқиб, бу тирқишлар билан ички цилиндр тирқиши D бир тўғри чизиқда ётганда



6.7-расм.

---

[1] Бу ифодада $4\pi\vartheta^2 d\vartheta = dV(\vartheta)$ бор. Зарранинг (ёки зарраларнинг ϑ, $\vartheta + d\vartheta$ оралиғида бўлиш эҳтимоллиги, албатта радиуслари r ва $r + dr$ бўлган сферик сиртлар орасидаги ҳажм $dV(\vartheta) = 4\pi\vartheta^2 d\vartheta$ га мутаносиб. Иккинчи томондан, O ва ϑ тезликлар орасидаги зарранинг (зарраларнинг) тезлиги бўлмаслик эҳтимоллиги $e^{-\beta\vartheta^2/2}$ мутаносибдир. Демак, мураккаб воқеанинг, яъни (O, ϑ) да бўлмаслик ва ϑ, $\vartheta + d\vartheta$ да бўлиш эҳтимоллиги улар эҳтимолликлари (3) дан иборатдир (қ. 6.8 расм).



6.8-расм.

молекулалар D тирқ
ўтиб ташқи цилиндр сир
бориб ўтирадилар (ёпи
дилар). Агар молеку
нинг тезлиги жуда катт
бир хил бўлса, улар тир
иш D нинг рўпарасига
шқи цилиндр ички сирт
нинг бир жойига бориб
рар (ёпишар) эдилар. А
молекуланинг тезлик
Максвелл тезликлар так
мотига бўйсунса, улар
шқи цилиндр сиртига маълум ҳар хил қалинликда ўтир
$\vartheta_э$ тезликка мос келган ташқи цилиндр жойига эн
молекулалар бориб ўтирганлиги учун у жойда нисбатан қ
қатлам ҳосил бўлади. Ҳосил бўлган қатламни текшири
молекулаларнинг тезликлар бўйича тақсимоти — Макс
тақсимоти қонунининг ўринли эканлигини кўрсатди.

Максвелл тақсимоти татбиқига оид масалалар кўрайли

6.3-масала. Идеал зарраларнинг тақсимот функци
статистик интеграли Z_1 аниқлансин.

Е ч и ш. Умумий ҳолда:

$$f(E) = \frac{1}{Z} e^{-\beta E}, \qquad (1)$$

$$\frac{1}{Z} = \frac{\beta \vartheta h^5 q}{A\Gamma(\nu + 1)}. \qquad (2)$$

Шунинг учун қуйидагини ёзишимиз мумкин:

$$E = \frac{m\vartheta^2}{2} = \frac{p^2}{2m} = \frac{1}{2m}\left(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2\right) \qquad (3)$$

6.9-расм.

2ν — энергия E ни (гамильтони
аниқлайдиган ўзгарувчилар сони. Б
қаралаётган ҳолда $S = 3$, $2\nu = 3$ бўлади
У ҳолда

$$\frac{1}{Z_1} = \frac{h^3 \beta^{3/2}}{A\Gamma\left(\frac{3}{2} + 1\right)}. \qquad (4)$$

$$\Gamma = \int dxdydz\int dP_x dP_y dP_z = V \cdot \frac{4\pi}{3}(2mE)^{3/2} = A \cdot E^{3/2},$$

$$E \leq \frac{1}{2m}\left(P_x^2 + P_y^2 + P_z^2\right),$$

$$A = V\,\frac{4\pi}{3}(2m)^{3/2};$$

$$\Gamma\left(\frac{1}{2}+1\right) = \frac{3}{2}\,\Gamma(3/2) = \frac{3}{2}\,\frac{1}{2}\,\Gamma\left(\frac{1}{2}\right) = \frac{3\sqrt{\pi}}{4},\ \beta = 1/kT.$$

Демак, идеал газ статистик интеграли Z_1 учун ушбу ифодани оламиз:

$$\frac{1}{Z_1} = \frac{1}{V}\left(\frac{h^2}{2\pi mkT}\right)^{3/2}. \qquad (5)$$

Идеал газнинг тақсимоти функцияси

$$f(E) = \frac{1}{Z_1}\,e^{-\beta E}, \qquad (6)$$

формулада аниқланди.

6.4-масала. Идеал газ молекулаларининг тезликнинг абсолют қийматлари бўйича тақсимоти аниқлансин.

Ечиш. Идеал газ — битта зарра учун статистик ансамбль эканлигини назарда тутиб,

$$E = \frac{m\vartheta^2}{2},\ \vartheta^2 = \vartheta_x^2 + \vartheta_y^2 + \vartheta_z^2 \qquad (1)$$

ифодани ёзамиз. Бу ҳолда $2\nu = 3$. Демак, тақсимот функцияси

$$dW(E) = dW(\vartheta) = \frac{\beta^{3/2}}{\Gamma(3/2)}\,E^{1/2}e^{-\beta E}dE, \qquad (2)$$

$$dE\ =\ m\vartheta d\vartheta,\ \Gamma(3/2)\ = \sqrt{\pi}/2. \qquad (3)$$

Демак, изланаётган тақсимот функцияси ифодасини топамиз:

$$dW(\vartheta) = f(\vartheta)d\vartheta = 4\pi\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2}\vartheta^2 e^{-\frac{mv^2}{2kT}}d\vartheta, \qquad (4)$$

Бунда эҳтимолликлар зичлиги

$$f(\vartheta) = 4\pi\left(\frac{m}{2\pi 0}\right)^{3/2}\vartheta^2 e^{-\frac{m\vartheta^2}{2o}},\quad \theta = kT. \qquad (5)$$

Бу Максвелл тақсимот функциясидир.

1-изоҳ. Идеал газ учун тажриба кўрсатадики, $\theta =$

2-изоҳ. Идеал газ — Гиббс ансамбли. Ансамбл
— бу битта зарра.

6.5-масала. Тизим N та классик идеал заррадан
бўлсин. Қуйидаги эҳтимолликлар аниқлансин:

а) p импульс қийматининг $p,\ p + dp$ оралиқда
ши; бунда

$$E = p^2 / 2m,\ p^2 = p_1^2 + p_2^2 + \ldots + p_{3N}^2; \tag{1}$$

б) $p_1,\ p_2, \ldots,\ p_{3N}$ импульслар қийматларининг

$$\begin{gathered} p_1, p_1 + dp_1\ , \\ p_2, p_2 + dp_2\ , \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\ p_{3N}, p_{3N} + dp_{3N} \end{gathered} \tag{2}$$

оралиқларда бўлиши;

в) $P_1,\ P_2, \ldots\ P_{3N}$ импульслар қийматларининг (2) ора-
лиқларда бўлиши, умумлашган $q_1,\ q_2, \ldots\ q_{3N}$ координата-
лар қийматларининг

$$\begin{gathered} q_1,\ q_1 + dq_1, \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\ q_{3N},\ q_{3N} + dq_{3N} \end{gathered} \tag{3}$$

оралиқларда бўлиши.

Ечиш. (1) дан кўрамизки, гамильтониан (энергия
ни аниқлайдиган ўзгарувчилар сони $3N$ га тенг, яъни
$2\nu = 3N$.

а) $2\nu = 3N$ ва (1) ни назарда тутиб, энергия ва,
импульс қийматлари учун изланаётган эҳтимоллик dW
ни ёзамиз:

$$dW(E) = dW(p) = \frac{\beta^{3N/2}}{\Gamma(3N/2)} E^{\frac{3N}{2}-1} e^{\beta E} dE =$$

$$= \left(\beta^{3N/2} / \Gamma\left(3N/2\right)\right) \frac{1}{m} \left(\frac{1}{2m}\right)^{\frac{3N}{2}-1} P^{3N-1} e^{-\beta E} dP. \tag{4}$$

Агар N — жуфт бўлса, $\Gamma(3N/2) = \left(\frac{3N}{2} - 1\right)!$ Агар N
бўлса,

$$\Gamma\left(\frac{3N}{2}\right) = \left(\frac{3N}{2} - 1\right)\left(\frac{3N}{2} - 3\right) \ldots \frac{3}{2}\,\Gamma\left(\frac{1}{2}\right).$$

б) (1) даги

$$p^2 = p_1^2 + p_2^2 + \ldots + p_{3N}^2$$

3N ўлчамли импульслар фазосидаги шар тенгламасидир. Бу шарнинг ҳажми:

$$V_{3N}(p) = C_{3N}p^{3N}.$$

Радиуслари p ва $p + dp$ бўлган гиперсфералар орасидаги ҳажм

$$dV_{3N}(p) = 3NC_{3N}p^{3N-1}dp \tag{5}$$

Бунда Аёнки, $N = 1$ да $C_3 = 4\pi/3$. (5) ифодани назарда тутиб, (4) эҳтимолликни қайта ёзамиз:

$$dW(p) = \frac{\beta^{3N/2}}{3NC_{3N}\Gamma(3N/2)}\frac{1}{m}\left(\frac{1}{2m}\right)^{\frac{3N}{2}-1} e^{-\beta E}dV_{3N}(p), \tag{6}$$

Бунда p ва, демак, $V_{3N}(p)$ ҳажм $(0, \infty)$ оралиқда ўзгаради.

Гиперсфералар орасидаги элементар ҳажм $dV_{3N}(p)$ бўйича интеграллаш ўрнига, табиийки, гиперкуб элементар ҳажми $dp_1dp_2\ldots dp_{3N}$ бўйича интеграллаш мумкин, яъни:

$$\int_0^{\infty} dV_{3N}(p) = \int_{-\infty}^{+\infty} \ldots \int_{-\infty}^{+\infty} dp_1dp_2\ldots dp_{3N}. \tag{7}$$

Аммо $f_{3N}(p)dV_{3N}(p)$ ва $f_{3N}(p_1, p_2, \ldots, p_{3N})\,dp_1dp_2\ldots dp_{3N}$ лардаги эҳтимолликлар зичликлари $f_{3N}(p)$ ва $f(p_1, p_2, \ldots, p_{3N})$ ларни солиштириш учун p нинг ҳар бир қийматини $p_1, p_2, \ldots, p_{3N}$ лардан неча хил усуллар билан олиниш сонини ҳисобга олиш керак.

Ҳар бир зарранинг p_x, p_y, p_z ларининг алмаштириш зарранинг [illegible] энергиясига олиб келмайди. Шу сабабли усулларнинг сонини ҳисоблаганда бундай алмаштиришларни эътиборга олмаймиз. Бу ҳолда

$$E = E_1 + E_2 + \ldots + E_N$$

бўлганлигидан p (ёки E) қийматни ("сўзни") ҳосил қилувчи элементлар ("ҳарфлар") сони N га тенг бўлади. Бу элементлар N та хоналарда (зарраларда) жойлашади. Маълумки, элементларни $Z = N$ (ячейкаларда) хоналарда жойлаштириш усуллари сони $Z^N = N^N$ га тенг.

$dW(p) = f(p)dp$ даги эҳтимолликлар зичлиги $f(P)$ ни қуйидагича ёзишимиз мумкин:

$$f(p)dp_1dp_2...dp_{3N} = f(E_1)dp_{x}, dp_{y}dp_{z}...f(E_N)dp_{xN}dp_{yN}dp_{zN} \qquad (8)$$

Ўнг томондаги кўпайтмаларнинг ҳар бири $f(E_i)dp_{xi}dp$ бир заррага тегишли эҳтимоллик. Зарралар классик зарралар эканлигини эътиборда тутамиз. Энергияси импульси E, $E + dE$ ёки p, $p + dp$ да бўлган ва ҳамма перкублардан бирида (яъни (2) оралиқда) бўлиш моллиги $dW_p(p_1, p_2,..., p_{3N}) = f_p(p_1, p_2,..., p_{3N})dp_1dp_2...dp$ топиш учун (8) ни усуллар сони N^N га кўпайтириш зим, яъни:

$$dW_p = f_p(p_1,..., p_{3N})dp_1dp_2...dp_{3N} = N^N f(p)dp_1dp_2...dp$$

$$= N^N \frac{\beta^{3N/2}\frac{1}{m}\left(\frac{1}{2m}\right)^{\frac{3N}{2}-1}}{3NC_{3N}\Gamma(3N/2)} \times$$

$$\times e^{-\beta E}dp_1dp_2...dp_{3N} = N^N \frac{(\beta/2m)^{3N/2}}{C_{3N}\Gamma\left(\frac{3N}{2}+1\right)} e^{-\beta E}dp \qquad (9)$$

Изланаётган (2) оралиқдаги $dW_p(p, ..., p_{3N})$ эҳтимоллиги (9) ифода орқали аниқланади. Юқоридагиларни солиштиришдан

$$dV_{3N}(p) = N^N dp_1dp_2...dp_{3N} \qquad (10)$$

экани келиб чиқади.

Бу ерда шуни таъкидлаш лозимки, (9) ни p_1, p_2, ... pлар бўйича (—∞, +∞) оралиқда интегралланганда, $f(p)$ нинг dV_p бўйича (0, ∞) оралиқдаги интеграли билан бир хил бўлиши учун уни N^N га бўлиш керак[1].

---

[1] Бу масаланинг статистик физикадаги баёнида (9) интегралини E_1, ..., E_N ларнинг ўрин алмаштиришлари сони $N!$ га бўлади. Бу эса, N^N усуллар сонининг бир қисмидир.

Энди (9) ифодадаги C_{3N} ни аниқлайлик. Бунинг учун [illegible] интегрални икки хил усул билан ҳисоблаймиз:

$$V_n = C_n x^n, \qquad dV_n = nC_n x^{n-1}dx$$

[illegible] кўзда тутиб, ёзамиз:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dx_1 e^{-x_1^2} \dots \int_{-\infty}^{+\infty} dx_n e^{-x^2} = \left[\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-x^2} dx\right]^n = \pi^{n/2}, \tag{11}$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \dots \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\left(x_1^2+x_2^2-x_n^2\right)} dx_1, dx_2 \dots dx_n = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-x^2} dV_n(x) =$$

$$= nC_n \int_0^{\infty} e^{-x^2} x^{n-1} dx = C_n \frac{n}{2} \int_0^{\infty} {}^{-}e^{y} y^{\frac{n}{2}-1} dy = C_n \Gamma\left(\frac{n}{2}+1\right). \tag{12}$$

(11) ва (12) дан:

$$C_{3N} = \pi^{3N/2} / \Gamma\left(\frac{3N}{2}+1\right). \tag{13}$$

(13) ни назарда тутиб, (9) ни бундай ёзамиз:

$$dW_p(p_1, p_2 \dots p_{3N}) = N^N \beta^{3N/2} \left(\frac{1}{2m}\right)^{3N/2} \pi^{3N/2} e^{-\beta E} dp_1 dp_2 \dots dp_{3N} =$$

$$= N^N \left(\frac{\beta}{2\pi m}\right)^{\frac{3N}{2}} e^{-\beta E} dp_1 dp_2 \dots dp_{3N}. \tag{14}$$

Ташқи майдон бўлмаганда идеал классик зарралар идиш ҳажми V да текис тақсимланади. Шу сабабли умумлашган координаталарнинг (3) оралиқда бўлиш эҳтимоллиги $dW(q_1, q_2, \dots q_{3N})$ қуйидагича аниқланади:

$$dW(q_1, q_2, \dots q_{3N}) = \frac{dq_1, dq_2, dq_3}{V} \dots \frac{dq_{3N-2}, dq_{3N-1}, \dots dq_{3N}}{V}. \tag{15}$$

Умумлашган импульслар ва умумлашган координаталарнинг бир вақтда (2) ва (3) оралиқларда бўлиш эҳтимоллиги (14) ва (15) эҳтимолликларнинг кўпайтмасига тенг, яъни:

$$dG(p_1, p_2 \dots p_{3N}; q_1, q_2 \dots q_{3N}) = \left(\frac{N}{V}\right)^N \left(\frac{\beta}{2\pi m}\right)^{\frac{3N}{2}} \times$$

$$\times e^{-\beta E} dp_1 dp_2 \dots dp_{3N} dq_1, \dots, dq_{3N}. \tag{16}$$

Бу ифодада

$$d\Gamma = dp_{1}...dp_{3N}...dq_{1}...dq_{3N},$$

[энергия вақт]^{3N} ўлчамликка эга ва, демак, эҳтимол[illegible]лар зичлиги ҳам [энергия вақт]^{3N} ўлчамликка эгадир [illegible] математик нуқтаи назардан эҳтимолликлар зичлиги [illegible]сиз миқдор бўлгани маъқул.

Шу сабабли, (16) ни ўлчамлиги [эрг · сек] бўлган [illegible] бўлиб, h^{3N} га кўпайтирамиз, яъни:

$$dG = \left(\frac{N}{V}\right)^{N}\left(\frac{h^2\beta}{2\pi m}\right)^{3N/2} e^{-\beta E}\,\frac{d\Gamma}{h^{3N}} = f(E)dn \qquad [illegible]$$

Бунда:

$$dn = d\Gamma/h^{3N},\ \ f\left(E\right) = \frac{1}{Z}\,e^{-\beta E}, \qquad [illegible]$$

$$\frac{1}{Z_N} = \left(\frac{N}{V}\right)^{N}\left(\frac{h^2\beta}{2\pi m}\right)^{3N/2}. \qquad [illegible]$$

Z_N бу ерда N та идеал заррадан ташкил топган [illegible] статистик интеграли.

6.6-масала. Идеал газ зарраларининг бир-бирига [illegible] эмаслигидан фойдаланиб, аввалги масаладаги $dW(p,\ q)$ [illegible]молликни аниқланг.

Ечиш. Умумлашган импульсларнинг (2) оралиқда, [illegible]лашган координаталарнинг эса (3) оралиқда бўлиш [illegible]моллиги $dW(p,\ q)$ қуйидаги эҳтимолликларнинг кўпайтма[illegible]сидан иборат:

$$dW_i\left(P_x, P_y, P_z;\ q_x, q_y, q_z\right) = \frac{1}{Z_i}\,e^{-\beta E}dn_i;\ \ i = 1,2,...N,$$

$$dn_i = dP_x dP_y dP_z\ dq_x dq_y dq_z\ /\ h^3,\ \frac{1}{Z_i} = \frac{1}{V}\left(\frac{h^2\beta}{2\pi}\right)^{3/2}. \qquad [illegible]$$

Зарралар бир-бирига боғлиқ бўлмагани учун изланаёт[illegible]ган $dW(p,\ q)$ эҳтимоллик dW_i эҳтимолликларнинг [illegible] кўпайтмасига мутаносиб, яъни:

$$dW\left(p_1, p_2, ...p_{3N}; q_1, ...q_{3N}\right) \sim \prod_i dW_i\ . \qquad [illegible]$$

Бу ерда E нинг қийматини $E_1,\ E_2,\ ...E_N$ лардан N^N та [illegible] билан ҳосил қилиш мумкинлигини (ҳолатнинг айниш [illegible]ралигини) ҳисобга олсак, изланаётган ифодаларни [illegible]

$$dW\left(p,q\right) = N^{N}\prod_i dW_i =$$

$$= \left(\frac{N}{V}\right)^{N}\left(\frac{\beta}{2\pi m}\right)^{3N/2} e^{-\beta E}d\,p_1...dq_{3N} = \frac{1}{Z_N}\,e^{-\beta E}dn, \qquad (22)$$

$$\frac{1}{Z_N} = \left(\frac{N}{V}\right)^{N}\left(\frac{h^2\beta}{2\pi m}\right)^{3N/2}. \qquad (23)$$

Изоҳ. (9) ва (22) ларни солиштириб,

$$C_{3N} = \frac{\pi^{3N/2}}{\Gamma\left(\frac{3N}{2}+1\right)}$$

[illegible] кўрамиз.

Изоҳ. Аввалги масалани бошқа усул билан ечиш мумкин. Бизга статистик интеграл ифодаси маълум:

$$\frac{1}{Z_N} = \frac{\beta^{\nu}h^{3}q}{A\Gamma(\nu+1)} \qquad (24)$$

Бунда:

$$E = \sum_{i}^{N} E_i,\ E_i = \frac{1}{2m}\left(P_{ix}^2 + P_{iy}^2 + P_{iz}^2\right) \qquad (25)$$

Бу ҳолда $2\nu = 3N$ ёки

$$\nu = \frac{3N}{2},\ s = 3N. \qquad (26)$$

[illegible] ҳосил қилувчи усуллар сони $g = N^N$. Энди $\Gamma(\nu + 1)$ ва A ни ҳисоблаш лозим.

Агар N жуфт бўлса, $\Gamma\left(\frac{3N}{2}+1\right) = \frac{3N}{2}\,!.$

Агар N тоқ бўлса, $\Gamma\left(\frac{3N}{2}+1\right) = \frac{3N}{2}\left(\frac{3N}{2}-1\right)...\frac{3}{2}\,\Gamma\left(\frac{1}{2}\right).$

Фазавий фазо ҳажми

$$\Gamma = AE^{\nu} = AE^{3N/2}. \qquad (27)$$

Иккинчи томондан,

$$\Gamma = \int dq dp = V^{N}\cdot \int\limits_{E\le\frac{1}{2m}\left(P_2^1+P_2^2+P_{3N}^2\right)} dp = V^{N}\cdot C_{3N}\left(2mE\right)^{3N/2} =$$

$$= V^{N}C_{3N}\left(2m\right)^{3N/2}\,E^{3N/2}. \qquad (28)$$

(27) ва (28) дан:

$$A = V^N C_{3N}(2m)^{3N/2}. \quad (29)$$

Бунда:

$$C_{3N} = \frac{\pi^{3N/2}}{\Gamma\left(\frac{3N}{2}+1\right)}. \quad (30)$$

(29) ва (30) ни назарда тутиб, (24) дан яна аввалги натижа (23) ни оламиз.

6.7-масала. *m* массали зарра бир ўлчовли фазода (қутида) (0, *l*) оралиқда ҳаракатланаётир (6.10 расм). Шу зарранинг квант ҳолатлари сонини аниқланг ва уни фазавий фазо билан солиштиринг.

Ечиш. Бу ҳол учун Шредингер тенгламаси қуйидагидек бўлади:

$$-\frac{\hbar}{2m}\frac{d^2}{dx}\psi(x) = E\psi(x). \quad (1)$$

Бу тенгламанинг ечими

$$\psi(x) = Ae^{i\frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}x} + Be^{-i\frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}x}.$$

Эйлер формуласидан фойдаланиб, буни

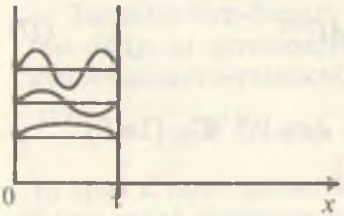
$$\psi(x) = a\sin\frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}x + b\cos\frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}x \quad (2)$$

кўринишда ёзиш мумкин. Идиш деворида $x = 0$, $x = l$ да

$$\psi(0) = \psi(l) = 0 \quad (3)$$

бўлсин. Бу ҳолда умумий ечим (2)

$$\psi(x) = a\sin\frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}x \quad (4)$$



6.10-расм.

кўринишга келади, чунки бу чегаравий ҳолда $\psi(l) = 0$ бўлиши талаб этилади.

$$\psi(l) = a\sin\frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}l = 0$$

дан

$$\frac{\sqrt{2mE}}{h} l = n\pi, \; n = 1, 2, \ldots \tag{5}$$

[illegible] келиб чиқади. Бундан:

$$E_n = \frac{\pi^2 h^2}{2ml^2} n^2 = \frac{h^2}{8ml^2} n^2 . \tag{6}$$

Бундан ҳолатлар сони n ни топамиз:

$$n = \sum_{E_n \le E} l_i = \sqrt{\frac{8ml^2 E}{h^2}} = \frac{\sqrt{8ml^2 E}}{h} = \frac{\Gamma}{h}. \tag{7}$$

Бунда фазавий фазо ҳажми

$$\Gamma = \sqrt{8ml^2 E} = 2l\sqrt{2mE} = AE^{1/2} \tag{8}$$

ифода билан аниқланади. Бир ўлчовли фазо учун

$$\Gamma \sim E^{1/2}$$

ва

$$A = 2l(2m)^{1/2} .$$

6.8-масала. Бир ўлчовли ҳол учун статистик интеграл [illegible] тақсимот ва Максвелл тезликлар тақсимотини ҳолатлар зичлиги ифодасидан фойдаланиб аниқланг.

Ечиш. Бир ўлчовли ҳол учун $E(V) = m\vartheta_x^2 / 2$, демак,

$$\vartheta = 1/2, \;\; s = 1, \;\; g = 1.$$

Бир ўлчовли ҳол учун зарранинг энергияси (6.7-масалага қ.)

$$E = \frac{h^2}{8mL^2} n^2, \tag{1}$$

бунда L — "қути" нинг кенглиги. Бундан:

$$\frac{dE}{dn} = E^{1/2} \left(h^2 / 2mL^2 \right)^{1/2} . \tag{2}$$

Z нинг ифодаси

$$\frac{1}{Z} = \frac{\beta^{\nu}}{\Gamma(\nu)} E^{\nu-1} \frac{dE}{dn} \tag{3}$$

(2), (3) ни эътиборга олиб, ушбуни топамиз:

$$\frac{1}{Z} = \frac{1}{L} \left(\frac{\beta h^2}{2\pi m} \right)^{1/2} . \tag{4}$$

Демак, каноник тақсимот функцияси:

$$f\left(p,q\right)=\frac{1}{L}\left(\frac{\beta h^2}{2\pi m}\right)^{1/2}e^{-\beta E}\ . \tag{5}$$

Бир ўлчовли ҳолда:

$$dn=\frac{dp_x dq_x}{h}=\frac{m}{h}d\vartheta_x dq_x\ .$$

dq_x бўйича интегралласак,

$$dn=\frac{mL}{h}d\vartheta_x$$

бўлади. Энди

$$f(\vartheta_x)d\vartheta_x=f(p,q)dn$$

тенгликдан қуйидагини топамиз:

$$f\left(\vartheta_x\right)d\vartheta_x=\left(\frac{\beta m}{2\pi}\right)^{1/2}e^{-\frac{mV_x^2}{2kT}}d\vartheta_x \tag{6}$$

Бунда $f(\vartheta_x)$ бир ўлчамли ҳол учун Максвелл тезликлар тақсимотидир.

6.9-масала. m массали зарра L ёнли куб ичида ҳаракатланаётир. Ҳолатлар сони ва фазавий фазони аниқланг.

Ечиш. Бу ҳол учун Шредингер тенгламаси:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\psi=E\psi;\ \Delta=\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}+\frac{\partial^2}{\partial z^2}\ . \tag{1}$$

Ечимни

$$\psi(x,y,z)=X(x)Y(y)Z(z) \tag{2}$$

кўринишда излаймиз. (2) ни (1) га қўйиб, ёзамиз:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{X''}{x}-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{Y''}{y}-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{Z''}{z}=E\ , \tag{3}$$

$$X''=\frac{\partial^2 X}{\partial x^2},\quad Y''=\frac{\partial^2 Y}{\partial y^2},\quad Z''=\frac{\partial^2 Z}{\partial z^2}\ .$$

(3)да ҳар бир ҳад x ёки y ка, ёки z га боғлиқ бўлиб, уларнинг йиғиндиси доимий E га тенг. Демак, ҳар бир ҳад доимий сонга тенгдир, яъни:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2X}{dx^2}=E^{(1)},\ -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2Y}{dy^2}=E^{(2)},\ -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2Z}{dz^2}=E^{(1)} \tag{4}$$

Аввалги масаланинг ечимидан фойдаланиб, қуйидагича ёзишимиз мумкин:

$$\psi\left(x,y,z\right)=S\sin\frac{n_1\pi}{L}x\sin\frac{n_2\pi}{L}y\sin\frac{n_3\pi}{L}z, \tag{5}$$

$$E_n=E^{(1)}+E^{(2)}+E^{(3)}=\frac{h^2}{8mL^2}\left(n_2^1+n_2^2+n_3^2\right). \tag{6}$$

Демак, ҳолатлар сонини белгилаймиз:

$$\sum_{E_n\le E}I=\sum_{n_1^2+n_2^2+n_3^2\le\frac{8mL^2}{h^2}E}I \tag{7}$$

E етарли даражада катта бўлганда:

$$n_1^2+n_2^2+n_3^2=\frac{8mL^2}{h^2}E\ . \tag{8}$$

(8) ни шар тенгламаси деб қараб, бу шарнинг ҳажмини аниқлаймиз:

$$V_n=\frac{4\pi}{3}\left(\frac{8mL^2}{h^2}E\right)^{3/2}\ . \tag{9}$$

n_1, n_2, n_3 координаталарнинг бутун ва мусбат қийматларига тўғри келган панжаранинг ҳар бир нуқтаси квант -ҳолатга мос келади. Бундай n_1, n_2, n_3 нинг мусбат қийматларига мос келган ҳажм V_n нинг қисми (9) нинг 8 га бўлинганига тенг, яъни

$$\frac{V_n}{8}=\frac{1}{8}\frac{4\pi}{3}\left(\frac{8mL^2}{h^2}E\right)^{3/2} \tag{10}$$

Демак, ҳолатлар сони:

$$\sum_{E_n\le E}I=\frac{4\pi}{3}\frac{V}{h^3}\left(2mE\right)^{3/2}=\frac{\Gamma}{h^3}, \tag{11}$$

$$\Gamma=AE^{3/2},\quad L^3=V,\quad A=V\frac{4\pi}{3}\left(2m\right)^{3/2}\ . \tag{12}$$

Изоҳ. Классик ҳолда фазавий фазо Γ ни бевосита қуйидагича аниқланади:

$$\Gamma=\int\limits_{\frac{p^2}{2m}\le E}d\vec{q}d\vec{p}=V\frac{4\pi}{3}\left(2mE\right)^{3/2}\ .$$

Бу ифода (12)га мос келади.

6.10-масала. $N=1$ бўлганда статистик интегрални ҳисобланг.

Ечиш. Биринчи усул. Бу масалада $g = 1$, $s = 3$, 2ν Z ни ҳисоблаймиз:

$$Z = \frac{1}{h^3}\int e^{-\beta\frac{1}{2m}\left(p_x^2+p_y^2+p_z^2\right)} dp_x dp_y dp_z dq_x dq_y dq_z =$$

$$= \frac{V}{h^3}\int e^{-\frac{\beta}{2m}\left(p_x^2+p_y^2+p_z^2\right)} dp_x dp_y dp_z =$$

$$= \frac{V}{h^3}\left(\frac{2m}{\beta}\right)^{3/2}\left[\int\limits_{-\infty}^{+\infty} e^{-x^2} dx\right]^3 = V\left(\frac{2\pi m}{h^2\beta}\right)^{3/2}. \qquad (13)$$

Иккинчи усул. Бу ҳолда шар тенгламаси

$$2mE = p_x^2 + p_y^2 + p_z^2$$

ни назарда тутиб,

$$V_p = \frac{4\pi}{3}(2m)^{3/2} E^{3/2}$$

эканлигини оламиз; $\Gamma = (3/2+1) = \frac{3\sqrt{\pi}}{4}$.

Демак, $1/Z_N = \beta^\nu h^3 / A\Gamma(\nu+1)$ ифодадан қуйидагини оламиз:

$$\frac{1}{Z_1} = \frac{1}{V}\left(\frac{h^2\beta}{2\pi m}\right)^{3/2} \qquad (14)$$

6.11-масала. N та идеал газ учун статистик интегрални ҳисобланг.

