

А. БОЙДЕДАЕВ

КЛАССИК СТАТИСТИК ФИЗИКА

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

ТОШКЕНТ – "ЎЗБЕКИСТОН" – 2003

Тақризчилар: А.А. АБДУМАЛИКОВ
Р. МАМАТҚУЛОВ

Мұхаррір Ю.МУЗАФФАРХҮЖАЕВ

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 бавзи жиддий масалаларини (масалан, термодинамиканинг иккинчи ва учинчи қонунларини) янгила ва қулай баён этишга имкон беради.

Китоб педагогика институтлари ва университетларнинг физика мұтахассислиги 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 1604010100-44
М 351(04)2001 2003

Аҳмаджон Бойдедаев

КЛАССИК СТАТИСТИК ФИЗИКА

Бадиий мұхаррір *Х. Салиқов*
Техник мұхаррір *Т. Харитонова*
Мусаҳид *Н. Умарова*
Компьютерда тайёрловчы *Ф. Тугушева*

Теришга берилди 12.04.02. Босишга руҳсат этилди 16.04.03. Қоғоз бичими $84 \times 108^1/\text{м}^2$.
Офест 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
F. Фудом номидаги нашриёт-матбаа ижодий уйи.
700129. Тошкент, Навоий, 30//700169.
Тошкент. У. Юсупов кўчаси, 86.

© "Ўзбекистон" нашриёти, 2003 й.

СҮЗ 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 ичida 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 фояларига 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 бағишлиланган.

Мазкур китобнинг қўлёзмасини ўқиб, ўз мулоҳазалари-
ни билдирган ва қимматли маслаҳатлар берган профессор-
лар: А. Абдумаликов, М. Жўраевга, доцентлар: Р. Мамат-
кулов, И. Исмоилов, Ж. Муҳиддиновларга муаллиф ўз мин-
натдорчилигини изҳор этади.

I БОБ

СТАТИСТИК ФИЗИКАНИНГ АСОСИЙ ТУШУНЧАЛАРИ ВА ТАМОЙИЛЛАРИ

*Узоқ вақт мустаҳкам ҳисобланған асосга
XX аср фани ҳужум қилишдан құрқмади.*

Г. ДАРБУ

КИРИШ

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

Тизимнинг бундай динамик микроҳолатининг вақт 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 аниқладиган 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 кўйилади.

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 қонуналаридан фойдаланиш зарур бўлади. Макроскопик тизимнинг статистик қонуниятлари ни ўрганишда **микрофизиканинг 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 унданги 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, унданги физик ҳодисаларни 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 ўзгартмайди, улар доимий бўлади. Агар тизим ташқи тизимлар билан иссиқлик контактида бўлиб, унинг энергияси ўзга-

риши мумкин бўлса-ю, аммо зарралари сони (массаси) доимий бўлса, уни *берк тизим* деб атамиз. 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 ҳолатда 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 ga 2 ни қўшиб, тизимнинг фазалар сони r ни айриб ташланганига 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 вақти *релаксация вақти* дейилади.

1.2-§. ҚАЙТАР ВА ҚАЙТМАС ЖАРАЁНЛАР

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

$$\delta t \geq \tau \quad (1)$$

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

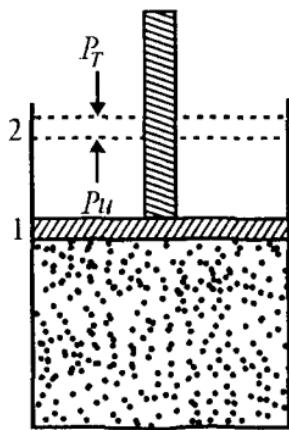
Масалан, цилиндр поршени остида газ мувозанат ҳолат-
да бўлсин (1.1-расм). Поршен жуда секин юқорига кўтарили-
синки, унга таъсир қилаётган ташқи босим p_t билан газ-
нинг поршенга босими, яъни ички босим p_i доимо тенг
бўлиши, бинобарин, газ мувозанат ҳолатда бўлиши таъ-
минлансан. Бу ҳолда тизим (газ) 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 (квазиста-
тич)** жараён дейилади. Жараён қайтувчан бўлиши учун у
секин содир бўлиши ва $\delta t \geq \tau$ шарт бажарилиши зарур.

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

$$\delta t < \tau \quad (2)$$

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

Юқоридаги мисолда (1.1-расмга
қаранг) газни 1 ҳолатдан 2 ҳолатга тез
ўзгаририлганда $\delta t < \tau$ шарт бажарил-
са, поршень кўтарилиши чоғида ци-
линдрдаги газ кенгая боради ва унда
ҳар хил газ оқимлари, яъни уюрмалар
ва бошқа мураккаб жараёнлар содир
бўлиши мумкин. Табиийки, газ 1 ҳолат-
дан 2 ҳолатга ўтишидаги қатор кетма-
кет ҳолатлардан 2 ҳолатдан 1 ҳолатга



1.1-расм.

ўша 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_H поршенга кўрсатилаётган ташқи босим P_T дан кичик бўлади, яъни $P_H < P_T$. Бошқача айтганда, номувозанатли (қайтмас) жараёндаги газ босими P_H мувозанатли (қайтувчан) жараёнлардаги газ босими P_M дан кичик, яъни $P_H < P_M$ бўлади. Демак, *муайян ташқи шароитда қайтар ва қайтмас жараёнлар билан газ ҳажмининг dV га кенгайиши газнинг номувозанатли қайтмас жараёндаги бажарган иши $\delta A_H = P_H dV$ унинг мувозанатли қайтувчан жараёндаги бажарган иши $\delta A_M = P_M dV$ дан катта бўла олмайди* (Карно теоремаси), яъни:

$$\delta A_H \leq \delta A_M. \quad (3)$$

Локал мувозанатли ҳолатлар. Тизим номувозанатли ҳолатда бўлиб, унда жараёнлар етарли даражада секин кечеётган 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 $T(\vec{r}, t), \rho(\vec{r}, t)$. Бундай масалаларни умумий ҳолда номувозанатли термодинамика (хусусий ҳолларда гидродинамика, газодинамика ва бошқалар) услублари билан тадқиқ этилади. Номувозанатли термодинамика тадқиқ қиласиган тезликли жараёнлар босқичи **гидродинамика босқичи** дейилади.

Макроскопик тизимда жараёнлар етарли даражада тез кечеётган 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 қиласи. 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, қай-

си ҳолларда молекуляр-кинетик услубни ёки номувозанатли термодинамик услубни қўллаш мумкинлиги масаласини ҳал қилишга машхур 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 координатлари ва импульслари ёки тўлқин функциялари маълум бўлса, тизимнинг ҳолати аниқланган бўлади. Бундай усул билан аниқланган тизим ҳолатини *динамик микроскопик ҳолат* деб атаемиз.

Тизим зарраларининг ҳаракатлари, тўқнашишлари туфайли уларнинг координатлари 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 заррасининг 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 ўзгара-

ди, мувозанатдаги макроҳолат ва уни аниқлайдиган макропараметрлар эса ўзгармайды. 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 тұхталамиз.

1.4-§. ТИЗИМНИНГ ДИНАМИК ПАРАМЕТРИ ВА УНИНГ ҚИЙМАТЛАРИ

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

$$L_1, L_2, \dots, L_r, \dots$$

дискрет қийматларни қабул қилсин, бунда $N \rightarrow \infty$ 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 teng 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,

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

бўлади. Демак, бу ҳолда айниш карраси N_A га teng бўлади. Умуман мувозанатли тизимнинг бу L параметри қийматлари ўзгармайди ва демак, барча динамик ҳолатларда параметрнинг қийматлари ўзаро teng бўлгани учун N марта кузатилганда барчасида битта бир хил қиймат олинади. L — бу

сақланувчи параметр (масалан, эгнергия E). Умумий ҳолда динамик микроҳолатлар тенг күчли (бир-бирига эквивалент) бўлса-да, аммо физик катталиктарнинг қийматларига мос динамик ҳолатлар тўпламлари бир-биридан фарқ қиласди.

1.5-§. ДИНАМИК КАТТАЛИКЛАРНИ ВАҚТ БҮЙИЧА 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 катталиғи L (масалан, энергия, импульс, импульс моменти ёки бошқа катталиклар) ўзгаради ва умумий ҳолда у ҳар хил қийматлар қабул қиласди.

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

Фараз қилайлик, L катталик

$$L_1, L_2, \dots, L_p, \dots \quad (4)$$

қийматларни қабул қиласин. $L(t)$ катталикни $N(N \rightarrow \infty)$ марта кузатайлик. Бу ҳолда динамик катталик $L(t)$ нинг ўртача қиймати қуидагича аниқланади:

$$\bar{L}_t = \frac{1}{N} \sum_i^N L_i, \quad N \rightarrow \infty. \quad (5)$$

Агар N та тажриба ўтказилганда (4) қийматлар мос равища

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

марта келиб чиқсан бўлса, ўртача \bar{L}_t

$$\bar{L}_t = \frac{1}{N} \sum_i^{Лининг қийматлари сони} n_i, L_i, \quad N \rightarrow \infty \quad (6)$$

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 катталиктарнинг вақт бўйича ўртачаси (6)ни қуидагича ёзиш мумкин:

$$\bar{L}_t = \frac{1}{t} \sum_i L_i \Delta t_i, \quad t \rightarrow \infty. \quad (7)$$

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

$$\overline{L}_t = \frac{1}{N} \int_0^N L_n dn_t, \quad (8)$$

$$\overline{L}_t = \frac{1}{t} \int_0^t L(t) dt \quad (9)$$

кўринишларда ёзиш мумкин.

Бу ерда шуни таъкидлаш лозимки, $t \rightarrow \infty$ да ўртача катталиктининг \overline{L}_t тажриба (кузатиш) бошланган вақтга боғлиқ эмас, яъни тизим термодинамик мувозанатда бўлганда \overline{L}_t вақтга боғлиқ эмас. Бу эса макроҳолат ва тизимдаги флюктуацияларнинг вақтга боғлиқ эмаслигини кўрсатади.

Маълумки, мувозанат ҳолатда тизимнинг тажрибада кузатиладиган 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 катталиктининг ўзидир.

Амалда динамик катталикларни вақт бўйича ўртачалаш мумкин эмас. Ҳақиқатан ҳам, динамик микроҳолатни ва, демак, динамик катталиктининг $L(t)$ 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 N_s та иккинчи даражали дифференциал тенгламалар тизимини, классик механикада $2N_s$ та биринчи тартибли каноник дифференциал тенгламалар тизимини ечиш зарур. Табиийки, динамик микроҳолатни аниқ билиш (интеграл доимийларини аниқлаш) учун яна $2N_s$ та кўшимча (чегаравий, бошлангич) 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 асо-

сан 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

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

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 доимиylарни 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 бажаридиган ЭҲМ ҳам уddaрай 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. Гибbs 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.

Гибbsning бу фундаментал тушунчаси — статистик ансамбль ва унинг элементларини яққолроқ тушуниш учун қуидаги 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 қайишкоқ (эластик) тўқнашсин, яъни энергия алмашиниши со-

дир бўлмасин. Бу ҳолда зарранинг импульси p ва координати 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 заралар тасаввур этилиб, улар вақт бўйича доимий деб қаралади; статистик ансамблъ элементлари — бу ҳар хил динамик микроҳолатлардаги зарранинг нусхалари. Энди бундай микроҳолатларни ва, демак, ансамблъ 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 қилинади¹.

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

¹ Динамик (механик) нуқтаи назардан тенг кучли (эквивалент) ҳолатларга эга бўлган заррани статистик ансамблъ 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. Куйидаги асосий постулатни қабул қиласиз: *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 туфилади.

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 гоясига биноан, статистик микроҳолат мослаштирилади. Тизимнинг умумлашган координатлари $q_1, q_2, \dots, q_p, \dots$ ва умумлашган импульслари $p_1, p_2, \dots, p_p, \dots$ 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 ўзгармайдиган 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.

лан алмаштирилади. Статистик физикада ҳар иккала қийматлар түпламлари, бир-бирига айнан тенг деб қабул қилинади. Бу тенглик эса эргодик теореманинг маъносини ташкил этади.

1.7-§. МИКРОҲОЛАТЛАР БҮЙИЧА ЎРТАЧАЛАШ

Фараз қилайлик, L тасодифий катталиқ

$$L_1, L_2, \dots, L_p, \dots \quad (11)$$

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

$$n_1, n_2, \dots, n_p, \dots$$

марта келиб чиққан бўлса, ўртача қиймат

$$\bar{L}_N = \frac{1}{N} (n_1 L_1 + n_2 L_2 + \dots + n_i L_i + \dots) = \frac{1}{N} \sum_i n_i L_i, \sum_i n_i = N \quad (12)$$

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

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

белгилашни киритиб (12)ни

$$\bar{L}_N = \sum_i W_i L_i \quad (14)$$

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

$$W_i = \frac{\Delta t_i}{t}, t = N \Delta t \rightarrow \infty \quad (15)$$

кўринишда ёзиш мумкин. $W_i = n_i / N$ нисбат ноль билан бир орасида ўзгаради. $N \rightarrow \infty$ 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 қилинади¹.

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

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

$L_1, L_2, \dots, L_p, \dots$ нинг эҳтимолликлари $W_1, W_2, \dots, W_p, \dots$ берилган бўлса, уларни мос равишда кўпайтириб, сўнг йиғиб ўртача қийматни (моментни) (14) тенглик асосида топилади. Шундай қилиб, статистик физикадаги асосий масаланинг ечилиши эҳтимоллар тақсимоти $W_1, W_2, \dots, W_p, \dots$ 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:

$$\bar{L}_N = \int_{(L)} L dW(L) \quad (16)$$

ёки

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

тенгликдан фойдалансак:

$$\bar{L}_N = \int_{(L)} L f(L) dL, \quad (17)$$

бунда

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

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

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

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

узлуксиз ҳол учун:

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

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

$$\bar{L}_t = \bar{L}_N. \quad (21)$$

Демак, макроскопик параметрни аниқлаш учун эҳтимолликлар тақсимоти $W_1, W_2, \dots, W_p, \dots$ ёки эҳтимолликлар

зичлиги $f(L)$ ни аниқлаш — статистик физиканинг марказий масаласи эканлиги аёй 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 эҳтимоллари асосида аниқланган ўртача қийматни тажрибадан олинган физик катталиктка айнан тенглаштирилади.

1.8-§. МИКРОҲОЛАТЛАР ВА УЛАРНИНГ ЭҲТИМОЛЛИКЛАРИ

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

Мувозанатдаги тизимнинг динамик микроҳолатлари шартшароит 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 қиласиз. Бу асосий постулатга асосан, статистик ансамбль элементларининг эҳтимоллари ҳам тенг эҳтимолли ёки текис тақсимланган. Бошқача айтганда, ўз маъноларига кўра, динамик микроҳолатлар тўплами статистик микроҳолатлар тўплами ва статистик ансамбль элементлари тўплами эквивалент тўпламлардир.