Ечиш. Биринчи усул. Бу ҳолда $s = 3N$, $2\nu = 3N$, $g = N^N$ ни ҳисоблаймиз.

$$Z_N = \frac{1}{h^{3N}N^N}\int e^{-\beta E_p} dpdq = \frac{V^N}{h^{3N}N^N}\int e^{-\beta E_p} dp =$$

$$= \frac{V^N}{h^{3N}N^N}\cdot\left(\frac{2m}{\beta}\right)^{3N/2}\left[\int\limits_{-\infty}^{+\infty} e^{-x^2} dx\right]^{3N} = \left(\frac{V}{N}\right)^N\left(\frac{2\pi m}{h^2\beta}\right)^{3N/2}. \qquad (15)$$

Иккинчи усул

$$\Gamma_E = \int dpdq = V^N \int dp, \qquad (16)$$

$$2mE = p^2 = p_1^2 + p_2^2 + \ldots + p_{3N}^2$$

дан шар ҳажми

$$\int dp = C_{3N}(2mE)^{3N/2}. \qquad (17)$$

Бунда

$$C_{3N} = \pi^{3N/2} / \Gamma\left(\frac{3N}{2} + 1\right). \qquad (18)$$

Демак,

$$A = (2\pi m)^{3N/2} \frac{V^N}{\Gamma\left(\frac{3N}{2}+1\right)}. \qquad (19)$$

Буни назарда тутиб, Z_v ифодани ёзамиз:

$$\frac{1}{Z} = \left(\frac{N}{V}\right)^N \left(\frac{h^2\beta}{2\pi m}\right)^{3N/2}. \qquad (20)$$

(11) ва (20) ифодалар бир хил.

6.11-масала. Чизиқли гармоник осцилляторнинг статистик интегралини ҳисобланг.

Ечиш. Чизиқли гармоник осциллятор учун

$$s = 1,\ 2v = 2,\ g = 1,$$

статистик интеграл Z ни ҳисоблаймиз:

$$Z = \frac{1}{h}\int e^{-\beta E} dp dq. \qquad (1)$$

Бунда

$$E = \frac{p^2}{2m} + \frac{kx^2}{2}. \qquad (2)$$

Демак,

$$Z = \frac{1}{h}\frac{2\pi}{\beta}\left(\frac{m}{k}\right)^{1/2} = \frac{1}{\beta\hbar\omega}, \qquad (3)$$

бунда $(k/m)^{1/2} = \omega$ эканлиги назарда тутилди. Энди Z ни иккинчи усул бўйича ҳисоблайлик:

$$\frac{1}{Z} = \frac{h\beta}{A};\ \Gamma(2) = 1. \qquad (4)$$

(2) ифода ярим ўқлари

$$a = \sqrt{2mE},\ b = \sqrt{2E/k}$$

бўлган эллипснинг тенгламаси. Эллипс билан чегараланган фазо ("қпжм" $\Gamma_E = AE$) қуйидагича аниқланади:

$$\Gamma_E = \pi ab = 2\pi E/\omega.$$

Демак,

$$A = 2\pi/\omega.$$

Шундай қилиб, Z учун

$$\frac{1}{Z} = \beta\hbar\omega$$

ни топамиз. (3) ва (5) ифодалар бир хил. Энди чизиқли осцилляторнинг энергияси дискрет

$$E_n = \hbar\omega\left(h + \frac{1}{2}\right) \tag{6}$$

қийматлар қабул қилишини ҳисобга олиб, статистик йиғинди

$$Z = \sum_n e^{-\beta_0 E_n} \tag{7}$$

ни ҳисоблайлик. (6) ни назарда тутиб (7) ни қуйидагича ёзиш мумкин:

$$Z = e^{-x/2}\sum_{n=0}^{\infty} e^{-nx}, \tag{8}$$

бунда $x = \beta_0\hbar\omega$ (8) да йиғинди камаювчи геометрик прогрессия. Шунинг учун

$$\sum_{n=0}^{\infty} e^{-nx} = \frac{1}{1-e^{-x}}. \tag{9}$$

(8) ва (9) лардан

$$Z = \frac{1}{e^{x/2} - e^{-x/2}}. \tag{10}$$

Бизнинг усулимизда $\beta = \nu/U$. Бу қаралаётган ҳол учун $\beta = 1/U$, бунда U — чизиқли осцилляторнинг ўртача энергияси. Бу ўртача энергия умумий ҳолда

$$U = \frac{\hbar\omega}{2}\frac{e^{x/2}+e^{-x/2}}{e^{x/2}-e^{-x/2}}, \quad x = \hbar\omega / kT \tag{11}$$

эканлигини ҳисобга олсак, x нинг кичик қийматларида, яъни хусусий ҳолда (3) ёки (5) дан (10) ифода Z келиб чиқади.

Изоҳ. Бу масалада (3) ва (10) ифодаларнинг бир-бирига аниқ мос келмаслигининг сабаби: (3) интеграл, (10) йиғинди (дискрет қийматлар учун) усуллар билан аниқланган. x нинг кичик қийматларида дискрет хоссалар кичик бўлган ҳолларда уларнинг бир-бирига мос келиши табиийдир.

6.13-масала. Чизиқли гармоник осцилляторнинг фазавий фазо ҳажми ва ҳолатлар сони аниқлансин.

Ечиш. Осциллятор тенгламаси

$$\frac{p_x^2}{2m}+\frac{kx^2}{2}=E. \tag{1}$$

Буни

$$\frac{p_x^2}{2mE}+\frac{x^2}{2E/k}=1 \tag{2}$$

кўринишда ёзиб, у эллипс тенгламаси эканлигини кўрамиз (E энергияли осцилляторнинг фазавий фазоси ҳажми [illegible] сиртдан иборат бўлади)

$$S_E=\pi\sqrt{2mE}\sqrt{\frac{2E}{k}}=\frac{2\pi E}{\sqrt{k/m}}=\frac{2\pi E}{\omega}, \tag{3}$$

Бу ерда $\omega=\sqrt{k/m}$ даврий частота.

S_E ни h га бўлиб, ҳолатлар сонини топамиз:

$$\frac{S_E}{h}=\frac{2\pi E}{h\omega}=\frac{E}{\hbar\omega}. \tag{4}$$

Квант механикасида энергиянинг қийматлари

$$E_n=\hbar\omega(n+1/2) \tag{5}$$

ифода билан аниқланади. Демак, ҳолатлар сони

$$\sum_i l_i=\frac{E}{\hbar\omega}=n+\frac{1}{2}. \tag{6}$$

Қўшни эллипс орасидаги сиртни ("ҳажм"ни) аниқлайлик. (3) дан

$$S_n-S_{n-1}=\frac{2\pi}{\omega}\hbar\omega=h. \tag{7}$$

Энг кичик "ҳажм" элементи h га тенг.

Бу ерда

$$S=AE,\ A=\frac{2\pi}{\omega}=\tau\sim \text{давр}. \tag{8}$$

8.14-масала. N та осциллятордан иборат тизимнинг фазавий фазо ҳажми, ҳолатлар сони, статистик йиғиндиси аниқлансин.

Ечиш. Бундай тизимнинг гамильтониани

$$H=\sum_i\left(p_i^2/2m+\frac{kq_i^2}{2}\right). \tag{1}$$

(1) да ўзгарувчиларни алмаштирайлик:

$$\frac{p_i^2}{2m}=x_i^2,\ \frac{kq_i^2}{2}=x_i^2. \tag{2}$$

(2) ни эътиборга олиб, (1) ни ёзамиз:

$$E = \sum_{i=1}^{2N} x_i^2 . \qquad (3)$$

(3) ифода $2N$ ўлчовли шар (E ўзгармас) тенгламаси,

$$\Gamma(p,q) = \int dpdq = (2mE)^{N/2} \cdot (2E/k)^{N/2} \int \prod_i dx_i =$$

$$= \left(\frac{2E}{\omega}\right)^N \int \prod_i^{2N} dx_i = \left(\frac{2E}{\omega}\right)^N \frac{\pi^N}{\Gamma(N+1)} = \frac{(2\pi E/\omega)^N}{\Gamma(N+1)} .$$

Демак,

$$\Gamma(p,\ q) = \mathrm{AE^N}, \qquad (4)$$

$$\mathrm{A} = (2\pi/\omega)^{\mathrm{N}}/\Gamma(N+1).$$

Ҳолатлар сони

$$\sum_i l_i = \frac{\Gamma}{h^N} = \left(\frac{2\pi E}{\omega h}\right)^N \frac{1}{\Gamma(N+1)} = \left(\frac{E}{\hbar\omega}\right)^N \frac{1}{\Gamma(N+1)} . \qquad (5)$$

Осциллятор учун ўртача энергия $<\varepsilon>$ ва унинг энергияси ε_n маълум:

$$<\varepsilon> = \frac{\hbar\omega}{2} cth \frac{\hbar\omega}{2kT} ,$$

$$\varepsilon_n = \hbar\omega(n+1/2) .$$

Статистик йиғинди

$$Z = \sum_n e^{-\beta E_n} ,$$

$$E_n = E_1 + E_2 + ... + E_i + ... + E_N .$$

Демак, $Z = \prod_n Z_i$. Ҳар бир осцилляторнинг статистик йиғиндиси маълум:

$$Z = \sum_n e^{-\beta\varepsilon_n} = \frac{1}{2sh(\hbar\omega/2kT)} .$$

N та осциллятордан иборат тизимнинг статистик йиғиндиси

$$Z = Z_1^N = \left[1/2sh\hbar\omega/2kT\right]^N . \qquad (6)$$

6.15-масала. Қутида идеал газ бор. Шу идеал газ учун ҳолат зичлиги dn/dE ва Z ни аниқланг.

Ечиш. Идеал газ — бу битта зарра учун тузилган Гиббс ансамбли. Зарранинг энергияси

$$E = \frac{p^2}{2m} = \frac{1}{2m}\left(p_2^x + p_y^x + p_z^2\right). \qquad (1)$$

Бу ҳолда $2\nu = 3$.

(1) ифода — радиуси $\sqrt{2mE}$ бўлган шарнинг тенгламасидир. Импульслар фазасидаги шу шар ҳажми

$$V_p = \frac{4\pi}{3}(2mE)^{3/2} \qquad (2)$$

Фараз. Идеал газли идишнинг ҳажми V бўлсин. Умумий қоидага асосан, кўрилаётган ҳол учун "ячейкалар" (ҳолатлар) сони

$$(VV_p/h^3) = n \text{ ёки } (VdV_p/h^3) = dn \qquad (3)$$

[illegible] бунда h^3 — VV_p "ҳажм"нинг энг кичик қисми ("ячейка") ҳажми (h — Планк доимийси). (2)дан

$$dV_p = 2\pi(2m)^{3/2}E^{1/2}dE. \qquad (4)$$

$\nu = 3/2$ бўлганда гамма-функция

$$\Gamma = (3/2) = \sqrt{\pi}/2 \qquad (5)$$

Демак, (3) ва (4) лардан ҳолатлар зичлигини топамиз:

$$\frac{dn}{dE} = V2\pi\left(2m/h^2\right)^{3/2} E^{1/2}. \qquad (6)$$

Умумий ҳолда ҳолатлар зичлиги

$$\frac{dn}{dE} = Z\frac{\beta^{\nu}}{\Gamma(\nu)}E^{\nu-1} \qquad (7)$$

ифода билан аниқланади.

(6) ва (7) ифодалардан фойдаланиб, Z учун

$$\frac{1}{Z} = \frac{1}{V}\left(\frac{h^2}{2\pi m\theta}\right)^{3/2}, \quad \theta = 1/\beta \qquad (8)$$

ифодани оламиз.

6.16-масала. Томонлари L_x, L_y, L_z бўлган қутида микрозарралар бўлсин. Шу ҳол учун ҳолатлар зичлиги (dn/dE) ни аниқланг.

Ечиш. Қутида де Бройль турғун тўлқинлари ҳосил бўлиши учун ярим тўлқин узунлиги ($\lambda/2$) томонлар бўйича каррали жойлашиши зарур, яъни

$$n_x \frac{\lambda}{2} = L_x, \; n_y \frac{\lambda}{2} = L_y, \; n_z \frac{\lambda}{2} = L_z$$

n_x, n_y, n_z бутун сонларни қабул қилади, (1) ни де Брой формуласидан фойдаланиб қуйидагича ёзамиз:

$$\frac{h^2}{4L^2} n_x^2 = p_x^2; \; \frac{h^2}{4L^2} n_y^2 = p_y^2; \; \frac{h^2}{4L^2} n_z^2 = p_z^2.$$

$L_x = L_y = L_z = L$ бўлганда энергия

$$E = \frac{1}{2m} \cdot \left(P_x^2 + P_y^2 + P_z^2\right)$$

учун (2) дан фойдаланиб,

$$\left(8mL^2 / h^2\right) E = n_x^2 + n_y^2 + n_z^2$$

ифодани оламиз. (3) радиуси $[8mL^2/h^2]E^{1/2}$ бўлган шарнинг тенгламаси. Бу шарнинг ҳажми

$$V_n = \frac{4\pi}{3} \left(\frac{8mL^2}{h^2} E\right)^{3/2}.$$

n_x, n_y, n_z ларнинг мусбат қийматларига тўғри келган б шар ҳажмларининг қисми ҳолатлар сонига тенг, яъни

$$\frac{V_n}{8} = \frac{\pi}{6} \left(\frac{8mL^2}{h^2} E\right)^{3/2} = n.$$

Бундан ҳолатлар зичлигини оламиз:

$$\frac{dn}{dE} = 2\pi \left(\frac{2mL^2}{h^2}\right)^{3/2} E^{1/2}.$$

$L^3 = V$ деб қабул қилсак, бу ифода ҳолат зичлиги (6.11-масала) билан бир хил бўлади.

Изоҳ. Томонлари L_x, L_y, L_z бўлган қутида битта микрозарра бўлсин. Унинг ҳолатлари ва қабул қилиши мумкин бўлган энергия қийматлари E Шредингер тенгламаси асосида топилади, бу ҳолда Шредингер тенгламасидан микрозарра энергияси учун қуйидаги тенглик олинади:

$$E = \frac{h^2}{8mL^2} \left(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2\right).$$

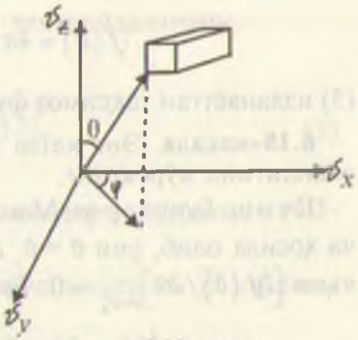
Бу (3) ифода билан бир хил. Шундай қилиб, зарралар табиати классик ёки квант бўлишидан қатъи назар, статистик интеграл (йиғинди) ни $\frac{1}{Z} = \frac{\beta^{\nu}}{\Gamma(\nu)} \frac{dn}{dE}$ ифода асосида аниқлаш мумкин.

Ечиш. Кейинги икки [illegible], демак, энергия дискрет қийматлар қабул қилади. Энди E учун классик формула $E = m\vartheta^2/2$ дан фойдаланиб,

$$f(\vartheta)d\vartheta = \frac{1}{Z_1}e^{-\beta E}dn$$

[illegible] Максвелл тезликлар тақсимотини оламиз:

$$f(\vartheta) = 4\pi\left(\frac{m\beta}{2\pi}\right)^{3/2}\vartheta^2 e^{-\frac{m\vartheta^2}{2kT}}.$$



6.11-расм.

6.17-масала. Қуйидаги ифодадан Максвелл тақсимот функцияси $f(\vartheta)$ ни келтириб чиқаринг:

$$dW(V_x,\ V_y,\ V_z) = f(\vartheta_x,\ \vartheta_y,\ \vartheta_z)d\vartheta_x d\vartheta_y\, d\vartheta_z, \qquad (1)$$

$$f\left(\vartheta_x,\vartheta_y,\vartheta_z\right) = \left(\frac{\beta}{\pi}\right)^{3/2} e^{-\beta v^2},\ \ \beta = \frac{m}{2kT}. \qquad (2)$$

Ечиш. Декарт координаталар тизимидан сферик координаталар тизимига ўтайлик (6.11-расм). Бунда:

$$\vartheta_x = \vartheta\sin\theta\cos\varphi,\ \vartheta_y = \vartheta\sin\theta\cos\varphi,\ \vartheta_z = \vartheta\cos\theta$$

Якобиан

$$J = \frac{\partial\left(\vartheta_x,\vartheta_y,\vartheta_z\right)}{\partial(\vartheta,0,\varphi)} = \vartheta^2\sin\theta.$$

Демак,

$$d\vartheta_x d\vartheta_y d\vartheta_z = \vartheta^2\sin\theta d\vartheta d\theta d\varphi.$$

Бу ҳолда (1)

$$dW\left(\vartheta,0,\varphi\right) = \left(\frac{\beta}{\pi}\right)^{3/2} e^{-\beta\vartheta^2}\vartheta^2 d\vartheta\sin\theta d\theta d\varphi \qquad (3)$$

кўринишини олади. Бурчакларни ҳамма қийматлари бўйича интеграллаймиз.

$$\int\limits_{\theta}\int\limits_{\varphi} dW\left(\vartheta,\theta,\varphi\right) = dW\left(\vartheta\right) = f\left(\vartheta\right)d\vartheta =$$

$$= d\vartheta\left(\frac{\beta}{\pi}\right)^{3/2} e^{-\beta\vartheta^2}\vartheta^2\int\limits_0^{\pi}\sin\theta d\beta\int\limits_0^{2\pi}d\varphi = 4\pi\left(\frac{\beta}{\pi}\right)^{3/2} e^{-\beta\vartheta^2}\vartheta^2 d\vartheta, \qquad (4)$$

бунда

$$f(\vartheta) = 4\pi\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2}\vartheta^2 e^{-\frac{m\vartheta^2}{2kT}}.$$

(5) изланаётган тақсимот функциясидир.

6.18-масала. Энг катта эҳтимолий тезлик, $\vartheta_{\text{э}} = \sqrt{2\frac{kT}{m}}$ эканлигини кўрсатинг.

Е ч и ш. Бунинг учун Максвелл тақсимоти $f(\vartheta)$ дан ϑ бўйи ча ҳосила олиб, уни $\vartheta = \vartheta_{\text{э}}$ да нолга тенглаштириш зару яъни $\left[\partial f(\vartheta)/\partial\vartheta\right]_{\vartheta=\vartheta_{\text{э}}} = 0$. Бундан:

$$\left(2\vartheta_{\text{э}} - 2\vartheta_{\text{э}}\frac{m}{2kT}\vartheta_{\text{э}}^2\right) = 0,\ \vartheta_{\text{э}} \neq 0.$$

Бу тенгликдан изланаётган

$$\vartheta_{\text{э}}^2 = 2\frac{kT}{m},\ \vartheta_{\text{э}} = \sqrt{2\frac{kT}{m}} \tag{1}$$

ифодани аниқлаймиз.

6.19-масала. Ўртача арифметик тезлик $\bar{\vartheta}$ ни аниқлаш.
Е ч и ш. Таъриф бўйича

$$\bar{\vartheta} = \int_0^\infty \vartheta f(\vartheta)d\vartheta = 4\pi\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2}\int_0^\infty \vartheta^3 e^{-\frac{mv^2}{2kT}}d\vartheta =$$

$$= 4\pi\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2}\left(\frac{2kT}{m}\right)^2\int_0^\infty x^3 e^{-x^2}dx = 4\pi\left(\frac{2kT}{m}\right)^{1/2}\frac{1}{\pi^{3/2}}\cdot J,$$

$$J = \int_0^\infty x^3 e^{-x^2}dx = 1/2,$$

$$\bar{\vartheta} = 2\left(\frac{2kT}{\pi m}\right)^{1/2} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}, \tag{2}$$

Бунда $\int_0^\infty x^{2n+1}e^{-x^2}dx = n!/2$ дан фойдаландик.

6.20-масала. Ўртача квадратик тезлик $\overline{\vartheta^2}$ ни аниқлаш

$$\overline{\vartheta^2} = \int_0^\infty \vartheta^2 f(\vartheta)d\vartheta = 4\pi\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2}\int_0^\infty \vartheta^4 e^{-\frac{m\vartheta^2}{2kT}}d\vartheta =$$

$$= 4\pi\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2}\left(\frac{2kT}{m}\right)^{5/2}\int_0^\infty x^4 e^{-x^2}dx = 3\cdot\frac{kT}{m},$$

Бунда $\int_0^{\infty} x^{2n} e^{-x^2} dx = \frac{1\cdot3...(2n-1)}{2\cdot2^n}\sqrt{\pi}$ дан фойдаландик.

Демак,

$$\sqrt{\overline{\vartheta^2}} = \sqrt{3\frac{kT}{m}}. \tag{3}$$

(1), (2) ва (3) дан $\vartheta_э < \overline{\vartheta} < \sqrt{\overline{\vartheta^2}}$ эканлиги кўринади. (6.5-расмга қ.)

6.11-масала. Молекуланинг ўртача энергияси $\overline{E}$ ни аниқланг. Олинган натижани изоҳланг.

Ечиш. Бизга $\overline{\vartheta^2} = 3\frac{kT}{m}$ экани маълум. Бундан

$$\overline{E_i} = \frac{m\overline{\vartheta_i^2}}{2} = \frac{m}{2}\cdot3\frac{kT}{m} = 3\cdot\frac{kT}{2}. \tag{1}$$

Демак, ҳар бир заррага тўғри келган энергия $3\frac{kT}{2}$ га тенг. Чунки эркин ҳаракат қилаётган идеал газ молекуласининг эркинлик даражалари сони 3 та. Демак, ҳар бир эркинлик даражасига тўғри келган ўртача энергия $kT/2$ га тенг эканлиги қонунга мувофиқ келади.

6.12-масала. Нисбий тезлик g_{ik} нинг арифметик ўртачаси $\overline{g_{ik}}$ ни ва квадратик нисбий тезликнинг ўртачаси $\overline{g_{ik}^2}$ ни аниқланг.

Ечиш. 1) Аввал ўртача квадратик нисбий тезлик $\overline{g_{ik}^2}$ ни аниқлайлик.

Иккита ихтиёрий i ва k молекула мос равишда $\overrightarrow{\vartheta_i}$ ва $\overrightarrow{\vartheta_k}$ тезликлар билан ҳаракатланаётган бўлсин. Уларнинг нисбий тезлиги $\overrightarrow{g_{ik}} = \overrightarrow{\vartheta_i} - \overrightarrow{\vartheta_k}$ ва унинг модули

$$\overrightarrow{g_{ik}} = \left|\overrightarrow{\vartheta_i} - \overrightarrow{\vartheta_k}\right| \tag{1}$$

Маълумки, идеал газ молекулалари бир-бирига боғлиқ эмас ва улар Максвелл тақсимот қонунига бўйсунадилар. Шунинг учун нисбий тезлик $\overline{g^n}$ Максвелл тақсимот функциялари $f(\vartheta_i)$, $f(\vartheta_k)$ нинг кўпайтмаси орқали аниқланади:

$$\overline{g_{ik}^n} = \int g_{ik}^n f(\vartheta_i) f(\vartheta_k) d\overrightarrow{\vartheta_i} d\overrightarrow{\vartheta_k}\ , \tag{2}$$

$\overline{g_{ik}} = \overline{\vartheta_i} - \overline{\vartheta_k}$ дан:

$$g_{ik}^2 = \overline{\vartheta}_i^2 + \overline{\vartheta}_k^2 - 2\vartheta_i\vartheta_k\cos\theta.$$

(3) ни (2) га қўямиз ($n = 2$):

$$\overline{g^2} = \int \vartheta_i^2 f(\vartheta_i) d\overline{\vartheta_i} \int f(\vartheta_k) d\overline{\vartheta}_k + \int \vartheta_k^2 f(\vartheta_k) d\overline{\vartheta_k} \int (\vartheta_i) d\vartheta_i$$

$$-2\int\int \vartheta_i\vartheta_k \cos\theta f(\vartheta_i) f(\vartheta_k) d\overline{\vartheta_i} d\overline{\vartheta_k} =$$

$$= \overline{\vartheta_i^2} + \overline{\vartheta_k^2} - 2\int\int \vartheta_i\vartheta_k \cos\theta f(\vartheta_i) f(\vartheta_k) d\overline{\vartheta_i} d\overline{\vartheta_k}.$$

Охирги ҳадда интегрални ҳисоблаш учун $\vec{\vartheta}_k$ йўнали га нисбатан $\vec{\vartheta}_i$ ни қараб, Декарт координаталар тизими дан сферик координаталар тизимига ўтамиз, бунда i мо лекула ҳаракатининг изотропликлигига асосланиб, охир ги ҳадни қуйидагича ёзиш мумкин:

$$2\int \vartheta_k f(\vartheta_k) \left[\vartheta_i^3 f(\vartheta_i) d\vartheta_i \cdot 2\pi \int_0^\pi \sin\theta \cos d\theta \right] d\vartheta_k = 0,$$

Чунки бунда $\int_0^\pi \sin\theta \cos\theta d\theta = \int_0^\pi \sin\theta d \sin\theta = \int_0^0 x dx = 0$. Де мак, зарралар бир хил бўлса,

$$\overline{g_{ik}^2} = \overline{\vartheta_i^2} + \overline{\vartheta_k^2} = 2 \cdot 3\frac{kT}{m} = 2\overline{\vartheta^2}$$

2) Нисбий тезлик g_{ik} нинг ўртача арифметик қиймат $\overline{g_{ik}}$ ни аниқлайлик:

$$\overline{g}_{ik} = \int g_{ik} A_i e^{-\frac{m_i \vartheta_i^2}{2kT}} A_k e^{-\frac{m_k \vartheta_k^2}{2kT}} d\overline{\vartheta}_i d\overline{\vartheta}_k =$$

$$= A_i A_k \int g_{ik} e^{-\frac{1}{2kT}\left(m_i \vartheta_i^2 + m_k \vartheta_k^2\right)} d\overline{\vartheta}_i d\overline{\vartheta}_k$$

Бунда:

$$A_i = \left(\frac{m_i}{2kT\pi}\right)^{3/2}, \quad A_k = \left(\frac{m_k}{2\pi kT}\right)^{3/2}.$$

(1) ни ҳисоблаш учун молекулаларнинг $\overline{\vartheta_i}$ ва $\overline{\vartheta_k}$ тезлик ларидан уларнинг нисбий тезлиги $\overline{\vartheta_{ik}}$ ва масса марка тезлиги $\vec{G}$ га ўтайлик:

$$\vec{G}(m_i + m_k) = m_i\vec{\vartheta}_i + m_k\vec{\vartheta}_k.$$

Бир хил молекулаларни қарайлик. У ҳолда $m_i = m_k$ ва, демак, (3) дан

$$2\vec{G} = \vec{\vartheta}_i + \vec{\vartheta}_k \qquad (4)$$

эканлигини оламиз. Нисбий тезлик, таъриф бўйича

$$\vec{g}_{ik} = \vec{\vartheta}_i - \vec{\vartheta}_k \qquad (5)$$

(4) ва (5) лардан (g_{ik} да индексларни тушириб ёзамиз)

$$\vec{\vartheta}_i = \vec{G} + \vec{g}/2; \qquad (6)$$

$$\vec{\vartheta}_k = \vec{G} - \vec{g}/2$$

Тезликлар фазоси элементлари қуйидагича алмаштирилади:

$$d\vec{\vartheta}_i d\vec{\vartheta}_k = Jd\vec{g}d\vec{G}. \qquad (7)$$

Алмаштириш якобиани

$$J = \begin{vmatrix} \frac{\partial\vec{\vartheta}_i}{\partial\vec{g}} & \frac{\partial\vec{\vartheta}_k}{\partial\vec{g}} \\ \frac{\partial\vec{\vartheta}_i}{\partial\vec{G}} & \frac{\partial\vec{\vartheta}_k}{\partial\vec{G}} \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} \frac{1}{2} & -\frac{1}{2} \\ 1 & 1 \end{vmatrix} = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} = 1. \qquad (8)$$

(1) ифодани (2), (6), (7) ва (8) ни назарда тутиб, қайта ёзамиз:

$$\bar{g} = A^2 \int\int g e^{-\frac{m}{2kT}\left(2G^2 + \frac{g^2}{2}\right)} d\vec{G}d\vec{g}. \qquad (9)$$

Бунда интеграл чегаралари ўзгармайди [$(-\infty, +\infty)$ да бўлади]. (9) ни сферик координаталар тизимига ўтамиз; бунда бурчаклар бўйича интеграллангандан кейин $d\vec{g}d\vec{G}$ нинг ўрнига $4\pi g^2 dg \cdot 4\pi G^2 dG$ ни ёзиш лозим бўлади, яъни:

$$\bar{g} = 16\pi^2 \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^3 \int_0^{\infty} g^3 e^{-\frac{mg^2}{4kT}} dg \cdot \int_0^{\infty} G^2 e^{-\frac{mG^2}{kT}} dG =$$

$$= 16\pi^2 \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^3 \left(\frac{4kT}{m}\right)^2 \left(\frac{kT}{m}\right)^{3/2} \int_0^{\infty} x^3 e^{-x^2} dx \int_0^{\infty} y^2 e^{-y^2} dy;$$

Бунда

$$\int_0^{\infty} x^3 e^{-x^2} dx = 1/2, \quad \int_0^{\infty} y^2 e^{-y^2} dy = \sqrt{\pi}/4.$$

Демак,

$$\overline{g} = \sqrt{2}\sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} = \sqrt{2}\,\overline{\vartheta}.$$

6.23-масала. Водород ва азот молекулаларининг даги ўртача тезлигини аниқланг!

Жавоб: $\overline{\vartheta_{H_2}} = 1698$ м/с, $\overline{\vartheta_N} = 454$ м/с.

6.24-масала. Нормал шароитда 1 секундда 1 см² урилаётган азот молекулалари сонини аниқланг.

Ечиш. 1 секундда 1 см² га келиб урилаётган ϑ_x, $\vartheta_x + d\vartheta_x$ ораликдаги молекулалар сони

$$\vartheta_x n\left(\frac{\beta}{\pi}\right)^{1/2} e^{-\beta\vartheta_x^2}d\vartheta_x,\ \beta = \frac{m}{2kT} \tag{1}$$

дан иборат. Буни (0, ∞) ораликда интеграллаб, топиш

$$n\left(\frac{\beta}{\pi}\right)^{1/2}\int_0^\infty \vartheta_x e^{-\beta\vartheta_x^2}d\vartheta_x = n\left(\frac{\beta}{\pi}\right)^{1/2}(\beta)^{-1}\int_0^\infty xe^{-x^2}dx =$$

$$= n\frac{1}{\pi^{1/2}}(1/\beta)^{1/2}\frac{1}{2}\left(-e^{-x^2}\right)\Big|_0^\infty = \frac{n}{2}\left(\frac{2kT}{\pi m}\right)^{1/2} = \frac{n\overline{\vartheta_{N_2}}}{4}. \tag{2}$$

$n_0 = 2{,}69\cdot10^{19}/\text{см}^3$, $\overline{\vartheta_{N_2}} = 454$ м/с эканлигидан азот мо кулаларининг девор билан тўқнашишлари сони

$$\frac{n_0\overline{\vartheta_{N_2}}}{4} = 3{,}4\cdot10^{23}\ /\text{сек см}^2$$

эканлигини аниқлаймиз.

6.25-масала. ϑ дан кичик тезликли молекулалар қисмини аниқланг.