Биз юқорида L физик катталиктининг қабул қилиши мумкин бўлган L_i , қийматлари ва уларнинг W_i эҳтимоллари ($i = 1, 2, \dots$) 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. Ammo N марта ўлчанганда n_i марта статистик микроҳолатнинг келиб чиқиши L_i , қийматнинг эҳтимоллигини аниқлади, яъни L_i нинг келиб чиқиш эҳтимоли $W_i = n_i/N$ нисбатни аниқлади. Биз тизимнинг L_i га мос W_i эҳтимолли микроҳолати тушунчасини киритамиз. Умумий ҳолда $W_1, W_2, \dots, W_i, \dots$ лар ҳар хил бўлгани учун микроҳолатлар ҳам ҳар хил бўлади. i -микроҳолатнинг эҳтимоллиги $W_i = n_i(1/N)$ — бу эҳтимолликларни қўшиш теоремасига асосан, n_i та статистик микроҳолатдан ихтиёрий бирор тасасининг 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 ансамблъ 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 $k = 1, 2, 3, \dots$; N_A — статистик микроҳолатлар (ансамблъ элементлари) сони.

Энди шу $L_1, L_2, \dots, L_p, \dots$ қийматлар эҳтимолларига мослаштирилган микроҳолатлар эҳтимолликлари $W_1, W_2, \dots, W_i, \dots$ тақсимотини аниқлайдик.

1.9-§. МИКРОҲОЛАТЛАР ЭҲТИМОЛЛИКЛАРИ ТАҚСИМОТИ

Хозирги 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 якка郎ган 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.

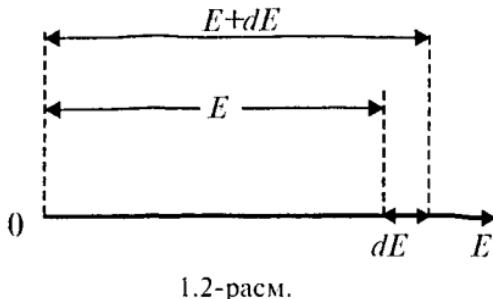
Энди юқорида келтирилган асосий тушунчаларга таяниб, шу муаммолар устида тўхталамиз.

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

$$E_1 \leq E_2 \leq \dots \leq E_{i-1} \leq E_i \leq \dots$$

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 аниқланаиди. 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 воқеа эҳтимолидир: E "Вектор"нинг учи $E, E + dE$ да бўлиш



гиласак, изланайтган эҳтимолликни

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

кўринишда ёзиш мумкин. Бунда Z — нормалаш шартидан топилади.

$P(E)$ ни аниқлайлик. Бунинг учун (O, E) ни dE оралиқлар йифиндисидан 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 аниқланishi лозим). dE даги шу статистик микроҳолатларда E нинг қиймати бўлмаслиги эҳтимоли эса

$$(1 - \beta dE) \quad (23)$$

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:

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

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

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 бел-

Демак, изланаётган энергия қийматлари эҳтимолликла-ри тақсимоти

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

ифода билан аниқланади. Бунда

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

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

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

ифода ёзилади. Буларда номаълум параметр Z ни нормалаш шарти

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

ёки

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

ифодалардан

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

ёки

$$Z = \sum_i e^{-\beta E_i} \quad (30)$$

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

Текис тақсимотга мисол келтирайлик.

Мисол. Ядро емирилиши. Ҳар бир радиоактив ядро вақт бўйича емирилиши эҳтимоллиги *a priori* текис (тeng) тақсимот деб қабул қилинади. Бу ҳолда ядронинг $(0, t)$ вақтда емирилмасдан dt вақтда емирилиши мураккаб воқе-адир: 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

$$dW(t) = P(t) \lambda dt. \quad (1)$$

$P(t)$ 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

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

Демак, изланадиган эҳтимоллик

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

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

$$N(t) = N_0 e^{-\lambda t} \quad (4)$$

ифода билан аниқланади.

1.10-§. ЭНТРОПИЯ

Тизимнинг

$$1, 2, 3, \dots, i, \dots \quad (31)$$

дискрет микроҳолатлари

$$W_1, W_2, \dots, W_i \dots \quad (32)$$

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 равишида

$$n_1, n_2, \dots, n_i \dots \quad (33)$$

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

$$\lim_{N \rightarrow \infty} n_i / N = W_i \quad (34)$$

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

$$W(I) = W_1^{n_1}(I)W_2^{n_2}(I)\cdots W_i^{n_i}(I) = \prod_i^N W_i^{n_i}(I) \quad (35)$$

ифода билан аниқланади. Ансамбль элементларининг тизим микроҳолатлари бўйича тақсимотининг эҳтимоллиги $W(I)$ фақат шу қаралаётган тизимнинг статистик катталигидир. $W(I)$ 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, $W(I)$ эҳтимоллик ҳам ўзгаради. Аммо тизим мувозанат ҳолатда бўлса, $W(I)$ эҳтимоллик доимий бўлади.

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

$$W = w^{n_1 + n_2 + \dots + n_i + \dots} = w^N$$

ёки 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 $\sum_I^M W(I) = 1$, бунда M — тақсимланишлар сони. Мувозанатдаги тизим учун $W(I)$ доимий бўлгани туфайли нормалаш шартини $MW(I) = 1$ кўринишда ёзиш мумкин; бундан эса қўйидагиларни оламиз:

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

ёки

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

(36) ифода ҳар бир статистик элементга түғри келган ўртаса статистик катталиқдир. $M = e^{+J}$ белгилашни киритайлик ($J \geq 0$). Бу ҳолда

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

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

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

ёки

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

бунда

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

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

$$S = \langle s \rangle \quad (41)$$

тизимнинг энтропияси (информация назариясида **инфоформацион 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 катталиқдир (1.3-расм).

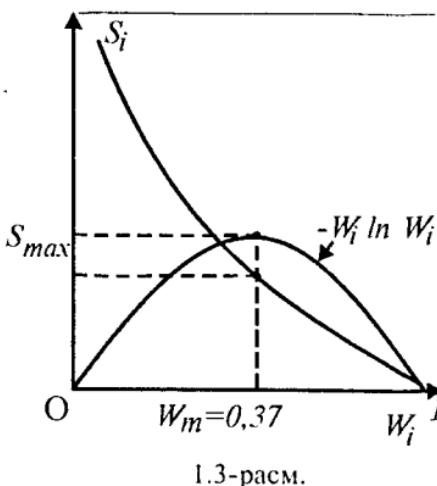
s_i нинг ҳолатлар бўйича ўртаси термодинамикадаги $S \geq 0$ энтропиядан иборат. Яккаланган тизим учун энергия ўзгармайди ва микроҳолатлар эҳтимолликлари ҳам ўзаро тенг бўлади. Бу ҳолда $S = s$ тенглик ўринли бўлади.

Фараз қилайлик, микроҳолат эҳтимоллиги $W = I$, 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 ҳаракатларни тадқиқ қилмайди). Акс ҳолда зарралар ҳаракати туфайли динамик микроҳолатлар ва, демак, статистик ансамблъ 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 teng*. 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 катталиклар.

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 қиласи.

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



1.3-расм.

1.11-§. ЭНТРОПИЯНИНГ ХОССАЛАРИ

Энтропия S учун Шенон (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

$$W_1 = W_2 = \dots = W_i = \dots = W$$

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

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

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

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

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

$$J(W) = N \ln N \quad (43)$$

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

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

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 инфомрация

$$J(W_1, W_2, \dots, W_i, \dots) = J(W) < J(W) \quad (45)$$

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:

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

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

$$\begin{aligned} S(W, P) &= -\sum_i \sum_j W_i P_j(W) \ln (W_i P_j(W)) = \\ &= -\sum_i \sum_j W_i P_j(W) [\ln W_i + \ln P_j(W)] = \\ &= -\sum_i W_i \ln W_i \sum_j P_j(W) - \sum_i W_i \sum_j P_j(W) \ln P_j(W) = \\ &= -\sum_i W_i \ln W_i - \sum_j P_j(W) \ln P_j(W) = S(W) + S_w(P) \end{aligned}$$

кўринишда ёзиш мумкин. Демак,

$$S(W, P) = S_w(P) + S(W) \quad (47)$$

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

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

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

$$P_i(W) = P_j \quad (48)$$

бўлади. (48) ни эътиборга олсак,

$$S_w(P) = S(P) \quad (49)$$

тengлик ўринли бўлади. Бу ҳолда (47) ифода

$$S(W, P) = S(W) + S(P) \quad (50)$$

аддитив кўринишни олади.

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

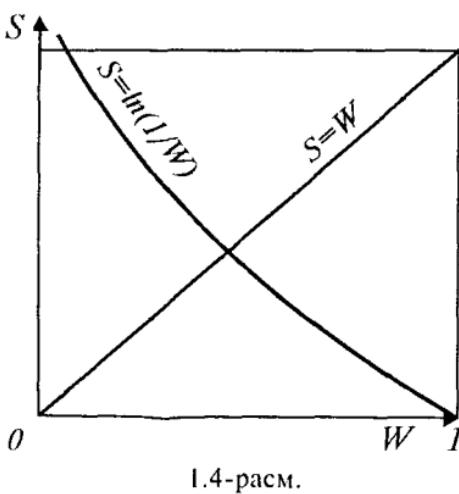
Бир-бирига нисбатан зарралар ҳаракати бўлмагандан янги динамик микроҳолат содир бўлмайди ва, демак, битта статистик микроҳолат бўлгандиги учун микроҳолат муқаррар воқеа бўлади; унинг эҳтимоли $W = 1$ бўлиб, энтропияси эса $S = 0$ бўлишини биз юқорида айтдик.

Энди жараёнлар туфайли энтропиянинг ортишига ба-тафсилроқ тўхтаймиз. Энтропия ифодаси:

$$S = \sum_i s_i W_i = \sum_i s'_i \quad (51)$$

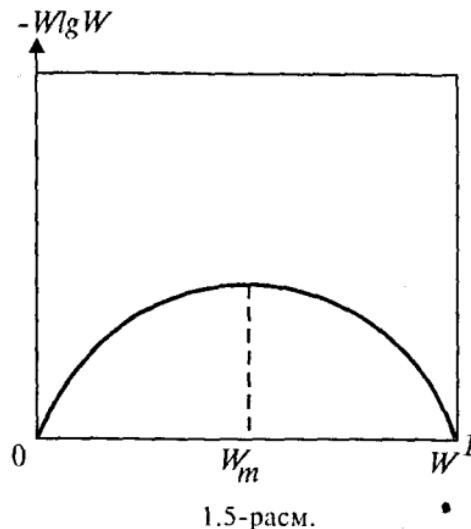
дан кўринадики, энтропиянинг ҳар бир ҳади $W_i S_i$ (бу катталикларни расмда кўрсатиши мақсадида узлуксиз ўзгаради, деб қараймиз)

нинг ортиши билан чизиқли монотон ортадиган W_i ва логарифмик монотон камаядиган $S_i = \ln 1/W_i$ 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 $\frac{\partial}{\partial W} (W \ln W) = \ln W_m + 1 = 0$



шартдан W нинг $W_m = 1/e \approx 0,37$ 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.

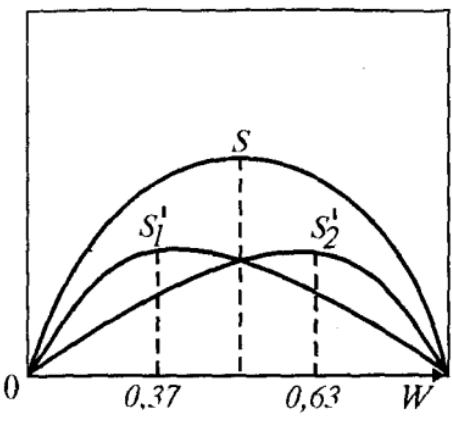
$$S = -W \ln W - (1-W) \ln(1-W) = s̄_1 + s̄_2 \quad (52)$$

кўринишида 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, \dots, W_n ... микроҳолатлар мавжуд. Фараз қилайлик $W_i = 1$ 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, $W_i = 0$ бўлсин (аниқроғи $W_i \rightarrow 0$, яъни эҳтимоллиги жуда кичик бўлган микроҳолат бўлсин). Бу ҳолда тизимнинг энтропияси $S \rightarrow 0$ бўлади. Демак, тизим микроҳолати эҳтимолликларининг ўзгариши (яъни микроҳолатларнинг сони ва эркинлик даражалари сонлари ўзгариши) сабабли унинг энтропияси S максимум қийматдан ўтади (1.6-расм). $W_i \rightarrow 0$ бўлганда, $S \rightarrow 0$ бўлишини таҳлил этайлик.

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

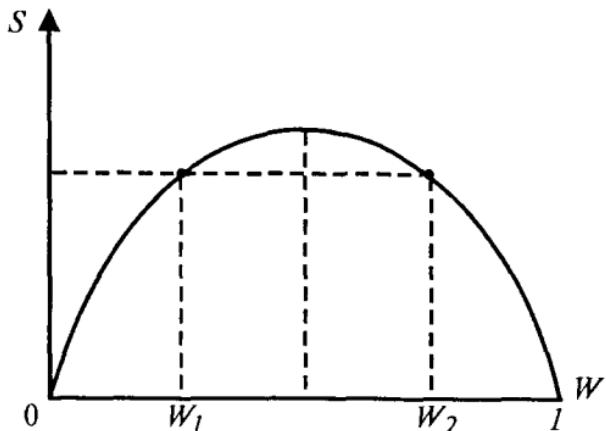


1.6-расм.

Эҳтимоллиги W нинг ортиши билан унинг энтропияси камаяди ва, демак, шу микроҳолат энергияси E , 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 , нинг ортиши

ҳисобига ортади. Тизимнинг бу микроҳолатларида ажралган энергия эҳтимоллиги катта бўлган микроҳолатларнинг энергиясини оширишга ва хаотизация даражасининг кучайишига сарф бўлади. Шундай қилиб, микроҳолатлар эҳтимолликлари ортиши ва камайиши билан боғлиқ икки хил рақобатлашадиган жараёнлар содир бўлиши мумкин. Ҳар иккала жараёнда ҳам тизимнинг энтропияси ортади ва максимум қиймат қабул қилишга интилади. Эҳтимоли кичик микроҳолатлардан эҳтимоли катта микроҳолатларга ўтиш, механикадаги тизимнинг катта энергияли бекарор 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 tengлашуви микроҳолатларнинг W қийматида содир бўлади (1.7-расмда энтропия S максимумга эришади ва битта қиймат S_{max} ни қабул қиласи), бу эса термодинамик мувозанат ҳолатdir.

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



1.7-расм.

ўтишни ҳамда эҳтимоллиги катта, лекин хаотикланиш даражаси кичик (тартибилик 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 түғри 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 таҳдил этайлик. Иссиқлик ютилиши ҳисобига ҳавода хаотиклашиб 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 қуи 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 $S = \sum W_i S_i$ ортади [1.7-расмда ҳар иккала

(чап ва ўнг) қанот], яъни $dS_{жисм} + dS_{ҳаво} = dS > 0$. Бу мисолни термодинамикада қўйидагича тушунтириш мумкин. Мувозанатда бўлган классик тизимлар иссиқлик контактга келтирилганда, уларнинг Энтропияларининг ўзгаришлари Карно-Клаузиус теоремасига асосан (термодинамиканинг 2-қонуни):

$$dS(\hat{хаво}) = \frac{dQ_x}{T_x}, \quad dS(жисм) = \frac{dQ_{ж}}{T_{ж}}$$

ифодалар билан аниқланади, буларда

$$dQ_x > 0, \quad dQ_{ж} < 0, \quad dQ_x = |dQ_{ж}|.$$

Масаланинг шартига асосан $T_{ж} > T_x$. Буларга асосан $dS(\hat{хаво}) > |dS(жисм)|$. Демак, тизим (жисм + ҳаво)да қайтмас жараёнлар туфайли унинг энтропияси ортиши, яъни

$$dS(\hat{хаво}) - |dS(жисм)| = dS > 0$$

муносабат, содир бўлади.