Ечиш. ϑ, $\vartheta + d\vartheta$ ораликдаги молекулалар сони:

$$dn(\vartheta) = 4\pi N\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2}\vartheta^2 e^{-\frac{m\vartheta^2}{2kT}}d\vartheta, \tag{1}$$

Бундан $\vartheta \le \overline{\vartheta}$ тезликли молекулалар сонини топиш учун уни (0, ϑ) ораликда интеграллаймиз:

$$n\left(\vartheta \le \overline{\vartheta}\right) = 4\pi N\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2}\int_0^{\overline{\vartheta}}\vartheta^2 e^{-\frac{m\vartheta^2}{2kT}}d\vartheta =$$

$$= 4\pi N\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2}\left(\frac{2kT}{m}\right)^{3/2}\int_0^{1{,}13}x^2e^{-x^2}dx =$$

$$= 4\pi N\left(\frac{1}{\pi}\right)^{3/2}\int_0^{1,13} x^2e^{-x^2}dx = \frac{4N}{\sqrt{\pi}}\cdot\int_0^{1,13} x^2e^{-x^2}dx =$$

$$= \frac{4N}{\sqrt{\pi}}\left[-\frac{xe^{-x^2}}{2}\Bigg|_0^{1,13} + 1/2\int_0^{1,13} e^{-x^2}dx\right] = \left[-0,35 + \Phi(1,13)\right]N.$$

Бу ерда $\Phi(x) = \int_0^x e^{-x^2}dx$ — хатолар интеграли, $\Phi(1,13) = 0,8900$. Бинобарин,

$$n\left(\vartheta \le \bar{\vartheta}\right) = N\left(-0,35 + 0,89\right) = N\cdot 0,54. \qquad (3)$$

Демак, $\frac{n\left(\vartheta\le\bar{\vartheta}\right)}{N} = 0,54$, яъни 54% ни ташкил этади. $\vartheta \ge \bar{\vartheta}$ молекулалар сони эса 46% ни ташкил этади.

6.16-масала. Энг катта эҳтимолли тезликдан катта тезликли молекулалар нисбий сонини аниқланг.

Жавоб: $(n(\vartheta \ge \vartheta_э)/N) = 0,57$, яъни 57%.

6.17-масала. Тезлиги $\frac{\vartheta_э}{2}$ билан $2\vartheta_э$ оралиғида бўлган молекулаларнинг нисбий сонини аниқланг.

Жавоб: $\frac{\Delta n}{N} = 0,87$, яъни 87%.

6.18-масала. $\frac{3}{2}kT$ ўртача кинетик энергиядан катта энергияли молекулаларнинг нисбий сонини аниқланг.

Жавоб: $\frac{n}{N} = 0,39$, яъни 39%.

6.19-масала. Моддий нуқта $x = acoswt$ қонун билан гармоник тебранма ҳаракатланаётир. Унинг x, $x + dx$ оралиқда бўлиш эҳтимоллигини аниқланг.

Ечиш. x, $x + dx$ оралиқда зарранинг бўлиш эҳтимоллиги $dW(x)$, шу оралиқда бўлиш вақти dt нинг ярим даври $T/2$ га нисбати билан аниқланади, яъни

$$dW(x) = dt/(T/2) = \frac{\omega dt}{\pi};\ dt = \frac{dx}{\left|\dot{x}\right|} = \frac{dx}{a\omega\sin\omega t}. \qquad (1)$$

Демак

$$dW(x) = \rho(x)dx = \frac{\omega dx}{\pi a\omega\sin\omega t} = \frac{dx}{\pi a\sin\omega t}, \qquad (2)$$

Бундан

$$x^2 = a^2\cos^2\omega t = a^2\left(1-\sin^2\omega t\right), \qquad (3)$$

$$1-\frac{x^2}{a^2}=\sin\omega t;\ \sin\omega t=\frac{\sqrt{a^2-x^2}}{a}.$$

(2) ва (3) дан

$$dW(x)=\rho(x)dx=\frac{dx}{\pi\sqrt{a^2-x^2}};\qquad [illegible]$$

$$\rho(x)=\frac{1}{\pi\sqrt{a^2-x^2}}\qquad [illegible]$$

Демак, $x\to\alpha$ бўлганда, яъни бурилиш нуқтасида (тезлик нолга тенг бўлганда) зарранинг эҳтимоллиги энг катта бўлади.

6.30-масала. *N* заррадан иборат идеал газнинг ҳолат тенгламасини аниқланг.

Ечиш. Идеал газнинг статистик интеграли

$$\frac{1}{Z_N}=\left(\frac{N}{Z_1}\right)^N;\qquad [illegible]$$

$$\frac{1}{Z_1}=\frac{1}{V}\left(\frac{h_2}{2\pi mkT}\right)^{3/2};\qquad [illegible]$$

$$\frac{1}{Z_N}=e^{-\beta F}\ \text{дан}\ F=-\theta\ln Z_N;\qquad [illegible]$$

ҳолат тенгламаси

$$P=-\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_\theta=\theta\left(\frac{\partial\ln Z_N}{\partial V}\right)_\theta=\theta\frac{N}{V}=n\theta=nkT.$$

Демак,

$$P=nkT.$$

6.5-§. МАКСВЕЛЛ-БОЛЬЦМАН ТАҚСИМОТ ҚОНУНИ

Фараз қилайлик, идеал газ (ёки сийрак газ) ташқи майдон таъсирида бўлсин. У ҳолда ҳар бир зарра шу майдон таъсирида маълум потенциал энергияга эга бўлади. Бундай газ ҳолати масаласини қараш учун бир заррали усулни қўллаш мумкин.

Юқорида айтилганларга асосан, ихтиёрий бир зарранинг тўлиқ энергияси

$$E_i=\frac{p_i^2}{2m}+U(x_i,y_i,z_i),\ \ p_i^2=p_{ix}^2+p_{iy}^2+p_{iz}^2\qquad [illegible]$$

ифода билан аниқланади; $U(x_i,y_i,z_i)$ — i зарранинг (x, y, z) нуқтадаги потенциал энергияси.

Классик статистикага асосан, зарранинг

$$p_x, p_x+dp_x,\ \ p_y, p_y+dp_y,\ \ p_z, p_z+dp_z\qquad(34)$$

$$x,\ x+dx,\ y,\ y+dy,\ z,\ z+dz$$

оралиқларда бўлиш эҳтимоллиги dW

$$dW\left(\vec{p}_i\vec{r}_i\right)=\frac{1}{Z}e^{-\beta E}dn,\quad \beta=1/kT\qquad(35)$$

билан аниқланади; бунда $dn=d\vec{p}d\vec{z}/h^3$; статистик интеграл

$$Z=\int e^{-\beta E}dn=\frac{1}{h^3}\int e^{-\beta\left[\frac{p^2}{2m}+U(x,y,z)\right]}dp_xdp_ydp_zdxdydz\qquad(36)$$

ифода билан аниқланади. (35) даги

$$f(E_i)=\frac{1}{Z}e^{-\beta E_i}\qquad(37)$$

функцияни Максвелл-Больцман тақсимоти функцияси дейилади. Бу ерда интеграл

$$\int e^{-\beta\frac{1}{2m}\left(p_x^2+p_y^2+p_z^2\right)}dp_xdp_ydp_z=(2\pi mkT)^{3/2}.\qquad(38)$$

Демак,

$$Z=\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2}\int e^{-\frac{U(x,y,z)}{kT}}dxdydz=\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2}Q_1,\qquad(39)$$

$$Q_1=\int e^{-U/kT}dxdydz.\qquad(40)$$

Максвелл-Больцман тақсимот функцияси (35)ни

$$dW(p_x,p_y,p_z)=\left(\frac{1}{2\pi mkT}\right)^{3/2}-e\frac{1}{2kTm}\left(p_x^2+p_y^2++p_z^2\right)dp_xdp_ydp_z,\qquad(41)$$

$$dW(x,y,z)=\frac{1}{Q_1}e^{-\frac{1}{kT}U(x,y,z)}dxdydz\qquad(42)$$

[illegible] ёзиш мумкин.

Маълумки, (41)ни Максвелл тақсимот функцияси дейилади, (42) ни эса Больцман тақсимот функцияси дейилади. Эҳтимоллик dW ни

$$dW\left(\vec{p},\vec{q}\right)=dW\left(\vec{p}\right)dW\left(\vec{q}\right)\qquad(43)$$

кўринишда ёзишимиз мумкин эканлигининг сабаби, зарранинг фазодаги ҳаракати унинг фазодаги ўрнига боғлиқ эмаслигидандир.

Юқоридагилардан, жумладан (43) дан кўринадики, зарраларга куч таъсир этишига қарамай (ҳатто реал газларда ҳам), молекулаларнинг тезликлар бўйича тақсимоти Максвелл тезликлар тақсимотидан иборат.

6.6-§. ГАЗ ЗАРРАЛАРИНИНГ КУЧ МАЙДОНИДАГИ ТАҚСИМОТИ. БАРОМЕТРИК ФОРМУЛА

Биз бир заррали усулда зарранинг потенциал майдон $U(x, y, z)$ да тақсимот функцияси (Больцман тақсимоти)ни аввалги § да кўрдик:

$$dW(x,y,z) = \frac{1}{Q_1} e^{-\frac{U(x,y,z)}{kT}} dxdydz. \qquad (44)$$

Агар майдон бўлмаса, яъни $U(x, y, z) = 0$ бўлса, $Q = 1$ ва

$$dW(x,y,z) = \frac{dxdydz}{V} \qquad (45)$$

тақсимот ўринли бўлади, яъни зарранинг V ҳажмининг барча нуқталарида бўлишлиги тенг эҳтимолли.

Фараз қилайлик, заррага таъсир этаётган майдон — бу Ернинг тортиш майдони $U = mgz$ бўлсин. У ҳолда Больцман тақсимоти (44)

$$dW(z) = Ae^{-\frac{mgz}{kT}} dz \qquad (46)$$

кўринишни олади. Бунда $dW(z) = dn(z)/n$ эканлигини назарда тутиб, (46) ни қайта ёзамиз:

$$dn(z) = nAe^{-\frac{mgz}{kT}} dz = n(z)dz$$

ёки чекли z баландликдаги зарралар зичлиги бу ердан

$$n(z) = ce^{-mgz/kT} \qquad . \qquad (47)$$

ёки $z = 0$ да $n(0) = n_0$ бўлса, зарралар зичлигининг баландлик z бўйича тақсимоти

$$n(z) = n_0 e^{-\frac{mgz}{kT}} \qquad (48)$$

билан аниқланади. Идеал газ учун $P = nkT$ эканлигини назарда тутиб, (47) асосида босимнинг баландлик бўйича ўзгаришини кўрсатувчи ушбу барометрик формулани оламиз:

$$P(z) = P_0 e^{-\frac{mgz}{kT}}; \qquad (49)$$

Бунда $z = 0$ даги босимни P_0 га тенг деб олинди.

Изоҳ. Реал шароитда z ортиши билан температура доимий бўлмай, у пасаяди. Шу сабабли, z баландлик ортиши билан босим $P(z)$ янада кучлироқ камаяди! Бундан ташқари, реал шароитда газ номувозанат ҳолатда бўлганлиги туфайли, босимнинг баландликка қараб ўзгариши мураккаб бўлиб, барометрик формуладан фарқ қилади.

6.7-§. ИДЕАЛ ГАЗ СТАТИСТИК ИНТЕГРАЛИ

Статистик интеграл ва статистик йиғинди ифодалари

$$Z = \int e^{-\beta E} dn, \qquad (49)$$

$$Z = \sum_i e^{-\beta E_i} \qquad (50)$$

кўринишга эга; бунда $\beta = \nu/U$ ва E (ёки E_i) тизимнинг гамильтонианни (тўла энергияси).

1. Бир атомли молекулалар.

Бу ҳолда зарралар илгариланма ҳаракатдагина бўладилар. Уларнинг кинетик энергиялари $E_k = P_k^2 / 2m$ йиғиндиси тизимнинг энергияси E га тенг, яъни

$$E = \sum_{k=1}^{3N} E_k = \sum_{k=1}^{3N} p_k^2 / 2m. \qquad (51)$$

Бу ҳолда N та заррадан ташкил топган тизимнинг статистик интеграли

$$Z = \int e^{-\beta\frac{1}{2m}\sum_k p_k^2} dn = \frac{1}{gh^{3N}} \int e^{-\frac{\beta}{2m}\sum_k p_k^2} dp_1...dp_{3N} \cdot dq_1...dq_{3N} =$$

$$= \frac{V^N}{gh^{3N}} \left(\frac{2\pi m}{\beta}\right)^{3N/2} = \frac{V^N}{g}\left(\frac{2\pi m}{h^2\beta}\right)^{3N/2}; \quad \beta = 1/kT.$$

Бунда $E = E_1 + E_2 + ... + E_N$ нинг ҳар бир қийматига мос келувчи усуллар сони $g = N^N$ эканлигини назарда тутиб, [illegible]

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

ёки

$$Z_N = (Z_1/N)^N$$

$$Z_1 = V(2\pi mkT/h^2)^{3/2}$$

натижаларни аниқлаймиз.

2. Икки атомли молекулалар.

Биз юқоридаги статистик интеграл ифодаларини нимизда фақат зарранинг илгариланма ҳаракатини олдик. Агар молекуланинг ички тузилишини эътиборга надиган бўлса, ички эркинлик даражаларига тўғри (зарранинг) молекуланинг энергияларини ҳисобга керак.

Молекуланинг i квант ҳолатидаги энергиясини ҳолатнинг айниш каррасини g_i билан белгиласак, лекуланинг статистик йиғиндиси, умумий таърифга сан, қуйидагича аниқланади:

$$Z(1) = \sum g_i e^{-\varepsilon_i/kT} . \qquad (55)$$

Яккаланган молекуланинг квант ҳолати ундаги 1) тронларнинг квант ҳолатларига, 2) ядронинг квант ларига, 3) ички тебранма ҳаракатларига мос ҳолларга 4) молекуланинг айланма ҳаракатларига мос ҳолатларига боғлиқдир. Бу ҳаракатлар, умумий ҳолда, бир-бирига лиқ бўлгани учун молекуланинг квант ҳолати бу ларнинг ўзаро таъсирига ҳам боглиқ бўлади. Аммо бу таъсирни (корреляцияни) ҳисобга олиш қийин бўлгани гидан, энг муҳими бу ўзаро таъсир энергияси юқорида тирилган тўртта ҳаракатнинг энергияларига нисбатан кичик бўлгани учун кўп ҳолларда, жумладан статистик ғинди ифодаси (55)ни ҳисоблашда эътиборга олинмай лаб юборилади. Шу сабабли, молекула квант ҳолатининг энергияси ε_i юқоридаги тўртта ҳаракатлар энергиялари нинг йиғиндисидан иборат бўлади, яъни

$$\varepsilon_i = \varepsilon_i(\text{эл}) + \varepsilon(\text{я}) + \varepsilon_i(\vartheta) + \varepsilon_i(r), \qquad (56)$$

бунда икки атомли молекула учун тебранма ҳаракат гияси $\varepsilon_i\,(v)$ ва айланма ҳаракат энергияси $\varepsilon_i(r)$ аниқланади:

$$\varepsilon_i(\vartheta) = \hbar\omega_i(n + 1/2),\ n = 0,\ 1,\ 2,... \tag{57}$$

$$\varepsilon_i(r) = \frac{h^2}{2J_i} l(l+1),\ l = 0,\ 1,\ 2,... \tag{58}$$

Кўп ҳолларда асосий электрон ҳолати уйғонган ҳолатдан юқори даражада катта фарқ қилади. Шу сабабли одатдаги температураларда уйғонган ҳолатларни эътиборга олмаслик мумкин. Бу ҳолда электрон ҳолатларга тааллуқли айниш карраси (статистик йиғинди Z(э))$g_э$ = 1 бўлади. Аммо ядро ҳолатлари (ҳатто бир атомли *He*, *Ne*, *Ar* бўлган ҳолларда ҳам) ядро спинининг ориентациялари туфайли $g_я$ — каррали айнишга эга бўладилар (масалан, битта ядро учун $g_я = 2s_я + 1$).

Умумий ҳолда, молекуланинг тебранма ҳаракатига унинг айланма ҳаракати таъсир этади. Аммо юқорида айтганимизга кўра одатдаги температураларда уларнинг ўзаро таъсирини эътиборга олмай, алоҳида-алоҳида қараш мумкин.

Юқорида айтганимизга кўра, электроннинг асосий ҳолати уйғонган ҳолатдан одатдаги температурада жуда катта фарқ қилгани учун

$$g\,(э) = 1,\quad Z_i(э) = 1. \tag{59}$$

(46) ифодадаги тебранма ҳаракат энергияси

$$\varepsilon_i(\vartheta) = \hbar\omega_i(n + 1/2)$$

ифодасидан унга тегишли статистик йиғинди

$$Z_i(\vartheta) = 1/\left(e^{x/2} - e^{-x/2}\right) = \left[2sh\hbar\omega / kT\right]^{-1};\ \ x = \hbar\omega / kT \tag{60}$$

билан аниқланиши маълум (6.12-масалага қ.)

Ядронинг айниш карраси g(я) уни ташкил этган атомлар бир хил бўлса, яъни гомоядро молекула *AA* учун

$$g\,(я) = (2s_A + 1),$$

агар ҳар хил булса, яъни гетеядро молекула *AB* учун

$$g\,(я) = (2s_A + 1)(2s_B + 1)$$

ифодалардан иборат бўлади; *s* ядро спини.

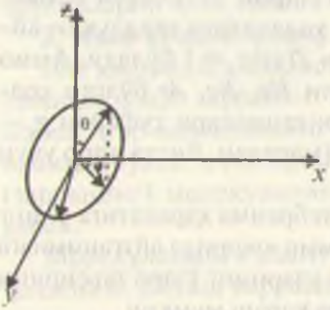
Инерция моменти *J* га тенг бўлган чизиқли айлангич ротаторнинг энергияси

$$\varepsilon_i(r) = \frac{h^2}{8\pi^2 J} l(l+1),\ \ l = 0,\ 1,\ 2,..., \tag{61}$$

бунга мос статистик йиғинди эса (g(r) = 2l + 1)

$$Z(r)=\sum_{l=0}^{\infty}(2l+1)e^{-\frac{h^2}{8\pi^2 JkT}l(l+1)}=\sum_{l}(2l+1)e^{-l(l+1)\theta_T/T},$$

$$\theta_T=\frac{h^2}{8\pi^2 Jk} \qquad (6.)$$



6.12-расм.

Квазиклассик яқинлашиш яъни $\theta_T \ll T$ бўлганда

$$Z(r)\approx\frac{8\pi^2 JkT}{h^2}=\frac{2JkT}{h^2} \qquad (6.)$$

ифода ўринли бўлади (6.31-масалага қ.)

6.31-масала. Икки атомли молекуланинг айланма ҳолати φ ўзгарувчи, бурчаклар билан тавсифланади (6.12-расм). Бу ҳаракатларга мос келувчи импульслар p_θ, p_φ. Бу ҳолда айланма ҳаракат энергияси

$$\varepsilon(r)=\frac{P_\theta^2}{2J}+\frac{P_\varphi^2}{2J}=\frac{P_\theta^2}{2J}+\frac{P_\varphi^2}{2J\sin^2\theta}. \ (1)$$

(1) асосида айланма ҳаракатнинг статистик интеграли $Z(r)$ ни ҳисобланг.

Е ч и ш.

$$Z(r)=\frac{1}{h^2}\int_0^{\pi}d\theta\int_0^{2\pi}d\varphi\int_{-\infty}^{+\infty}dP_\theta\exp\left[-\frac{1}{kT}\left(\frac{P_\theta^2}{2J}\right)^2\right]\times$$

$$\times\int_{-\infty}^{+\infty}dP_\varphi\exp\left[-\frac{1}{kT}\left(P_\varphi^2/2J\sin^2\theta\right)\right]=$$

$$=\frac{2\pi}{h^2}\int_0^{\pi}d\theta\left[(kT\cdot J)^{1/2}\int_{-\infty}^{+\infty}dxe^{-x^2}\left(2J\sin^2\theta\cdot kT\right)^{1/2}\int_{-\infty}^{+\infty}dxe^{-x^2}\right]=$$

$$=\frac{2\pi}{h^2}\int_0^{x}d\theta\,(2JkT)^{1/2}\left(2JkT\sin^2\theta\right)^{1/2}\pi=$$

$$=\frac{2\pi^2\cdot 2JkT}{h^2}\int_0^{\pi}\sin\theta d\theta=\frac{8\pi^2 JkT}{h^2}=\frac{2JkT}{h^2}.$$

Кўп атомли молекулалар (идеал газ).

Кўп атомли молекулаларда молекулаларнинг инерция моментлари жуда катта бўлгани учун, яни $\left(\hbar^2 / JkT\right) << 1$ бўлгани сабабли молекуланинг айланма ҳаракатини классик механика асосида қараш мумкин. Бу ҳолда молекуланинг айланма ҳаракати учун статистик интеграл ифодаси $Z_r(T)$ классик статистик интегралдан иборат бўлади.

Молекуланинг ички ҳаракати билан боғлиқ статистик йиғиндини қуйидаги кўринишда ёзиш мумкин:

$$Z_n = g_э(эл)\, g(я) \frac{Z(r)}{\gamma} Z(v). \qquad (64)$$

бунда g(эл) асосий электрон ҳолатининг айниш карраси; g(я) ядронинг спин ҳолатининг айниш карраси $g(я) = \prod_{i=1} (2s_i + 1)$; γ симметрия сони (у бир хил атомлардан иборат молекула айланишида ҳосил бўладиган симметриялар сони).

Юқори температурада $Z(r)$ айланма ҳаракат учун статистик йиғинди ифодаси

$$Z(r) = 2\sqrt{2}\left(\frac{\pi}{Y_A Y_B Y_C}\right)^{1/2}; \qquad (65)$$

$$Y_A = \hbar^2 / J_A kT,\ \ Y_B = \hbar^2 / J_B kT,\ \ Y_C = \hbar^2 / J_C kT.$$

Бу ерда J_A, J_B, J_C — молекуланинг бош инерция моментлари.

$Z(v)$ — тебранма ҳаракат учун статистик йиғинди

$$Z(v) = \prod_{i=1}^{3n-6} (2sh x_i)^{-1},\ x_i = \hbar\omega_i / 2kT \qquad (66)$$

бунда ω_i (1, 2, ..3n – 6) нормал тебранишлар частотаси; n молекуладаги атомлар сони.

МОЛЕКУЛАЛАРНИНГ ТЎҚНАШИШЛАРИ СОНИ

1. Биз юқорида бирлик вақтда идиш деворининг бирлик юзига келиб урилаётган молекулалар сони (6.5-расмга қ.)

$$\int_0^\infty \vartheta_x f(\vartheta_x)\, d\vartheta_x = n\left(\frac{kT}{2\pi m}\right)^{1/2}$$

ифода билан аниқланишини кўрдик.

2. Энди биз битта заррага қолган зарраларнинг бир
вақтда келиб урилишлар сонини аниқлайлик. Бирор
иккинчи бир зарра билан dt вақтда тўқнашиши учун
6.13-расмдаги цилиндр ичида бўлишлари зарур. Бир
ни сочувчи, иккинчи заррани сочилувчи деб қабул қил
лик. Сочувчи заррани радиуси зарра диаметрига тенг
шар билан, сочилувчи заррани нуқта билан алмаштир
(6.13-расм). Шарнинг кесими $\sigma = \pi(2r_0)^2$ дан иборат
икки зарранинг нисбий тезлиги, яъни сочилувчи
нинг сочувчи заррага нисбатан тезлиги. Бу ҳолда dt вақ
ясовчиси gdt бўлган цилиндр ичидаги ҳамма заррала
чувчи зарра (марказ) билан тўқнашади. Цилиндрнинг
$\sigma\, gdt$ га тенг. Бирлик ҳажмдаги тезлиги (импуль
$\overline{P}, \overline{P} + d\overline{P}$ даги зарралар сони $f\left(\overline{P}\right)d\overline{P}$ га тенг.

Сочувчи заррага dt вақтда келиб урилувчи заррала

$$\sigma gdtd\overline{P} f\left(\overline{P}\right).$$

Сочувчи зарралар (марказлар) сони ҳам юқоридаги
аниқланади, яъни $\overline{P'}, \overline{P'} + d\overline{P'}$ оралиқдаги бирлик ҳаж
ги тўқнашишлар сони $f\left(\overline{P'}\right)d\overline{P'}$ га тенг.

Демак, dt вақтда тезликлари (импульслари)

$$\overline{P}, \overline{P} + d\overline{P} \text{ ва } \overline{P'}, \overline{P'} + d\overline{P'}$$

оралиқларда бўлган зарраларнинг ўзаро тўқнашишлари

$$f\left(\overline{P}\right) f\left(\overline{P'}\right) \sigma gdtd\overline{P}d\overline{P'}$$

ифода билан аниқланади; Бирлик вақтда барча тўқнашиш
лар сони эса

$$\int d\overline{P} \int d\overline{P'} f\left(\overline{P}\right) f\left(\overline{P'}\right) g\sigma d\overline{P} d\overline{P'}$$

6.13-расм.

интеграл ифода билан аниқ
ланади. Бунда σ кесим,
урилиш (тўқнашиш)нинг
эффектив кесими дейила
ди, умуман у нисбий те
лик g га боғлиқ, яъни

Мувозанатдаги ҳолат учун Максвелл тақсимоти ўринли. Формула (68) ни қуйидагича ўзгартириш мумкин:

$$N^2\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^3\int d\vec{\vartheta}\int d\vec{\vartheta} e^{-\frac{\beta m}{2}\left(\vartheta^2+\vartheta'^2\right)} g\sigma(g)\,d\vec{\vartheta}d\vec{\vartheta}' =$$

$$= N^2\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^3\int d\vec{G}e^{-\frac{mG^2}{2kT}}\int d\vec{g}g\sigma(g)e^{-\frac{mg^2}{4kT}} =$$

$$= N^2\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^3(4\pi)^2\int_0^\infty dGe^{-\frac{mG^2}{2kT}}G^2\int_0^\infty g^3\sigma(g)e^{-\frac{mg^2}{4kT}}dg =$$

$$= N\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2}\int d\vec{G}e^{-\frac{mG^2}{2kT}}\cdot NA\int d\vec{g}e^{-\frac{mg^2}{4kT}}g\sigma(g) =$$

$$= N^2A\int d\vec{g}e^{-\frac{mg^2}{4kT}}g\sigma(g) = N^2\left(\frac{m}{4kT}\right)^{3/2}\int d\vec{g}e^{-\frac{mg^2}{4kT}}g\sigma(g) =$$

$$= 4\pi N^2\left(\frac{m}{4\pi kT}\right)^{3/2}\int_0^\infty dge^{-\frac{mg^2}{4kT}}g^3\sigma(g) =$$

$$= \frac{N^2}{\sqrt{4\pi}}\left(\frac{m}{kT}\right)^{3/2}\int_0^\infty g^3\sigma(g)e^{-\frac{mg^2}{4kT}}dg. \tag{69}$$

Демак, бирлик вақтдаги тўқнашишлар сони $\nu_{тўқ}$ қуйидаги формула билан аниқланади:

$$\nu_{тўқ} = \frac{N^2}{2\sqrt{\pi}}\left(\frac{m}{kT}\right)^{3/2}\int_0^\infty g^3\sigma(g)e^{-\frac{mg^2}{4kT}}dg. \tag{70}$$

Изоҳ. 1. Агар идеал қаттиқ шарлар учун $\sigma = \pi d^2 = 4\pi r_0^2$ (бунда r_0 — зарранинг радиуси) қабул қилинса, (70)ни қуйидаги кўринишга келтириш мумкин:

$$\nu_{тўқ} = \frac{N^2}{2\sqrt{\pi}}\left(\frac{m}{kT}\right)^{3/2}\pi r_0^2\left(\frac{4kT}{m}\right)^2\int_0^\infty x^3e^{-x^2}dx =$$

$$= \frac{16N^2}{\sqrt{\pi}}\left(\frac{kT}{m}\right)^{1/2}\pi r_0^2 = 16N^2\left(\frac{\pi kT}{m}\right)^{1/2}r_0^2;$$

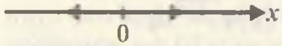
$$\nu_{тўқ} = 16N^2\left(\frac{\pi kT}{m}\right)^{1/2}r_0^2. \tag{71}$$

2. Агар $PV = NkT$ эканлигидан фойдалансак (Клапейрон тенгламаси), у ҳолда бирлик ҳажмдаги тўқнашишлар сони

$$\nu_1 = \frac{\nu_{\text{тўк}}}{V} = 16r_0^2 NP\left(\frac{\pi}{mkT}\right)^{1/2} \tag{72}$$

кўринишга келади.

6.9-§. КВАНТ ОСЦИЛЛЯТОР



6.14-расм.

Чизиқли гармоник осцилляторни батафсил қарайлик. Классик физикага кўра О нуқта атрофида ОХ ўқи бўйича кичик амплитуда билан тебранаётган тебрангич — чизиқли осцилляторнинг тўла энергияси (6.14-расм)

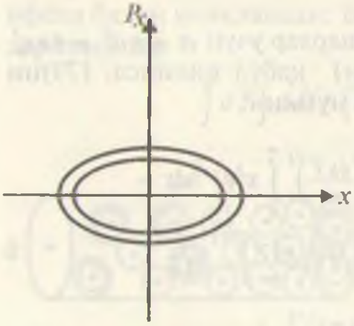
$$E = \frac{p_x^2}{2m} + \frac{kx^2}{2} \tag{73}$$

ифода билан аниқланади; бунда P — импульс, x эса m массали тебрангичнинг ОХ ўқи бўйича силжиши; k — бикрлик коэффициенти. (73)ни

$$\frac{p^2}{2Em} + \frac{x^2}{2E/k} = 1 \tag{74}$$

кўринишда ёзиб, унинг эллипс тенгламаси эканлигини кўрган эдик (6.15-расм). Демак, осцилляторнинг фазовий фазосидаги троекторияси эллипсдан иборат.

E энергияли осциллятор эллипсининг юзи (фазавий фазо ҳажми) $S(E)$ ни аниқлайлик:



6.15-расм.

$$S(E) = \frac{2\pi E}{\sqrt{k/m}}. \tag{75}$$

$w^2 = k/m$ белгилаш киритиб, (75)ни қайта ёзамиз:

$$S(E) = 2\pi E/\omega. \tag{76}$$

Квант механикасида осцилляторнинг энергияси қабул қилиши мумкин бўлган қийматлар (6.16-расм)

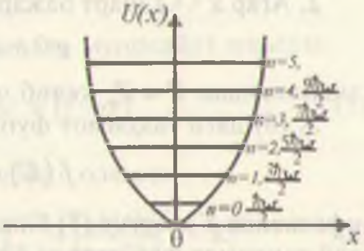
$$E_n = \hbar\omega\left(n + 1/2\right). \qquad (77)$$

(77)ни (76) га қўйиб

$$S\left(E_n\right) \equiv S_n = \frac{2\pi\hbar\omega\left(n+1/2\right)}{\omega} = h\left(n+1/2\right) \qquad (78)$$

ҳосил оламиз. Демак, квант механикасида осцилляторнинг фазовий фазоси квантланган бўлади. Икки эллипс орасидаги фазовий фазо элементини топамиз (6.15-расмга қ.):

$$S_n - S_{n-1} = \Delta S = h. \qquad (79)$$



6.16-расм.

6.[illegible]-масала ω даврий частотали гармоник осцилляторнинг энергияси

$$\varepsilon_n = \hbar\omega\left(n + 1/2\right) \qquad (1)$$

формула билан аниқланади. Шу осцилляторнинг ўртача энергияси $<\varepsilon>$ни аниқланг.