Шундай қилиб, қўйидаги хulosага келамиз: адабиётлардаги Больцман формуласи $S = \ln W$ да W ни 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. Гибbsнинг 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 қўйидагича аниқланади:

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

Тизимнинг макроскопик ҳолати шу N_T параметрнинг қийматлари билан аниқланади.

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

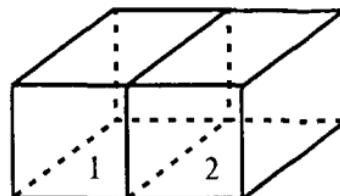
3. Тизимнинг ўз-ўзидан термодинамик мувозанатга келишига релаксация жараёни дейилади, мувозанатга келиш вақти τ эса **релаксация вақти** дейилади.

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

$$N = n_1 + n_2.$$

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 қисмida зарралар сони тахминан teng бўлади, яъни $n_1 \approx n_2$. Аммо муайян ҳолда зарраларнинг, масалан, бир қисмидаги сони $N/2$ дан яъни зарраларнинг teng тақсимланишидан четланиши (фарқланиши) мумкин; яъни тизим термодинамик мувозанат ҳолатдан четлашиши мумкин. Зарралар сонининг бундай teng тақсимланишдан четлашишига **зарралар сонининг (зичликнинг) флюктуацияси** дейилади.

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



1.8-расм.

ab	a	b	b	a	ab
------	-----	-----	-----	-----	------

1.9-расм.

мувозанат ҳолатда қолаверади, деган термодинамиканинг қатъий хulosаси бажарилмайди. Иккинчи томондан, термодинамиканинг хulosалари тажрибанинг натижаларига асосланган.

Хўш, бу статистик физикада ва термодинамикада айтилганларнинг маъносидаги фарқни қандай тушуниш кепрек? 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 teng тақсимланиши қолган ҳолларнинг ҳар бирiga нисбатан 2 марта ортиқ. Бошқача айтганда, зарраларнинг ҳажм бўйича teng 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 аниқдайлик.

Тизим (зарралар) иккита ҳолатда (катаклида) 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 teng. 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 teng икки қисмдан иборат бўлса, идеал зарранинг идишнинг бир қисмида бўлиши (ёки бўлмаслиги) эҳтимол $(1/2)$ га teng бўлади. 4 та зарранинг бир "статистик микроҳолат" да бўлиш эҳтимоли зарралар эҳтимолликларининг кўпайтмасига teng, яъни $(1/2)^4 = 1/16$. Масалан, 12-статистик мик-

1.1-жадвал

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

роҳолатнинг эҳтимоли $(1/2) \cdot (1/2)^3 = 1/16$. Ўҳҳимоллик ҳам асосий постулатга асосан $1/16$ га тенг. Бундай "статистик микроҳолатлар" қаралаётган мисолимизда 16 та (1.1-жадвал).

Физик катталиктининг ҳар хил қийматларига мос келадиган "микроҳолатлар" сони 5 та. Ҳар бир "микроҳолат" нечта "статистик микроҳолат" дан ташкил топгани ҳам 1.1-жадвалда кўрсатилган. Масалан, III "микроҳолат" 6 та "статистик микроҳолат" дан ташкил топган. Бу ҳар бир микроҳолатга тўғри келган усувлар 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 қўйидагича аниқланади:

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

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

Кўрилаётган мисолда $Z = 2$, $N = 4$ бўлганлиги учун микроҳолатларнинг эҳтимолларини ва термодинамик эҳтимолларни қўйидагича:

$$\begin{aligned} C(4) &= C(0) = 1, & W_4 &= W_0 = 1/16, \\ C(3) &= C(1) = 4, & W_3 &= W_1 = 1/4, \\ C(2) &= 6, & W_2 &= 3/8. \end{aligned} \quad (2)$$

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

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

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 (катақчалар) сони кўп, масалан, Z та бўлганда

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

ифодани ёзиш мумкин. Бу ҳолда микроҳолат эҳтимоллиги

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

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

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-

возанатдаги термодинамик ҳолатдир. Булардан күринади-
ки, статистик физикада тизимнинг микроҳолати тушунча-
си термодинамик ҳолат тушунчасига нисбатан кенгроқ маъ-
нода ишлатилади. Жумладан, термодинамикадаги мувозанат
ҳолат, қатъян ўзгармас деб қаралгани ҳолда, статистик
физикада бу ҳолат катта эҳтимолли ҳолат деб қаралиб, ки-
чик эҳтимолли микроҳолатлар (1.1 жадвалда I, II, IV, V
ҳоллар) ҳам содир бўлиши мумкин деб қаралади. Масалан,
юқоридаги мисолда ҳамма (4 та) зарраларнинг биринчи қисм-
да тўпланиб қолиши 16 тадан 1 тасида, тенг тақсимланиш
эса 6 тасида рўй беради. Зарралар сони 10 та бўлганда, улар-
нинг идишнинг ярмида тўпланиб қолиши $2^{10} = 1024$ тадан
битта ҳолда содир бўлади; тенг тақсимланиши эса 252 таси-
да учрайди. Зарралар сони 100 та бўлганда уларнинг идиш-
нинг ярмида тўпланиб қолиши 2^{100} тадан биттасида учрай-
ди. Демак, Нетарли даражада катта бўлганда, уларнинг идиш-
нинг ярмида тўпланиб қолиш эҳтимоллиги $1/2^N$ га тенгdir,
бу эса нолга яқинdir.

Шундай қилиб, статистик физика нуқтаи назаридан ти-
зимнинг энг катта эҳтимолли тенг тақсимланиши ҳолатидан
(термодинамик мувозанат ҳолатидан) катта оғиш ни-
ҳоятда кичик эҳтимолликка эга, аммо кичик оғиш амалда
сезиларли эҳтимолли ҳолтир. Статистик физикада тизим-
нинг термодинамик мувозанат ҳолатидан (қатъий айтил-
ганда, тизимнинг макроскопик параметрлари ўртача қий-
мат қабул қилган ҳолдан) четланиши флуктуация ҳодиса-
сидир. Мисолдаги W_1 , W_{II} , W_{IV} , W_V эҳтимолли ҳолатлар
флуктуациялар туфайли содир бўлиши мумкин бўлган ҳолат-
лардир. Булардан равшанки, катта флуктуациялар кичик
эҳтимолли, кичик флуктуациялар катта эҳтимолли бўлади-
лар.

Мувозанатдаги ҳол учун айтилганидек, термодинамика-
да тизимнинг номувозанат ҳолати, ташқи таъсир бўлмаган-
да, мувозанат томонга ўзгаради, деб қатъий айтилса, статис-
тик 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 қарал-
са, айнанлик тамойилини ҳисобга олиш керак. Бу ҳолда

1.2-жадвал

№	1 ҳолат	2 ҳолат	3 ҳолат
1	<i>ab</i>	—	—
2	—	<i>ab</i>	—
3	—	—	<i>ab</i>
4	<i>a</i>	<i>b</i>	—
5	<i>a</i>	—	<i>b</i>
6	—	<i>a</i>	<i>b</i>
7	<i>b</i>	<i>a</i>	—
8	<i>b</i>	—	<i>a</i>
9	—	<i>b</i>	<i>a</i>

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

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

1.3-жадвал

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

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

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

Қўйида $Z = 4$, $N = 2(a, b)$ мисолни қарайлик (1.3-жадвал). Бу мисолда классик статистик микроҳолатлар сони (2 та a, b зарранинг 4 та катақда 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 бўйсимиши талаб этилса, у ҳолда 1, 2, 3, 4 ҳоллар мавжуд эмас. Бу ҳолда иккита зарранинг 4 та катақда 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 қўйидагича аниқланади:

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

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 эҳтимоллелари нисбатан кичик. Шундай қилиб, қара-лаётган мисолдан кўриниб турибдики, тизимнинг мувозанат

холатдан (тeng тақсимотдан) катта четланиши кичик эҳти-
молли, яъни

$$W_0, W_1 \ll W_2$$

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 teng. 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 дараҷада кичик эҳтимолли воқеадир. Шундай қилиб, катта флуктуациялар яъни $n >> N/2$ ёки $n \ll N/2$ ҳоллар амалда кузатилмайди. Аммо, мувозанат ҳолатидан кичик четланишлар етарли даражада тез-тез учраб туриши мумкин.

Юқоридаги мисолнинг таҳлилидан қўйидаги хulosаларга келамиз:

1. Зарраларнинг текис тақсимланиши, термодинамика нуқтай 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

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

катталика боғлиқ. Бошқача айтганда, микроҳолатларнинг фарқи статистик вазнини характерловчи катталик $G(n)$ нинг ҳар хил 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 бўлса, 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

$$w_1 = w_2 = \dots = w_i = \dots = \frac{n}{N}, \quad (8)$$

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

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

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

ифодани оламиз; бунда $\frac{1}{N_A} = \frac{1}{\sum_i i!}$ бир статистик микроҳолатнинг эҳтимоллиги, $(1/N_A)^N$ эса N та элементнинг бирдан келиб чиқиши эҳтимоллиги; агар $k = 1$ бўлса, статистик ансамблнинг эҳтимоллиги W билан аниқланади; N_A^N эса N_A та элементларнинг N_A ҳолатларда (микроҳолатларда) жойлашиш усуллари сони.

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

$$C = \frac{N!}{n_1! n_2! \dots n_m!} \quad (9)$$

Эканлигини 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 катақда (ячейкада) n_1 , иккинчи катақда n_2 та в.х. зарра жойлашган бўлса, биринчи катақдаги n_1 та зарралар алмашинишида, 2-катақдаги n_2 та зарранинг ўзаро ўрин алмашинишидан микроҳолатлар ўзгармайди; катақдаги зарраларнинг ўрин алмашинишидан микроҳолатлар ўзгармайди. Демак, микроҳолатлар ўзгармас сонлар кўпайтмаси

$$n_1!, n_2!, \dots, n_m!$$

дан иборат. Катақлардаги зарраларнинг катақлар орасидаги ўрин алмашинишлари сонини C билан белгиласак, бу сон C ни $n_1!, n_2!, \dots, n_m!$ га кўпайтиришдан умумий ўрин алмаштиришлар сони M келиб чиқади, яъни,

$$N! = C n_1!, n_2!, \dots, n_m!$$

ёки бундан

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

изланаётган статистик микроҳолатлар сони Стопилади.

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

Е ч и ш: Фараз қилайлик, 1-катақда n_1 та, 2-катақда n_2 та, в.х. Z -катақда 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 қilmайди; Энди умумий ўрин алмаштиришлар сонини топайлик: катақлар 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 алмаштиришлар $N!$ янги микроҳолатларга олиб бормайди (аввалги

холдагидай); $Z = 3$ бўлганда умумий элементлар сони 2 тага ортади, яъни

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

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 элементларнинг ўрин алмашишлари, равшанки, янги натижа бермайди. Демак, олинган натижа $(N + Z - 1)!/M!$ ни, яна $2! = (Z - 1)!$ га, яъни 0 (ноль) элементлар ўрин алмашиниши сонига бўлини зарур. Ниҳоят изланаётган натижани оламиз:

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

$Z = 4, Z = 5$ в.х. 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 аниқлансан; бунда ҳар бир ячейкада биттадан ортиқ микрозаррарга бўла олмасин деб ҳисоблансан, яъни микрозарралар Паули тамойилига бўйсунсан.

Е ч и ш: Фараз қиласайлик, Z та катақда мос равишида n_1, n_2, \dots, n_z зарралар жойлашган бўлсин, яъни

$$\begin{array}{|c|c|c|} \hline 1 & 2 & z \\ \hline n_1 & n_2 & \dots n_z \\ \hline \end{array}$$

$n_1, n_2, \dots, n_z; Z > N$ бўлганда ва $n_i = 0, 1$ шарт бажарилганда умумий ўрин алмаштиришлар сони $Z!$ га teng, 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

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

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 БОБ ЭҲТИМОЛЛИКЛАР НАЗАРИЯСИДАН МАЪЛУМОТ

2.1-§. КИРИШ. АСОСИЙ ТУШУНЧАЛАР

Гиббснинг статистик ансамбль усулида микроҳолатлар эҳтимолликлари тақсимотини аниқлаш статистик физика усулиниг 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 катталиқдир. Бу (катталик) миқдор берилган шартда ўзининг имконияти бўлган қийматларидан бирини маълум эҳтимол билан қабул қиласи. Масалан, агар тасодифий миқдор чекли ёки чексиз кетма-кет ҳар хил $x_1, x_2, \dots, x_n, \dots$, дискрет қийматлар қабул қиласа, 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 қиласа, бу ҳолда эҳтимоллар тақсимоти қонуни ҳар бир $x, x + dx$ оралиқ учун эҳтимоллик

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

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

$$W_{\xi}(a, b) = \int_{a \leq \xi \leq b} dW_{\xi}(x) \quad (1)$$

ёки

$$W_{\xi}(a, b) = \int_a^b f(x) dx,$$

бунда:

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

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

$f(x)$ — 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 адабиётларидағы бу түшунчалар ҳар хиллиги англашилмовчиликка олиб бормаслиги керак.

1-мисол. Чизиқли гармоник осцилляторнинг энергияси

$$\varepsilon_n = \frac{\hbar}{2\pi} w(n + 1/2), \quad n = 0, 1, 2, \dots$$

қийматларни қабул қиласи.

Статистик физикада бундай осцилляторлар ансамблида осцилляторнинг $n = 0, 1, 2, \dots$ 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 катталил (миқдор), масалан, L , тасодифий (миқдор) катталиқдир. Микроҳолатларга L нинг қилиши мумкин бўлган қийматлари

$$L_1, L_2, \dots, L_n$$

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

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

ҳам 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:

$$x_1, x_2, \dots, x_n, \dots$$

Бу қийматларнинг содир бўлиши элементар воқеалар

$$A_1, A_2, \dots, A_n, \dots$$

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-

$$x_1, x_2, \dots, x_n, \dots$$

дан ихтиёрий бирининг (содир бўлиши), яъни

$$A_1, A_2, \dots, A_n, \dots$$

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 кесишимаса) унда A ёки B воқеалардан бирининг содир бўлиши эҳтимоллиги $P(A + B)$ ёки $P(A \cup B)$ кўринишда ёзилади ва қўйидагича аниқланади:

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

4. Мумкин бўлмаган воқеанинг эҳти-
моллиги нолга тенг, яъни:

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

5. A , ёки B , ёхуд бир вақтда A ва B воқеанинг содир бўлиши эҳтимоллиги $P(A \cup B)$ қуидагича 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 $P(A + B)$ қуидагича 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

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

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

$$\begin{aligned} P(A_1 \cup A_2 \cup \dots \cup A_{n-1} \cup A_n) &= \\ &= P(A_1) + P(A_2) + \dots + P(A_n) = \sum_{k=1}^n P(A_k) \end{aligned} \quad (3)$$

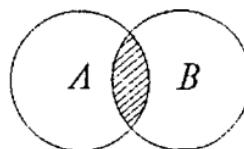
Имконияти бўлган воқеалардан ихтиёрий бирининг содир бўлиши — бу муқаррар (ишончли) воқеа. Бундай муқаррар воқеанинг эҳтимоллиги таърифга кўра бирга тенг. Бу ҳолда эҳтимолликларни қўшиш теоремаси (3)

$$P = \sum_{k=1}^{\infty} P(A_k) = 1 \quad (4)$$

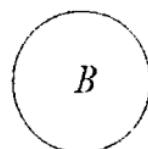
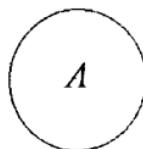
кўринишни олади.