Ечиш. Битта осциллятор учун Гиббс ансамбли — бу осцилляторлардан иборат идеал газдир. Бу ансамбл учун тақсимот функцияси

$$f\left(\varepsilon_n\right) = \frac{1}{Z_0} e^{-\beta_0\varepsilon_n}, \;\; \beta_0 = 1/kT, \qquad (2)$$

бунда

$$Z_0 = \sum_n e^{-\beta_0\varepsilon_n} = e^{-x/2}\sum_n e^{-nx} = \frac{1}{e^{x/2} - e^{-x/2}} = \frac{1}{2shx/2}, \qquad (3)$$

бунда $x = \beta_0\hbar\omega$. Гиббс ансамбли бўйича осциллятор энергиясининг ўртачаси

$$< \varepsilon > = \sum_n \varepsilon_n f\left(\varepsilon_n\right) = -\frac{1\, dZ_0}{Z_0\, d\beta}.$$

(3) ифодадан ҳосила олиб, топамиз:

$$< \varepsilon > = \frac{\hbar\omega}{2} cthx/2 \qquad (4)$$

Изоҳлар 1. Осциллятор гамильтониани

$$E = \frac{p_x^2}{2m} + \frac{kx^2}{2}. \qquad (5)$$

Демак, $2\nu = 2$ дан $\nu = 1$, $\theta = U/\nu = <\varepsilon>$. Бизга маълумки,

$$f_{\beta\nu}(E)dE = \frac{\beta^{\nu}}{\Gamma(\nu)} E^{\nu-1} e^{-\beta E} dE = \beta e^{-\beta E} \frac{dE}{dn} dn = \frac{1}{Z} e^{-\beta E} dn$$

Бунда

$$\frac{1}{Z} = \beta \frac{dE}{dn} = \beta\hbar\omega, \quad Z = <\varepsilon> / \hbar\omega$$

Бу усул билан олинган статистик йиғинди

$$Z = \frac{1}{2} cth \frac{x}{2} = \frac{1}{2} \frac{e^{x/2} - e^{-x/2}}{e^{x/2} - e^{-x/2}}$$

2. Агар $x << 1$ шарт бажарилса,

$$e^{x/2} + e^{-x/2} \approx 2$$

эканлигидан $Z \approx Z_0$ келиб чиқади.

3. (6) даги тақсимот функцияси

$$f(E) = \frac{1}{Z} e^{-\beta E}$$

ифодасида E энергия (5) билан аниқланади; $\beta = 1/<\varepsilon>$, бун-
дай тақсимот функцияси биринчи марта Блох томони
бошқача усул билан олинган (қ. [11]).

4. Иссиқлик сиғими $C = \partial U / \partial T$ асосида (4) дан фой-
даланиб топилади:

$$C = \frac{\partial U}{\partial T} = \frac{\partial <\varepsilon>}{\partial x} \cdot \frac{\partial x}{\partial \beta} \cdot \frac{\partial \beta}{\partial T} = k\left(xZ_0\right)^2.$$

6.33-масала. N та бир-бирига боғлиқ бўлмаган осци-
лляторлар тизимининг ўртача энергияси $<E>$ ва статистик йи-
ғиндиси Z_N аниқланг.

Ечиш. Идеал осцилляторлар учун тизимнинг ўртача энер-
гияси ҳар бир осцилляторнинг ўртача энергиялари йиғин-
дисига тенг, яъни

$$< E > = N < \varepsilon > = N \frac{\hbar\omega}{2} cth \frac{x}{2}, \; x = \frac{\hbar\omega}{kT}.$$

Бир-бирига боғлиқ бўлмаган фарқланувчи осциллятор-
лар учун эҳтимолликларни кўпайтириш теоремасидан фой-
даланиб

$$Z_n = Z_1^N$$

эканлигини аниқлаш мумкин. Осцилляторлар тизимининг
энергияси

$$E_j = E_1 + E_2 + \ldots + E_N = \hbar\omega\left(\frac{N}{2} + j\right),$$

$$j = 0, \; 1, \; 2, \ldots$$

Ҳар бир энергия сатҳи j

$$g_i = \frac{(j+N-1)!}{j!(N-1)!} \tag{4}$$

турли айнишга эга. Демак, тизимнинг статистик йиғин-
диси

$$Z_N = \sum_{j=0}^{\infty} g_i e^{-\beta_0\hbar\omega}\left(\frac{N}{2} + j\right) = e^{-Nx/2} \sum_{j=0}^{\infty} g_j e^{-jx}.$$

Биномиал тақсимотдан қуйидаги муносабат маълум:

$$\sum_{j=0}^{\infty} \frac{(j+N-1)!}{j!(N-1)!} \alpha^j = (1-\alpha)^{-N}. \tag{5}$$

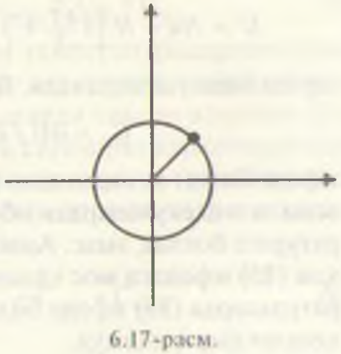
Бунда $\alpha = e^{-x}$ деб ҳисоблаб, ушбуни оламиз:

$$Z_N = e^{-Nx/2}\left(1 - e^{-x}\right)^{-N} = \left(\frac{e^{-x/2}}{1-e^{-x}}\right)^N = Z_1^N \tag{6}$$

6.10-§. КВАНТ РОТАТОР

Бир атом атрофида иккинчисининг айланиши туфайли ҳосил бўладиган айланма ҳаракатланувчи (икки атом орасидаги масофа ўзгармайдиган) айлангични **ротатор** дейилади (6.17-расм). Классик механикада бундай ротаторнинг кинетик энергияси

$$E_k = \frac{m\vartheta^2}{2} = \frac{m\omega^2 r^2}{2} = \frac{J\omega^2}{2} = \frac{M^2}{2J} \tag{80}$$



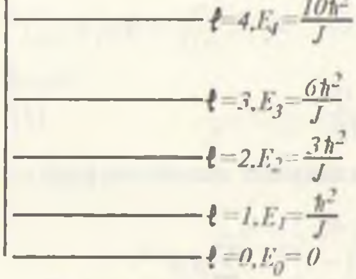
6.17-расм.

Ротатор айланма ҳаракатдаги масса m, импульс p айланма ҳаракатда инерция моменти J ва ҳаракат миқдори моменти M билан алмашинади).

Квант механикасида M^2 дискрет қийматлар қабул қилади:

$$M_l^2 = \hbar^2 l(l+1) \tag{81}$$

Айланма ҳаракатдаги ротаторнинг энергияси (81) га асосан



6.18-расм.

$$E_l = \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2J} \qquad (82)$$

ифода билан аниқланади, яъни у дискрет қийматлар қабул қилади. Аммо осциллятордан фарқли ўлароқ, ротатор энергиясининг ҳар бир қийматига магнит квант сонлари билан фарқланувчи $(2l + 1)$та ҳар хил ҳолатлар тўғри келади, яъни ротаторнинг ҳолати $2l + 1$ каррали айнишга эга.

(82) дан кўринадики, l ортиши билан икки энергия сатҳлари орасидаги фарқ ҳам ортиб боради (6.18-расм):

$$E_l - E_{l-1} = \frac{\hbar^2 l}{I} \qquad (83)$$

6.11-§. ИДЕАЛ ГАЗЛАРНИНГ ИССИҚЛИК СИҒИМИ

Классик статистикада исботланган энергиянинг эркинлик даражалари бўйича тенг тақсимланиш теоремасини идеал газнинг иссиқлик сиғимини аниқлашга қўллайлик.

N та кўп атомли молекуладан иборат идеал газни кўрайлик. Ҳар бир молекула 3 та илгариланма, 3 та айланма ва s та тебранма эркинлик даражаларига эга бўлсин. Эркинлик даражалари орасидаги ўзаро таъсир эътиборга олинмасин. Бундай газнинг ички энергияси U ҳар бир эркинлик даражасига $kT/2$ энергия тўғри келиши ҳақидаги теоремага асосан,

$$U = Nu = N\left(3\frac{kT}{2} + 3\frac{kT}{2} + skT\right) = NkT(3+s) \qquad (84)$$

ифода билан аниқланади. Бундай газнинг иссиқлик сиғими

$$C_V = \partial U / \partial T = Nk(3+s) \qquad (85)$$

ифода билан аниқланади. (85) ифодадан кўринадики, кўп атомли молекулалардан иборат иссиқлик сиғими C_v температурага боғлиқ эмас. Аммо тажриба натижалари ҳар доим ҳам (85) ифодага мос келавермайди. Айниқса, паст температураларда (85) ифода билан тажриба натижалари орасида кескин фарқ мавжуд.

Масалан, икки атомли газ учун назария бўйича 3 та илгариланма, 2 та айланма ва 1 та тебранма эркинлик даражаларига бўлинишлиги туфайли $U = N\left(3kT/2 + kT + kT\right) = \frac{7N}{2} kT$; 1 моль учун эса $C_V = 7R/2 \approx 29{,}3$ Ж/моль · К иссиқ сиғим бўлиши лозим. Хона температурасидаги икки атомли газ бундай катта иссиқлик сиғимига эга эмаслигини тажриба тасдиқлайди. Бундан ташқари иссиқлик сиғими температурага боғлиқ эканлиги ҳам кузатилади.

1 моль қаттиқ жисмнинг иссиқлик сиғими, энергиянинг тенг тақсимланиши ҳақидаги теоремага асосан, $C_V = 3R = 25$ Ж/моль · К тенг (Дюлонг-Пти қонуни). Аммо паст температураларда қаттиқ жисмнинг иссиқлик сиғими температурага боғлиқ ва температура нолга интилганда иссиқлик сиғими ҳам нолга интилади. Классик статистика натижаси билан тажриба орасидаги бундай тафовут сабаби — молекулаларнинг квант табиати эътиборга олинмаганлигидир ва, демакки, энергиянинг эркинлик даражалари бўйича тенг тақсимланиши қонунини паст температурали жисмлар учун ҳам қўллаш оқибатидир.

Икки атомли молекулалардан ташкил топган газни (масалан, H_2, O_2, N_2, CO ва бошқаларни) қарайлик. Бундай ҳолда ҳар бир молекуланинг илгариланма, айланма, тебранма ҳаракати мавжуд; булардан ташқари электрон ва ядро энергиялари ҳам мавжуд. Шу сабабли бундай газнинг ички энергияси умумий ҳолда юқоридаги ҳаракат энергияларига боғлиқ, яъни

$$U = U_{\text{илг}} + U_{\text{айл}} + U_{\text{тебр}} + U_{\text{эл}} + U_{\text{яд}}. \qquad (86)$$

Лекин, амалда кузатиладиган температураларнинг ўзгариши атом ва молекулаларнинг электрон ва ядро ҳолатларига, яъни унинг ўзгаришига деярли таъсир этмайди. Шунинг учун газларнинг иссиқлик сиғимини қаралганда электрон ва ядро ҳолатларига тегишли ички энергияни одатда ҳисобга олинмайди. Демак, икки атомли газнинг иссиқлик сиғими

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = C_{\text{илг}} + C_{\text{айл}} + C_{\text{тебр}} \qquad (87)$$

ифода билан аниқланади.

1 моль газни қарайлик. Классик статистика қонунига асосан, ҳар бир илгариланма эркинлик даражасига $kT/2$ энергия тўғри келишини эътиборга олсак,

$$U_{илг} = \frac{kT}{2} \cdot 3N_A$$

бўлади ва бундан

$$C_{илг} = \frac{3N_A k}{2} = \frac{3R}{2} \qquad (88)$$

келиб чиқади.

Айланма ҳаракатга тегишли иссиқлик сиғими $C_{айл}$ ни қарайлик. l ҳолатдаги ротаторнинг энергияси

$$E_l = \frac{h^2}{8\pi^2 J} l(l+1) = \frac{\hbar^2}{2J} l(l+1). \qquad (89)$$

Ротаторнинг ҳолати $(2l + 1)$ каррали айниш сонига тенг бўлгани учун унга тегишли статистик йиғинди $Z = Z_r$

$$Z_r = \sum_{l=0}^{\infty}(2l+1)e^{-\beta E_l} = \sum_l (2l+1)e^{-\beta\frac{\hbar^2 l(l+1)}{2J}} \qquad (90)$$

ифода билан аниқланади. Бу Z_r ифоданинг икки чегаравий ҳолларини қарайлик.

а) Температура жуда паст бўлсин, яъни $T \to 0$. Бу ҳолда (90) ифодада 2 та ҳад ($l = 0$, $l = 1$) билан чегараланамиз, яъни

$$\lim_{T\to 0} Z_r = 1 + 3e^{-\frac{\hbar^2}{JkT}}. \qquad (91)$$

б) Юқори температурали ҳол

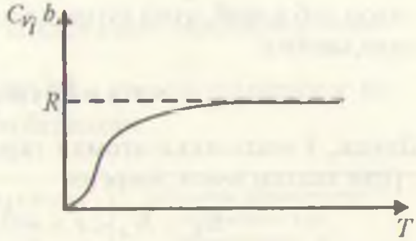
$$T_x = \frac{\hbar^2}{2Jk} << T \qquad (92)$$

бўлсин. Бу ҳолда ротатор энергияси сатҳлари бир-бирига нисбатан яқин бўлгани учун, l ни узлуксиз ўзгаряпти деб қараб, (90) даги йиғиндини интеграл ифода билан алмаштирамиз:

$$Z_r = \int_0^{\infty}(2l+1)e^{-\beta\frac{\hbar^2}{2J}l(l+1)}dl = \int_0^{\infty}(2l+1)e^{-\frac{T_x}{T}l(l+1)}dl \qquad (93)$$

ёки $x = (T_x/T)l(l + 1)$ ўзгарувчи киритиб, (93) ни қуйидагича ёзишимиз мумкин:

$$Z_r = \frac{T}{T_x}\int_0^{\infty} e^{-x}dx = \frac{T}{T_x}\left(-e^{-x}\right)\Big|_0^{\infty} = \frac{T}{T_x} = \frac{2JkT}{\hbar}. \qquad (94)$$



6.19-расм.

Ички энергия U ни статистик физиканинг умумий усулига асосан

$$U = NkT^2 \frac{\partial \ln Z}{\partial T} \quad (95)$$

ифода билан аниқланади. Бу ифодадан $T \to 0$ да U температурага боғлиқ эмаслиги ва демак $T \to 0$ да C_r нолга тенг эканлиги келиб чиқади, яъни

$$U_r = conste^{-\frac{h}{JkT}}.$$

$T \to 0$ да $U_r \to 0$ ва демак $C_r = 0$, яъни температура $T \to 0$ бўлганда иссиқлик сиғими нолга интилади $C_r \to 0$ (6.19-расм).

Юқори температурада, яъни $T >> T_x$ да

$$U_r = N_A kT^2 \frac{\partial \ln Z}{\partial T} = N_A kT \quad (96)$$

Бундан 1 моль учун

$$C_r = R \quad (97)$$

ифодани оламиз (6.19-расмга қ.). Расмда айланма ҳаракатга тегишли иссиқлик сиғими C_r нинг температурага боғлиқлик характери (схематик равишда) берилган. Симметрик икки атомли молекуланинг 2 та айланма эркинлик даражалари мавжуд (2 та бурчак). Классик статистикага асосан ҳар бир эркинлик даражасига ўртача $kT/2$ энергия тўғри келганлиги учун 1 моль икки атомли газнинг ички энергияси $U_r = N_A kT$ дан иборат, яъни юқори температура ($T >> T_x$) да квант статистикасининг натижаси (96) классик статистикага мос келади.

Бу ерда шуни таъкидлаймизки, айланма характеристик температура T_x молекуланинг инерция моменти J га тескари мутаносиб бўлгани учун ((92) формулага қ.) энг енгил молекула H_2 да $T_x = 95^\circ$K. Бошқа молекулаларда эса бундан кичик температураларда квант эффектлар намоён бўла бошлайди.

Тебранма ҳаракатга тегишли иссиқлик сиғими C_V ни қарайлик. Ҳар бир икки атомли молекулани квант осциллятор деб қараб, унга тўғри келган ўртача энергия $<\varepsilon>$ ни аниқлаймиз:

$$<\varepsilon>=\frac{\hbar\omega}{2}cth\frac{\hbar\omega}{2kT}. \qquad (98)$$

Демак, 1 моль икки атомли газнинг тебранма ҳаракати тўғри келган ички энергия

$$U_V=N_A<\varepsilon>=\frac{N_A\hbar\omega}{2}cth\frac{\hbar\omega}{2kT}. \qquad (99)$$

Бу тебранма ҳаракатга тегишли иссиқлик сиғими

$$\frac{C_{\omega b}}{N_A}=\frac{\partial<\varepsilon>}{\partial T}=\frac{\partial<\varepsilon>}{\partial x}\frac{\partial x}{\partial\beta}\frac{\partial\beta}{\partial T};$$

$$x=\beta\hbar\omega,\ \beta=1/kT;$$

$$\frac{\partial x}{\partial\beta}=\hbar\omega;\ \frac{\partial\beta}{\partial T}=-\frac{k}{k^2T^2},\ \frac{\partial<\varepsilon>}{\partial x}=\hbar\omega Z^2,\ Z=\frac{1}{e^{x/2}-e^{-x/2}};$$

$$C_{\partial ih}=N_Ak(xZ)^2=R(xZ)^2.$$

Демак, 1 моль учун

$$C_{\partial ih}=R(xZ)^2. \qquad (100)$$

Бу $C_{\partial ih}$ иссиқлик сиғимининг чегаравий ҳолларини кўра лик.

а) $x=\frac{\hbar\omega}{kT}=\frac{T_x}{T}<<1$ бўлсин; $T_x=\frac{\hbar\omega}{k}$ характеристик тем пература; $T>>T_x$ юқори температурали ҳол. Бу ҳолда

$$Z=\frac{1}{e^{x/2}-e^{-x/2}}\approx\frac{1}{1+\frac{x}{2}-1+x/2}=\frac{1}{x}.$$

Демак,

$$C_{\partial ih}\approx R. \qquad (101)$$

б) $x>>1$ $(T<<T_x)$ паст температурали ҳол:

$$Z=\frac{1}{e^{x/2}-e^{-x/2}}=e^{-x/2}. \qquad (102)$$

(102)ни назарда тутиб, (100) ни қуйидагича ёзамиз:

$$C_{\partial ih}\approx Rx^2e^{-x},\ x=\frac{\hbar\omega}{kT}. \qquad (103)$$

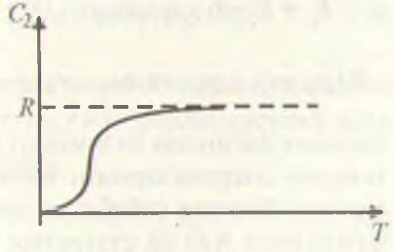
Демак, паст температураларда иссиқлик сиғими (103) экспонента туфайли температура камайиши билан камайи тушади (6.20-расм), яъни бу соҳада квант эффектлар намоён бўлади.

Қуйидаги жадвалда айрим икки атомли газларнинг характеристик температуралари берилган.

[illegible]	Айланма ҳаракат учун характеристик температура, °K	Тебранма ҳаракат учун характеристик температура, °K
H	95	6000
[illegible]	2,85	3340
[illegible]	2,07	2280
[illegible]	15,1	4140
[illegible]	9,0	3300

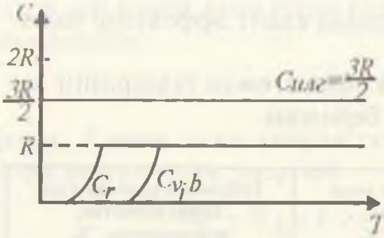
Жадвалдан кўринадики, тебранма характеристик температура бир неча минг градусга тенг бўлиб, одатда хона температураларида бу эркинлик даражалари намоён бўлмайди; улар "музлаган" ҳолатда бўлиб, энергия алмашинишларида иштирок этмайди (ёки деярли иштирок этмайди). Электрон ҳолатларига тегишли характеристик температура бу температуралардан ҳам юқори бўлгани учун улар ҳам хона температураси ўзгаришларида иштирок этмайди, уларнинг энергия алмашинишида иштироки бўлмайди ва демак, иссиқлик сиғимида иштирок этмайди.

Умуман $T > T_x$ да классик статистикадан, $T \le T_x$ да эса квант статистикасидан фойдаланиш зарур. Температура паст $T \le T_x$ бўлганда зарраларнинг ўртача энергияси kT квант ҳолатларини уйғотиш учун етарли бўлмайди; температура юқори $T > T_x$ бўлганда эса зарранинг ўртача энергияси kT уларнинг квант ҳолатларини уйғотиш учун етарли бўлади.



6.20-расм.

Энг юқори температураларда ҳамма эркинлик даражалари энергия алмашинишида иштирок этиши мумкин ва демак улар иссиқлик сиғими ифодасида иштирок этишлари мумкин. Аммо температура камайиши билан эркинлик даражаларидан аввал тебранма



6.21-расм.

эркинлик даражалари сўнг айланма эркинлик да- ражалари энергия алмашинишида иштирок этмай қўядилар, яъни иссиқлик сиғими ифодаларида улар- нинг ҳиссалари бўлмайди. Иссиқлик сиғимининг тем- пература камайиши билан ўзгариб, камайиб бориши шу билан изоҳланади (6.21-расм- га қ.)

Кўп атомли молекулалардан иборат газ иссиқлик сиғимининг температурага боғлиқлиги худди юқоридагидай тушунтирилади.

VII БОБ

РЕАЛ ГАЗЛАР

7.1-§. КИРИШ

Реал газларнинг молекулалари ўзаро таъсирда бўлиб, улар тез-тез тўқнашиб турганликлари учун уларнинг хоссалари идеал газ хоссаларидан фарқланади. Молекулаларнинг ўзаро таъсири уларнинг уйғонган ҳолатларига ҳам боғлиқ. Аммо осонлик учун бу эффектни ҳисобга олмаймиз. Бу ҳолда молекуланинг ички ҳаракати билан боғлиқ статистик йиғиндиси доимий қолади. Шу сабабли у катталикни қарамаймиз. Бошқача айтганда, классик реал газнинг тўла энергияси E ни зарраларнинг кинетик энергиялари йиғиндиси E_k ва уларнинг ўзаро потенциал энергияси U дан иборат, яъни $E = E_k + U$ деб қараймиз:

$$E\left(\vec{p}_1, \vec{p}_2, ..., \vec{p}_N,\ \vec{r}_1, \vec{r}_2, ..., \vec{r}_N\right) = \sum_{i=1}^{3N} \frac{p_i^2}{2m} + U\left(\vec{r}_1, \vec{r}_2, ..., \vec{r}_N\right). \quad (1)$$

Классик физикада тизимнинг энергиясини кинетик ва потенциал энергияларнинг йиғиндисидан иборат деб қараш мумкин бўлгани сабабли, статистик физикадаги тақсимот функцияси $f(E)$ ва статистик интеграл Z ни икки кўпайтирувчидан иборат деб қараш мумкин:

$$f(E)\,dn = \frac{1}{Z}e^{-\beta E}dn = \frac{1}{g_N h^{3N}}e^{-\beta\sum_i^{3N} p_i^2/2m}\,d\vec{p}_1, d\vec{p}_2, \ldots, d\vec{p}_N \times$$

$$\times e^{-\beta U(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \ldots, \vec{r}_N)}\,d\vec{p}_1, d\vec{p}_2, \ldots, d\vec{p}_N \qquad (2)$$

ёки

$$f(E)\,dn = f(E_k)\,d\vec{p}_1, d\vec{p}_2, \ldots, d\vec{p}_N \cdot f(U)\,d\vec{r}_1, d\vec{r}_2, \ldots, d\vec{r}_N$$

Буларни нормалаш шартлари қуйидагилар:

$$\int f(E_k)\,d\vec{p}_1, d\vec{p}_2, \ldots, d\vec{p}_N = 1, \qquad (3)$$

$$\int f(U)\,d\vec{r}_1, d\vec{r}_2, \ldots, d\vec{r}_N = 1. \qquad (4)$$

Бу ҳолда статистик интеграл нормалаш шартидан топилади:

$$Z = \int e^{-\beta E}dn, \qquad (5)$$

$$Z = \frac{1}{g_N h^{3N}}\int e^{-\beta\sum_i p_i^2/2m}\,d\vec{p}_1,\ d\vec{p}_2,\ \ldots,\ d\vec{p}_N \times$$

$$\times\int e^{-\beta U(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \ldots, \vec{r}_N)}\,d\vec{r}_1, d\vec{r}_2, \ldots, d\vec{r}_N, \qquad (6)$$

$$dn = \frac{d\Gamma}{h^{3N}g_N} = \frac{dpdq}{h^{3N}g_N} = \frac{1}{h^{3N}g_N}d\vec{p}_1 \cdot d\vec{p}_2 \cdot \ldots d\vec{p}_N \cdot d\vec{r}_1 \cdot d\vec{r}_2 \cdot \ldots d\vec{r}_N \quad (7)$$

бўлгани

$$Z = \frac{1}{h^{3N}g_N}(2\pi m\theta)^{3N/2}Q_N,\ \theta = 1/\beta \qquad (8)$$

$$Q_N = \int e^{-\beta U(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \ldots, \vec{r}_N)}\,d\vec{r}_1, d\vec{r}_2, \ldots, d\vec{r}_N; \qquad (9)$$

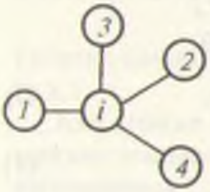
Q_N — конфигурацион интеграл умумий ҳолда кўп заррали тақсимот функцияси $f(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \ldots, \vec{r}_N)$ орқали, хусусий ҳолда эса тизим мувозанатда бўлганда

$$e^{-\beta U(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \ldots, \vec{r}_N)} \qquad (10)$$

функция орқали аниқланади.

7.2-§. ЖУФТ ЎЗАРО ТАЪСИР ПОТЕНЦИАЛИ

Реал тизимнинг потенциал энергияси U ни жуфт яқинлашувда қарайлик. Бу яқинлашувда ихтиёрий i-молекула қолган ҳамма молекулалар билан (N — 1 та молекула билан) жуфт ўзаро таъсирда турибди деб қаралади (7.1-расм). i молекуланинг потенциал энергияси



7.1-расм.

$$u_i = \sum_{j}^{N-1} u\left(r_{ij}\right) \qquad (11)$$

кўринишда қабул қилинади. Тизимнинг потенциал энергияси (ўзаро таъсир энергияси) U шу u_i ларнинг йиғиндисидан иборат бўлади:

$$U = \frac{1}{2}\sum_{i,j}^{N} u\left(r_{ij}\right) \qquad (12)$$

$u(r_{ij})$ — энергия r_{ij} масофадаги икки i ва j зарраларнинг ўзаро таъсир энергияси.

Принцип жиҳатидан жуфт ўзаро таъсир энергиясини назарий ҳисоблаш (аниқлаш) мумкин бўлса-да, аммо конкрет ҳисоблашларнинг кўп ҳолларида унинг қуйидаги луэмпирик ифодаларидан фойдаланилади:

а) экспоненциал потенциал

$$u_{ij} = ae^{-\alpha r_{ij}}, \qquad (13)$$

бу ерда a ва α доимийлар;

б) Морзе потенциали

$$u(r) = D\left[e^{-2\alpha(r-r_0)} - 2e^{-\alpha(r-r_0)}\right], \qquad (14)$$

бу ерда D — ўрта чуқурлиги, r_0 – $u(r)$ нинг минимум қийматига мос келувчи r нинг қиймати, α — ўзгармас сон.

в) Леннард-Жонс потенциали

$$u(r) = \frac{a}{r^m} - \frac{b}{r^n};\ m = 12,\ n = 6 \qquad (15)$$

бу ерда a, b доимийлар.

Доимийлар тажрибадан аниқланади.

[illegible] ЖУФТ КОРРЕЛЯЦИЯ ВА УНИНГ ТЕНГЛАМАСИ

Тизимда (суюқлик ёки газда) зарралар бир-бири билан ўзаро таъсирда бўлгани сабабли бир зарранинг жойлашишига бошқа зарраларнинг жойлашиши таъсир этади, яъни улар орасида корреляция (ўзаро боғланиш) мавжуд бўлади.

Биз қуйида тизимнинг ихтиёрий бир заррасининг $d\vec{r}_1$ ҳажм элементида бўлиши эҳтимоллигига иккинчи заррасининг $d\vec{r}_2$ да бўлишининг таъсирини, яъни жуфтли корреляцияни кўрайлик.

Тизимнинг V_A ҳажмли макроскопик қисмида N_A та молекула бўлсин. Шу V_A ҳажмдаги ўртача $\overline{N_A}$ ва квадратик ўртача $\overline{N_A^2}$ нинг ифодаларини аниқлайлик. Бунинг учун ёрдамчи $m(\vec{r})$ функция киритайлик:

$$m(\vec{r}) = \begin{cases} 1, \text{агар } \vec{r} \text{ ҳажм } V_A \text{ ичида бўлса,} \\ 0, \text{ агар } \vec{r} \text{ ҳажм } V_A \text{ ташқарисида бўлса}. \end{cases}$$

Агар тизимдаги зарралар сони N га тенг бўлса, зарралар сони N_A ни

$$N_A = \sum_{i=1}^{N} m(\vec{r}_i)$$

кўринишда ёзиш мумкин.

N заррали тақсимот функцияси

$$f(U) = f(\vec{r}_1, \vec{r}_2, ..., \vec{r}_N)$$

ёрдамида ўртача қиймат $\overline{N_A}$ ни аниқлаймиз:

$$\overline{N_A} = \int ... \int \sum_{i}^{N} m(\vec{r}_i) f(\vec{r}_1, \vec{r}_2, ..., \vec{r}_N) d\overline{r_1} \cdot d\overline{r_2} \cdot ..., d\overline{r_N} =$$

$$= N \int ... \int m(\vec{r}_i) d\vec{r}_i f(\vec{r}_1, \vec{r}_2, ..., \vec{r}_N) d\overline{r_1}\, d\overline{r_2} ... d\overline{r_N} = \int m(\vec{r}) d\vec{r}, \quad (16)$$

Бунда бир заррали тақсимот функцияси қуйидагича аниқланади

$$f(\vec{r}) = N \int ... \int f(\vec{r}_1, \vec{r}_2, ..., \vec{r}_N) d\overline{r_2} ... d\vec{r}_N . \quad (17)$$

$N \to \infty$ бўлганда, $f(\vec{r}) = n$ деб аниқланади; n — зарралар зичлиги. У ҳолда (16) дан қуйидагини оламиз:

$$\overline{N_A} = nV_A. \qquad (1$$

Квадратик ўртача $\overline{N_A^2}$ нинг ифодасини аниқлайлик

$$\overline{N_A^2} = <\sum_i \sum_j m(\vec{r}_i) m(\vec{r}_j) > = <\sum_j m(\vec{r}_j) + \sum_{i \neq j} \sum m(\vec{r}_i) m(\vec{r}_j) >. \qquad (19)$$

Бунда $m(\vec{r}) m(\vec{r}) = m(\vec{r})$ экани ҳисобга олинди. (16) ва (1 га асосан

$$< \sum_j m(\vec{r}_j) > = \overline{N_A} = nV_A. \qquad (20)$$

(19) даги ўртачани қуйидагича ёзайлик:

$$< \sum_{i \neq j} \sum m(\vec{r}_i) m(\vec{r}_j) > =$$

$$= \sum_{i \neq j} \sum \int \ldots \int m(\vec{r}_i) m(\vec{r}_j) f(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \ldots \vec{r}_N) d\vec{r}_1 \, d\vec{r}_2 \ldots d\vec{r}_N =$$

$$= N(N-1) \int \ldots \int m(\vec{r}_1) m(\vec{r}_2) d\vec{r}_1 \, d\vec{r}_2 f(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \ldots \vec{r}_N) d\vec{r}_3 \, d\vec{r}_4 \ldots$$

$$= \int \int m(\vec{r}_1) m(\vec{r}_2) f(\vec{r}_1, \vec{r}_2) d\vec{r}_1 \, d\vec{r}_2 =$$

$$= n^2 \int \int m(\vec{r}_1) m(\vec{r}_2) g(\vec{r}_1, \vec{r}_2) d\vec{r}_1 \, d\vec{r}_2, \qquad (21)$$

бунда икки заррали тақсимот функцияси қуйидагича аниқланади:

$$f(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = N(N-1) \int \ldots \int f(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \ldots \vec{r}_N) d\vec{r}_3, d\vec{r}_4, \ldots, d\vec{r}_N =$$

$$= f(\vec{r}_1) f(\vec{r}_2) g(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = n^2 g(\vec{r}_1, \vec{r}_2). \qquad (22)$$

Бунда жуфт корреляция функцияси $g(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ биринчи зарра $d\vec{r}_1$ элементда бўлганда, иккинчи зарранинг $d\vec{r}_2$ элементда бўлиши эҳтимолини кўрсатади ёки аксинча, иккинчи зарра $d\vec{r}_2$ да бўлганда, биринчи зарранинг $d\vec{r}_1$ да бўлишини эҳтимолини аниқлайди.

Икки зарра бир-биридан етарли даражада узоқда бўлса, уларнинг орасидаги ўзаро таъсир ва, демак, корреляцияни ҳисобга олинмаслиги мумкин, яъни $|\vec{r}_2 - \vec{r}_1| = |\vec{r}| \to \infty$ бўлганда,

$$f\left(\vec{r}_1,\vec{r}_2\right)=f\left(\vec{r}_1\right)f\left(\vec{r}_2\right)g\left(\vec{r}_1,\vec{r}_2\right)\to f\left(\vec{r}_1\right)f\left(\vec{r}_2\right)$$

бўлади ва, демак, $g\left(\vec{r}_1,\vec{r}_2\right)\to 1$ бўлади.

(20) ва (21) ни назарда тутиб, (19) ни қуйидагича ёзамиз:

$$\overline{N_A^2}=\overline{N_A}+n^2\int g\left(\vec{r}_1,\vec{r}_2\right)d\vec{r}_1d\vec{r}_2. \tag{23}$$

Саноқ тизимининг боши учун зарралардан бири, масалан, биринчи зарра турган жойни танлаб олинса, $g\left(\vec{r}_1,\vec{r}_2\right)\to g\left(\vec{r}\right)$ бўлади; $\vec{r}$ — икки зарра орасидаги масофа. Бу ҳолда

$$\int g\left(\vec{r}_1,\vec{r}_2\right)d\vec{r}_1,d\vec{r}_2=\int d\vec{r}_i\int g\left(\vec{r}\right)d\vec{r}=V_A\int g\left(\vec{r}\right)d\vec{r}.$$

Буни эътиборга олиб, (23) ни ёзамиз:

$$\overline{N_A^2}=\overline{N_A}+n^2V_A\int g\left(\vec{r}\right)d\vec{r}. \tag{24}$$

(23) ва (24) дан қуйидаги нисбатни ёзамиз:

$$\frac{\overline{N_A^2}-\overline{N_A}^2}{\overline{N_A}}=1+n\int g\left(\vec{r}\right)d\vec{r}-nV_A=1+n\int\left(g\left(\vec{r}\right)-1\right)d\vec{r}. \tag{25}$$

(25) да $\overline{N_1^2}-\overline{N_1}^2=\overline{\left(\Delta N_A\right)^2}$ — зарралар сони флуктуациясидир. Флуктуация назариясига асосан

$$\overline{\left(\Delta N_A\right)^2}=N_An\theta\chi_T \tag{26}$$

тенглик ўринли, $\chi_T=-\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$. Бизга маълумки (4.17-масалага қ.)

$$P=n\theta \tag{27}$$

ва

$$P\chi_T=\mu^{-1} \tag{28}$$

(26), (27) ва (28)лар дан фойдаланиб, (25) ни қайта ёзамиз:

$$\mu^{-1}=1+n\int d\vec{r}\left(g\left(\vec{r}\right)-1\right) \tag{29}$$

Изотроп тизим учун $g\left(\vec{r}\right)=g\left(r\right)$ бўлганлигидан

$$\mu^{-1} = 1 + n\int d\vec{r}\left(g(r) - 1\right) \tag{30}$$

тенглама ўринли. (29) ва (30) тенгламалар жуфт корреляция функциялари $g(\vec{r})$ ва $g(r)$ нинг μ корреляцион параметр билан боғланишини аниқлайди.

Корреляция функциясини, таъриф бўйича, баъзан қуйидагича аниқлайдилар:

$$c(\vec{r}) = g(\vec{r}) - 1$$

§ 7.4-§. КОНФИГУРАЦИОН ИНТЕГРАЛ

Конфигурацион интеграл

$$Q_N = \int e^{-\beta U} d\vec{r}_1, d\vec{r}_2 ..., d\vec{r}_N \tag{31}$$

ифодасидаги ўзаро таъсир потенциали U ни жуфт яқинлашишга биноан

$$U\left(\vec{r}_1, \vec{r}_2, ..., \vec{r}_N\right) = \sum_{i>j} u\left(r_{ij}\right) \tag{32}$$

кўринишда ёзамиз. Бу ҳолда

$$e^{-\beta U} = \prod_{i,j} e^{-\beta u(r_i j)} \tag{33}$$

Бу жуфтлар кўпайтмаси $e^{-\beta u_{ij}}$ ни

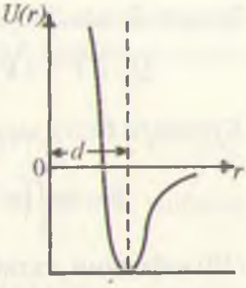
$$e^{-\beta u_{ij}} = 1 + f_{ij} \tag{34}$$

каби ўзгартириб ёзайлик. Бу ҳолда (33) қуйидаги кўринишини олади:

$$\begin{aligned}
e^{-\beta u} &= \prod\left(1 + f_{ij}\right) = \\
&= \left(1 + f_{12}\right)\left(1 + f_{13}\right)...\left(1 + f_{1N}\right)\cdot\left(1 + f_{23}\right)...\left(1 + f_{N-1N}\right) = \\
&= 1 + f_{12} + f_{13} + ... + f_{1N} + f_{23} + \\
&+ ... + f_{N-1N} + f_{12}f_{13} + ...f_{12}f_{13}\cdots f_{N-1N}.
\end{aligned} \tag{35}$$

$u(r)$ нинг масофага қараб ўзгариши тархий равишда 7.2-расмда кўрсатилган. Бунда d тақрибан зарра диаметрига (икки радиусга) тенг. Агар атомлар (ёки молекулалар) орасидаги масофа $r < d$ бўлса, улар электронлар қобиғини деформациялаб бир-бири билан тўқнашиш жараёнида бўладилар

$r < d$ бўлганда улар бир-бирини итаришади; $r > d$ бўлганда эса зарраларда бир-бирини тортишиш кучи намоён бўлади.



7.2-расм.

[illegible] нейтрал зарралар (атомлар, молекулалар) орасидаги ўзаро таъсир $r > \rho$ бўлганда (ρ эса d дан 3—4 марта катта) амалда нолга яқин бўлади.

Шу сабабли агар $r \leq \rho$ бўлса, f_{ij} нолдан фарқли бўлади, агар $r > \rho$ бўлса, унинг ифодасидан кўринадики, амалда нолга тенг бўлади. $f_{12}f_{13}$ кўпайтманинг нолдан сезиларли фарқли бўлиши учун $r_{12} < \rho$ ва $r_{13} < \rho$ бўлиши лозим, $f_{12}f_{13}f_{14}$ да эса $r_{12} < \rho$, $r_{13} < \rho$, $r_{14} < \rho$ бўлиши зарур ва ҳ. к. Демак, бу ҳадлар нолдан сезиларли фарқли бўлиши учун ρ радиусли сфера ичида бир вақтда иккита, учта, тўртта ва ҳ. к. зарралар бўлиши талаб этилади.

Фараз қилайлик, реал газ етарли даражада сийрак бўлиб, бир вақтда ρ радиусли сфера ичида учта ва ундан ортиқ зарралар бўлиши эҳтимоли амалда нолга тенг бўлсин. У ҳолда

$$e^{-\beta U} \approx 1 + \sum_{ij} f_{ij} \tag{36}$$

тақрибий тенглик ўринли бўлади. (36) ифодани Q_N нинг ифодаси (31) га қўямиз:

$$\int e^{-\beta U} d\vec{r}_1, d\vec{r}_2, ..., d\vec{r}_N \approx \int \left(1 + \sum_{ij} f_{ij} \right) d\vec{r}_1, d\vec{r}_2 ..., d\vec{r}_N =$$

$$= \int d\vec{r}_1, d\vec{r}_2, ..., d\vec{r}_N + \sum_{ij} \int f_{ij} d\vec{r}_1, d\vec{r}_2 ..., d\vec{r}_N =$$

$$= V^N + \sum_{ij} \left[\int f_{ij} d\vec{r}_i, d\vec{r}_j \right] d\vec{r}_1, ... d\vec{r}_{i-1}\, d\vec{r}_{i+1}\, d\vec{r}_{j-1}\, d\vec{r}_{j+1} ... d\vec{r}_N =$$

$$= V^N + V^{N-2} \frac{N(N-1)}{2} \int f_{ij} d\vec{r}_i, d\vec{r}_j. \tag{37}$$

Интегрални ҳисоблаш учун сферик координаталар тизимига ўтайлик. Координата боши учун i-зарра турган жойни қабул қилайлик. У ҳолда

$$\int f_{ij} d\vec{r}_i d\vec{r}_j = \int d\vec{r}_i \int \left(e^{-\beta U(r)} - 1 \right) r^2 \sin\theta\, d\theta\, d\varphi\, dr =$$

$$= V \cdot 4\pi \int \left(e^{-\beta U(r)} - 1 \right) r^2 dr$$

бўлади. Демак,

$$Q_N = V^N + V^{N-1} 2\pi N (N-1) \int_0^{\infty} \left(e^{-\beta U(r)} - 1\right) r^2 dr. \qquad (38)$$

Қуйидаги белгилаш киритайлик:

$$b = 4\pi \int_0^{\infty} \left(e^{-\beta U(r)} - 1\right) r^2 dr = \int \left(e^{-\beta U(r)} - 1\right) d\vec{r}. \qquad (39)$$

(39) ифодани эътиборга олиб (38) ни қайта ёзамиз:

$$Q_N = V^N + \frac{N(N-1)}{2} V^{N-1} b. \qquad (40)$$

Реал сийрак газ статистик интеграли Z_N идеал газ статистик интеграли $(Z_1/N)^N$ дан

$$\left(1 + \frac{N(N-1)}{2V} b\right)$$

билан фарқланади, яъни

$$Z_N = (Z_1 / N)^N \left(1 + \frac{N(N-1)}{2V} b\right). \qquad (41)$$

(39) интегрални қуйидагича ёзамиз:

$$b = 4\pi \int_0^d \left[e^{-\beta U(r)} - 1\right] r^2 dr + 4\pi \int_d^{\infty} \left[\left(e^{-\beta U(r)} - 1\right] r^2 dr . \qquad (42)$$

Бу интеграл ифодаларни алоҳида-алоҳида таҳлил этайлик.

1) $r \le d$ соҳада $U(r) > 0$ етарли даражада катта (7.2-расмга қ.) яъни $U(r) >> 1$. Шу сабабли, берилган β қийматда

$$e^{-\beta U(r)} << 1.$$
(43)

Бу ҳолда биринчи интеграл

$$b_1 = 4\pi \int_0^d \left[e^{-\beta U(r)} - 1\right] r^2 dr = -4\pi \int_0^d r^2 dr =$$

$$= -\frac{4\pi}{3} d^3 = -\frac{4\pi}{3} (2r_0)^3 = -8 \frac{4\pi}{3} r_0^3 = -8\vartheta_0; \qquad (44)$$

бу ерда ϑ_0 — битта зарранинг ҳажми.

2) Иккинчи интегрални қарайлик. Бунда $r > d$ бўлганлиги сабабли $U(r)$ жуда кичик ва манфий қийматли, яъни $U(r) < 0$. Бу ҳолда $\beta \left|U(r)\right| << 1$ бўлса,

$$e^{-\beta U(r)} \approx 1 - \beta U(r) = 1 + \beta \left|U(r)\right|. \qquad (45)$$

(45) ни (42) даги иккинчи интегралга қўйиб, ушбуни ёзамиз:

$$4\pi \int_d^{\infty} \left[e^{-\beta U(r)} - 1\right] r^2 dr \approx 4\pi\beta \int_d^{\infty} \left|U(r)\right| r^2 dr. \qquad (46)$$

Демак,

$$b = -8\vartheta_0 + 4\pi\beta \int_d^{\infty} \left|U(r)\right| r^2 dr. \qquad (47)$$

(47) ни қуйидагича тушуниш мумкин:

$$\frac{4\pi}{V} \int_d^{\infty} \left|U(r)\right| r^2 dr = \frac{1}{V} \int_d^{\infty} \left|U(r)\right| dV = \overline{U}_{T/V}, \qquad (48)$$

бунда $\overline{U}_T$ — идиш ҳажми бўйича ўртачаланган тортиш кучига тўғри келган жуфт ўзаро таъсир потенциалининг ўртача қиймати (мусбат қиймати (модули) олинган). Буни эътиборга олсак,

$$b = -8v_0 + \beta \overline{U}_T . \qquad (49)$$

7.1-масала. 1) Реал газнинг статистик интеграли ифодаси асосида ҳолат тенгламаси — босимнинг ифодасини аниқланг.

2) олинган ҳолат тенгламасини Ван-дер-Ваальс тенгламаси билан таққосланг.

3) Ван-дер-Ваальс тенгламасидаги a ва b тузатмаларнинг физик маъноларини аниқланг.

Ечиш. Юқорида қаралган сийрак реал газ учун статистик интеграл

$$Z_N = (Z_1 / N)^N \left(1 + \frac{N(N-1)}{2V} b\right) \qquad (1)$$

кўринишда эди; бунда

$$Z_1 = V \left(\frac{2\pi m\theta}{h^2}\right)^{3/2}, \ \theta = U / v. \qquad (2)$$

Эркин энергия F нинг ифодаси ва босим P нинг ифодаси термодинамикадан маълум:

$$F = -\theta \ln Z_N,$$

$$P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_\theta = \theta \frac{1}{Z_N}\left(\frac{\partial Z_N}{\partial V}\right)_\theta .$$

(1) дан қуйидагини оламиз:

$$\ln Z_N = \ln\left(Z_1 / N\right)^N + \ln\left(1 + \frac{N(N-1)}{2V} b\right).$$

$\frac{N(N-1)b}{2V} << 1$ шарт бажарилсин. У ҳолда

$$\ln\left(1 + \frac{N(N-1)b}{2V}\right) \approx \frac{N(N-1)b}{2V}.$$

У ҳолда

$$\ln Z_N \approx \ln\left(Z_1 / N\right)^N + \frac{N(N-1)b}{2V}.$$

Бундан фойдаланиб босим учун ушбуни оламиз:

$$P \approx \theta\left(\frac{\partial \ln(Z_1 / N)^N}{\partial V}\right)_\theta + \theta \frac{\partial}{\partial V}\left(\frac{N(N-1)b}{2V}\right)_\theta = \theta \frac{N}{V} - \theta \frac{N(N-1)b}{2V^2}$$

Бу ҳолат тенгламаси $n = N/V$ эканлигидан,

$$P = n\theta\left(1 - \frac{N-1}{2V} b\right). \qquad (6)$$

2) Ван-дер-Ваальс тенгламаси

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b_B) = NkT . \qquad (7)$$

Буни қуйидагича ёзамиз:

$$P_B = \frac{NkT}{V - b_B} - \frac{a}{V^2} = \frac{NkT}{V(1 - b_B / V)} - \frac{a}{V^2}.$$

$\frac{b_B}{V} << 1$ шарт бажарилсин. Бу ҳолда

$$P_B \approx \frac{NkT}{V} + \frac{NkTb_B}{V^2} - \frac{a}{V^2}. \qquad (8)$$

(6) ва (8) ларни таққослаб ва $\theta = kT$ деб қабул қилиб, ушбуни топамиз:

$$\frac{\theta(N-1)Nb}{2} = a - NkTb_B$$

Ва бундан

$$b = \frac{2}{N-1}\left(\frac{a}{NkT} - b_B\right). \qquad (9)$$

Демак, (9) тенглик бажарилганда жуфт таъсир ҳисобга олинишидаги ҳолат тенгламаси (5) билан Ван-дер-Ваальс ҳолат тенгламаси (7) бир-бирига мос келади.

3) b учун ((49) га қ.)

$$b = -8\vartheta_0 + \overline{U}_T \cdot \beta \qquad (10)$$

формула олинган эди; бунда $\beta = 1/kT$. (9) ва (10) ларни солиштирсак,

$$b_B = 4\vartheta_0(N-1), \qquad (11)$$

$$a = \frac{N(N-1)}{2}\overline{U}_T. \qquad (12)$$

(11) ифодадан кўринадики, Ван-дер-Ваальс тузатмаси b_B зарраларнинг хусусий ҳажми ϑ_0 билан боғлиқ, N га кўпайтмаси эса ҳамма зарраларнинг хусусий ҳажмлари йиғиндиси билан боғлиқ. Демак, зарра эркин ҳаракат қилаётган ҳажм идиш ҳажми V дан уларнинг ҳажми айирмаси билан аниқланади, яъни

$$V - b_B \text{ (идеал газ учун } b_B = 0).$$

Ван-дер-Ваальс тенгламасидаги босимга тузатма a эса, (12) дан кўринадики, тортишиш кучлари билан боғлиқ. Бунда

$$\left(P_{\text{реал}} + \frac{a}{V^2}\right) = P_{ug} \qquad (13)$$

ёки,

$$P_{\text{реал}} = P_{ug} - \frac{a}{V^2} . \qquad (14)$$

Бунда a/V^2 тортишиш кучлари туфайли ҳосил бўладиган ички босим. Ана шу ички босим туфайли реал газнинг идиш деворига босими идеал газнинг идиш деворига босимидан шу ички босим a/V^2 га кам бўлади [(13) ифодадан бу равшан кўриниб турибди].

Ван-дер-Ваальс тенгламаси (7) дан кўринадики, [illegible] газ ҳажмини камайтириб (яъни газни сиқиб) V ни $b_в$ [illegible] яқинлаштирсак, газ босими чексиз катталашиб боради

Биз a ва $b_в$ ларнинг ифодалари маълум шартлар ба[illegible] рилганда (газ сийрак ва унинг температураси юқори бў[illegible] да) олдик ва физик маъносини талқин этдик. Юқоридаги шартлар бажарилмаганда, унинг ифодаси, умуман бошқа[illegible] бўлиши мумкин.

7.2-масала. Изотроп тизимда ўзаро потенциал жуфт [illegible] тенциал бўлсин, яъни u фақат икки зарра орасидаги [illegible] фага боглиқ бўлсин:

$$u\left(\left|\bar{r}_j - \bar{r}_i\right|\right) = u\left(r_{ij}\right).$$

1) Бундай ҳолда ўзаро таъсир кучи вириалга

$$-\frac{1}{2}\sum_{ij} r_{ij} f_{ij}$$

ҳисса қўшишини кўрсатинг.

2) V ҳажмли идиш девори томонидан P босимдаги [illegible] таъсир этаётган куч вириалга (3/2)PV ҳисса қўшишини [illegible] тинг.

3) T температурали N та заррадан иборат классик [illegible] газ учун

$$PV = n\theta + \frac{1}{3}\sum_{ij} r_{ij} f_{ij}$$

тенглама ўринли эканлигини исбот қилинг.

Эслатма. Эргодик теоремага асосан вақт бўйича [illegible] чалаш билан статистик ансамбль бўйича ўртачалаш ў[illegible] тенглиги ўринли деб қаралади.

Ечиш. 1) N та заррадан иборат тизимнинг вириали [illegible] таъриф бўйича,

$$C = -\frac{1}{2}\sum_{i} \vec{F}_i \vec{r}_i$$

ифодадан аниқланади. Бунда $\vec{r}_i$ да турган заррага $\vec{F}_i$ [illegible] куч таъсир этаётир. $\bar{r}_i$ ва $\bar{r}_j$ даги зарраларнинг ўзаро [illegible] кучини ёзайлик (7.3-расм):

$$\bar{F}_i = -\bar{F}_j = \bar{F}\,.$$

Бу ҳолда, таъриф бўйича,

$$C_{ij} = -\frac{1}{2}\left(\bar{F}\vec{r}_i - \vec{F}\vec{r}_j\right) = -\frac{1}{2}\left(\vec{r}_i - \vec{r}_j\right)\vec{F}. \qquad (1)$$

Куч $\vec{F}$ ни қуйидагича ёзайлик

$$\overline{F_{ij}} = \frac{\vec{r}_i - \vec{r}_j}{r_{ij}} f_{ij} = \frac{\vec{r}_{ij}}{r_{ij}} f_{ij}. \qquad (2)$$

(1) ва (2) дан

$$C_{ij} = -\frac{1}{2}\left(\vec{r}_i - \vec{r}_j\right) \cdot \frac{\vec{r}_i - \vec{r}_j}{r_{ij}} f_{ij} = -\frac{1}{2} r_{ij} f_{ij}. \qquad (3)$$

Буни йиғиштириб (i ва j бўйича), сўнг ансамбль бўйича ўртачалаб, изланаётган ифодани топамиз:

$$\sum_{ij} \overline{C_{ij}} = -\frac{1}{2} \sum_{ij} r_{ij} f_{ij}. \qquad (4)$$

3) Идиш девори томонидан газнинг $d\sigma$ сирти элементига кўрсатилаётган куч — $P\vec{n}d\sigma$ га тенг ($\vec{n}$ — ташқи нормалнинг бирлик вектори). Шунга асосан вириалга қўшилаётган ҳисса

$$\frac{P}{2} \int_s \vec{n}\vec{r} d\sigma = \frac{P}{2} \int div\vec{r} dv = \frac{P}{2} \cdot 3\int dV = 3PV / 2 \qquad (5)$$

ифодадан иборат.

Бунда Гаусс теоремасидан ва $div\vec{r} = 3$ эканлигидан фойдаландик. Тизим учун қуйидаги нормалаш шарти

$$\int f dn = A\int e^{-\beta E} dp dq = 1 \qquad (6)$$

маълум. Бу интегралда $E(p, q)$ тизимнинг тўла энергияси. Бу интегрални бўлаклаб интеграллайлик;

$$A\int dp e^{-\beta E} d\vec{q}_1 ... \vec{q}_N = A\int dp\left\{\left[e^{-\beta E}\vec{q}\right]_a^b d\vec{q}_2, ... d\vec{q}_N + \right.$$

$$\left. + \beta\int \vec{q}_1 \frac{\partial E}{\partial \vec{q}_1} e^{-\beta E} d\vec{q}_1 d\vec{q}_2 ... d\overrightarrow{q_N}\right\} = A\beta\int dp\int \vec{q}_1 \frac{\partial E}{\partial \vec{q}_1} e^{-\beta E} d\vec{q}_1 ... d\vec{q}_N =$$

$$= \beta < \vec{q}_1 \frac{\partial E}{\partial \vec{q}_1} > = 1 \qquad (7)$$

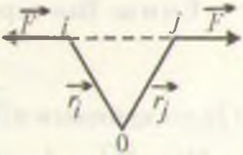
Бундан умумий натижа

$$\theta = < \vec{q}_k \frac{\partial E}{\partial \vec{q}_k} > \qquad (8)$$

ни оламиз.

Худди шунингдек,

$$\theta = < \vec{p}_k \frac{\partial E}{\partial \vec{p}_k} > = < \frac{\vec{p}_k^{\,2}}{m} > \qquad (9)$$



7.3-расм.

ёки

$$< \frac{\vec{p}_k^{\,2}}{2m} >= \frac{\theta}{2}$$

$\left(\vec{q}_k = a, \vec{q}_k = b\right.$ ва $\vec{p}_k = a$, $\vec{p}_k = b$ да улар нолга тенг деб
қилинди).

Демак, кинетик энергиянинг ўртачаси учун:

$$\overline{E}_k = \sum_i < \frac{p_i^2}{2m} >= \frac{3\theta}{2} N = \frac{\theta}{2} \cdot 3N.$$

Бинобарин, вириал C га қўшилган ҳиссалар (1) ва (2)
лардаги ифодалар ҳисобга олиниб, вариал теоремани
даги кўринишда ёзиш мумкин:

$$\overline{E}_{(p)} = C = 3N\frac{\theta}{2} = \frac{3}{2} PV - \frac{1}{2}\sum_{ij} \overline{r_{ij} f_{ij}} \quad .$$

Бундан

$$P = n\theta + \frac{1}{3V}\sum_{ij} \overline{r_{ij} f_{ij}}.$$

Тарихий маълумот. Вириал ҳақидаги теорема
$\overline{E}(p) = C$ Клаузиус томонидан 1870 йилда таъриф
Бу теорема энергиянинг эркинлик даражалари бўйича
тақсимланиши ҳақидаги теоремадан келтириб чиқари
ҳам мумкин (Лотинча: vires — кучлар, vis — куч).

$$\overline{E(p)} = -\frac{1}{2}\sum_i \vec{r}_i \vec{F}_i$$

вириал дейилади. Агар куч потенциал характерли бўлса,
$\overline{E(p)} = \frac{1}{2}\sum \vec{r}_i \nabla_i U(r)$ бўлади.

7.3-масала. Реал газнинг ҳолат тенгламаси

$$PV = RT\left(1 + \frac{B}{V} + \frac{C}{V^2} + \ldots\right),$$

бу ерда B, C — вириал коэффициентлар. Ван-дер-
гази учун B, C ларни аниқланг.

Ечиш. Ван-дер-Ваальс тенгламаси

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

(2) ни қуйидаги кўринишда ёзамиз:

$$PV = \frac{RTV}{V-b} - \frac{a}{V} = RT\left(\frac{V}{V-b} - \frac{a}{RTV}\right) = RT\left(\frac{1}{1-b/V} - \frac{a}{RTV}\right)$$

Тақрибий ифода ($x << 1$ бўлганда)

$$\frac{1}{1-x} \approx 1 + x + x^2 + \ldots$$

дан фойдаланиб (3) ни ёзамиз:

$$PV = RT\left(1 + \frac{b}{V} + \frac{b^2}{V} + \ldots - \frac{a}{RTV}\right) = RT\left(1 + \frac{1}{V}\left(b - \frac{a}{RT}\right) + \frac{b^2}{V^2} + \ldots\right]. \quad (4)$$

(1) ва (4) ни солиштириб, изланаётган коэффициентларни топамиз:

$$B = b - \frac{a}{RT}, \; C = b^2.$$

7.4-масала. Реал газ учун

$$PV = RTe^f \quad (1)$$

ҳолат тенгламаси мавжуд. Ван-дер-Ваальс гази учун f ни аниқланг.

Ечиш. (1) тенгламани

$$PV = RT\left(1 + f + \frac{1}{2}f^2 + \ldots\right) \quad (2)$$

кўринишида ёзиш мумкин. Бу (2) тенгламани вириал коэффициентлар B, C орқали ёзилган тенглама (қ. 7.3 масала) билан солиштирсак,

$$\frac{B}{V} = f, \; \frac{C}{V^2} = \frac{f^2}{2}. \quad (3)$$

Демак,

$$f = \frac{1}{V}\left(b - \frac{a}{RT}\right); \; C = \frac{1}{2}\left(b - \frac{a}{RT}\right)^2. \quad (4)$$

Шундоқ f нинг ифодаси (4) ҳолат тенгламаси (4.68)га мос эканлигини таъкидлаймиз.

7.5-§. КЎП ЗАРРАЛИ ТАҚСИМОТ ФУНКЦИЯСИ

Умумий ҳолда бир атомли N та заррадан иборат тизимнинг

$$\begin{aligned} &\bar{q}_1, \bar{q}_1 + d\bar{q}_1, \; \bar{p}_1, \bar{p}_1 + d\bar{p}_1, \\ &\bar{q}_2, \bar{q}_2 + d\bar{q}_2, \; \bar{p}_2, \bar{p}_2 + d\bar{p}_2, \\ &\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots, \\ &\bar{q}_N, \bar{q}_N + d\bar{q}_N, \; \bar{p}_N, \bar{p}_N + d\bar{p}_N \end{aligned} \quad (50)$$

оралиқларда уларнинг умумлашган координаталари q ва умумлашган импульслари p бўлишлари эҳтимолини

$$dW\left(\vec{p}_1, \vec{p}_2 ..., \vec{p}_N ; \vec{q}_1, \vec{q}_2 ..., \vec{q}_N\right) =$$

$$= f\left(\vec{p}_1, \vec{p}_2 ..., \vec{p}_N ; \vec{q}_1, \vec{q}_2 ..., \vec{q}_N\right) dpdq \tag{51}$$

билан белгилайлик. Умумий (тўла) энергия $E(p, q)$ ни классик физикада

$$E(p,\ q) = E(p) + \mathrm{E}(q) \tag{52}$$

кўринишда ёзиш мумкин бўлгани туфайли (51) тенгликни

$$dW(p)dW(q) = f(p)dpf(q)dq \tag{53}$$

кўринишда ёзиш мумкин. Бу ифода каноник тақсимот ифодаси

$$f\left(p,q\right) = \frac{1}{Z} e^{-\beta E} = Ae^{-\beta E(p)} Be^{-\beta E(q)} \tag{54}$$

дан келиб чиқади. Идеал газ учун $E_q = 0$. Бу ҳолда (51) ва (54) ифодалардан

$$dW\left(p,q\right) = Ae^{-\beta E(p)} \frac{dpdq}{V^N} \tag{55}$$

келиб чиқади.

$$A = \frac{1}{Z_p} = N^N \left(\frac{h^2}{2\pi kTm}\right)^{3N/2}, \tag{56}$$

$$E\left(p\right) = \sum_i^{3N} p_i^2 / 2m\ . \tag{57}$$

Нормалаш шарти

$$\int f\left(p,q\right) dpdq = \frac{1}{Z}\int e^{-\beta E(p,q)} dpdq =$$

$$= \frac{1}{Z_p}\int e^{-\beta E(p)} dp \cdot \frac{1}{Z_q}\int e^{-\beta E(q)} dq = 1 \tag{58}$$

ифодасида

$$\frac{1}{Z_p}\int e^{-\beta E(p)} dp = 1;\ \frac{1}{Z_q}\int e^{-\beta E(q)} dq = 1 \tag{59}$$

нормалаш шартлари бажарилади.

(58) ва (59) дан кўринадики, классик статистикада

$$Z = Z_p \cdot Z_q. \tag{60}$$

Бунда зарранинг ички структураси эътиборга олинмади. (59) ва конфигурацион интеграл Z_q учун қуйидаги

$$Z_q \equiv Q = \int e^{-\beta E(q)} dq \tag{61}$$

ифодани оламиз. Тақсимот функциялари $f(p, q)$ ва

$$f(q) \equiv f\left(\vec{q}_1, \vec{q}_2, \dots, \vec{q}_N\right) = \frac{1}{Z_q} e^{-\beta E(q)} \tag{62}$$

эса кўп заррали тақсимот функциялари дейилади.