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

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



2.1-расм.



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 $A_1, A_2, \dots, A_n, \dots$ дан A_1 нинг ҳам, A_2 нинг ҳам, ..., A_n нинг ҳам биргаликда содир бўлиш эҳтимоллиги қуидаги эҳтимолликларнинг кўпайтмаси билан аниқланади (эҳтимолликларни кўпайтириш теоремаси):

$$P(A_1 \cap A_2 \cap \dots \cap A_{n-1} \cap A_n) = P(A_1) P(A_2) \dots P(A_n) \quad (5)$$

Шартли эҳтимолликлар таърифидан

$$P_A(B) P(A) = P(B) P_B(A) \quad (6)$$

тенглик келиб чиқади.

Фараз қилайлик, $A_1, A_2, \dots, A_r, \dots$ биргаликда бўлиши мумкин бўлмаган воқеалар бўлсин. У ҳолда (6) дан

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

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

$$P(B) = P(A_1) P_{A_1}(B) + P(A_2) P_{A_2}(B) + \dots + P(A_r) P_{A_r}(B) + \dots \quad (8)$$

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

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

Бу *Бейес формуласидир*.

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

Тасодиғий ξ катталик дискрет (узлукли)

$$x_1, x_2, \dots x_n \dots$$

қыйматларни қабул қылсın. Бу ҳолда әхтимолликлар тақсимоти қонунiga асосан бу қыйматларга мос әхтимолликлар ҳам берилади. Хусусий ҳолни қарайлык. Тасодиғий катталик фақат иккита қыйматни қабул қылсın, яъни фақат 2 хил воқеа содир бўлсın. Бу ҳолда әхтимолликлар тақсимоти қонунiga асосан P_1 ва P_2 берилади ва әхтимолликлар таърифидан:

$$P_1 + P_2 = 1. \quad (10)$$

2.2.1. БЕРНУЛЛИ ТАЖРИБАЛАРИ

Фараз қилайлик, тажриба фақат икки имкониятли натижага эга бўлсın ва буларнинг әхтимолликлари бир-бирига боғлиқ бўлмаган қайта тажрибалар ўтказилганда ўзгартмай қолсın. Бундай тажрибаларни илк бор Яков Бернулли (1654—1705) ўтказган.

Одатда бу икки натижа-воқеанинг әхтимолларини 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.

Аёнки, бу ҳолда

$$p + q = 1.$$

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

Бунда

$$\text{МНМНН...ММН}$$

кетма-кет воқеалар эхтимоллиги $P(\text{МНМНН...ММН})$ тажрибалар бир-бирига боғлиқ бўлмагани учун бу кетма-кет воқеалар эхтимолликларининг кўпайтмасига тенг, яъни

$$P(\text{МНМНН...ММН}) = pqpqq...ppq$$

2.2.2. БИНОМИАЛ ТАҚСИМОТ

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

Күпинча бизни n марта ўтказилган Бернулли тажрибасида k марта мұваффақият ва, демек, $n - k$ марта мұваффақиятсизлик қизиқтириб, воқеаларнинг маълум кетма-кетлиги қизиқтирмайды. Бу ҳолда n та элементдан k тадан нечетта усульда ҳар хил танлаб олишни билиш лозим. Бу эса $\binom{n}{k} = \frac{n!}{k!(n-k)!}$ га тенг. Демак, бизни қизиқтираётган воқеаларнинг эҳтимоллiği $W(k; n, p)$ эҳтимолликларни қўшиш теоремасига асосан аниқланади:

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

p эҳтимоликни доимий деб қабул қиласайлик; n марта ўтказилган тажрибадаги мұваффақиятлар 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 функцияидир. Шу $W(k; n, p)$ функция биномиаль тақсимот дейилади, чунки $(p + q)^n$ нинг бином ёйилмасидаги k -ҳадини $W(k; n, p)$ функция аниқлади, 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 кўринадики,

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

Бундан, агар $k < (n+1)p$ бўлса, (12) нисбат 1 дан катта, демек, $W(k; n, p)$ эҳтимоллик аввалгисидан катта, агар $k > (n+1)p$ бўлса, у эҳтимоллик аввалгисидан кичик бўлади. Шундай қилиб, k нолдан 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 мұваффақиятларнинг энг катта эҳтимолли сони дейилади. Агар $np >> 1$ бўлса, $m = np$ бўлишини кўрсатиш мумкин.

Бизни одатда кўпинча мұваффақиятлар сони камида r бўлиши эҳтимоли, яъни

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

бўлиш қизиқтиради, бунда $v > n - r$ ҳолда бу қаторнинг ҳамма ҳадлари нолга тенг.

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

$$\begin{aligned} \bar{k^l} &= \sum_k^n k^l W(k; n, p) = \sum_k^n k^l C_n^k p^k q^{n-k} = \\ &= p \frac{\partial}{\partial p} p \frac{\partial}{\partial p} \dots \sum_k^n C_n^k p^k q^{n-k} = \left(p \frac{\partial}{\partial p} \right)^l (p+q)^n \end{aligned} \quad (13)$$

Хусусан, бундан қуйидагини топамиз:

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

$$\begin{aligned} \bar{k^2} &= p \frac{\partial}{\partial p} p \frac{\partial}{\partial p} (p+q)^n = p \frac{\partial}{\partial p} np(p+q)^{n-1} = \\ &= np(p+q)^{n-1} + np^2(n-1)(p+q)^{n-2} = np[1 + p(n-1)]. \end{aligned} \quad (15)$$

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

$$\begin{aligned} \sigma_k^2 &= \bar{k^2} - \bar{k}^2 = np[1 + p(n-1)] - n^2 p^2 = np(1-p) = npq; \\ \sigma_k^2 &= npq. \end{aligned} \quad (16)$$

Юқоридагилардан кўринадики, $np \gg 1$ бўлганда,

$$\bar{k} \approx m$$

бўлади. (7) дан кўринадики, n ортиши билан флуктуация σ_k^2 ортади; аммо n ортиши билан нисбий флуктуация $\sigma_k / \bar{k} = \sqrt{q/n}$ 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 ҳар гал олинган шарни қутига қайтариб солиб, шарларни

аралаштирилади (Шу усул билан ҳар галдаги қутидан шар олишні 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 молекула-нинг 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 $n \rightarrow \infty$ бўлганда

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

ифодани оламиз.

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

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

бўлади. Бу нисбатдан (индукция асосида):

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

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

.....

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

ёки

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

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

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

Вақт бүйича кетма-кет содир бўладиган тасодифий воқеаларни, масалан, радиоактив емирилиш, телефон станциясида "чақириш" ("вызов")ларни кўрайлик. Бунинг учун n оралиқчаларга бўлинган бирлик вақт оралигини 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 $n \rightarrow \infty$ ва $np = \lambda$ чекли бўлганда лимитга ўтиб,

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

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

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

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

кўринишда 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 оралифи ўрнига юза ёки ҳажм оралифи бўлади.

2.2.4. ПОЛИНОМИАЛ ТАҚСИМОТ

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

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

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

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

бўлади, бунда

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

(22)ни **полиномиал тақсимот** дейилади, чунки у
 $(P_1 + P_2 + \dots + P_r)^n$ 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

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

функцияни айтилади:

Ҳар бир эҳтимоллик зичлигига F тақсимот функцияси
мослаштирилади:

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

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

$$F(b) - F(a) = \int_a^b f(x) dx \quad (25)$$

эҳтимоллик мос келади.

Кўп ўлчовли ҳол учун ҳам эҳтимолликлар зичлиги юқори-
дагига ўхшаш киритилади ва қўйидагича аниқланади:

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

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

$$P(A) = \iint_A f(x)g(y) dx dy. \quad (27)$$

Мұхим хусусий ҳолни күрайлик:

$$S = X + Y$$

Фараз қилайлик, $x + y \leq s$, $g(y) = G'(y)$ әканлигини на-
зарда тутиб, (27)ни бундай ёзамиз:

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

ёки, осонгина күринадики,

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

(28) ва (29) ифодалардан $X + Y$ нинг зичлиги қуидаги
аңиқланади:

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

(30) тенгликни умумий ҳолда қуидаги белгиланади:

$$f * g = \int_{-\infty}^{\infty} f(s - y)g(y)dy = \int_0^{\infty} f(x)g(s - x)dx. \quad (31)$$

2.3.2. ЎРТАЧА ҚИЙМАТ. МОМЕНТЛАР

Тасодифий катталиқ әхтимоллары тақсимотининг мұ-
хим хусусиятларидан бири — бу ўртача қиймат (математик
кутилма)дир. Фараз қилайлик, x тасодифий катталиктарын
қийматлари $x_1, x_2, \dots, x_i, \dots$ ва унинг әхтимоллары $P_1, P_2,$
 \dots, P_i бўлсин. Бу ҳолда x нинг ўртача қиймати

$$\langle x \rangle = \sum_{i=1}^{\infty} x_i P_i \quad (32)$$

яқинлашувчи қатор билан аңиқланади. Агар x нинг қиймат-
лари узлуксиз бўлса, у ҳолда ўртача қиймат

$$\langle x \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} xf(x)dx \quad (33)$$

яқинлашувчи интеграл билан аңиқланади.

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

$$\langle x^k \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} x^k dF(x) \quad (34)$$

интеграл ифода билан аниқланади. Бунда, агар x нинг дис-
крем қийматлари $x_1, x_2, \dots, x_i, \dots$ мос равища P_1, P_2, \dots, P_i
эҳтимолликларга эга бўлса, k тартибли момент

$$\langle x^k \rangle = \sum_{i=1}^{\infty} x_i^k P_i \quad (35)$$

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

$$\langle x^k \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} x^k f(x) dx \quad (36)$$

интеграл билан аниқланади (бунда $k \geq 0$). Тартибда марказий
момент $\langle x - \langle x \rangle \rangle^k$ каби аниқланади; бунда $k = 2$ бўлса,
 $\langle x - \langle x \rangle \rangle^2$ ни x нинг флуктуацияси (дисперсияси) дейи-
лади.

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

2.3.3. ЭКСПОНЕНЦИАЛ ЗИЧЛИК

Ихтиёрий, муайян $a > 0$ учун

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

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

2.3.4. НОРМАЛ ТАҚСИМОТ

Агар эҳтимолликлар зичлиги

$$P(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp[-(x - \langle x \rangle)^2 / 2\sigma^2] \quad (38)$$

кўринишга эга бўлса, тасодифий катталик x нинг эҳтимол-
ликлар тақсимоти нормал тақсимот дейилади. Бунда σ^2 —
тасодифий катталик x нинг флуктуацияси (дисперсияси).

Бу ерда шуни айтиш лозимки, маълум шартлар бажа-
рилганда, биномиал тақсимот нормал тақсимотга ўтади.

2.3.5. ТЕКИС ТАҚСИМОТ

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

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

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

2.3.6. ТАСОДИФИЙ ВЕКТОР

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

Тасодифий векторнинг эҳтимолий хоссасини текшириш учун уни бирор ўқقا, масалан, Ox ўқقا 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 ўқقا проекцияси x бўлсин. У ҳолда $L_x = xL$; (0, 1) оралиқда текис тақсимланган ва L га боғлиқ эмас. $X = x$ бўлганда $Lx \leq t$ воқеа фақат $L \leq t/x$ бўлгандагина содир бўлиши мумкин. Шунинг учун

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

Бундан тегишли зичликларни дифференциаллаб қуидаги ни оламиз:

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

Бундан ҳосила олсак:

$$-tf'(t) = V(t). \quad (42)$$

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 аниқлансан:

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

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

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

Бу Максвелл тезликлар тақсимоти қонунидир.

2.3.7. ГАММА-ЗИЧЛИК

Гамма-функция

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

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

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

формула билан аниқланади.

Гамма-зичликлар йиғиштирма операциясига нисбатан ёпик, яъни:

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

2.3.8. ХАРАКТЕРИСТИК ФУНКЦИЯЛАР

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

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

ёки

$$\varphi(\xi) = \langle e^{i\xi x} \rangle. \quad (48)$$

Равшанки, умумий ҳолда

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

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

Ечиш.

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

2.3.9. КҮП АРГУМЕНТЛИ ТАҚСИМОТ ФУНКЦИЯЛАР

Бир нечта тасодифий катталиклар x_1, x_2, x_3, \dots га боғлиқ воқеанинг эҳтимолликлари $dW(x_1, x_2, \dots)$ қуидагида ёзилиши мумкин:

$$\left. \begin{aligned} dW(x_1, x_2) &= f(x_1, x_2) dx_1 dx_2; \\ dW(x_1, x_2, x_3) &= f(x_1, x_2, x_3) dx_1 dx_2 dx_3; \\ \dots & \\ dW(x_1, x_2, \dots, x_n) &= f(x_1, x_2, \dots, x_n) dx_1 dx_2 \dots dx_n. \end{aligned} \right\} \quad (50)$$

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

$$\langle L \rangle = \int_{(x_1, \dots, x_n)} L(x_1, x_2, \dots, x_n) f(x_1, x_2, \dots, x_n) dx_1 dx_2 \dots dx_n \quad (51)$$

ифода билан аниқланади.