Агар зарралар орасидаги потенциал жуфт ўзаро потенциал деб қаралса, яъни

$$E(q) = \sum_{i<j} u_{ij}, \tag{63}$$

кўп заррали тақсимот функцияси $f(q)$ ни қуйидагича

$$f(q)\,dq = Z_q^{-1} e^{-\beta E(q)} dq = Z_q^{-1} e^{-\beta \sum_{i<j} u_{ij}} dq = Z_q^{-1} \prod_{ij} e^{-\beta u_{ij}} dq \tag{64}$$

кўринишда ёзиш мумкин. Бунда

$$Z_q = \int \prod_{ij} e^{-\beta U_{ij}} dq. \tag{65}$$

7.6-§. КОНФИГУРАЦИОН ИНТЕГРАЛНИ ГУРУҲЛАРГА АЖРАТИШ

Биз 7.3-§ да f_{ij} функция киритиб

$$f_{ij} = e^{-\beta U_{ij}} - 1$$

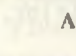
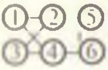
конфигурацион ифода (65) даги кўпайтмани ёзган эдик:

$$\prod_{ij} e^{-\beta U_{ij}} = \prod_{ij}\left(1 + f_{ij}\right) = \left(1 + f_{12}\right)\left(1 + f_{13}\right) + \dots =$$

$$= 1 + \left(f_{12} + f_{13} + \dots\right) + \left(f_{12}f_{13} + f_{12}f_{14} + \dots\right) +$$

$$+ \left(f_{12}f_{13}f_{14} + \dots\right). \tag{66}$$

Энди бу (66) ни қарайлик.

(66) ифодадаги ҳар бир ҳадни диаграмма (граф) кўринишда тасаввур этиш мумкин. Масалан, $f_{12} f_{13}$ ни ①–②, ① ③ ёки $f_{12} f_{13}$ ни  кўринишда. Шунингдек, $f_{12} f_{14} \times$ $\times f_{13} f_{46} f_{56}$ ни  кўринишда ва ҳ. к.

Гуруҳ интегралларни, таъриф бўйича, қуйидагича ани
ланади (Масалан, l гуруҳли интеграл b_l):

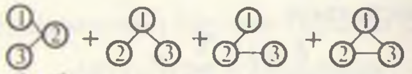
$$b_l = \frac{1}{l!V} \text{ (} l \text{ гуруҳли ҳамма ҳадлар йиғиндиси)}$$

Масалан:

$$b_1 = \frac{1}{V}[①] = \frac{1}{V}\int d\vec{r} = 1 \ ;$$

$$b_2 = \frac{1}{2V}[①—②] = \frac{1}{2V}\int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 f_{12} = \frac{1}{2}\int d\vec{r}_2 f\left(r_{1,2}\right);$$

$$b_3 = \frac{1}{3!V}\Big[\qquad + \qquad + \qquad + \qquad \Big];$$



$$= \frac{1}{6V}\int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 d\vec{r}_3 \left[f_{12}f_{23} + f_{13}f_{12} + f_{12}f_{23} + f_{12}f_{13}f_{23}\right];$$

……………………………………………………………………

$$b_l = \frac{1}{l!V}\int \ldots \int\int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \ldots d\vec{r}_l \sum\left(\prod_{ij} f_{ij}\right).$$

Юқоридаги ифода йиғиндисидаги интеграллар қуй
кўринишга эга:

$$\beta_1 = \frac{1}{V}\int\int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \vec{f}_{12}\left(\vec{r}_{12}\right) = \int f(r)dr,$$

$$\beta_2 = \frac{1}{2V}\int\int\int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 d\vec{r}_3 f_{12} f_{13} f_{23},$$

$$\beta_3 = \frac{1}{6V}\int\int\int\int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 d\vec{r}_3 d\vec{r}_4 \times$$

$$\times\left(3f_{12}f_{14}f_{23}f_{34} + 6f_{12}f_{13}f_{14}f_{23}f_{34} + f_{12}f_{13}f_{14}f_{23}f_{24}f_{34}\right).$$

β_1, β_2 ва ҳ. к ни келтирилмайдиган интегра
лар дейилади. Умумий ҳолда гуруҳ интеграллар b бил
келтирилмайдиган интеграллар орасида

$$b_l = \frac{1}{l^2}\sum_n \prod_k \frac{(l\beta_k)^{n_k}}{n_k!} \qquad \left(\sum k n_k = l - 1.\right)$$

богланиш борлигини кўрсатиш мумкин (қ. [16]).

$$b_1 = 1,$$

$$b_2 = \frac{1}{2}\beta_1,$$

$$b_3 = \frac{1}{2}\beta_1^2 + \frac{1}{3}\beta_2.$$

Келтирилмайдиган интеграллар β орқали ҳолат тенгламаси (босим ифодаси) қуйидагича ёзилади:

$$P = n\theta\left[1-\sum_{s=1}^{\infty}\frac{s}{1+s}\beta_s n^s\right] = n\theta\left[1-\frac{1}{2}\beta_1 n-\frac{2}{3}\beta_2 n^2-\frac{3}{4}\beta_3 n^3-\dots\right] \quad (69)$$

Иккинчи томондан босим ифодасини зичлик n бўйича такрор ёйиб, қуйидагини ёзиш мумкин:

$$P = n\theta[1 + nB(T) + n^2C(T) + n^2D(T) + \dots] \quad (70)$$

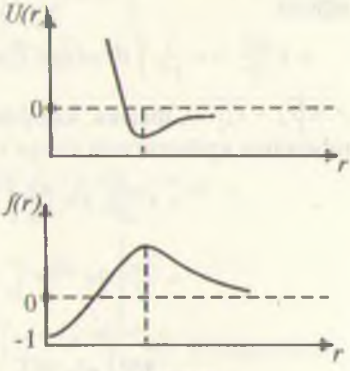
(69) ва (70) ларни солиштирсак:

$$B(T) = -\frac{1}{2}\beta_1, \quad (71)$$

$$C(T) = -\frac{2}{3}\beta_2, \quad (72)$$

$$D(T) = -\frac{3}{4}\beta_3. \quad (73)$$

Буларда $B(T)$, $C(T)$, $D(T)$ ва ҳ. к. ни иккинчи, учинчи, тўртинчи ва ҳ. к. вириал коэффициентлар дейилади.



7.5-расм.

Тарихий маълумот. 1927 йилда Урселл ўзининг диссертациясида ноидеал газ статистик интегралини гуруҳларга ажратиб, Ван-дер-Ваальс тенгламасини келтириб чиқаришини кўрсатди. Кейинроқ, 1937 йилда Майер, Кан, Уленбек ва бошқалар Урселл назариясини умумлаштирдилар ва ривожлантирдилар. Ҳозирги пайтда суюқлик ва қаттиқ жисмлар назариясини таҳлил этишда бу гуруҳларга ажратишдан кенг фойдаланилади.

7.5-масала. Молекулалар орасида жуфтли ўзаро таъсир бўлганда реал газ босими P учун

$$P = n\theta\left\{1+\frac{n}{2}\int_0^{\infty}\left[1-e^{-U(r)/kT}\right]d\vec{r}\right\} \quad (1)$$

ифода ўринли эканлигини кўрсатинг.

Е ч и ш. Масала шартига кўра

$$U = \sum_{i<j} u_{ij}.$$

Вириал теоремага асосан

$$PV = NkT - \frac{1}{3} < \sum_i \vec{r}_i \frac{\partial U}{\partial \vec{r}_i} >$$

ёки (2) га асосан

$$PV = NkT - \frac{1}{3} < \sum_{ij} \vec{r}_{ij} \frac{\partial u_{ij}}{\partial \vec{r}_{ij}} > = NkT - \frac{1}{3} \frac{N(N-1)}{2} < r \frac{\partial U(r)}{\partial r}$$

Бунда

$$< r\partial U(r)/\partial r > = \frac{\int \ldots \int r_{12} \frac{\partial U}{\partial r_{12}} e^{-\beta U} d\vec{r}_1, d\vec{r}_2, \ldots, d\vec{r}_N}{\int \ldots \int e^{-\beta U} d\vec{r}_1, d\vec{r}_2, \ldots, d\vec{r}_N} \approx$$

$$\approx \frac{1}{V^N} \int \ldots \int r_{12} \frac{\partial U}{\partial r} e^{-\beta U} d\vec{r}_1, d\vec{r}_2, \ldots, d\vec{r}_N$$

(Махражда $U \approx 0$ деб қабул қилинди). Бу ҳол ифода

$$< r \frac{\partial U}{\partial r} > \approx \frac{1}{V^2} \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 e^{-\beta U} r_{12} \frac{\partial U}{\partial r} = \frac{1}{V} \int d\vec{r} e^{-\beta U(r)} r \frac{\partial U(r)}{\partial r}$$

$r = \left| \vec{r}_2 - \vec{r}_1 \right|$. Сферик координаталар тизимига ўтил ифодани қуйидагича ёзиш мумкин:

$$< r \frac{dU}{dr} > = \frac{4\pi}{V} \int r^3 e^{-\beta U(r)} \frac{dU}{dr} dr =$$

$$= \frac{4\pi}{V} \left[\theta e^{-\beta U} r^3 \Big|_0^\infty - \left(\int_0^\infty -\theta e^{-\beta U} \cdot 3r^2 dr \right) \right] =$$

$$= \frac{4\pi\theta}{V} \left[r^3 e^{-\beta U} \Big|_0^\infty + 3\int_0^\infty r^2 e^{-\beta U} dr \right] =$$

$$= \frac{4\pi\theta}{V} \left[-3\int_0^\infty r^2 \left(1 - e^{-\beta U}\right) dr \right].$$

(7) дан фойдаланиб, P учун охирги ифодани олами

$$P = nkT \left[1 + \frac{n}{2} \int_0^\infty \left(1 - e^{-\beta U}\right) d\vec{r} \right]$$

$N \approx N - 1$ деб ҳисобланди.

7.6-масала. Газ молекулалари

а) $U(r) = \alpha r^{-n} \qquad \alpha > 0,\ n > 3,$

б) $$U(r) = \begin{cases} \infty & r < \alpha, \\ -U_0 = const < 0 & \alpha < r < b, \\ 0 & r > b \end{cases}$$

потенциаллар бўйича ўзаро таъсирда бўлсинлар. Иккинчи вириал коэффициент $B(T)$ ни ва Жоуль-Томсон коэффициентини топинг.

Ечиш. Иккинчи вириал коэффициент учун

$$B(T) = -\tfrac{1}{2}\beta_1 \tag{1}$$

экани маълум. Бунда

$$\beta_1 = \int d\vec{r} f_{12}(r_{12}) = \int d\vec{r}\left(e^{-\beta U} - 1\right). \tag{2}$$

(1) ва (2) дан

$$B(T) = \tfrac{1}{2}\cdot\int d\vec{r}\left(1 - e^{-\beta U(r)}\right). \tag{3}$$

$B(T)$ ни бўлаклаб интеграллайлик:

$$B(T) = \tfrac{4\pi}{2}\cdot\int r^2 dr\left(1 - e^{-\beta U}\right) =$$

$$= 2\pi\,\tfrac{1}{3}r^3\left(1 - e^{-\beta U}\right)\Big|_0^\infty - \tfrac{2\pi}{3}\int_0^\infty r^3\beta\,\frac{dU}{dr}\,e^{-\beta U}dr =$$

$$= -\tfrac{2\pi\beta}{3}\int_0^\infty r^3\,\frac{dU}{dr}\,e^{-\beta U}dr.$$

а) $\frac{dU}{dr} = -\frac{\alpha\cdot n}{r^{n+1}}$, $B(T) = \frac{2\pi\beta\alpha n}{3}\int r^{-n+2}e^{-\alpha\beta/r^n}dr$ ўзгарувчини алмаштирайлик:

$$\frac{\alpha\beta}{r^n} = x;\ -\frac{\alpha\beta n}{r^{n+1}}dr = dx\,.$$

У ҳолда

$$B(T) = \tfrac{2\pi}{3}(\alpha\beta)^{3/n}\int_0^\infty x^{\frac{3}{n}}e^{-x}dx = \tfrac{2\pi}{3}(\alpha\beta)^{3/n}\,\Gamma\left(\tfrac{n-3}{3}\right).$$

Гамма функция

$$\Gamma\left(\tfrac{n-3}{3}\right) = \int_0^\infty x^{\frac{n+3}{3}-1}e^{-x}dx.$$

б) Масала шартидан фойдаланиб, ушбуни ёзамиз

$$B(T)=\frac{1}{2}\left[\int_0^a 4\pi r^2dr+\int_a^b\left(1-e^{-\beta U_0}\right)4\pi r^2dr+\int_b^\infty 0\right]=$$

$$=\frac{1}{2}\frac{4\pi}{3}a^3+\frac{1}{2}\frac{4\pi}{3}\left(1-e^{-\beta U_0}\right)\left(b^3-a^3\right)=\frac{2\pi}{3}\left(b^3-e^{-\beta U_0}\left(b^3-a^3\right)\right).$$

Жоул-Томсон эффектини кўрсатайлик:

Ҳолат тенгламаси иккинчи вириал коэффициент орқали

$$PV\approx NkT(1+nB(T)) \tag{1}$$

кўринишда ёзилади. Бундан V ни қуйидагича ёзамиз:

$$V=\frac{NkT}{P}+\frac{NkTN}{VP}B(T). \tag{2}$$

Бунда иккинчи ҳадда $NkT=PV$ деб қабул қилайлик,

$$V=\frac{NkT}{P}+NB(T). \tag{3}$$

Бундан

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P=\frac{Nk}{P}+N\frac{\partial B(T)}{\partial T}. \tag{4}$$

Жоул-Томсон эффекти

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H=\frac{1}{C_P}\left[T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P-V\right]. \tag{5}$$

(3) ва (4) дан фойдаланиб, (5) ни ёзамиз:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H=\frac{1}{C_P}\left[\frac{NkT}{P}+NT\frac{\partial B}{\partial T}-\frac{NkT}{P}-NB(T)\right]=$$

$$=\frac{N}{C_P}\left[T\frac{\partial B(T)}{\partial T}-B(T)\right] \tag{6}$$

$B(T)$ нинг ўрнига унинг ифодаларини қўйиб. Жоул-Томсон эффекти аниқланади.

7.7-масала. Гуруҳли интеграл b_3 нинг келтирилмайдиган интеграллар β_1 ва β_2 орқали ифодасини аниқланг, бунда

$$\beta_1=\frac{1}{V}\int d\vec{r}f_{12}(r), \tag{1}$$

$$\beta_2=\frac{1}{2V}\int d\vec{r_1}d\vec{r_2}f_{12}f_{13}f_{23}. \tag{2}$$

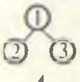
Е ч и ш. Умумий ифода

$$b_l = \frac{1}{l!V}\int\cdots\int\sum\left(\prod_{ij} f_{ij}\right)d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \dots d\vec{r}_l,$$

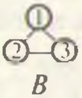
$$b_3 = \frac{1}{6V}\iiint\left(\prod_{ij} f_{ij}\right)d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 d\vec{r}_3 =$$

$$= \frac{1}{6V}\iiint\left[f_{12}f_{13} + f_{12}f_{23} + f_{13}f_{23} + f_{12}f_{13}f_{23} + f_{31}f_{21}f_{31}\right]d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 d\vec{r}_3;$$

$l = 3$ да



A



B

Интеграллар остидаги *A* диаграммага мос 3 та (графалар) ҳадлар бир хил қийматни беради, яъни

$$\beta_1 = \frac{1}{V}\int f_{12} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2$$

эканлигидан ҳар бир ҳад бунда $d\vec{r}_2$ ва $d\vec{r}_3$,бўйича интегралланганда β_1^2 ва улар 3 та бўлгани учун 3 β_1^2 ифодага тенг.

$$f_{12}f_{13}f_{23} + f_{21}f_{31}\cdot f_{32} = 2f_{12}f_{13}f_{23}$$

Демак,

$$b_3 = \frac{1}{6}\left(3\beta_1^2 + 2\beta_2\right) = \frac{1}{2}\beta_1^2 + \frac{1}{3}\beta_2,$$

$$\beta_k = \frac{1}{k!V}\int\dots\int\sum_{k+1\geq l\geq j\geq 1}\prod_{ij} f_{ij} d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_{k+1}.$$

b ва *β* орасидаги боғланишни аввал (исботсиз) келтирилган.

7.8-масала. Жуфт ўзаро таъсир бўлганда иккинчи вириал коэффициент *B*(*T*) нинг ифодасини аниқланг.

Ечиш. Вириал теорема асосида босимнинг ифодаси

$$P = nkT\left[1 + 2n\int_0^{\infty}\pi r^2\left(1 - e^{-\beta U(r)}\right)dr\right] \qquad (1)$$

эканлиги аниқланган (7.5-масалага қ.). Иккинчи томондан босимнинг вириал коэффициентлар орқали ифодаси

$$P = nkT(1 + nB(T) + n^2C(T) + \dots) \qquad (2)$$

кўринишига эга. (1) ва (2) ни солиштириб, *B*(*T*) ни топамиз:

$$B(T) = 2\pi\int_0^\infty r^2\left(1 - e^{-\beta U(r)}\right)dr = \frac{1}{2}\int\left(1 - e^{-\beta U(r)}\right)d\vec{r} =$$

$$= -\frac{1}{2}\int f_{12}\,d\vec{r} - \frac{1}{2}\beta_1 . \qquad (1)$$

7.9-масала. Ван-дер-Ваальс тенгламаси учун иккинчи вириал коэффициент $B(T)$ ни аниқланг. Тенгламадаги ту малар a ва b ни таҳлил қилинг.

Е ч и ш. Ван-дер-Ваальс тенгламаси

$$P = \frac{NkT}{V-b} - \frac{a}{V^2} . \qquad (1)$$

$b << V$ шарт бажарилсин. У ҳолда

$$P = \frac{NkT}{V(1-b/V)} - \frac{a}{V^2} \approx \frac{NkT}{V}\left(1 + \frac{b}{V}\right) - \frac{a}{V^2} = \frac{NkT}{V} + \frac{1}{V^2}\left[NkTb - a\right] \qquad (2)$$

Иккинчи томондан

$$PV \approx NkT(1 + nB(T)). \qquad (3)$$

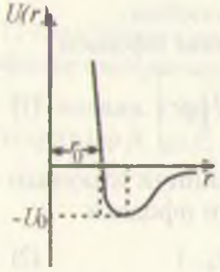
(2) ва (3) ни солиштирсак:

$$nB(T) = \frac{b}{V} - \frac{a}{NkTV} ,$$

$$NB(T) = b - \frac{a}{NkT} , \qquad (4)$$

$$B(T) = 2\pi\int_0^\infty r^2\left(1 - e^{-\beta U(r)}\right)dr. \qquad (5)$$

Молекулалар орасидаги потенциал характери 7.6-расмда кўрсатилган. Бунда r_0 — зарра радиуси. U_0 — потенциалнинг минимум қиймати.



7.6-расм.

7.6 расмдан кўриналики, кичик масофаларда r камайиши билан $U(r)$ кескин ортиб боради, яъни итариш кучи бу соҳада $(0,2r_0)$ да устунлик қилади; $(0,2r_0)$ оралиқда эгри чизиқ деярли вертикал кўринишга эга бўлади. Шу сабабли бу r_0 ни атомларнинг "радиуси" дейиш мумкин.

Катта масофаларда оралиқ (атомлар орасидаги масофа) r ортиши билан $U(r)$ нисбатан секин ортиб боради; бу соҳа тор ишиш кучларининг устунлиги соҳасидир ва $r \to \infty$ бўлганда $U(r) \to 0$ бўлади.

U_0 — минимал қиймат атомларнинг "барқарор" ҳолатига мос келади. Одатда, $U_0 \approx kT_{kp}$; бунда T_{kp} қаралаётган модданинг критик температураси. Юқорида айтилганларга қараб (5) интегрални икки соҳада қаралгани маъқул, яъни

$$B(T) = 2\pi \left[\int_0^{2r_0} r^2 \left(1 - e^{-\beta U(r)} dr + \int_{2r_0}^{\infty} r^2 \left(1 - e^{-\beta U(r)} \right) \right) dr \right]. \quad (6)$$

r нинг $(0{,}2r_0)$ оралиқдаги қийматида $U(r) > 0$ жуда катта бўлгани туфайли

$$1 - e^{-\beta U(r)}$$

ифодада $e^{-bU(r)}$ бирга нисбатан жуда кичик бўлгани учун, уни ҳисобга олмаслик мумкин:

$$2\pi \int_0^{2r_0} r^2 \left(1 - e^{-\beta U(r)} \right) dr \approx 2\pi \int_0^{2r+0} r^2 dr = 4 \cdot \tfrac{4\pi}{3} r_0^3 = 4 \cdot \vartheta_0 = \sigma\,,$$

$\sigma = 4\vartheta_0$, ϑ_0 — зарранинг ҳажми, σ — тўртланган ҳажмга тенг миқдор.

$(2r_0, \infty)$ соҳада потенциал нисбатан кичик (одатда бу соҳада $kT > |U(r)|$ ва у манфий ишоралидир. Бу $(2r_0, \infty)$ соҳада $\beta U(r)$ бўлгани учун $e^{-\beta U(r)}$ ни қаторга ёйиб, иккита ҳад билан чегараланамиз (чекланамиз), яъни

$$e^{-\beta U(r)} \approx 1 + \beta |U(r)|. \quad (8)$$

Бу ҳолда

$$2\pi \int_{2r_0}^{\infty} r^2 \left(1 - e^{+\beta |U(r)|} \right) dr \approx -2\pi \int_{2r_0}^{\infty} r^2 |U| \beta dr = -\beta\alpha, \quad (9)$$

$$\alpha = 2\pi \int_{2r_0} r^2 |U(r)| dr. \quad (10)$$

(8), (9) ва (10) ифодаларни назарда тутиб, (5) ни

$$B(T) = \sigma - \frac{\alpha}{kT} \quad (11)$$

кўринишида ёзамиз.

(4) ва (11) ифодаларни солиштириб, ушбуни топамиз:

$$N\sigma - \frac{N\alpha}{kT} = b - \frac{a}{NkT} \quad (12)$$

ёки бундан

$$b = N\sigma = 4N\vartheta_0\,; \quad a = N^2\alpha = 2\pi N^2 \int_{2r_0}^{\infty} r^2 \left|U(r)\right| dr \qquad (13)$$

(13) ни Ван-дер-Ваальс тенгламаларига қўямиз:

$$(P + n^2\alpha)(V - N\sigma) = RT,\, n = N/V. \qquad (14)$$

σ — итариш кучи, α — тортиш кучи билан боглиқ мусбат тузатмалар.

$$P_{\text{реал}} + n^2\alpha = P_{\text{ид}},$$

$$V_{\text{идиш}} - N\sigma = V_{\text{эрк. хажм.}}$$

(11) дан кўринадики, $T = T_i$ бўлганда, $B(T) = 0$ бўлади, яъни шу температурада $B(T)$ ўз ишорасини ўзгартади, бунда

$$T_i = \frac{\alpha}{k\sigma}. \qquad (15)$$

(11) ифодадан кўринадики, $T > T_i$ бўлганда $B(T)$ ифодасида итаришиш кучлари устунлик қилади; $T < T_i$ бўлганда, тортишиш кучлари устунлик қилади. T_i температурани инверсия температураси дейилади.

7.10-масала. Аввалги масаладаги инверсия температураси Жоуль-Томсон эффектидаги инверсия температурасига тенг эканлиги исбот қилинсин.

Ечиш. Жоул-Томсон эффекти учун

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H = \left(T\,\frac{\partial B}{\partial T} - B\right) \qquad (1)$$

эканлиги аниқланган эди.

Жоуль-Томсон эффекти нолга тенг бўлган температура T_i

$$T_i \left.\frac{\partial B(T)}{\partial T}\right|_{T=T_i} - B(T_i) = 0 \qquad (2)$$

тенгламани қаноатлантиради. Аввалги масалада

$$B = \sigma - \frac{\alpha}{kT} \qquad (3)$$

эканлигини назарда тутиб, (2) тенгламани қайта ёзамиз:

$$T_i\left(\frac{\alpha}{kT_i^2}\right) - \sigma + \frac{\alpha}{kT_i} = \frac{\alpha}{kT_i} - \sigma + \frac{\alpha}{kT_i} = 0$$

$$\frac{2\alpha}{kT_i} = \sigma,\; T_i = \frac{2\alpha}{k\sigma}.$$

VIII БОБ

КУЧЛИ ЎЗАРО ТАЪСИРЛИ ТИЗИМЛАР

8.1-§. КИРИШ

Биз юқорида сийрак газлар ҳолатини бир заррали усул (бир заррали тақсимот функцияси) билан тавсифлаш етарли эканлигини кўрдик. Қаттиқ жисмдаги кристалл панжара тугунлари ҳаракатини нормал координаталар билан тавсифлашда, умуман квазизарраларни деярли эркин деб қараш мумкин бўлган ҳолларда уларнинг ҳолатини бир заррали усул асосида қаралади. Шу билан бирга кучсиз (заиф) ўзаро таъсир мавжуд бўлган ҳолларда (жуфт ўзаро таъсир асосида) тизим ҳолатини вириал коэффициентлар орқали тавсифлаш ҳолини кўрдик.

Реал тизим зарралари орасида ўзаро таъсир кучли бўлганда юқоридагидай соддалаштиришлар яроқсиз бўлади. Кучли ўзаро таъсир мавжуд бўлган ҳолларни тадқиқ қилиш учун масалан, ферромагнетизм ҳодисасини, фазавий ўтишларни тавсифлаш учун бир қанча тақрибий усуллар ишлаб чиқилган. Биз қуйида шулардан айримларига тўхталамиз. Аввал ташқи магнит майдондаги парамагнит кристалларнинг магнитланишини кўрайлик.

8.2-§. ПАРАМАГНЕТИЗМНИНГ ЛАНЖЕВЕН НАЗАРИЯСИ

Ташқи магнит майдон $\overrightarrow{H}$ таъсирида парамагнит кристалнинг магнитланиш вектори

$$\overrightarrow{M} = \chi \overrightarrow{H}$$

ифода билан аниқланади, бунда $\chi > 0$ магнит қабул қилувчанлик.

Парамагнит моддаларнинг атомлари, молекулалари ташқи магнит майдон бўлмаганда ҳам хусусий магнит моментлари эга бўладилар. Шундай атомлар жумласига тоқ сондаги электронларга эга бўлган ва демак тўла спинлари нолга тенг бўлмаган атомлар, ҳамда 3*d*, 4*d*, 5*d* ва 4*f*, 5*f* электрон ҳолатлари тўлмаган атомлар, жумладан ишқорий металлар атомлари киради. Кўпгина магнитларнинг қабул қилувчанлиги температурага боғлиқ бўлади. 1895 йилда П. Кюри шундай парамагнитларнинг қабул қилувчанлиги

$$\chi = \frac{C}{T} \tag{1}$$

қонунга бўйсунишини кашф этди, бунда C — Кюри доимийси (константаси), 1905 йилда Ланжевен статистик физика усули асосида парамагнитнинг классик назариясини яратди.

Термодинамикадан маълумки магнит модданинг эркин энергияси F билан унинг магнитланиши M орасидаги боғланиш қуйидагича:

$$M = -\left(\frac{\partial F}{\partial H}\right)_T . \tag{2}$$

Қуйидаги боғланиш ҳам мавжуд:

$$F = -NkT \ln Z , \tag{3}$$

бунда статистик йиғинди

$$Z = \sum_i e^{-\beta E_i} \tag{4}$$

бўлиб, E_i — i нчи сатҳнинг энергияси. Ташқи майдон H даги μ магнит моментли зарранинг потенциал энергияси

$$U = -\left(\vec{\mu} \vec{H}\right) = -\mu H \cos\theta, \tag{5}$$

бу ерда θ — магнит майдон $\vec{H}$ билан магнит момент $\vec{\mu}$ орасидаги бурчак. E_i нинг ўрнига потенциал энергия U қўямиз ва бурчаклар узлуксиз ўзгаради деб ҳисоблаб, (4) даги йиғинди ўрнига бурчаклар бўйича интегралларни ёзамиз:

$$Z = \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi} d\theta e^{\frac{\mu H \cos\theta}{kT}} \sin\theta d\theta. \tag{6}$$

Белгилашлар киритайлик:

$$a = \frac{\mu H}{kT},\ x = \cos\theta,\ dx = d\cos\theta, \tag{7}$$

$$Z = -2\pi \int_1^{-1} e^{ax} d\cos\theta = -2\pi \int_1^{-1} e^{ax} dx = \frac{2\pi}{a}\left(e^{a} - e^{-a}\right) = \frac{4\pi}{a} sha. \tag{8}$$

(8) ни (3) га қўямиз:

$$F = -NkT \ln \frac{4\pi}{a} sha \tag{9}$$

Энди (2) га асосан магнитланиш M ни топамиз:

$$M = -\left(\frac{\partial F}{\partial H}\right)_T = NkT\,\frac{a}{sha}\frac{\partial}{\partial a}\left(\frac{sha}{a}\right)\frac{\partial a}{\partial H} = \frac{a\mu sha}{sha}\frac{N}{a}\left[ctha - \frac{1}{a}\right] =$$

$$= N\mu L(a), \tag{10}$$

бунда $L(a)$ — Ланжевен функцияси

$$L(a) = ctha - \frac{1}{a}. \tag{11}$$

Шундай қилиб, магнитланиш вектори учун

$$M = N\mu L(a) \tag{12}$$

натижани оламиз. Хусусий ҳолларни қарайлик.

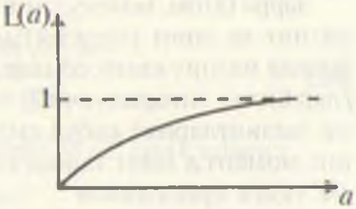
а) $a = \frac{\mu H}{kT} \to \infty$, яъни H ниҳоятда катта бўлсин. Бу ҳолда

$$L(\infty) \to 1,\ (ctha \to 1,\ 1/a \to 0)$$

Демак, бу ҳолда

$$M_\infty = N\mu. \tag{13}$$

Ҳамма атомларнинг магнит моментлари магнит майдонга параллел йўналиб, тўйиниш қийматини қабул қилади; бу ҳодиса осон тушунилади (8.1-расм).



8.1-расм.

б) $a = \mu H/kT << 1$ бўлсин — майдон унча катта эмас (кучсиз магнит майдон) ва етарли даражада катта температурали парамагнит.

Бу ҳолда $ctha$ ни қаторга ёйиб, H нинг биринчи даражаси қатнашган ҳад билан чекланамиз:

$$ctha = \frac{e^a + e^{-a}}{e^a - e^{-a}} = \frac{1 + a + \frac{a^2}{2} + 1 - a + \frac{a^2}{2}}{1 + a + \frac{a^2}{2} + \frac{a^3}{6} - 1 + a - \frac{a^2}{2} + \frac{a^3}{6}} \approx$$

$$= \frac{2 + a^2}{a\left(2 + \frac{a^2}{3}\right)} \approx \frac{1}{a} + \frac{\frac{2}{3}a^2}{a\left(2 + \frac{a^2}{2}\right)} \approx \frac{1}{a} + \frac{a}{3}. \tag{14}$$

Демак,

$$L(a) \approx \frac{1}{a} + \frac{a}{3} - \frac{1}{a} = \frac{a}{3} = \frac{\mu}{3kT} H,$$

$$M = \frac{N\mu^2}{3kT} H = \chi H. \tag{15}$$

Бунда магнит қабул қилувчанлик

$$\chi = \frac{N\mu^2}{3kT} = \frac{C}{T}, \tag{16}$$

$$C = \frac{N\mu^2}{3k}. \tag{17}$$

(16) ифодани **Кюри қонуни** дейилади, ундаги C — Кюри доимийсидир.

Паст температураларда парамагнитнинг магнитланиши (12) ифода билан тавсифланади. Бир моль парамагнитнинг магнит қабул қилувчанлигини баҳолайлик. $N \sim 10^{23}$ моль, $\mu \sim 10^{-20}$ эргэ$^{-1}$; $T \sim 300$ K; $\chi \sim 10^{-4}$ см^3/моль.