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

$$dW(x, y, z) = f(x, y, z) dx dy dz. \quad (52)$$

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

$$W(x, y, z) = \int_{(\nu)} \int \int f(x, y, z) dx dy dz. \quad (53)$$

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

$$\begin{aligned} dW(x, y, z) &= dW(r, \theta, \varphi) = f(x, y, z) dx dy dz = \\ &= f(r, \theta, \varphi) |J| d\theta d\varphi dr = f(r, \theta, \varphi) \sin\theta d\theta d\varphi r^2 dr.\end{aligned}$$

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

$$\int_{(r,\theta,\phi)} \int dW(r,\theta,\phi) = dW(r) = r^2 dr \int_{(\theta,\phi)} f(r,\theta,\phi) \sin \theta d\theta d\phi = \\ = \varphi(r) 4\pi r^2 dr = \varphi(r) dV = \psi(r) dr. \quad (54)$$

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 қўрамиз) ёки фазони гиперсфералар ёрдамида $dW = cnr^{n-1} dr$ 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 характеристига қараб, аниқланиши лозим бўлган тақсимот функциялари ҳам ҳар хил бўлади. Масалан, яккаланган тизим, яъни ташқи муҳит билан ўзаро таъсирида бўлмаган ва, де-

мак, 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 — гамильтаниан, 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). Машхур япон физиги Р. Кубо статистик физика асосидаги қийинчиликлар ҳақида:

"Аниқ фанлар орасида физика етакчи ўринни эгаллайди, статистик механика эса унинг асосий бўлимларидан бири. Энди биз, статистик механика асосларида бир қанча ноа-ниқликлар бор, деб айтсан, бу ўқувчини ҳайрон қиласи 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 бағишиланган адабиётда Гиббс тақсимот функциясининг тадбиқига эътибор берилади. Биз эса қуйида (шу бобда) статистик физика усулини ва у билан боғлиқ тақсимот функциясининг кўринишларини 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 (ма-

салан, классик механикада Гамильтон тенгламалари ёки квант механикасида Шредингер тенгламаси) асосида аниқланади. Статистик физикада тизимнинг статистик микрочолати 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

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

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

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

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 функцияларни 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 ке-либ чиқадиган натижалар термодинамика муносабатларига мувофиқ келиши ва, демак, тажриба натижаларига мос ке-лиши 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, Шенон 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, яккалangan тизимнинг энергияси E ва зарралар сони N доимиyидир, яъни:

$$E = E_0 = \text{const}, \quad N = \text{const} \quad (1)$$

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

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

Бу ифодадан

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

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

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

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

$$dW(E) = \delta(E - E_0)dE \quad (5)$$

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

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

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:

$$\delta \sum_i W_i = 0, \quad (1)$$

$$\delta S = -\delta \sum_i W_i \ln W_i = 0 - \sum_i \ln W_i \delta n W_i = 0. \quad (2)$$

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

$$\sum_i W_i (\alpha - \ln W_i) \delta W_i = 0. \quad (3)$$

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

$$\alpha - \ln W_i = 0. \quad (4)$$

бўлиши керак. Бундан барча ҳолатлар учун

$$W_i = e^\alpha \quad (5)$$

тақсимот функциясини оламиз. W_i ни нормалаш шартига қўямиз:

$$\sum_i W_i = \sum_i e^\alpha - 1_i = e^\alpha \sum_i 1_i = 1$$

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

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

ифодани оламиз; демак,

$$W_i = 1/N_A. \quad (6)$$

Бу ҳолда тизимнинг ҳар бир микроҳолатда бўлиш эҳти-
моллиги W_i , микроҳолатлар эҳтимолликлари ўзаро тенг
бўлганлиги учун, микроҳолатлар сонининг тескари қий-
мати $1/N_A$ га тенг. Бошқача айтганда, 1 ни микроҳолатлар
сони N_A га бўлиб, микроҳолатлар эҳтимоллиги W_i топи-
лади. Демак, микроканоник тақсимот учун асосий матн-
даги ифодани оламиз. (6) ни энтропия ифодасига қўйиб
маълум ифодани оламиз:

$$S = \ln N_A.$$

3.3-§. БЕРК ТИЗИМ. КАНОНИК ТАҚСИМОТ

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

$$U = \sum_i E_i W_i \quad (7)$$

доимий бўлади.

Бундай тизимнинг микроҳолатлари эҳтимолликлари тақсимоти функцияси

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

узлуксиз ҳол бўлганда эса тақсимот функцияси

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

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

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

дан аниқланади:

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

Z – **статистик иғинди** (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

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

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,

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

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

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

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

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

ифодани оламиз.

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

$$\alpha - \ln W_i - \beta E_i = 0 \quad (6)$$

бўлиши керак. Бундан изланаётган каноник тақсимотни топамиз

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

бунда

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

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

$$Z = \sum_i e^{-\beta E_i} \quad (9)$$

ифодани оламиз. β ни аниқлашни кейинроқ қўрамиз. (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,

$$U = - \left| \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \right|_{E_1, E_2, \dots} \quad (10)$$

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

$$S = - \langle \ln W_i \rangle = \beta \langle E_i \rangle + \ln Z.$$

Демак,

$$S = \beta U + \ln Z. \quad (11)$$

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

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

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

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

Энергия ўзгаришларининг (камайишларининг) ўртаси $-\sum_i W_i dE_i = -\langle dE \rangle$ тизим томонидан бажарилган dA ишга тенг, яъни $-\langle dE \rangle = dA$. Шунга биноан (14) ни қайта ёзамиш:

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

Термодинамиканинг биринчи қонунини ёзамиш:

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

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

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

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

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

тенгликни оламиш.

Мувозанатдаги жараёндаги иссиқлик микдори dQ_0 ни dS га тенглаштириш учун, уни β га қўпайтирамиз*, яъни

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

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

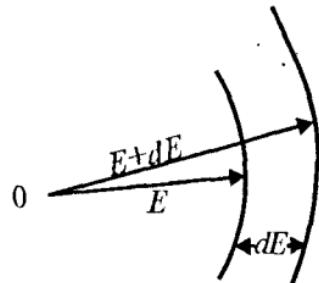
$$\alpha - \ln W_i = \beta E_i$$

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

ёки бундан каноник тақсимотни аниқлаймиз

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

3.3-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 ҳажмдаги ҳолатлардан бирида бўлиши эҳтимоли аниқлансан (3.1-расм).



3.1-расм.

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

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

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 дарражалари бўйича қаторга ёйлик:

$$P(E + dE) = P(E) + \frac{\partial P}{\partial E} dE + \dots \quad (2)$$

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:

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

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

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

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

$$P(E + dE) = P(E) - P(E)\beta dE. \quad (5)$$

(2) қаторда биринчи иккита ҳад билан чегараланиб, сўнг уни (5) билан тенглаштиrsак, 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,

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

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

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

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

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

ифодага эга бўламиз.

1-изоҳ. Эҳтимолликлар зичлиги ифодасидаги тизимнинг тўлиқ энергияси (гамилтониан) E умумлашган координаталар q_1, q_2, \dots ва умумлашган импульслар p_1, p_2, \dots 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 $dn(p, q)$.

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

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

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

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

3.4-§. ОЧИҚ ТИЗИМ. КАТТА КАНОНИК ТАҚСИМОТ

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

$$U = \sum_i E_i W_i \quad (10)$$

ва зарраларнинг ўртача сони

$$\langle N \rangle = \sum_i N_i W_i \quad (11)$$

ўзгармайди.

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

$$W_i = \frac{1}{Z(U, \langle N \rangle)} e^{-\beta(E_i - \mu N_i)} \quad (12)$$

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

$$\sum_i W_i = 1 \quad (13)$$

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

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

(12) ни *катта каноник тақсимот функцияси* дейилади, $Z(U, < N >)$ ни эса *статистик йигинди* 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 мумкини, 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:

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

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

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

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

$$F_i = \Phi_i - P V_i. \quad (17)$$

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

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

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

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

$$\mu_1 = \mu_2 = \dots + \mu_r = \mu \quad (19)$$

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

$$f(E) = \exp \left[\sum_i (\mu N_i - E_i - PV_i) \right] = \\ = e^{-\beta PV} \exp \left[\sum_i (\mu N_i - E_i) \right] = \frac{1}{Z} e^{-\beta(E_N - \mu N)}. \quad (20)$$

Бунда:

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

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

$$Z = \sum_{N=0}^{\infty} \int e^{-\beta(E_N - \mu N)} dn(p, q) = \sum_{N=0}^{\infty} e^{\beta \mu N} \int e^{-\beta E_N} dn(p, q) = \\ = \sum_{N=0}^{\infty} e^{\beta \mu N} Z_N. \quad (22)$$

Бунда узлуксиз ҳол учун:

$$Z_N = \int e^{-\beta E_N} dn, \quad (23)$$

дискрет ҳол учун:

$$Z_N = \sum_i e^{-\beta \mu E_{iN}}, \quad (24)$$

E_{Ni} — 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.

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

$$S = - \sum_i W_i \ln W_i \quad (1)$$

дан фойдаланиб катта каноник тақсимотни аниқланг.

Е ч и ш. Мувозанатдаги ҳол учун

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

$$\delta \langle N \rangle = \delta \sum_i N_i W_i = 0, \quad (3)$$

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

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

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

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

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

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

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

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

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:

$$S = -\sum_i W_i (-\ln Z - \beta E_i + \beta\mu N_i) = \ln Z + \beta U - \beta\mu \langle N \rangle. \quad (9)$$

3.5-масала. Термодинамик потенциал Φ учун

$$\Phi = \mu_v \langle v \rangle = U - \theta S + PV \quad (10)$$

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

Е ч и ш. Таърифга қўра,

$$\begin{aligned} S &= \sum_i W_i \ln W_i = -\langle \ln W_i \rangle = -\langle -\ln Z - \beta(E_i - \mu_v v_i) \rangle = \\ &= \ln Z + \beta \langle E_i \rangle - \beta \mu_v \langle v_i \rangle = \ln Z + \beta U - \beta \Phi = \\ &= \ln Z + \beta U - \beta(U - \theta S + PV); \\ S &= \ln Z + \beta \theta S - \beta PV. \end{aligned}$$

Бунда $\theta \beta = 1$. Демак,

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

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

$$\langle v_i \rangle = \sum_i v_i W_i \quad (11)$$

ўзгармайди. Тизим микроҳолатлари эҳтимолликларининг "эркинлик даражалари"

$$v_1, v_2, \dots, v_t$$

бўйича тақсимотини аниқланг.

Е ч и ш. Яккаланган тизим учун умумий ифодалар маълум:

$$\sum_i W_i = 1 \quad (12)$$

$$-\sum_i W_i \ln W_i = S \quad (13)$$

Мувозанатдаги ҳолат учун:

$$\delta \sum_i W_i = 0, \quad (14)$$

$$\delta \langle v \rangle = \delta \sum_i v_i W_i = 0, \quad (15)$$

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

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

(11) ни ёки (15) ни номаълум коэффициентга кўпайтириб, сўнг $\langle v \rangle$ ва v , билан белгилаш мумкин. Бунда v учун маъно ўзгармайди. Унинг қийматини эса кейин аниқлаймиз. (14), (15) ва (16) тенгликларни кўшиб,

$$\sum_i (\alpha - \ln W_i - v_i) \delta W_i = 0 \quad (17)$$

ифодани оламиз. W_i ихтиёрий ўзгарганда (17) тенглик ба жарилиши учун

$$\alpha - \ln W_i - v_i = 0 \quad (18)$$

тенглама бажарилиши шарт. Бу тенгламадан

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

тақсимот функциясини оламиз. Буни нормалаш шартига қўйиб,

$$z = \sum_i e^{-v_i} \quad (20)$$

ифодани оламиз.

1-и з о ҳ. 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 орасидаги ўзаро таъсир ҳақиқий молекуладагидай кучли бўлмайди.

2-изоҳ. Биз каноник тақсимот учун

$$W_i = \frac{1}{z} e^{-\beta E_i} \quad (21)$$

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

$$W_i = \frac{1}{z} e^{-\beta U} \quad (22)$$

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

$$v_1 = v_2 = \dots = \langle v \rangle \equiv v$$

эканлигини назарда тутиб, (19) ифодани

$$W_i = \frac{1}{z} e^{-\nu} \quad (23)$$

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

$$\beta U = \nu \quad (24)$$

Хусусий ҳолларда ν нинг қийматларини билганимиз ҳолда, 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

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

кўринишида ёзайлик. Бунда dn/Z — тизим энергияси қийматининг радиуслари E ва $E + dE$ бўлган гиперсфералар билан чегараланган ҳажм элементи $d\Gamma_E$ даги ҳолатлардан 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 $\Gamma_E \sim E^v$ ёки

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

бўлишини назарга олсак, $dW(E)$ қуйидаги

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

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

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

Бундан C/Z ни топамиз:

$$\frac{C}{Z} = \frac{\beta^v}{\Gamma(v)}, \quad (27)$$

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

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

интеграл ифода билан берилади.

(27) ни (26) га қўйиб,

$$dW(E) = f_{\beta_v}(E) dE. \quad (29)$$

ифодани топамиз.

Энергия қийматлари эҳтимолликлари тақсимоти (эҳтимолликлар зичлиги)

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

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

(29) ва (30) ифодалар асосида ўртача энергия $\langle E \rangle$ ни, яъни ички энергияни аниқлайлик:

$$\langle E \rangle = \int_0^{\infty} E f_{\beta\nu}(E) dE = \frac{\Gamma(\nu+1)}{\Gamma(\nu)\beta}. \quad (31)$$

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

$$U = \langle E \rangle = \nu / \beta \equiv \nu \theta \quad (32)$$

тенгликни оламиз. Бундан

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

эканлиги (термодинамик муносабатларга мурожаат қиласдан) бевосита келиб чиқади.

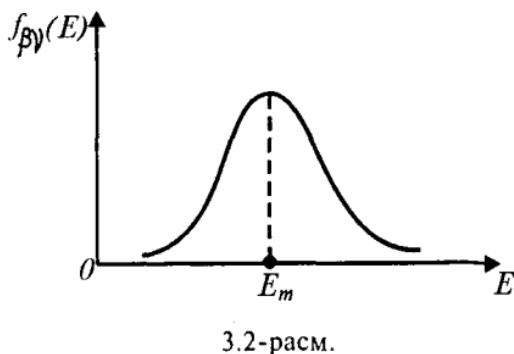
Шундай қилиб, номаълум параметр β нинг тизимнинг катталиклари орқали ифодасини топдик. ν — квант ҳолда тизим гамильтонианини аниқловчи ўзгарувчилар сони, 2ν — классик ҳолда тизим гамильтонианини аниқловчи умумлашган координаталар ва умумлашган импульслар сони.

1-изоҳ. Тизимнинг фазавий ҳажми Γ ни гиперсфералар орасидаги элементар ҳажм $d\Gamma_E$ ларга бўлиш мумкин; шу фазавий ҳажм Γ ни гиперкуб $d\Gamma = dq_1 dq_2 \dots dq_\nu dp_1 \dots dp_\nu$ ларга ҳам бўлиш мумкин; гиперкубларга бўлингандаги микроҳолатлар эҳтимолликлари тақсимоти

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

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

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



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

$$d\Gamma = h^v g d\eta. \quad (35)$$

3.7-масала. Эҳтимолдиклар зичлиги тақсимот функцияси

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

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

Е ч и ш. (1) ифодадан E бўйича ҳосила олиб, сўнг нолга тенглаштириб, қуйидаги тенгламани оламиз:

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

Бу тенгликтан:

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

а) идеал газ учун $\nu = 3/2$. Демак,

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

б) агар $\nu \gg 1$ 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 қиласайлик, тизим v та эркин ўзгарувчиларга эга бўлсин ва унинг ҳар бирига тегишли энергия ϵ , принцип жиҳатдан, $(0, \infty)$ оралиқда ўзгариши мумкин бўлсин.

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

гишли энергия ҳам тасодифий катталик билан алмаштирилади. Ҳосил бўлган эркин ўзгарувчilar тўплами ва унга тегишли энергиялар тўплами эҳтимолликлар назарияси-даги бош тўпламни ифодалайди. Шу бош тўпламдан ихтиёрий ν та ўзгарувчи биз қараётган тизимга тегишли Гибbs 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 аниқлансан.

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

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

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 қўидагича ҳал қиласиз. 1) Бош тўплам элементлари билан, масалан, $n \geq \nu$ марта синов ўтказилганда бу синовларнинг 1 мартасида $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \dots, \varepsilon_\nu$ лардан ихтиёрий бирининг чиқиши эҳтимоллиги $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \dots, \varepsilon_\nu$ воқеалар содир бўлиши эҳтимолликларининг йифиндисига тенг. Аммо бу эҳтимолликлар, энергиянинг текис тақсимланиши ҳақидаги постулатга (фарзга) кўра, $\varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \dots + \varepsilon_\nu$ энергия қийматларига мутаносиб. Бошқача айтганда, $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \dots, \varepsilon_\nu$ лардан бирининг чиқиш эҳтимоллиги (5) ифодага мутаносиб.

2) Бош тўплам билан $n \geq \nu$ марта синов (тажриба) ўтказилганда бу синовларнинг ν мартасида $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \dots, \varepsilon_\nu$ ларнинг чиқиши эҳтимоллиги, яъни E энергияли Гибbs ансамбли элементларидан бири ҳосил бўлиши эҳтимоллиги (бизнинг содда баёнимизда тизимнинг E энергияли микроҳолатда бўлиш эҳтимоли) $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \dots, \varepsilon_\nu$ воқеалар содир бўлиш эҳтимолликлари кўпайтмасидан иборат, яъни E 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 $\varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \dots + \varepsilon_\nu$ лардан бирининг учи ($E, E + dE$) ора-

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

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

билин аниқланади.

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

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

га тенг.

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

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

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

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \left(\frac{E_n}{n} \right) \rightarrow \theta \quad (9)$$

шарт бажарилганда (8) ифодани кўрайлик:

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

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

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

Демак,

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

бунда $\beta = 1/\theta$; C эса

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

нормалаштириш шартидан топилади:

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

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

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

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

(14) бизга маълум гамма-тақсимот.

Шуни яна таъкидлаймизки:

квант ҳолда тизим гамильтониани ν — эркин ўзгарувчилар сонига тенг;

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

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

Е ч и ш. Асосий постулатга кўра, энергия қийматлари

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

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

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

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

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

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 v тасида биринчи $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \dots, \varepsilon_v$ та келиб чиқиши, шу $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \dots, \varepsilon_v$ лардан ихтиёрий ε , нинг келиб чиқиш эҳтимолликлари E ларнинг кўпайтмасига тенг; яъни v та $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \dots, \varepsilon_v$ дан ихтиёрий бирининг келиб чиқиши шу қийматлар йигиндиси E (ёки $E - E_0$)га мутаносиб. n марта синов ўтказилганда, бу синовларининг ҳар бирида статистик ансамбль элементи

$$E = \varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \dots + \varepsilon_v$$

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

$$\frac{n!}{v!(n-v)!} E^v (E_n - E_v)^{n-v}$$

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

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

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

$$\Delta W(F) = W(F + \Delta F) - W(F), \quad (17)$$

бунда

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

$\Delta F \rightarrow 0$ бўлганда $(F + \Delta F)^v$ ни қаторга ёйиб, биринчи иккита ҳад билан чегараланамиз, яъни:

$$(F + \Delta F)^v = F^v + v F^{v-1} \Delta F + \dots \quad (19)$$

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

$$(1 - F - \Delta F)^{v-v} \approx (1 - F)^{v-v}. \quad (20)$$

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

$$dW(F) \sim F^{v-1}(1 - F)^{v-v} dF, \quad (21)$$

бундан, (15) ни назарда тутиб, яна ғамма тақсимот $f_{\beta_v}(E)$ ни оламиз.

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

2-изоҳ. Математика адабиётида $f(E)$ ёки $f_{\beta_v}(E)$ **эҳтимолликлар зичлиги**, физика адабиётида эса **эҳтимолликлар тақсимот функцияси** дейилади. Эҳтимолликлар тақсимот функцияси деб, математика адабиётида

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

функцияни айтилади. Атамашуносликда бу икки хиллик фализликка, англашилмовчиликка олиб бормаслиги лозим.

3.7-§. СТАТИСТИК ЭНТРОПИЯ ВА КАНОНИК ТАҚСИМОТ

Гиббс энтропияси S ни таъриф бўйича энергия қийматлари узлуксиз ўзгарган ҳол учун қўйидагича аникланади:

$$S = - \int f \ln f dn. \quad (36)$$

Холатлар дискрет қийматлар қабул қилғанда эса

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

күринишида аниқланади. Үмуман статистик физикада энтропия S ни ўлчамли катталик деб қабул қилинганды. Шу сабабели (36) ва (37) ифодаларда ўнг томонларни Больцман доимийси k га қўпайтирилади. Аммо биз энтропия S ни ўлчамсиз катталик сифатида қабул қилдик; ҳам маъно, ҳам услубий жиҳатдан бундай қабул қилиш қулайдир (Бу масалаларга IV бобда тўлароқ тўхтalamиз).

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

$$f(E) = \frac{1}{Z} e^{-\beta E}, \quad (38)$$

$$Z = \int e^{-\beta E} dn, \quad (39)$$

ифодалар воситасида, энергияси дискрет (квант) қийматлар қабул қилувчи тизимлар учун эса

$$W_i = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_i}, \quad (40)$$

$$Z = \sum_i e^{-\beta E_i} \quad (41)$$

ифодалар билан аниқланиши бизга маълум. Шунингдек берк тизим учун энтропия

$$S = \langle s \rangle = \langle \ln 1/f \rangle = \beta U + \ln Z \quad (42)$$

ифода билан аниқланишини кўрган эдик. $\beta U = \nu$ эканлигидан, энтропия S учун (42) дан

$$S = \nu + \ln Z \quad (43)$$

ифодани оламиз.

Тартибиликдан 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-

тропияси S аддитив катталик эканлигини осонликча күрсатыш мүмкін. Фараз қилайлық, тизим иккі қисмдан иборат бўлсин. Унинг энергияси E қисмларнинг энергиялари E_1 ва E_2 ларнинг йифиндисига тенг бўлсин. Бу ҳолда

$$Z = \sum_i e^{-\beta E_i} = \sum_k e^{-\beta E_k} \sum_l e^{-\beta E_l} = Z_1 Z_2 \quad (44)$$

формуладан:

$$\begin{aligned} S &= \nu_1 + \nu_2 + \ln Z_1 + \ln Z_2 = \nu_1 + \ln Z_1 + \nu_2 + \ln Z_2 = \\ &= S_1 + S_2 \end{aligned} \quad (45)$$

Бундан энтропия S нинг аддитив эканлиги кўринади.

3.9-масала. Каноник тақсимот асосида

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

статистик энтропия олинишини кўрсатинг.

Е ч и ш. Берк тизим учун тақсимот функцияси

$$W_i = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_i}, \quad (1)$$

бунда статистик йифинди

$$Z = \sum_i e^{-\beta E_i}. \quad (2)$$

Ички энергия U таъриф бўйича аниқланади:

$$U = \sum_i E_i W_i. \quad (3)$$

(3) ни дифференциаллаб: қуйидагини оламиз:

$$dU = \sum_i W_i dE_i + \sum_i E_i dW_i = -dA + \sum_i E_i dW_i \quad (4)$$

бунда dA тизим бажарган иш:

$$\sum_i E_i dW_i = dU + dA. \quad (5)$$

(1) дан:

$$E_i = -\theta(\ln Z + \ln W_i), \theta = 1/\beta. \quad (6)$$

Демак,

$$\begin{aligned} \sum_i E_i dW_i &= -\theta \ln Z \sum_i dW_i - \theta \sum_i \ln W_i dW_i = \\ &= -\theta \sum_i \ln W_i dW_i. \end{aligned} \quad (7)$$

Бунда $d \sum_i W_i = 0$ әканлиги назарда тутилди. Буни назарда тутиб, (7) ни ўзгартириб ёзамиш:

$$\sum_i E_i dW_i = -\theta \sum_i \ln W_i dW_i - \theta d \sum_i W_i = -\theta d \sum_i W_i \ln W_i. \quad (8)$$

$$S = - \sum_i W_i \ln W_i \quad (9)$$

деб белгилаш киритсак, (5) ва (9) дан:

$$\theta dS = dU + dA. \quad (10)$$

(10) муносабат термодинамиканинг биринчи ва иккинчи қонунларининг умумий ифодасидир. S нинг (9) ифодаси (Гиббс таърифи бўйича) энтропия формуласидир.

И з о х. 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 v) ўзгармайди:

$$E(p, q) = E_0 = U = \text{const}, v = v_0 = \text{const}. \quad (a)$$

Яккаланган тизимда микроҳолатлар дискрет бўлганда

$$Z = \sum_i e^{\beta E_i} = e^{-v} \sum_i l_i, \quad (b)$$

уздуксиз бўлганда эса

$$Z = \int e^{-\beta E} dn = e^{-v} \int dn \quad (d)$$

ифодалар ўринли. (b) ва (d) ни энтропия ифодаси (42) га қўйиб, яккаланган тизим энтропиясини топамиз:

$$S = \ln \sum_i l_i , \quad (46)$$

$$S = \ln \Omega . \quad (47)$$

Бундан $\sum_i l_i$ — микроҳолатлар (статистик микроҳолатлар ёки Гиббс ансамбли элементлари) сони;

$$\Omega = \int_{(p,q)} dn(p,q) . \quad (48)$$

Бундай микроҳолат учун тақсимот функцияси қўйида-ги кўринишда ёзилиши мумкин:

$$f_v(E) = \delta(E - E_0) \delta(v - v_0) , \quad (49)$$

бунда $\delta(E - E_0)$ ва $\delta(v - v_0)$. Диракнинг дельта-функциялари $E = E_0$, $v = v_0$ бўлгандагина нолдан фарқлидирлар! Одатда $\delta(E - E_0)$ ни **микроканоник тақсимот** дейилади. Бу тақсимот функция яккаланган тизимнинг барча хоссаларини, жумладан, микроканоник параметр қийматларини ҳисоблашга имкон беради.

Аёнки, берк тизимнинг энергияси ўзгармас, яъни $E = \text{const}$ дейилса, у яккаланган тизимга айланади. Табиийки, унинг ҳолатини характерловчи тақсимот функцияси

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

эса ўз навбатида Диракнинг дельта-функцияси $\delta(E - E_0)$ га ўтиши зарур. Ҳақиқатан ҳам шундай.

Энергия қийматлари учун саноқ тизимининг бошланishi деб E_0 ни қабул қиласлик. У ҳолда гамма-тақсимотдаги $(0, \infty)$ 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:

$$\beta = \frac{\nu}{(U - E_0)}, \quad (U - E_0) = \int_0^{\infty} (E - E_0) f_{\beta\nu}(E - E_0) dE. \quad (51)$$

Таърифга кўра $U = \langle E \rangle$ ва яккаланган тизим учун эса $U = E_0$ га эгамиз. Шунинг учун $\beta \rightarrow \infty$ шарт келиб чиқади. Бу шарт бажарилганда, $f_{\beta\nu}(E - E_0)$ функцияни текширайлик. $E \neq E_0$ бўлсин. Бунда $E > E_0$ ҳол бўлиши мумкин. Бу ҳолда аён бўладики,

$$\lim_{\beta \rightarrow \infty} f_{\beta\nu}(E) = \lim_{\beta \rightarrow \infty} \frac{(E - E_0)^{\nu-1}}{\Gamma(\nu)} \beta^\nu e^{-\beta(E - E_0)} = 0. \quad (52)$$

$E < E_0$ 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 томондан интилади, яъни $U - E_0 \rightarrow -0$, демак $\beta \rightarrow -\infty$. Шундай қилиб, яна қуйидагини оламиз:

$$\lim_{\beta \rightarrow -\infty} f_{\beta\nu}(E - E_0) = 0, \quad E < E_0.$$

Шу маънода каноник тақсимотдан хусусий ҳолда микреканоник тақсимотни келтириб чиқариш мантиқан тўғрироқдир. Нормалаштириш шартига асосан:

$$\int_0^{\infty} f_{\beta\nu}(E - E_0) dE = \int_{-\infty}^{\infty} f_{\beta\nu}(E - E_0) dE = 1. \quad (54)$$

Бундан, (52) ва (53) ифодаларни назарга олганда,

$$f_{\beta\nu}(E - E_0) \rightarrow \infty, \quad E = E_0 \quad (55)$$

бўлиши келиб чиқади.

Шундай қилиб, $\beta \rightarrow \infty$ шарт бажарилганда, яъни яккаланган тизим учун тақсимот функцияси (эҳтимоллар зичлиги) қўйидаги кўринишга келади:

$$f_{\beta\nu}(E - E_0) = \begin{cases} \infty, & E = E_0, \\ 0, & E \neq E_0. \end{cases} \quad (56)$$

Демак, (54) ва (56) лардан

$$f_{\beta\nu}(E - E_0) = \delta(E(p, q) - E_0) \quad (57)$$

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 қиласак, бу ишончли воқеанинг эҳтимолликлари зичлигини дельта-функция орқали тавсифлаш мумкин. Шу маънода динамик қонуният статистик қонуниятнинг хусусий холи кўринишига келади; бунда статистик физикадаги одатдаги эҳтимолликлар зичлигидан Диракнинг дельта-функцияси билан аниқланадиган эҳтимолликлар зичлигига ўтиш лозим бўлади.

Масалан, бирор динамик ўзгарувчи динамик қонуниятга кўра X_0 қийматни қабул қиласа, 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 холидир.

Охирида шуни таъкидлаймизки, гарчи $E = U = E_0$ бўлсада, умумлашган координаталар q ва умумлашган импульслар p ўзгариши туфайли яккаланган тизимнинг статистик микроҳолатлари сони жуда кўпdir.

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

$$\int f(p, q) dn = 1 \quad (58)$$

дан статистик интеграл Z учун

$$Z = \int e^{-\beta E(p, q)} dn(p, q) \quad (59)$$

ифодани оламиз; дискрет ҳолдаги статистик йиғинди Z учун

$$Z = \sum_i e^{-\beta E_i} \quad (60)$$

ифодани оламиз.

Z нинг янги ифодасини олайлик. Бунинг учун

$$dW = f_{\beta v}(E) dE = f(p, q) dn(p, q)$$

дан:

$$\frac{1}{Z} e^{-\beta E} dn(p, q) = \frac{\beta^v}{\Gamma(v)} E^{v-1} e^{-\beta E} dE \quad (61)$$

бундан:

$$Z = \frac{\Gamma(v)}{\beta^v E^{v-1}} \Omega, \quad \Omega = \frac{dn}{dE}. \quad (62)$$

Бунда Ω — ҳолатлар зичлиги.