8.3-§. ПАРАМАГНЕТИЗМНИНГ БРИЛЛЮЭН НАЗАРИЯСИ

Зарра (атом, молекуланинг тўла магнит моменти (орбитал магнит ва спин (хусусий) магнит моментлари йиғиндиси) фазода магнит квант сонлар $m_j = -j - (j-1),...0, 1, 2,...j-1, j$ лар билан аниқланувчи $2j + 1$ квантланган ориентацияларни (вазиятларни) қабул қилади (j — тўла квант сон). Магнит момент μ нинг ташқи магнит майдон H йўналишидаги OZ ўқига проекцияси

$$\mu_{zj} = g_j m_j \mu_{\text{B}} \tag{18}$$

ифода билан аниқланади; бунда g_j — Ланде фактори (кўпайтмаси), $\mu_B = e\hbar / 2m_e c$ — Бор магнетони. Ланжевен назариясида магнит моменти йўналишларининг бу квантлангани назарга олинмаган эди.

Потенциал энергия $U = -\left(\overline{\mu H}\right)$ учун ёзамиз:

$$U_{mj} = -\mu H \cos\theta_j = -\mu_{zj} H = -g_j m_j \mu_B H. \tag{19}$$

Бу ҳолда статистик йиғинди

$$Z = \sum_{m_j=-j}^{+j} e^{g_j \beta m_j \mu_B H}, \ \beta = 1/kT \tag{20}$$

ифода билан аниқланади.

Белгилаш киритайлик:

$$\alpha = g_j \beta \mu_B H. \qquad (21)$$

Бу ҳолда геометрик прогрессия йиғиндиси Z қуйидагича аниқланади:

$$Z = \sum_{m_j=-j}^{+j} e^{m_j \alpha} = \frac{e^{-j\alpha}\left[e^{(2j+1)\alpha}-1\right]}{e^{\alpha}-1}. \qquad (22)$$

(22) да биринчи ҳад $e^{-j\alpha}$ ва ҳадлар сони $(2j + 1)$ эканлиги назарда тутилди. (22) ни ўзгартириб ёзайлик:

$$Z = \frac{e^{-\alpha/2-j\alpha}\left[e^{(2j+1)}\alpha-1\right]}{e^{\alpha/2}-e^{-\alpha/2}} = \frac{\left[e^{-2j\alpha+\alpha-\frac{\alpha}{2}-j\alpha}-e^{-\left(j+\frac{1}{2}\right)\alpha}\right]}{2sh\alpha/2} =$$

$$= \frac{1}{2sh\alpha/2}\left[e^{\left(j+\frac{1}{2}\alpha\right)}-e^{-\left(j+\frac{1}{2}\right)\alpha}\right] = \frac{sh\left(j+\frac{1}{2}\right)\alpha}{sh\frac{\alpha}{2}}. \qquad (23)$$

(23) ни назарда тутиб, эркин энергия ифодасини ёзамиз:

$$F = -NkT \ln \frac{sh\left(j+\frac{1}{2}\right)\alpha}{sh\frac{\alpha}{2}}. \qquad (24)$$

(24) асосида магнитланиш вектори M ни аниқлаймиз:

$$M = -\frac{\partial F}{\partial H} = NkT \cdot \frac{sh\frac{\alpha}{2}}{sh\left(j+\frac{1}{2}\right)\alpha} \times$$

$$\times \frac{\left(j+\frac{1}{2}\right)ch\left(j+\frac{1}{2}\right)\alpha \cdot sh\frac{\alpha}{2}-\frac{1}{2}ch\frac{\alpha}{2}\cdot sh\left(j+\frac{1}{2}\right)\alpha}{sh^2\frac{\alpha}{2}} \cdot \frac{\partial \alpha}{\partial H};$$

$$\frac{\partial \alpha}{\partial H} = \frac{g_j \mu B}{kT}.$$

Демак, M учун ушбу ифода келиб чиқади:

$$M = Ng_j\mu_B\left[\left(j+\frac{1}{2}\right)cth\left(j+\frac{1}{2}\right)\alpha-\frac{1}{2}cth\frac{\alpha}{2}\right] \qquad (25)$$

Ёки ихчам шаклда

$$M = Ng_i\mu_B jB_j(a), \; a = j\alpha = \frac{jg_j\mu_B H}{kT}; \qquad (26)$$

бунда

$$B_j(a)=\frac{2j+1}{2j}cth\frac{2j+1}{2j}a-\frac{1}{2j}cth\frac{a}{2j} \qquad (27)$$

Бриллюэн функциясидир.

Тўйинишдан узоқ ҳолларда $x << 1$ деб қараб,

$$cthx \approx \frac{1}{x}+\frac{x}{3}$$

тақрибий қийматдан фойдаланиб,

$$B_j(a)=\frac{a}{3}\frac{j+1}{j} \qquad (28)$$

ифодани оламиз (8-1-масалага қ.). Буни эътиборга олиб магнитланиш учун

$$M=N\frac{g_j^2\mu_B^2 j(j+1)}{3kT}H=\chi_j H \qquad (29)$$

ифодани оламиз. Бундан қуйидаги ифода келиб чиқади

$$\chi_j=\frac{Ng_j^2\mu_B^2 j(j+1)}{3kT}. \qquad (30)$$

(16) ва (30) ларни солиштириб кўрамизки, $a << 1$ бўлганда (тўйинишдан узоқда бўлган ҳолда) Ланжевен ва Бриллюэн назариялари бир хил қонунга — Кюри қонунига олиб келадилар. Бунда магнит момент M_j тўла квант сон ва Ланде фактори билан қуйидагича боғланишда бўлади:

$$\mu_j^2=g_j^2\mu_B^2 j(j+1). \qquad (31)$$

Агар $a <<1$ шарт бажарилмаса, яъни a катта бўлса (кучли магнит майдон H ва температура T паст бўлганда), квант назарияси формуласи (26) Ланжевен назарияси натижасидан муҳим фарқ қилади. Квант назарияси тўйиниш соҳасига яқин соҳаларда тажрибадан олинган натижаларни яхши тавсифлайди. Масалан, H = 5000 Э ва T = 1,3 K бўлганда, 99,5% га қадар тўйиниш кузатилган (Ланжевен назариясидаги M_{max} нинг H — 22000 Э да ва T = 1,3 K да Камерлинг-Оннес томонидан 1923 йилда 84% гача қиймати олинган. Демак, Ланжевен назариясидаги M_{max} ҳақиқий (реал) тўйинишдан анча фарқли. Тажриба сульфат гадолинит учун ўтказилган. Кейинги параграфда бир нечта моделларни кўрамиз.

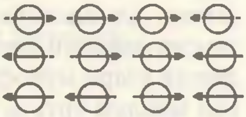
8.4-§. ЎЗАРО МУВОФИҚЛАШГАН МОЛЕКУЛЯР МАЙДОН

Тизимдаги бирор заррани қарайлик. Бу заррага унинг атрофидаги бошқа зарралар таъсир кўрсатади. Қаралаётган заррага таъсир қилаётган зарраларнинг ҳар хил ҳолатларига боғлиқ бўлган мураккаб кучни маълум ўртача майдон — молекуляр майдон билан аппроксимациялаймиз[1], яъни соддароқ майдон билан алмаштирамиз. Бу ҳолда қаралаётган (танланган) заррани статистик физика усули билан тавсифлаш мумкин. Ўз навбатида, атрофидаги қўшни зарраларга таъсир этувчи зарранинг ўртача майдонини аниқлаш мумкин бўлади. Тизимнинг зарралари бир хил бўлганда зарранинг бу ҳисобланган ўртача майдони аввал киритилган молекуляр майдон билан бир хил бўлади. Бу ўртача майдон (молекуляр майдон) тизимнинг статистик хоссаларини тавсифлайди ва демак, унинг ёрдамида тизимнинг термодинамик параметрларини аниқлаш мумкин бўлади.

Кучли ўзаро таъсирли зарралар тизимини тавсифлаш учун яратилган бу умумий усулни квант механикасида Хартри-Фок усули (яқинлашуви) деб аталади.

8.5-§. ИЗИНГ МОДЕЛИ

Бу моделга асосан ферромагнит кристаллнинг ҳар бир атоми μ_0 магнит моментига эга ва у маълум йўналишга нисбатан параллел ёки антипараллел йўналган деб қабул қилинади (8.2-расм). Атомларнинг бу магнит моментларини **Изинг спинлари** дейилади. Изинг спинлари σ_j ўзгарувчан ($j = 1, 2, ..., N$; N — атомлар сони) ва +1 ёки −1 қийматни қабул қилади.



8.2-расм.

Панжарадаги қўшни спинларнинг ўзаро таъсири J, агар спинлар параллел бўлса, "манфий" ишорали, антипараллел бўлса "мусбат" ишорали бўлсин, яъни

$$J_{++} = J_{--} = -J; J_{+-} = J.$$

---

[1] *Аппроксимация* — лотинча суз — катталикни маълум ёки соддароқ бошқа катталик билан ифодалаш.

Бу ҳолда спинларнинг ўзаро таъсир энергияси қуйидаги ифода билан аниқланади;

$$U_{\text{пот}} = \sum_{ij} J\sigma_i\sigma_j; \qquad (32)$$

бунда бир-бири билан ўзаро таъсирлашувчи жуфтли қўшнилар бўйича йиғиштирилади.

Агар $J > 0$ бўлса, (32) дан $U_{\text{пот}}$ минимум бўлиши учун $\sigma\rho_j$ параллель, яъни қўшни спинлар параллел жойлашишга интиладилар. Бу ҳолда ферромагнетизм ҳодисаси рўй беради. Агар $J < 0$ бўлса, у ҳолда қўшни спинлар антипараллел жойлашишга интиладилар ва натижада антиферромагнетизм ҳодисаси содир бўлади. Бошқача айтганда, агар алмашинувнинг ўзаро таъсир энергияси J манфий бўлса, спинларнинг антипараллелик ҳолати барқарорроқ бўлади. Демак, агар етарли даражадаги паст температурада спинларнинг навбатма-навбат ҳар хил йўналишлари содир бўлса, бундай жойлашишлар натижасида кристаллнинг тўла магнитланиши нолга тенг бўлади. Бундай кристаллар парамагнитлардир. Албатта бундай парамагнетиклар одатдаги парамагнетиклардан ўзларининг махсус хоссалари билан фарқланадилар. Маълум критик температура — Неёл температурасида спинларнинг бундай тартиблилиги йўқолади ва бундай парамагнетиклар одатдаги парамагнетикларга айланадилар.

Агар кристаллга ташқи магнит майдон киритилса, унинг ҳар бир атомига шу ташқи майдон H ҳамда қўшни атомларнинг магнит майдони (алмашинув ўзаро таъсир) таъсир этадилар. Алмашинув (атомлар спинлари алмашинуви) ўзаро таъсир майдони флуктацияланувчи майдондир. Лекин бу майдонни ўзаро мувофиқлашган яқинлашишга (моделга) асосан маълум ўртача молекуляр майдон (уни Вейсс майдони дейилади) H' билан алмаштириш мумкин. Бу ҳолда спинга таъсир этувчи эффектив майдонни

$$H_{\text{эфф}} = H + H'$$

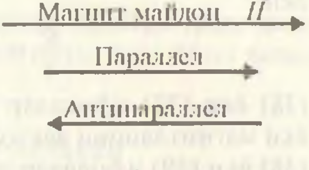
кўринишда ёзиш мумкин.

Агар кристаллдаги спинлар тизими магнитланишга эга бўлмаса ($M = 0$), ўртача молекуляр майдон H'ни нолга тенг деб қабул қилинади, яъни $H' = 0$. Шунга асосан, умумий ҳолда молекуляр майдон H'ни магнитланиш M га пропорционал деб қабул қилиб,

$$H' = qM \qquad (33)$$

кўринишда ёзиш мумкин, бунда q — молекуляр майдон доимийсидир.

Статистик физика усули асосида кристаллнинг магнитланишини M ни аниқлайлик.



8.3-расм.

Фараз қилайлик, 1/2 спинга эга бўлган зарра μ магнит моментга эга бўлсин. Бундай зарра магнит майдонга киритилса, унинг энергия сатҳи зарра магнит моментининг майдонга параллел (μ) ёки антипараллел ($-\mu$) жойланишларига қараб икки

$$-\mu H, \ +\mu H$$

энергетик сатҳга бўлинадилар (8.3-расм).

Тизим N та заррадан иборат бўлсин. H ташқи майдондаги бу тизимнинг магнитланиши M ни аниқлайлик. Спинлар ўзаро таъсирда бўлмаса, ҳар бир спинни алоҳида қараш мумкин (идеал ҳол). Бу ҳолда битта спин учун статистик йиғинди.

$$Z_1 = \sum_i e^{-\beta\mu_i H} = e^{\beta\mu H} + e^{-\beta\mu H} = 2ch(\beta\mu H) \qquad (34)$$

ифода билан аниқланади. Спинлар ўзаро таъсирда бўлмаган ҳолда N та спинлар тизимининг статистик йиғиндиси, маълумки,

$$Z_N = Z_1^N = \left[2ch\beta\mu H\right]^N . \qquad (35)$$

Бундан эркин энергия учун қуйидагини топамиз:

$$F_N = -NkT \ln\left[2ch\beta\mu H\right]. \qquad (36)$$

$M = -(\partial F / \partial H)_T$ ифодадан фойдаланиб магнитланиш учун қуйидагини оламиз:

$$M = \frac{\partial}{\partial H}\left[NkT\ln\left(2ch\beta\mu H\right)\right] = NkT\frac{2}{2ch\beta\mu H}\mu\beta\left(e^{-\beta\mu H} - e^{-\beta\mu H}\right) =$$

$$= N\mu\frac{e^{\beta\mu H} - e^{-\beta\mu H}}{e^{-\beta\mu H} + e^{-\beta\mu H}} = N\mu th\beta\mu H, \ \beta = 1/kT. \qquad (37)$$

(37) да ферромагнитнинг магнитланиши учун H нинг ўрнига $H_{эфф}$ ни қўйиб, қуйидагини ёзамиз:

$$M = N\mu th\beta\mu H_{эфф} = N\mu th\beta\mu\left(H + qM\right) \qquad (38)$$

ёки

$$\frac{H'}{q} = N\mu th\beta\mu\left(H + H'\right). \qquad (39)$$

(38) ёки (39) ифодалар ўзаро мувофиқлашган майдон H ёки магнитлашиш вектори M ни аниқловчи ифодалардир. (38) ёки (39) ифодалардаги молекуляр майдон доимийси q ни аниқлайлик.

Қаралаётган спин атрофидаги қўшни спинларнинг умумий сони z га тенг бўлсин, бунда юқорига ва пастга йўналган спинларнинг ўртача сонлари мос равишда $\overline{Z_+}$ ва $\overline{Z_-}$ бўлсин. Бу ҳолда $\frac{\overline{Z_+}}{Z}$ ва $\frac{\overline{Z_-}}{Z}$ лар юқорига ва пастга йўналган спинлар сонининг қисми. Буларнинг фарқи кристаллнинг магнитланиш даражасини аниқлайди. Тўла магнитланиш, албатта, $M_\infty = N\mu$ га тенг эканлиги равшан. Шу сабабли

$$\frac{\overline{Z_+}}{Z} - \frac{\overline{Z_+}}{Z} = \frac{M}{M_\infty}, \quad M_\infty = N\mu \qquad (40)$$

ёки

$$\overline{z_+} - \overline{z_-} = Z\,\frac{M}{M_\infty} \qquad (41)$$

деб ёзишимиз мумкин. μ магнит моментли ҳар бир спин қўшни спинлар майдони H' да ўзаро таъсир туфайли ўртача $\mu H'$ энергияга эга. Иккинчи томондан бу ўртача энергия $J\left(\overline{Z}_+ - \overline{Z}_-\right)$ га тенглигидан

$$\mu H' = J\left(\overline{Z}_+ - \overline{Z}_-\right) = J\,\frac{zM}{M_\infty} \qquad (42)$$

ифодани ёзиш мумкин. Бундан $H' = qM$ эканлигини назарда тутиб,

$$q = \frac{ZJ}{\mu M_\infty} \qquad (43)$$

ифодани оламиз. (43) ни (38) га қўямиз:

$$\frac{M}{M_\infty} = th\left(\beta\mu H + \beta ZJ\,\frac{M}{M_\infty}\right). \qquad (44)$$

Шундай қилиб, ўзаро мувофиқлашган яқинлашув усули асосида кристаллнинг магнитланиши M ни (M/M_∞ ни) аниқладик. Агар ташқи майдон $H = 0$ бўлса, (44) ифодадан

$$\frac{M}{M_\infty} = th\beta ZJ\,\frac{M}{M_\infty} \qquad (45)$$

тенгликни оламиз. (45) асосида берилган температурада кристаллнинг ўз-ўзидан (спонтан) магнитланиши M ни аниқлаш мумкин.

8.6-§. ГЕЙЗЕНБЕРГ МОДЕЛИ

Гейзенберг модели асосида ферромагнит кристаллни қараймиз. Ферромагнит кристаллнинг ҳар бир атоми $g\mu_B\vec{s}$ магнит моментига эга бўлсин, бунда $\mu_B = eh/2m_ec$ — Бор магнетони, $\vec{s}$ — атом спини, g — Ланде фактори. Ҳар бир атом ўзининг яқин қўшни атомлари билан $-2J\vec{s}_i\vec{s}_j$ алмашинув ўзаро таъсирда бўлсин, бунда J мусбат ишорали алмашинув интеграл. Етарлича паст температурада бу ўзаро таъсир спинларнинг параллел йўналишларини (ориентацияларини) юзага келтиради деб қаралади. Кристаллнинг бундай қаралиши — Гейзенберг моделидир.

$\vec{s}_0$ спинли атомнинг яқин қўшни атомларининг спинлари $\vec{s}_1, \vec{s}_2, \ldots, \vec{s}_z$ бўлсин. $\vec{s}_0$ спинга боғлиқ энергия қисми

$$U = -2J\vec{s}_0 \cdot \sum_{m=1}^{z} \vec{s}_m - g\mu_B\vec{H}\vec{s}_0 \qquad (46)$$

ифода билан аниқланади; бунда $\vec{H}$ — ташқи майдон. Молекуляр майдон яқинлашувида (моделида) $\vec{s}_0$ нинг атрофидаги спинлар $\sum\limits_m \vec{s}_m$ ни уларнинг ўртачаси $<\vec{s}>$ билан алмаштириш мумкин:

$$U \approx -2J_z\vec{s}_0 \cdot <\vec{s}> - g\mu_B\vec{H}\vec{s}_0 = -g\mu_B\left(\vec{H} + q\vec{M}\right)\cdot\vec{s}_0, \qquad (47)$$

бунда магнитланиш

$$\vec{M} = ng\mu_B <\vec{s}>; \qquad (48)$$

n — кристаллнинг бирлик ҳажмидаги спинлар сони, q катталик

$$q = \frac{2zJ}{ng^2\mu_B^2} \qquad (49)$$

молекуляр майдон доимийси.

Магнит майдон $\vec{H}$ нинг йўналиши OZ йўналишда деб олсак, унинг фақат OZ компонентаси нолдан фарқли бўлади. Бу ҳолда магнитланиш вектори $\vec{M}$ нинг ўртача қиймати учун қуйидагини ёзишимиз мумкин:

$$\bar{M} = ng\mu_B \frac{\sum\limits_{m=-s}^{+s} m\exp\{\beta g\mu_B(H+qM)m\}}{\sum\limits_{m=-s}^{+s} \exp\{\beta\mu_B g(H+qM)m\}}. \qquad (50)$$

$\bar{M} = ng\mu_B\bar{s}$ даги $\bar{s}$ ўртача статистик йиғинди ифодаси орқали ёзилди. Бу ифодада, температура етарли даражада юқори бўлиб,

$$\beta g\mu_B H' << 1$$

шарт бажарилганда экспоненциал функцияни қаторга ёйиб, H' иштирок этган биринчи ҳад билан чегараланилса, (50) ни қуйидагича ёзиш мумкин:

$$M = n(g\mu_B)^2\beta(H+qM)\sum_{m=-s}^{+s}\frac{m^2}{(2s+1)}+\ldots=$$

$$= n(g\mu_B)^2\beta(H+qM)\frac{(2s+1)s(s+1)}{3(2s+1)} =$$

$$= \frac{n\beta(g\mu_B)^2}{3}s(s+1)(H+qM)+\ldots$$

ёки

$$M\left(1-\frac{2}{3}\frac{zJs(s+1)}{kT}\right) = \frac{n(g\mu_B)^2}{3kT}s(s+1)H. \qquad (51)$$

Бундан

$$M = \frac{n}{3}\frac{(g\mu_B)^2 s(s+1)}{k(T-T_c)}H = \chi H; \qquad (52)$$

$$\chi = \frac{n(g\mu_B)^2 s(s+1)}{3k(T-T_c)}, \qquad (53)$$

$$T_c = \frac{2zJs(s+1)}{3k}. \qquad (54)$$

(52) ифода парамагнит учун ўринли; бундаги χ катталик $T > T_c$ бўлганда ўринли (T_c — Кюри температураси). (52) ифодани Кюри-Вейсс қонуни дейилади. (53) дан кўринадики, $1/\chi$ билан T орасида чизиқли боғланиш мавжуд. Тажрибада кўпгина реал кристалларда T_c атрофидаги қийматларда бу чизиқли қонундан четланиш кузатилади. (8.4-расмда *Ni* никель учун тажрибадан олинган натижалар пунктир чизиқ билан келтирилган: бунда T_c ни парамагнитнинг Кюри температураси, T_c ни ферромагнитнинг Кюри температураси дейилади (қ. [4].)

Агар

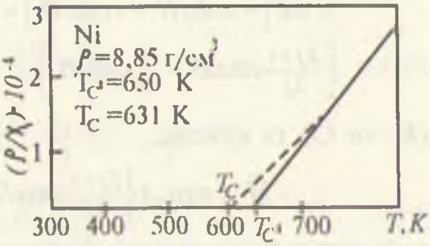
$$C = \frac{n(g\mu_B)^2 s(s+1)}{3k} \tag{55}$$

деб белгиласак, χ нинг ифодаси

$$\chi = \frac{C}{T-T_r} \tag{56}$$

кўринишни олади; C — Кюри доимийси дейилади.

8.1-масала. n та магнит моментга эга бўлган бирлик ҳажмдаги ферромагнит вектори M нинг умумий ифодасини аниқланг (Бриллюэн назарияси). Уни қаторга ёйиб M нинг ифодаси (29) ни келтириб чиқаринг ва изоҳланг.



8.4-расм.

Ечиш. Атом магнит моментининг магнит майдон H йўналишидаги проекцияси $g\mu_B m$ дискрет қийматлардан ихтиёрий бирини қабул қилиши мумкин; бунда m магнит квант сон j, $j-1$, ...$(j-1)$, $-j$ қийматлар қабул қилади.

Бирлик ҳажмдаги ферромагнитнинг H майдондаги энергияси

$$U = -MH = -g\mu_B H \sum_{i=1}^{n} m_i \tag{1}$$

кўринишда аниқланади, бунда m_i — i-зарранинг магнит квант сони, M эса n та зарранинг тўла магнит моменти. Бундай тизимнинг статистик йиғиндиси

$$Z = \sum_{m_1=-j}^{+j} \dots \sum_{m_n=-j}^{+j} \exp(\beta MN) = \prod_{j=1}^{n} \sum_{m_j=-j}^{+j} \exp\left(\beta\mu_B gHm_j\right) =$$

$$= \left\{\frac{sh\left(\beta g\mu_B H\frac{2j+1}{2}\right)}{sh\left(\frac{1}{2}\beta g\mu_B H\right)}\right\}, \quad \beta = 1/kT. \tag{2}$$

Бу ерда қуйидаги муносабатдан фойдаланилди:

$$\sum_{k=-n}^{k=n} x^n = x^{-n}\sum_{l=0}^{2n} x^l = \frac{x^{2n+1}-1}{x^n(x-1)} = \frac{x^{n+\frac{1}{2}-1x}-\left(n+\frac{1}{2}\right)}{x^{\frac{1}{2}}-x^{-\frac{1}{2}}}.$$

Термодинамик муносабат

$$\bar{M} = \theta \frac{\partial \ln Z}{\partial H} = \theta \frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial H} \qquad (3)$$

асосида ўртача магнитланиш $\bar{M}$ ни топамиз:

$$\frac{\partial Z}{\partial H} = \frac{\partial}{\partial H}\left(\frac{shxH}{shyH}\right)^{n}; \; x = \beta g\mu_B \frac{2j+1}{2}, \; y = \frac{1}{2}\beta g\mu_B.$$

$$\frac{\partial Z}{\partial H} = n\frac{shyH}{shxH} \cdot Z\left[\frac{-yshxH \cdot chyH}{sh^2 yH} + \frac{xchxH}{shyH}\right] =$$

$$= nZ\left[-ycthyH + xcthxH\right] = nZ \cdot \beta g\mu_B j$$

$$\left[\frac{2j+1}{2j} cthxH - \frac{1}{2j} cthyH\right]. \qquad (4)$$

(4) ни (3) га қўйсак,

$$\bar{M} = ng\mu_B j\left\{\frac{2j+1}{2j} cthxH - \frac{1}{2j} cthyH\right\};$$

қуйидагича белгилаш киритайлик:

$$\bar{M} = ng\mu_B S_z = ng\mu_B jB_j(a), \qquad (5)$$

бунда

$$B_j(a) = \frac{2j+1}{2j} cth \frac{2j+1}{2j} a - \frac{1}{2j} cth \frac{a}{2j}. \qquad (6)$$

$$a = \beta g\mu_\beta jH$$

Бриллюэн функциясидир.

$a << 1$ бўлганда, температура юқори ва H майдон кучсиз бўлганда Бриллюэн функцияси B ни қаторга ёйиб, H нинг биринчи даражаси билан чекланиш мумкин.

$cthy$ да агар y кичик бўлса, қаторга ёйиб қуйидаги ифодани оламиз:

$$cthy \approx \frac{1}{y} + \frac{y}{3}. \qquad (7)$$

Бу тақрибий ифодадан фойдаланиб Бриллюэн функциясини ёзамиз:

$$B(a) = \frac{2j+1}{2j} cth \frac{2j+1}{2j} a - \frac{1}{2} cth \frac{a}{2j} \approx$$

$$\approx \frac{2j+1}{2j}\left(\frac{2j}{a(2j+1)} + \frac{2j+1}{3 \cdot 2j} a\right) - \frac{1}{2j}\left(\frac{2j}{a} + \frac{a}{3 \cdot 2j}\right) =$$

$$= \left(\frac{1}{a} + \frac{(2j+1)^2 a}{3(2j)^2} \right) - \frac{1}{a} - \frac{a}{3(2j)^2} =$$

$$= \frac{a}{3} \frac{1}{(2j)^2} \left[(2j+1)^2 - 1 \right] = \frac{a}{3(2j)^2} 4j(j+1) = \frac{j+1}{3j} \cdot a. \qquad (8)$$

Бу ҳолда магнитланиш $\bar{M}$ учун асосий матндаги (29) ифодани оламиз:

$$M = ng\mu_B j \cdot B_j(a) = ng\mu_B j \cdot \frac{j+1}{3j} \beta g \mu_B jH = n \frac{j(j+1)(g\mu B)^2}{3kT} H. (9)$$

Бундан

$$\frac{\partial \bar{M}}{\partial H} = \chi, \qquad (10)$$

$$\chi = n \frac{j(j+1)(g\mu B)^2}{3kT} = \frac{C}{T}, \qquad (11)$$

$$C = n \frac{j(j+1)(g\mu B)^2}{3k}. \qquad (12)$$

Изоҳлар. 1. Агар $j = 1/2$ бўлса,

$$B_{1/2}(x) = 2 \frac{e^{2x} + e^{-2x}}{e^{2x} - e^{-2x}} - \frac{e^x + e^{-x}}{e^x - e^{-x}} = \frac{2e^{2x} + 2e^{-2x} - e^{2x} - e^{-2x} - 2}{e^{2x} - e^{-2x}} =$$

$$= \frac{e^{2x} + e^{-2x} - 2}{e^{2x} - e^{-2x}} = \frac{e^x + e^{-x}}{e^x - e^{-x}},$$

$$B_{1/2}(a) = tha. \qquad (13)$$

Бу ҳолда

$$\chi = n \frac{(g\mu B)^2}{4kT}. \qquad (14)$$

2. Агар $j \to \infty$ бўлса, $g\mu_B j = \mu_0$ деб қабул қилсак,

$$B_\infty(a) = \frac{2j+1}{2j} cth \frac{2j+1}{2j} a - \frac{1}{2j} cth \frac{a}{2j} =$$

$$= ctha - \frac{1}{2j} \frac{e^{\frac{a}{2j}} + e^{-\frac{a}{2j}}}{e^{\frac{a}{2j}} - e^{-\frac{a}{2j}}} = ctha - \frac{1}{2j} \frac{1 + \frac{a}{2j} + 1 - \frac{a}{2j}}{1 + \frac{a}{2j} - 1 + \frac{a}{2j}} =$$

$$= ctha - \frac{1}{2j} \frac{2j}{a} = ctha - \frac{1}{a} = L(a). \qquad (15)$$

Бу ҳолда магнитланиш

$$\bar{M} = n\mu_B L\left(\frac{\mu_0 H}{kT}\right), \ \chi = \frac{n\mu_0^2}{3kT}\,. \qquad (16)$$

3. Эркин электрон учун $g = 2$, $j = 1/2$. Умумий ҳолда ферромагнитлар учун H ни $H_{эфф} = H + qM$ билан алмаштириб (5) ни қайта ёзамиз:

$$\bar{M} = ng\mu_B\bar{S}_z = ng\mu_B SB_s\left[\beta g\mu_B S\left(H + qM\right)\right]. \qquad (17)$$

Эслатма. $\mu_B = \frac{eh}{2m_ec}$ — Бор магнетони, g — Ланде фактори. Эркин электрон учун $s = 1/2$, $g = 2$; $L(x)$ — Ланжевен функцияси.

8.7-§. АНТИФЕРРОМАГНЕТИЗМ

Антиферромагнит кристаллнинг ҳар бир атоми S спинига эга бўлсин. Ферромагнетикнинг Гейзенберг моделидан антиферромагнетикнинг фарқи шундаки, бу ҳолда $2\left|J\right|\vec{s}_i\vec{s}_j$ га тенг бўлган алмашинув ўзаро таъсир қўшни спинларнинг антипараллел йўналишларида жойлашишини осонлаштиради.

Фараз қилайлик, кристаллнинг панжарасини бир-бирига ўзаро киришган 2 та a ва b панжарачаларга ажратиш мумкин бўлсин. Бир панжарачанинг спинлари параллел йўналиш тенденциясига, иккинчи панжарача спинлари эса антипараллел йўналишга интилсинлар. Кристаллнинг бу моделини Ван Флекнинг антиферромагнит модели дейилади. a панжарачанинг молекуляр майдони $-q_2M_a - q_1M_b$, b панжарачанинг молекуляр майдони $-q_2M_b - q_1M_a$ га тенг бўлсин; бунда M_a ва M_bлар a ва b панжарачаларнинг магнитланишлари, q_1 ва q_2 уларнинг магнитланиш доимийлари. Бу ҳолда магнитланишлар учун

$$\vec{M}_a = \frac{1}{2}ng\mu_B\vec{S}_a, \quad \vec{M}_b = \frac{1}{2}ng\mu_B\vec{S}_b \qquad (57)$$

ифодаларни ёзиш мумкин.

Бунда n — бирлик ҳажмдаги атомлар сони. Кристалл панжарачаларидаги молекуляр майдонни қуйидагича ёзамиз:

$$\vec{H}_a' = \vec{H} - q_2\vec{M}_a - q_1\vec{M}_b, \ \vec{H}_b' = \vec{H} - q_2\vec{M}_b - q_1\vec{M}_a\,. \qquad (58)$$

Панжарачалар магнитланишлари учун қуйидагича ифодаларини ёзиш мумкин

$$\vec{M}_a = \frac{1}{2} ng\mu_B \vec{S}_a = \frac{n}{2}\frac{(g\mu B)^2}{3kT} S(S+1)\vec{H}'_a =$$

$$= \frac{C}{2T}\left(\vec{H} - q_2\vec{M}_a - q_1\vec{M}_b\right); \tag{59}$$

$$\vec{M}_b = \frac{1}{2} ng\mu_B \vec{S}_b = \frac{n}{2}\frac{(g\mu B)^2}{3kT} S(S+1)\vec{H}'_b =$$

$$= \frac{C}{2T}\left(\vec{H} - q_2\vec{M}_b - q_1\vec{M}_a\right); \tag{60}$$

$$C = n(g\mu_B)^2 \frac{S(S+1)}{3k}. \tag{61}$$

(59) ва (60) асосида кристаллнинг тўла магнитланиш вектори

$$\vec{M} = \vec{M}_a + \vec{M}_b$$

ифодасини аниқлаймиз, яъни

$$\vec{M} = \frac{C}{T}\vec{H} + \frac{C}{2T}(q_1 + q_2)\left(\vec{M}_a + \vec{M}_b\right) = \frac{C}{T}\vec{H} - \frac{C}{2T}(q_1 + q_2)\vec{M}.$$

Бундан

$$\vec{M} = \frac{(C/T)\vec{H}}{1+(C/2T)(q_1+q_2)} = \frac{C}{T+\theta}\vec{H}; \tag{62}$$

бунда қуйидаги белгилашлар киритилган:

$$\theta = \frac{C}{2}(q_1 + q_2); \quad q_1 = \frac{2Z_1|J_1|}{(1/2)ng^2\mu_B^2}; \quad q_2 = \frac{2Z_2|J_2|}{(1/2)ng^2\mu_B^2}. \tag{63}$$

Z_1, Z_2 биринчи ва иккинчи панжарачалардаги яқин қўшнилар сони; I_1 ва I_2 лар *a* ва*b* панжарачаларнинг алмашинув энергиялари. Олинган натижа $C/(T+\theta)$ ни *Кюри-Вейсс қонуни* дейилади. Уни C/T билан солиштириш кўрсатдики, антиферромагнитнинг қабул қилувчанлиги χ Кюри қонуни C/T га нисбатан кичик; бунда спинлар антипараллел йўналишга интиладилар.

Тарихий маълумот: Антиферромагнитлар панжарачаларидаги атомларнинг спинлари шундай тартибда йўналганки, унинг магнитланиш вектори бўлмайди (у нолга тенг). Кристаллнинг шундай тартибли ҳолат бўлиши мумкинлигини, яъни антиферромагнетизм мавжудлигини назарий жи-

ҳатдан биринчи бўлиб Нёел (1932 йил) ва Ландау (191
йил) айтган эдилар.

8.2-масала. Антиферромагнитнинг Ван Флек модели асо
сида Нёел температурасини аниқланг.

Е ч и ш. Бизга маълумки, критик температура T_N дан ки
чик температурада антиферромагнит кристалл икки панжа
рачага эга бўлиб, улар ўз-ўзидан (спонтан) магнитланиш
лар $\vec{M}_a$ ва $\vec{M}_b$ га эга бўладилар. Бу магнитланишлар мо
равишда молекуляр майдон $\vec{H}'_a$ ва $\vec{H}'_b$ га параллел йўналган
дирлар $\vec{M}_a \| \vec{H}'_a$, $\vec{M}_b \| \vec{H}'_b$:

$$\vec{H}'_a = \vec{H} - q_2\vec{M}_a - q_1\vec{M}_b, \quad \vec{H}'_b = \vec{H} - q_2\vec{M}_в - q_1\vec{M}_a. \qquad (1)$$

Магнитланишлар учун

$$\vec{M}_a = \frac{1}{2} ng\mu_B SB_s\left(\beta g\mu_B S\vec{H}'_a\right); \qquad (2)$$

$$\vec{M}_b = \frac{1}{2} ng\mu_B SB_s\left(\beta g\mu_B S\vec{H}'_b\right);$$

муносабатлар ўринли. Агар ташқи майдон бўлмаса (яъни
$H = 0$), магнитланишлар $\vec{M}_a$ ва $\vec{M}_b$ антипараллел бўлади ва
қуйидаги қийматларни қабул қилади:

$$\begin{cases} \vec{M}_a = -\frac{1}{2} ng\mu_B SB_s\left[\beta g\mu_B S\left(q_2 M_a + q_1 M_в\right)\right], \\ \vec{M}_b = -\frac{1}{2} ng\mu_B SB_s\left[\beta g\mu_B S\left(q_1 M_a + q_2 M_в\right)\right]. \end{cases} \qquad (3)$$

(3) ифодада магнитланиш M ни етарлича кичик деб (яъни
x ни кичик деб қабул қилиб) $B(x)$ функцияларни қаторга
ёямиз;

$$\begin{cases} M_a \approx -\frac{C}{2T}\left(q_2 M_a + q_1 M_в\right) + \gamma\left(q_2 M_a + q_1 M_в\right)^3, \\ M_b = -\frac{C}{2T}\left(q_1 M_a + q_2 M_в\right) + \gamma\left(q_1 M_a + q_2 M_в\right)^3, \end{cases} \qquad (4)$$

бунда C ва γ мусбат доимийлар (қ. [4] V боб, 2-масала).

Ташқи магнит майдон бўлмаганда антиферромагнитлар
учун

$$M_a = -M_b = M' \qquad (5)$$

(Агар $M_a \neq -M_b$ бўлса, бундай кристалларни ферритлар дейилади). (5) ни (4) га қўйсак,

$$M'\left[1-\frac{C}{2T}(q_1-q_2)\right] = -\gamma(q_1-q_2)M'^3. \qquad (6)$$

Агар

$$q_1 - q_2 > 0 \qquad (7)$$

шарт бажарилса, (6) тенгламадан унинг ҳар икки томонидаги M' нинг олдидаги коэффициентлар манфий ишорали бўлсалар, M' ҳақиқий ечимга эга бўлади, яъни

$$\left[1-\frac{C}{2T}(q_1-q_2)\right]<0$$

шарт бажарилганда M' ҳақиқий қийматлар қабул қилиши мумкин. Бу эса $T<T_N$ шарт бажарилганда содир бўлади; бунда

$$T_N = \frac{C}{2}(q_1-q_2) \qquad (8)$$

Неел температурасидир.

Изоҳ. $q_1<q_2$ бўлса, $T<T_N$ да тартибли спинлар ҳолати, яъни антиферромагнетизм бўлмайди.

8.8-§. БРЭГГ — ВИЛЬЯМС УСУЛИ

Статистик физика усули асосида молекуляр майдон моделини қарайлик. Фараз қилайлик, тизимнинг зарралари сони N, спинлари юқорига ва пастга қараган атомлар сони N_+ ҳамда N_- бўлсин ($N = N_+ + N_-$). Агар бу мусбат ва манфий спинлар аралашмасини идеал аралашма деб қаралса, у ҳолда тизимни ҳосил қилувчи конфигурациялар (усуллар) сони

$$W = \frac{N!}{N_+!\,N_-!} \qquad (64)$$

ифода билан аниқланади. Стирлинг формуласи $N! \approx N^N e^{-N}$ дан фойдаланиб, (64) ни

$$W = \frac{N^N}{N_-^{N_-}\cdot N_+^{N_+}} \qquad (65)$$

кўринишда ёзиш мумкин. Бундай тизимнинг энтропияси S ни (65) асосида

$$S = +\ln W = -\left[N_+\ln\frac{N_+}{N} + N_-\ln\frac{N_-}{N}\right] =$$

$$= -N\left[\frac{1}{2}(1+x)\ln\frac{1}{2}(1+x) + \frac{1}{2}(1-x)\ln\frac{1}{2}(1-x)\right] \qquad (66)$$

кўринишда ёзамиз. Бунда

$$\frac{N_+}{N} = \frac{1}{2}(1+x), \ \frac{N_-}{N} = \frac{1}{2}(1-x). \qquad (67)$$

Кристаллда $\frac{1}{2}ZN$ жуфтли қўшни спинлар мавжуд. Бул ичида N_{++} жуфт "++", N_{--} жуфт "− −" ва N_{+-} жуфт "+ типдаги жуфтлар мавжуд. Бу ҳолда ўзаро таъсир энергияси (қ. Изинг модели, (32) ифода)

$$E = +\sum J\sigma_i\sigma_j = -J\left(N_{++} + N_{--} - N_{+-}\right). \qquad (68)$$

Умуман N_{++}, N_{--}, N_{+-} берилган N_+ ва N_- ларда ҳар хил қийматлар қабул қилиши мумкин. Уларнинг ўртача қийматини қуйидагича аниқлайлик:

$$\begin{cases} \overline{N_{++}} = \frac{1}{2}ZN_+P_+ = \frac{1}{2}ZN_+\frac{N_+}{N} = \frac{1}{8}ZN(1+x)^2; \\ \overline{N_{+-}} = ZN_+P_- = ZN\frac{N_+}{N}\frac{N_-}{N} = \frac{1}{4}ZN\left(1-x^2\right); \\ \overline{N_{--}} = \frac{1}{2}ZN_-P_- = \frac{1}{2}ZN\left(\frac{N_-}{N}\right)^2 = \frac{1}{8}ZN(1-x)^2. \end{cases} \qquad (69)$$

$P_+ = \frac{N_+}{N}$, $P_- = \frac{N_-}{N}$ ифодалар кристалл тугунларининг мусбат ёки манфий спин билан банд бўлиш эҳтимолини кўрсатади; 1/2 коэффициент эса "++" ва "− −" ZN_+P_+ ни хисоблаганда ҳар бир спин 2 мартадан ҳисоблангани учун 2 га бўлинади. (69) ни (68) га қўйиб (ҳақиқий қийматлар N_{++}, N_{+-}, N_{--} нинг ўрнига уларнинг ўртача қийматларини қўйиб), тўла энергия учун

$$E = -J\left[\frac{ZN}{8}\left(1+2x+x^2+1-2x+x^2-2+2x^2\right)\right] = -\frac{1}{2}ZJNx^2 \quad (70)$$

ифодани оламиз.

(66) ва (70) ни эътиборга олиб эркин энергия F ни аниқлаймиз:

$$F = E - TS = -\frac{1}{2}ZJNx^2 + NkT\left\{\frac{1}{2}(1+x)\ln\frac{1}{2}(1+x) + \right.$$
$$\left. + \frac{1}{2}(1-x)\ln\frac{1}{2}(1-x)\right\}. \qquad (71)$$

Мувозанат ҳолат (энг катта эҳтимолли ҳолат) даги x ни $(\partial F/\partial X) = 0$ шартдан топилади:

$$ZNJx = \frac{1}{2} NkT \left[ln \frac{1}{2}(1+x) + \frac{1}{2} - \ln \frac{1}{2}(1-x) - \frac{1}{2} \right] =$$

$$= \frac{1}{2} NkT \ln \frac{1+x}{1-x}. \tag{72}$$

Буни

$$\beta ZJx = \frac{1}{2} \ln \frac{1+x}{1-x} \tag{73}$$

кўринишда ёзамиз. Буни яна

$$e^{2\beta ZJ_x} = \frac{1+x}{1-x},$$

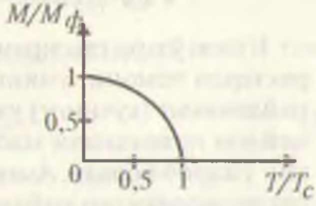
кўринишда ёзиш мумкин. Бундан

$$x = \frac{e^{2\beta Zx}-1}{e^{2\beta Zx}+1} = th(\beta zJx),$$

$$x = th(\beta zJx). \tag{74}$$

Шундай қилиб, Брэгг-Вильямс усули билан олинган бу ифода молекуляр майдон учун олинган (45) ифода билан бир хил.

Хулосалар. Ферромагнетизм, тизимдаги ўзаро таъсир мавжудлиги туфайли, унда маълум тартиблилик бўлишини кўрсатувчи типик мисоллардандир. Бунда температура пасая боргани сари тартиблилик даражаси кучая боради. Температура нолга тенг бўлганда тартиблилик максимумга эришади. Температура ортиши билан тартиблилик даражаси иссиқлик ҳаракати (тартибсизлик) туфайли камайиб боради ва Кюри температурасидан юқори температурада тартиблилик даражаси нолга тенглашиб тўла тартибсизликка (парамагнит ҳолатга) ўтади (8.5-расм). Критик температура T_c дан юқори температурада иссиқлик ҳаракатининг кучлилиги (интенсивлиги) туфайли тизимнинг ўз-ўзини тартибга солиб туриш қобилияти йўқолади. Термодинамика нуқтаи назаридан бу тартиблилик (сақланиш) қобилиятининг йўқотилиши сабабини эркин энергия ифодасидаги энтропия билан боғлиқ ҳад $-TS$ нинг энергия билан боғлиқ ҳад



8.5-расм.

U дан устунлиги билан тушунтирилади. Паст температуралар $T < T_c$ да энергия U устунлик қилгани туфайли тартиблилик қобилияти таъминланади. Бу фазавий ўтиш тартиблилик-тартибсизлик ўтишдан иборат.

Паст температураларда кристалл тартибли бўлади. Икки хил атомларнинг тартибли ҳолатида атомлар тартибли жойлашадилар (идеал кристалл панжарачаларидагидай). Бу ҳолда тартиблилик параметри x қуйидагича аниқланади (Умумий ҳолда тартиблилик параметрини танлаш, аниқлаш муҳим масала!).

Абсолют нол температурадаги тартибли икки панжарачалар a ва b ларни қарайлик. Температура нолдан фарқли бўлганда a панжарачадаги атомлар b га ва аксинча b панжарачадаги атомлар a га ўтиши мумкин ва абсолют тартиблилик бузилади. Бу ҳолда A ва B атомларнинг панжарачалардаги тақсимотини қуйидагича тавсифлаш мумкин:

$$\left[\frac{A}{a}\right] = \frac{N}{4}(1+x); \quad \left[\frac{B}{a}\right] = \frac{N}{4}(1-x); \quad \left[\frac{A}{b}\right] =$$

$$= \frac{N}{4}(1-x); \quad \left[\frac{B}{b}\right] = \frac{N}{4}(1+x), \tag{75}$$

$\left[\frac{A}{a}\right]$ — A атомларнинг a панжарачадаги сони; N — панжарадаги тугунлар сони; $N/2$ — панжарачадаги тугунлар сони; $x = 1$ ёки $x = -1$ бўлганда идеал тартиблилик юз беради; $x = 0$ эса тўла тартибсизликка мос келади.

Умуман айтганда, кўп ҳолларда фазавий ўтишларни қандайдир тартибли-тартибсиз ўтишлар деб қараш мумкин. Аммо тизимнинг тартибли ҳолатини тавсифлаш учун қандай параметрни олиш ёки танлаш осон ечиладиган масалалардан эмас.

8.9-§. ДЕБАЙ — ХЮККЕЛЬ НАЗАРИЯСИ

Кулон ўзаро таъсирли зарралардан иборат тизимнинг характерли томони, унинг ўзаро таъсир радиуси катталиги, майдоннинг (кучнинг) узоққа таъсир этувчанлигидир. Бунда майдон потенциали масофа бўйича $1/r$ қонун асосида секин ўзгариб боради. Аммо бундай масалаларни қарашда ҳам ўртача молекуляр майдон тушунчасини киритиш мумкин бўлади.

Классик тизим учун фазонинг r нуқтасидаги заряд зичлиги $\rho\left(\vec{r}\right)$ ни

$$\rho\left(r\right) = \sum_i \overline{e_i\delta\left(\vec{r} - \vec{r}_i\right)} = \sum_s e_s n_{0s} e^{-e_s\varphi(r)/kT} \tag{76}$$

кўринишда ёзиш мумкин; бунда s — зарранинг сортини кўрсатади; n_{0s} — майдон $\varphi = 0$ бўлгандаги s сортли зарралар сони

$$n_s\left(r\right) = n_{0s}\exp\left[-e_s\varphi\left(r\right)/kT\right] \tag{77}$$

— Больцман тақсимоти; $n_s(r)$ сон T температурадаги, r нуқтадаги s сортли зарралар сони. $\varphi(r)$ потенциал Пуассон тенгламаси асосида аниқланади:

$$\Delta\varphi\left(\vec{r}\right) = -4\pi\rho\left(\vec{r}\right). \tag{78}$$

(76) ва (78) асосида зарралар сони, $\varphi(r)$ потенциал аниқланиб, сўнг термодинамик параметрлар аниқланилади.

Бу назарияни Дебай ва Хюккель ионли эритмага татбиқ этдилар.

Эритмадаги маълум α сортли ион атрофидаги ўртача потенциал $\Psi\left(\vec{r}\right)$ ни (76) ва (78) асосида аниқланади:

$$\Delta\Psi\left(\vec{r}\right) = -\frac{4\pi}{\varepsilon}\sum_i e_i n_{0i} e^{-e_i\Psi(\vec{r})/kT}. \tag{79}$$

Фараз қилайлик, тизим электрнейтрал бўлсин:

$$\sum_i n_i e_i = 0 \tag{80}$$

ва $e\psi(r) << kT$ шарт бажарилсин. Бу ҳолда $\exp(-e^{\psi/kT})$ ни қаторга ёйиб ва $(e\psi/kT)$ нинг биринчи даражаси билан чекланиб ҳамда (80) ни назарда тутиб, (79) ни қуйидаги кўринишга келтирамиз

$$\Delta\Psi\left(r\right) = \chi^2\Psi\left(r\right);\ \chi^2 = \frac{4\pi}{\varepsilon kT}\sum_i n_i e_2^i. \tag{81}$$

$r \to \infty$ да $\psi(\infty) = 0$ шартни қаноатлантирувчи (81) тенгламанинг ечими

$$\psi(r) = Ae^{-\chi r}/r \tag{82}$$

ифодалан иборат.

$\chi = 0$ бўлганда, (82) ифодадан нуқтавий электр заряднинг Кулон майдонини оламиз. Эритмада маълум ион атрофида бошқа ионларнинг бўлиши (одатда манфий ион атрофида мусбат ионлар ва мусбат ион атрофида манфий ионлар тўпланиши) шу ионнинг майдонини "экранлайди". Бу омилни $\psi(r)$ нинг ифодасида $e^{-\chi T}$ нинг мавжудлиги кўрсатади. Потенциал (82) ни

$$\Psi(r) = A\frac{e^{-r/r_D}}{r} \tag{83}$$

кўринишда ёзамиз, бунда

$$r_D = 1/\chi. \tag{84}$$

Кулон майдонининг экранланишини характерловчи бу радиус r_D ни Дебай-Хюккель радиуси дейилади (У 192 йилда электролитлар назарияси ишланганда киритилган).

8.3-масала. Тизимда мусбат зарядлар ва манфий зарядлар (электронлар) n_0 текис тақсимланган бўлсин. Тизимнинг маълум нуқтасига Ze заряд киритилса, зарядларнин фазо бўйича тақсимланиши ўзгаради. (Буни биз плазмада флуктуация туфайли заряд тўпланиши деб талқин этишимиз мумкин). Электронлар тақсимотини қуйидаги икки ҳолда аниқланг: 1) Температура жуда юқори ва электронлар айнимаган, 2) Температура 0К га тенг, электронлар тўла айниган.

Изоҳ. Масалани чизиқли яқинлашувда ҳал этилсин.

Ечиш. Нуқтавий Ze заряд киритилган нуқтани координата боши деб қабул қилайлик. Бу заряд киритилиши туфайли ҳосил бўлган электростатик майдон ва зарраларнин тақсимоти, масаланинг шартига асосан, сферик симметрик характерга эга бўлади.

Мусбат зарядлар en_0 билан ва манфий зарядлар (электронлар) $-|e|n$ билан аниқлансин. Электростатик майдон $\varphi(r)$ Пуассон тенгламасидан аниқланади:

$$\Delta\varphi(r) = \frac{4\pi e}{\varepsilon}(n_- - n_+) \tag{1}$$

ва майдон $\varphi(r)$

$$\varphi(r) \sim \frac{Ze}{r}, \quad r \to 0,$$

$$\varphi(r) \sim 0, \ r \to \infty.$$

чегаравий шартларни қаноатлантиради.

1. Масаланинг шартига асосан

$$n_- = n_0 e^{+e\varphi(r)/kT}, \; n_+ = n_0 e^{-\frac{Ze\varphi(r)}{kT}} .$$

Бунда $\varphi = 0$ да мусбат ва манфий зарралар сони n_0. Бу ҳолда (1) тенглама

$$\Delta\varphi(r) = \frac{4\pi e}{\varepsilon}\left(e^{\frac{e\varphi}{kT}} - e^{-\frac{Ze\varphi}{kT}} \right)_{n_0} \tag{2}$$

кўринишга келади. Бу ночизиқли тенгламани, $Ze\varphi << \text{kT}$ шарт бажарилади деб, чизиқли ҳолга келтирамиз:

$$\Delta\varphi(r) = \frac{4\pi e}{\varepsilon}[1 + Z]\frac{e\varphi}{kT} n_0 \tag{3}$$

ёки

$$\Delta\varphi(r) = \chi 2\varphi(r), \tag{4}$$

$$\chi^2 = \frac{4\pi e^2 n_0}{\varepsilon kT}(1 + z). \tag{5}$$

(4) нинг ечими

$$\varphi(r) = A\frac{e^{-r/r_D}}{r} \tag{6}$$

$$r_D = 1/\chi \tag{7}$$

эканлигини биламиз. Масала шартидан $\varphi(0) \sim \frac{A}{r} = \frac{Ze}{r}$ ва демак

$$\varphi(r) = \frac{Ze}{r} e^{-r/r_D} \ldots \tag{8}$$

ифодани оламиз. (1) ва (4) тенгликлардан

$$\frac{4\pi e}{\varepsilon}(n_- - n_+) = \chi^2\varphi$$

ифодани оламиз. Бундан эса электронлар тақсимотини топамиз

$$n_e(r) = n_+ + \frac{\chi^2 \varepsilon Z}{4\pi r} e^{-r/r_D}. \tag{9}$$

2. Электронлар тўла айниган, яъни ҳар бир ҳолатда биттадан ($T = 0$ К да) жойлашгани учун электрон ҳолатлари сони электронлар сонига тенг бўлади.

Бу ҳолатлар сони фазавий фазони h^3 га бўлиш орқали топилади. Бунда бирлик ҳажмдаги ҳолатлар сони

$$n(r) = 2 \cdot \frac{4\pi}{3h^3} p^3(r). \tag{10}$$

Бунда 2 сони спинларнинг икки йўналишининг эътиборга олинганлиги туфайли киритилди.

Энергиянинг максимал қиймати ($T = 0$ K даги Ферми энергияси) доимийдир, яъни,

$$\frac{1}{2m} p^2(r) - e\varphi = \frac{1}{2m} p^2(\infty). \qquad (11)$$

$n(\infty)$ даги қийматни n_0 деб қабул қиламиз. У ҳолда (10) дан

$$n_0 = \frac{8\pi}{3h^3} p_\infty^3; \quad P_\infty = \frac{h}{2}\left(\frac{3n_0}{\pi}\right)^{1/3}. \qquad (12)$$

(11) дан

$$p(r) = \left[p_\infty^2 + 2me\varphi\right]^{1/2} \qquad (13)$$

(13) ни (10) га қўйсак,

$$n(r) = \frac{8\pi}{3h^3}\left[p_\infty^2 + 2me\varphi(r)\right]^{3/2} = \frac{8\pi}{3h^3} p_\infty^3\left[1 + \frac{2me\varphi(r)}{p_\infty^2}\right]^{3/2} \qquad (14)$$

Фараз қилайлик.

$$\frac{2me\varphi(r)}{p_\infty^2} << 1. \qquad (15)$$

(15) шарт бажарилганда (14) да ўнг томонни қаторга ёйсак,

$$n(r) = \frac{8\pi}{3h^3} p_\infty^3\left[1 + \frac{3}{2}\frac{2me}{p_\infty^2}\varphi(r) + \ldots\right] \approx n_0\left(1 + \frac{3me}{p_\infty^2}\varphi(r)\right); \qquad (16)$$

$$n(r) = n_0 + \frac{4\pi me}{h^2}\left(\frac{3n_0}{\pi}\right)^{1/3}\varphi(r). \qquad (17)$$

(17) ни (1) га қўйсак ва $n_- - n_+ = n(r) - n_0$ эканлигини эътиборга олсак,

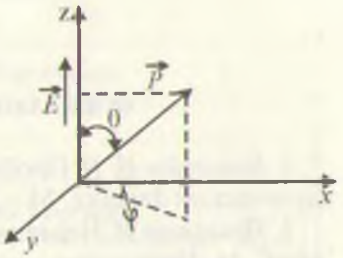
$$\Delta\varphi = \frac{(4\pi e)^2 m}{h^2\varepsilon}\left(\frac{3n_0}{\pi}\right)^{1/3}\varphi(r) = \chi_\phi^2\varphi(r) \qquad (18)$$

$$\chi_\phi^2 = \left(\frac{4\pi e}{h}\right)^2\left(\frac{3n}{\pi}\right)^{1/3}\frac{m}{\varepsilon}; \quad r_\text{ф} = 1/\chi_\text{ф}. \qquad (19)$$

(18) тенгламадаги $\varphi(r) = \frac{Ze}{r}e^{-r/r}$ нинг қийматини (17) га қўйиб, электронлар тақсимоти $n(r)$ ни топамиз:

$$n(r) = n_0 + \frac{\varepsilon Z\chi_\phi^2}{4\pi}\frac{e^{-r/r_\text{ф}}}{r}. \qquad (20)$$

Изоҳ. χ ни экранлаш константаси дейилади. Уни Дебай томонидан 1923 йили киритилган. $1/\chi$ ни эса Дебай пардалаш радиуси дейилади; $1/\chi_\text{ф}$ — Фермы-Томас пардалаш доимийси; $1/\chi_\text{ф} = r_\text{ф}$ — Ферми-Томас пардалаш радиуси.



8.6-расм.

8.4-масала. $\overline{E}$ кучланишли ташқи электр майдондаги электр дипол $\vec{p}$ нинг ўртача энергияси $\bar{U}$ ни аниқланг.

Ечиш. Ташқи электр майдондаги диполнинг потенциал энергияси $U = -PEcos(\vec{P},\vec{E}) = -PEcos0$ (8.6-расмга қ.).

Иссиқлик ҳаракати туфайли $\vec{P}$ векторнинг йўналишлари ўзгариб туради. Бу ўзгариш туфайли фазодаги $\vec{P}$ векторнинг йўналишлари тақсимоти Больцман функцияси асосида аниқланади. Больцман тақсимотига асосан $d\Omega$ фазовий бурчак остидаги $\vec{p}$ векторнинг бўлиш эҳтимоли

$$dW = conste^{-\frac{U}{kT}}d\Omega = conste^{+\alpha\cos 0}d\Omega \qquad (1)$$

билан аниқланади; бунда $d\Omega = \sin\theta d\theta d\varphi$, $\alpha = \frac{PE}{kT}$ белгилаш киритилди.

(1) асосида энергия $U = -PE\cos\theta$ нинг ўртача қийматини топайлик:

$$\bar{U} = -\alpha kT\frac{\int_0^{2\pi}d\varphi\int_0^{\pi}\cos\theta e^{\alpha\cos\theta}\sin\theta d\theta}{\int_0^{2\pi}d\varphi\int_0^{\pi}e^{\alpha\cos\theta}\sin\theta d\theta} = -\alpha kT\frac{\int_0^{\pi}\cos\theta e^{\alpha\cos\theta}\sin\theta d\theta}{\int_0^{\pi}e^{\alpha\cos\theta}\sin\theta d\theta}.$$

ўзгарувчини алмаштирайлик, $a\cos\theta = x$; у ҳолда

$$\bar{U} = -kT\frac{\int_a^{-a}xe^x dx}{\int_a^{-a}e^x dx} = -kT\frac{-ae^{-a} - ae^a - a(e^{-a} - a^a)}{e^{-a} - a^a} =$$

$$= -kT\left[a\frac{e^a + e^{-a}}{e^a - a^{-a}} - 1\right] = kT[1 - actha] = -akT\left[ctha - \frac{1}{a}\right] =$$

$$= -akTL(a) = -PEL(a); \quad L(a) = ctha - \frac{1}{a}.$$

ФОЙДАЛАНИЛГАН АДАБИЁТ

1. *Боголюбов Н. Н.* Проблемы динамической теории в статистической физике, М—Л., 1946.

2. *Пригожин И.* Неравновесная статистическая механика, "Мир", М. 1964.

3. *Гиббс Дж. В.* Основные принципы статистической механики. М—Л, 1946.

4. *Кубо Р.* Статистическая механика, "Мир", М., 1967.

5. *Зубарев Д. Н.* Неравновесная статистическая термодинамика "Наука", М. 1971.

6. Задачи по термодинамике и статистической физике; под ред. Ландсберга П., "Мир", М. 1974.

7. *Айзенишц Р.* Статистическая теория необратимых процессов ИЛ, М. 1963.

8. *Винер Р.* Кибернетика или управление и связь в животном и машине. "Сов. радио", М. 1958.

9. *Левич В. Г.* Введение в статистическую физику. ГТ Из-во., М. 1954.

10. *Компанеец А. С.* Теоретическая физика. Гос. тех. Из-во, М. 1957.

11. *Ландау Л. Д.*, Лифшиц Е. М. Статистическая физика, М. 1964.

12. *Хуанг К.* Статистическая механика, "Мир", М. 1966.

13. *Микрюков В.* Курс термодинамики, Мин. прос. М. 1956.

14. *Базаров И. П.* Курс термодинамики. М. 1961

15. *Феллер В.* Введение в теорию вероятностей и ее приложения. ТТ. 1, 2; "Мир", М. 1984.

16. *Майер Дж.*, *Гепперт-Майер М.* Статистическая механика, ИЛ, 1952.

МУНДАРИЖА

ФОЙДАЛАНИЛГАН АДАБИЁТ

1. *Боголюбов Н. Н.* Проблемы динамической теории в статистической физике, М—Л., 1946.

2. *Пригожин И.* Неравновесная статистическая механика, "Мир", М. 1964.

3. *Гиббс Дж. В.* Основные принципы статистической механики. М—Л, 1946.

4. *Кубо Р.* Статистическая механика, "Мир", М., 1967.

5. *Зубарев Д. Н.* Неравновесная статистическая термодинамика "Наука", М. 1971.

6. Задачи по термодинамике и статистической физике; под ред. Ландсберга П., "Мир", М. 1974.

7. *Айзенщиц Р.* Статистическая теория необратимых процессов ИЛ, М. 1963.

8. *Винер Р.* Кибернетика или управление и связь в животном и машине. "Сов. радио", М. 1958.

9. *Левич В. Г.* Введение в статистическую физику. ГТ Из-во., М. 1954.

10. *Компанеец А. С.* Теоретическая физика. Гос. тех. Из-во, М. 1957.

11. *Ландау Л. Д.*, Лифшиц Е. М. Статистическая физика, М. 1964.

12. *Хуанг К.* Статистическая механика, "Мир", М. 1966.

13. *Микрюков В.* Курс термодинамики, Мин. прос. М. 1956.

14. *Базаров И. П.* Курс термодинамики. М. 1961

15. *Феллер В.* Введение в теорию вероятностей и ее приложения. ТТ. 1, 2; "Мир", М. 1984.

16. *Майер Дж.*, *Гепперт-Майер М.* Статистическая механика, ИЛ, 1952.

МУНДАРИЖА