$dn(E) = d\Gamma_E/h^s$; бунда $d\Gamma_E$ радиуслари E ва $E + dE$ бўлган гиперсфералар орасидаги фазавий фазонинг ҳажмий эле-

менти. Фазавий фазо ҳажми $\Gamma_E = AE$ дан $d\Gamma_E = vAE^{\nu-1}dE$ әкан-лигини назарда тутиб,

$$\Omega(E) = \frac{vAE^{\nu-1}}{h^s}$$

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 гипиркуб ҳажми). Бундан ташқари, Z ни ҳисоблашда бир хил энергия қийматини ҳосил қилувчи усуллар сони g га (58) интегрални бўлиш лозим (буни *Больцман фактори дейилади*; g сон зарраларнинг ўрин алмаштиришлари со-нини 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

$$\Omega = \frac{dn(p, q)}{dE} = \frac{vAE^{\nu-1}}{h^s g} ,$$

$$Z = \frac{A\Gamma(\nu + 1)}{\beta v h^s g} \quad (63)$$

ифодаларни оламиз.

Статистик интеграл Z ни ихчам шаклда ёзиш мумкин:

$$Z = \frac{\Gamma(\nu)}{\beta^\nu E^{\nu-1}} \frac{dn}{dE} = \frac{\Gamma(\nu + 1)}{\beta^\nu} \frac{dn}{dE^\nu} ,$$

$$Z = \frac{\Gamma(\nu + 1)}{\beta^\nu} \Omega(E^\nu) , \quad (64)$$

бунда "зичлик"

$$\Omega(E^\nu) = \frac{dn}{dE^\nu} .$$

Мисол. 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

$$E_q = E_q(q_1, q_2, \dots, q_{3N})$$

ифодалар билан аниқланган бўлсин. Бу классик ҳол учун статистик интеграл Z ни қўйидаги кўринишда ёзамиш:

$$Z = \frac{1}{h^s g} \int e^{-\beta E_p} dp \int e^{-\beta E_q} dq. \quad (65)$$

Бунда

$$\begin{aligned} \int e^{-\beta \sum_i p_i^2 / 2m} dp_1 dp_2 \dots dp_{3N} &= \left(\frac{2m}{\beta} \right) \left[\int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2} dx \right]^{3N} = \\ &= (2\pi m / \beta)^{3N/2}, \end{aligned} \quad (66)$$

$$Q_N = \int_{(q)} e^{-\beta E_q} dq. \quad (67)$$

(66) ва (67) ларни назарда тутиб статистик интеграл Z ни ёзамиш:

$$Z = \left(\frac{2\pi m}{\beta h^2} \right)^{3N/2} \frac{Q_N}{g_N}, \quad s = 3N. \quad (68)$$

Бунда Q_N ни **конфигурацион интеграл** дейилади.

3.10-масала. Идеал газ учун усуллар сони g ни аниқланг.

Ечиш. Бу ҳолда $E_q = 0$ бўлгани учун $Q_N = V$ бўлади; энергия эса $E = E_1 + E_2 + \dots + E_N$ йиғинди билан аниқланади. Ени ҳосил қилувчи элементлар сони ҳам N та. Бу ҳолда усуллар сони N^N та 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.

Е ч и ш . Идеал газ учун тақсимот функцияси

$$f(p, q) dn = \frac{1}{Z_1} e^{-\beta E_1} dn, \quad (1)$$

бунда:

$$E_1 = \frac{1}{2m} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2),$$

$$dn = \frac{1}{h^3} dp_x dp_y dp_z dx dy dz, \quad (2)$$

$$\frac{1}{Z} = \frac{\beta^\nu h^5 g}{A \Gamma(\nu + 1)}, \quad \beta = \frac{1}{kT}, \quad (3)$$

$$\Gamma = AE^\nu. \quad (4)$$

Аёнки,

$$\nu = 3/2, \quad h^5 = h^3, \quad g = 1$$

$$\begin{aligned} \Gamma &= \int_V dx dy dz \int_{E \leq \frac{1}{2m}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)} dp_x dp_y dp_z = \\ &= V \frac{4\pi}{3} (2mE)^{3/2} = \frac{4\pi}{3} V (2m)^{3/2} E^{3/2} = AE^{3/2}. \end{aligned} \quad (5)$$

Бунда:

$$A = \frac{4\pi}{3} V (2m)^{3/2}, \quad (6)$$

$$\Gamma(\nu + 1) = \Gamma\left(\frac{3}{2} + 1\right) = \frac{3}{2} \Gamma\left(\frac{1}{2} + 1\right) \frac{3}{2} \frac{1}{2} \Gamma\left(\frac{1}{2}\right), \quad (7)$$

$$\Gamma\left(\frac{1}{2}\right) = \int_0^\infty x^{1/2-1} e^{-x} dx = \int_0^\infty x^{-1/2} e^{-x} dx = \sqrt{\pi}.$$

Күрсатма. $x = y^2$, $dx = 2ydy$ 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 $F\left(\frac{3}{2} + 1\right)$ нинг ифодаларини (3) га қўйиб, куйидагини топамиз:

$$\frac{1}{Z_1} = \frac{1}{V} \left(\frac{\hbar^2}{2\pi mk\Gamma} \right)^{3/2}. \quad (8)$$

3.12-масала. N га заррадан ташкил топган идеал газ статистик интегралини аниқланг.

Ечиш. Бу ҳолда

$$E = E_1 + E_2 + \dots + E_N = \frac{1}{2m} (p_1^2 + p_2^2 + \dots + p_{3N}^2). \quad (1)$$

Демак, $2v = 3N$; $s = 3N$. Биз Z_N ни аниқлаш учун қуйидаги усулни қўллаймиз. Қаралаётган ҳол учун тақсимот функцияси

$$f_N(E)dn = \frac{1}{Z_N} e^{-\beta E} dn, \quad \beta = \frac{1}{kT}, \quad (2)$$

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

$$\frac{1}{Z_N} e^{-\beta E} \sim f(E_1)f(E_2)\dots f(E_N) = \frac{1}{Z_1^N} e^{-\beta(E_1+E_2+\dots+E_N)} \quad (3)$$

Энди E_1, E_2, \dots, E_N элементларнинг N та катақда N та заррадан жойлашиш усуллари сони N^N га ўнг томонини кўпайтириб, сўнг тенглаштириб

$$\frac{1}{Z_N} e^{-\beta E} = \left(\frac{N}{Z_1} \right)^N e^{-\beta E} \quad (4)$$

ифодани оламиз. Бундан изланаётган статистик интеграл Z_N ни топамиз:

$$\frac{1}{Z_N} = \left(\frac{N}{Z_1} \right)^N, \quad (5)$$

бунда

$$\frac{1}{Z_N} = \frac{1}{V} \left(\frac{\hbar^2}{2\pi mkT} \right)^{3/2}. \quad (6)$$

(5) 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.

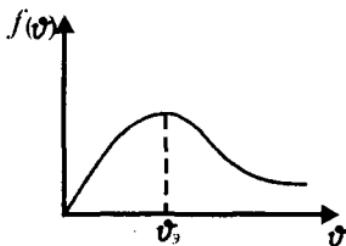
Аввало шуни таъкидлаш лозимки, идеал газ — бу битта зарра учун тузилган Гиббс ансамблидир. Шу сабабли идеал газ учун

$$E(\vartheta_x, \vartheta_y, \vartheta_z) = m\vartheta^2/2, 2v = 3. \quad (69)$$

Бизга энергия қийматлари учун келтирилган гамма-тақсимот маълум

$$dW(E) = f_{\beta v}(E)dE, \quad (70)$$

$$f_{\beta v}(E) = \frac{\beta^v}{\Gamma(v)} E^{v-1} e^{-\beta E}, \quad \beta = \frac{1}{kT}. \quad (71)$$



3.3-расм.

(70) ва (71) лардан фойдаланиб, тезлик қийматлари эҳтимолликлари тақсимотини қуидаги тенгламадан топамиз:

$$f_{\beta\nu}(E)dE = f(\vartheta)d\vartheta . \quad (72)$$

(69) дан:

$$dE = m\vartheta d\vartheta, \Gamma(3/2) = \int_0^{\infty} x^{1/2} e^{-x} dx = \sqrt{\pi}/2 \quad (73)$$

ифодаларни назарда тутсак, (72) дан эҳтимолликлар тақсимоти учун

$$f(\vartheta) = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi\theta} \right)^{3/2} \vartheta^2 e^{-\beta mv^2/2} \quad (74)$$

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).

И з о ҳ. 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 улушкини 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 босимиmdir. Ҳисоблаш кўрсатадики, (қ. 13-масала) бу босим

$$P = \frac{n}{\beta} = n\theta \quad (75)$$

ифода билан аниқланади; бунда $n = N/V$ — бирлик ҳажмдаги зарралар сони.

Тажрибадан маълумки, идеал газ учун ҳолат тенгламаси қуидагича:

$$P = nkT, \quad (76)$$

бунда k — Больцман доимийси. (75) ва (76) дан идеал газ учун

$$\left(\frac{1}{\beta} \right) \equiv \theta = kT \quad (77)$$

эканлиги келиб чиқади.

Максвеллинг тезликлар тақсимоти қонуни (74) дан кўринадики (3.3-расм), $f(\vartheta)$ функция $\vartheta = 0$ ва $\vartheta \rightarrow \infty$ бўлганда нолга тенг, яъни бу функция $f(\vartheta) \geq 0$ ва ϑ нинг маълум қиймати ϑ_0 да максимумдан ўтади.

Тезликнинг бу $\vartheta_0 = \sqrt{\frac{2kT}{m}}$ қиймати энг катта эҳтимолли тезлик дейилади (2.14-масала). Энг катта эҳтимолли тезликли зарраларнинг (кинетик) энергиялари $m\vartheta_0^2/2$ температурага мутаносибdir, яъни:

$$\frac{m\vartheta_0^2}{2} = kT. \quad (78)$$

(74) ва (78) дан кўринадики, температура ортиши билан $f(\vartheta)$ функциянинг максимал қиймати

$$f(\vartheta_0) = \frac{4}{e} \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{1/2} \quad (79)$$

камаяди ва 3.3-расмда ўнгга силжийди, температура камайиши билан эса у ортади (чапга силжийди) (3.3-расм). Шунингдек,

$$\begin{aligned} f(\vartheta_0) &\rightarrow 0, & T &\rightarrow \infty, \\ f(\vartheta_0) &\rightarrow \infty, & T &\rightarrow 0. \end{aligned} \quad (80)$$

Нормалаштириш шарти

$$\int_0^{\infty} f(\vartheta) d\vartheta = 1. \quad (81)$$

ва (80) дан күринадики, $T \rightarrow 0$ бўлганда $f(\vartheta)$ тақсимот функция дельта-функцияга интилади, яъни

$$\lim_{T \rightarrow 0} f(\vartheta) = \delta(\vartheta). \quad (82)$$

З та эркинлик даражасига эга бўлган битта заррага тўғри келган ички энергия U учун $\beta = v/U$ дан

$$U = 3 \frac{kT}{2} \quad (83)$$

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,

$$f(\vartheta) = \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-\frac{m\vartheta^2}{2kT}} dV(\vartheta), \quad (84)$$

бунда

$$dV(\vartheta) = d\left(\frac{4\pi}{3} \vartheta^3 \right) = 4\pi \vartheta^2 d\vartheta. \quad (85)$$

Бу эҳтимолликни импульсларга нисбатан ёзайлик:

$$dW(p) = f(p)dp = f(\vartheta)d\vartheta = \left(\frac{1}{2\pi m k T} \right)^{3/2} e^{-\frac{p^2 \vartheta}{2m k T}} dV(p), \quad (86)$$

бунда $dV(p) = m^3 dV(\vartheta)$ — импульслар фазосида радиуслари p ва $p + dp$ бўлган сфералар орасидаги ҳажм. (86) дан кўрина-дики, импульс проекциялари

$$\begin{aligned} p_x, \quad & p_x + dp_x, \\ p_y, \quad & p_y + dp_y, \\ p_z, \quad & p_z + dp_z \end{aligned} \quad (87)$$

оралиқларда бўлиш эҳтимоллиги $dW(p_x, p_y, p_z)$ ни топиш учун эҳтимолликлар зичлигини

$$f(p_x, p_y, p_z) = \left(\frac{1}{2\pi mkT} \right)^{3/2} e^{-\frac{p^2}{2kTm}} \quad (88)$$

элементар ҳажм $dp_x dp_y dp_z$ га кўпайтириш керак, яъни:

$$dW(p_x, p_y, p_z) = f(p_x, p_y, p_z) dp_x dp_y dp_z. \quad (89)$$

Идеал газ учун умумлашган импульс қийматлари (87) оралиқда ва умумлашган координата қийматлари

$$\begin{aligned} q_x, \quad & q_x + dq_x, \\ q_y, \quad & q_y + dq_y, \\ q_z, \quad & q_z + dq_z \end{aligned} \quad (90)$$

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

$$dW(q_x, q_y, q_z) = dq_x dq_y dq_z / V \quad (91)$$

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:

$$dW(p, q) = \frac{1}{V} \left(\frac{1}{2\pi m k T} \right)^{3/2} e^{-\frac{p^2}{2mkT}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)} dp dq . \quad (92)$$

Бу ифодада элементар "ҳажм" $dpdq = dp_x dp_y dp_z dq_x dq_y dq_z$ нинг ўлчамлиги (энергия \times вақт)³, эҳтимолликлар зичлиги ўлчамлиги эса (энергия \times вақт)⁻³ дан иборат. Эҳтимолликлар зичлиги ўлчамсиз бўлиши учун уни ўлчами (энергия \times \times вақт)³ бўлган h^3 га кўпайтирамиз (h — Планк доимийси). Бу ҳолда (92) ифода

$$dW(p, q) = \frac{1}{V} \left(\frac{h^2}{2\pi m k T} \right)^{3/2} e^{-\frac{p^2}{2mkT}} dn \quad (93)$$

кўринишда ёзилади. Бунда

$$p^2 = p_x^2 + p_y^2 + p_z^2; \quad dn = dpdq / h^3 .$$

(93) даги эҳтимолликлар зичлиги учун қуидагини оламиз:

$$f(p, q) = \frac{1}{Z} e^{-\frac{p^2}{2mkT}}, \quad (94)$$

$$\frac{1}{Z_1} = \frac{1}{V} \left(\frac{h^2}{2\pi m k T} \right)^{3/2} . \quad (95)$$

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

$$dW(p) = \left(\frac{\beta}{2\pi m} \right)^{3/2} e^{-\frac{\beta}{2m}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)} dp_x dp_y dp_z , \quad (96)$$

$$dW(q) = \frac{dq_x dq_y dq_z}{V}, \quad \beta = 1 / kT . \quad (97)$$

(96) ни тезликтарга нисбатан ёзайлик:

$$dW(p) = dW(\vartheta_x, \vartheta_y, \vartheta_z) = \left(\frac{m}{2\pi\theta} \right)^{3/2} e^{-\frac{m}{2\theta}(\vartheta_x^2 + \vartheta_y^2 + \vartheta_z^2)} d\vartheta_x d\vartheta_y d\vartheta_z. \quad (98)$$

Буларда 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,

$$\begin{aligned} f(p_x p_y p_z) &= f(p_x) f(p_y) f(p_z), \\ f(\vartheta_x \vartheta_y \vartheta_z) &= f(\vartheta_x) f(\vartheta_y) f(\vartheta_z) \end{aligned}$$

ифодаларда

$$f(p_i) = \left(\frac{\beta}{2\pi m} \right)^{3/2} e^{-\frac{\beta p_i^2}{2m}}, \quad (102)$$

$$f(\vartheta_i) = \left(\frac{m}{2\pi\theta} \right)^{3/2} e^{-\frac{m\vartheta_i^2}{2\theta}}, \quad i = x, y, z. \quad (102, a)$$

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

$$E = \frac{p^2}{2m} = \frac{m\vartheta^2}{2} = \frac{m}{2} (\vartheta_x^2 + \vartheta_y^2 + \vartheta_z^2),$$

$$\beta = \frac{3}{2U} = \frac{1}{kT}; \nu = \frac{3}{2}, s = 3, g_{\nu} = 1$$

эканлигидан (93) ифодани бевосита олиш ҳам мумкин эди.

3.13-масала. Идеал газ зарраларининг идиш деворига босими аниқлансан ин ва бу ҳолда $\beta = 1/kT$ эканлиги кўрса-тилсин.

Е ч и ш. Ҳар бир зарра OX ўққа тик юзага $2m\vartheta_x$ импульс беради (3.4-расм). Бирлик вактда бирлик юзага тезликлари ($\vartheta_x, \vartheta_z + d\vartheta_x$) оралиқда бўлган молекулаларнинг урилишлари сони

$$n\vartheta_x f(\vartheta_z) d\vartheta_x; \quad (1)$$

n — бирлик ҳажмдаги молекулалар сони. Бунда

$$f(\vartheta_x) = \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{1/2} e^{-\frac{m\vartheta_x^2}{2kT}}. \quad (2)$$

Газнинг идиш деворига босимини топиш учун $\vartheta_x n f(\vartheta_x) d\vartheta_x$ ни $2m\vartheta_x$ га кўпайтириб, $(0; \infty)$ оралиқда ϑ_x бўйича интеграллаш лозим (цилиндр ичидаги молекулалар сони $m\vartheta_x$, цилиндр асосининг юзи 1 см^2):

$$P = 2mn \int_0^{\infty} \vartheta_x^2 f(\vartheta_x) d\vartheta_x. \quad (3)$$

Интегрални ҳисоблаб,

$$P = 2mn \int_0^{\infty} \vartheta_x^2 f(\vartheta_x) d\vartheta_x =$$

$$= \frac{4n}{\beta \sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} x^2 e^{-x^2} dx = n / \beta \quad (4)$$

эканлигини аниқлаш мумкин. Тажрибадан идеал газ тенгламаси маълум:

$$P = nkT. \quad (5)$$

3.4-расм.

(4) ва (5) лардан идеал газ учун $1/\beta = \theta = kT$ тенгликни топамиз.

Изот.

$$\overline{\vartheta^2} = \int_0^\infty \vartheta^2 f(\vartheta) d\vartheta_x = \frac{3}{m\beta}$$

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 ϑ_m ни аниқланг.

Ечиш. Функция $f(\vartheta)$ нинг максимумга эришиш шарти $d\vartheta(\vartheta)/d\vartheta = 0$ бўлганлиги учун $f(\vartheta)$ дан ҳосила олиб, уни нолга тенглаштириб, қўйидаги тенгламани оламиз:

$$1 - \vartheta_m^2 m / 2kT = 0.$$

Бундан:

$$\vartheta_m = \sqrt{2 \frac{kT}{m}}.$$

3.15-масала. Тезлик ϑ нинг ўртача арифметик қиймати $\bar{\vartheta}$ ни аниқланг.

Ечиш.

$$\begin{aligned} \bar{\vartheta} &= \int_0^\infty \vartheta f(\vartheta) d\vartheta = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \int_0^\infty \vartheta^3 e^{-\frac{m\vartheta^2}{2kT}} d\vartheta = \\ &= 4 \left(\frac{2kT}{\pi m} \right)^{1/2} \int_0^\infty x^3 e^{-x^2} dx. \end{aligned}$$

Бундан:

$$\bar{\vartheta} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}.$$

3.16-масала. Ўртача квадратик тезлик $\overline{\vartheta^2}$ ни аниқланг.

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.

$$U = \langle E \rangle = \int_0^\infty \frac{m\vartheta^2}{2} f(\vartheta) d\vartheta = \frac{m}{2} \int_0^\infty \vartheta^2 f(\vartheta) d\vartheta = \frac{m}{2} \overline{\vartheta^2}.$$

$\overline{\vartheta^2} = 3kT/m$ эканлигидан фойдалансак:

$$U = \langle E \rangle = \frac{3kT}{2}.$$

3.18-масала. Идеал газ иккита молекуласи квадратик нисбий тезлиги g^2 нинг ўртача қиймати аниқлансин ҳамда

$$\overline{g_{ik}^2} = \overline{\vartheta_i^2} + \overline{\vartheta_k^2}, \quad (1)$$

бир хил зарралар учун эса

$$\overline{g^2} = 2\overline{\vartheta^2} \quad (2)$$

эканлиги кўрсатилсин.

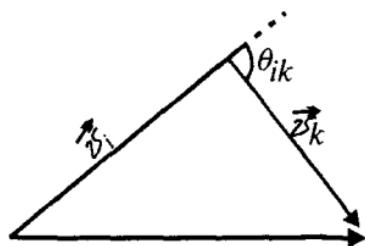
Ечиш. 1) Ечимни бевосита ҳисоблаб кўрсатиш мумкин (қ. [10]) i ва k зарраларнинг нисбий тезлиги

$$\overline{g}_{ik} = \overline{\vartheta}_i + \overline{\vartheta}_k$$

ифодадан

$$g_{ik}^2 = \vartheta_i^2 + \vartheta_k^2 + 2\vartheta_i \vartheta_k \cos \theta_{ik}$$

ифодани оламиз (3.5-расм). Бунда θ_{ik} тезликлар ϑ_i ва ϑ_k орасидаги бурчак. Маълум йўналишга, масалан, ϑ_k йўналишга нисбатан ϑ_i ларнинг йўналишлари (мувозанат ҳолатида) симметрикдир (тeng эҳтимоллидир). Акс ҳолда газда ички оқимлар ҳосил бўлган бўлади. Шунинг учун $\overline{\theta_{ik}} = 0$,



3.5-расм.

$$\overline{g_{ik}^2} = \overline{\vartheta_i^2} + \overline{\vartheta_k^2} + 2\overline{\vartheta_i \vartheta_k} \cos \overline{\theta_{ik}} = \overline{\vartheta_i^2} + \overline{\vartheta_k^2}$$

натижани оламиз. Бир хил молекулалар учун: $\overline{g^2} = 2\overline{\vartheta^2}$.

3.11-§. ЧИЗИҚЛИ ГАРМОНИК ОСЦИЛЛЯТОР КООРДИНАТАСИ ВА ИМПУЛЬСИ ҚИЙМАТЛАРИ ЭҲТИМОЛЛИКЛАРИ ТАҚСИМОТИ

Осцилляторни қарашиб билан боғлиқ масалалар физикада жуда кўп учрайди. Масалан, қаттиқ жисм атомлари ўзининг мувозанат ҳолати атрофида кичик тебраниб туриши масаласини қарайлик. Бундай тизим энергиясини (гамильтонианини) қуидагича 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

$$\varepsilon_{\alpha} = \frac{1}{2} (p_{\alpha}^2 + \omega_{\alpha}^2 q_{\alpha}^2); \quad (104)$$

куйида индекс α ни ёзмаймиз.

Асосий масала, осциллятор нормал координати q нинг қийматлари $q, q + dq$ оралиқда бўлиш эҳтимоллиги

$$dW(q) = f(q)dq \quad (105)$$

ҳамда умумлашган импульслар p нинг қийматлари $p, p + dp$ оралиқда бўлиш эҳтимоллиги

$$dW(p) = f(p)dp \quad (106)$$

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:

$$dW_{kn}(q) = a \exp[-\omega^2 q^2 / 2kT], \quad (107)$$

$$dW_{kn}(p) = b \exp[-p^2 / 2kT], \quad (108)$$

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 $(-\infty, \infty+)$ оралиқда ўзгаради деб қабул қилинди.

Квант статистикасида (105) ва (106) даги эҳтимоллик лар зичликлари $f(q), f(p)$ ни қуйидаги ифодалардан топилади:

$$f(q) = \sum_n \rho_n |\psi_n(q)|^2, \quad (109)$$

$$f(p) = \sum_n \rho_n |\psi_n(p)|^2, \quad (110)$$

бунда ρ_n — Гиббс тақсимоти:

$$\rho_n = \frac{1}{Z} e^{-\epsilon_n / kT} \quad (111)$$

$$\varepsilon_n = \hbar\omega(n + \frac{1}{2}) \quad (112)$$

$\psi_n(q)$ 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 аниқланган йўли етарли даражада мураккаб (к. [11]).

Биз бу ерда Блох томонидан олинган натижани ўз усулимиз билан осонгина оламиз.

Чизиқли осциллятор учун $v = 1$. Шунинг учун

$$\beta = v/U = 1/\langle \varepsilon \rangle, \quad (113)$$

$\langle \varepsilon \rangle$ — чизиқли осцилляторнинг ўртача энергияси. Квант ҳолатларда энергия қийматлари (112) ифода билан, тақсимот функцияси Гиббс тақсимоти (111) бўйича аниқланади деб, $\langle \varepsilon \rangle$ нинг умумий ифодасини оламиз:

$$\langle \varepsilon \rangle = \sum_n \varepsilon_n \rho_n = \frac{\hbar\omega}{2} \operatorname{cth} \frac{\hbar\omega}{2kT} \quad (114)$$

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:

$$f(\varepsilon) = A \exp(-\beta\varepsilon) = A \exp\left(-\frac{\beta}{2}(p^2 + \omega^2 q^2)\right) = \\ = A_1 \exp\left[-\frac{\omega}{\hbar} \left(\operatorname{th} \frac{\hbar\omega}{2kT} \right) q^2\right] \cdot A_2 \exp\left[-\frac{1}{\omega\hbar} \left(\operatorname{th} \frac{\hbar\omega}{2kT} \right) p^2\right]. \quad (115)$$

Нормалаштириш 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:

$$f(q) = \left(+ \frac{\omega}{\pi \hbar} \operatorname{th} \frac{\hbar \omega}{2kT} \right)^{1/2} \exp \left[-q^2 \frac{\omega}{\hbar} \operatorname{th} \frac{\hbar \omega}{2kT} \right], \quad (116)$$

$$f(p) = \left(+ \frac{1}{\omega \pi \hbar} \operatorname{th} \frac{\hbar \omega}{2kT} \right)^{1/2} \exp \left[-p^2 \frac{1}{\omega \hbar} \operatorname{th} \frac{\hbar \omega}{2kT} \right]. \quad (117)$$

(116) ва (117) ифодаларнинг хусусий ҳолларини кўрайли:

1. Классик ҳол, яъни $\hbar \omega \ll kT$ бўлсин. Бунда $\left(x = \frac{\hbar \omega}{kT} \right)$

$$\operatorname{th} \frac{\hbar \omega}{2kT} = \frac{e^{x/2} - e^{-x/2}}{e^{x/2} + e^{-x/2}} \approx \frac{x}{2} = \frac{\hbar \omega}{2kT}.$$

Демак, (116) ва (117) дан классик статистика натижаларини оламиз:

$$f_{\text{кл}}(q) = \left(\frac{\omega^2}{2\pi kT} \right)^{1/2} \exp \left[- \frac{\omega^2 q^2}{2kT} \right], \quad (118)$$

$$f_{\text{кл}}(p) = \left(\frac{1}{2\pi kT} \right)^{1/2} \exp \left[- \frac{p^2}{2kT} \right]. \quad (119)$$

Бу ерда иккинчи ифода — Максвелл тақсимоти функциясидир.

2. Квант ҳол, яъни $\hbar \omega \gg kT$. Бунда $\operatorname{th} \frac{\hbar \omega}{2kT} \approx 1$.

Демак, бунда (116) ва (117) ифодалар қўйидагича бўлади:

$$f(q) \approx \left(\frac{\omega}{\pi \hbar} \right)^{1/2} \exp \left[- \frac{\omega}{\hbar} q^2 \right] = \psi_0^2(q), \quad (120)$$

$$f(p) \approx \left(\frac{1}{\omega \pi \hbar} \right)^{1/2} \exp \left[- \frac{1}{\omega \hbar} p^2 \right] = \psi_0^2(p), \quad (121)$$

буларда

$$\psi_0(q) = \left(\frac{\omega}{\pi \hbar} \right)^{1/4} \exp \left[- \frac{\omega}{2\hbar} q^2 \right], \quad (122)$$

$$\psi_0(p) = \left(\frac{1}{\omega \pi \hbar} \right)^{1/4} \exp \left[\frac{-1}{2\omega \hbar} p^2 \right]. \quad (123)$$

$\psi_0(q)$ ва $\psi_0(p)$ осциллятор асосий ҳолатининг q — тасаввур ва p — тасаввурдаги түлқин функцияларидир.

3.19-масала. Нормал координата q ва нормал импульс p ларнинг ўртача квадратик қийматлари \bar{q}^2 ва \bar{p}^2 аниқлансан.

Е ч и ш. Бизга маълумки,

$$\frac{\bar{p}^2}{2} + \frac{\omega^2 \bar{q}^2}{2} = \bar{\epsilon}.$$

Бундан, умумий усул билан ўртачалаб қўйидагини оламиз:

$$\overline{\bar{p}^2} + \omega^2 \overline{\bar{q}^2} = 2\bar{\epsilon}.$$

Чизиқли гармоник осциллятор ўртача энергияси $\bar{\epsilon}$ кинетик ва потенциал энергияларга тенг тақсимлангани учун

$$\frac{\overline{\bar{p}^2}}{2} = \frac{\bar{\epsilon}}{2}; \quad \frac{1}{2} \overline{\omega^2 \bar{q}^2} = \frac{\bar{\epsilon}}{2}$$

ёки

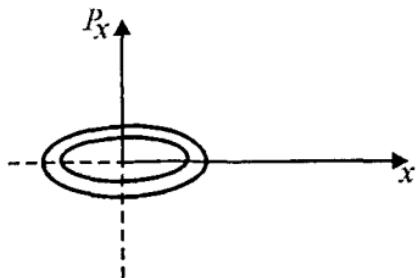
$$\langle \bar{p}^2 \rangle = \langle \bar{\epsilon} \rangle, \quad \langle \bar{q}^2 \rangle = \langle \bar{\epsilon} \rangle / \omega^2.$$

Умумий усул билан ўртача олинганда у тажрибадан ёки бошқа усул билан аниқланган деб қаралади. Биз $\langle \bar{\epsilon} \rangle$ учун (114) ифодани қабул қиласайлик. У ҳолда

$$\langle \bar{p}^2 \rangle = \frac{\omega \hbar}{2} \operatorname{cth} \frac{\hbar \omega}{2kT}, \quad \langle \bar{q}^2 \rangle = \frac{\hbar}{2\omega} \operatorname{cth} \frac{\hbar \omega}{2kT}. \quad (1)$$

Табиий импульс ва табиий координаталарга ўтиш учун $p = p_x \sqrt{m}$, $q = x / \sqrt{m}$ ларни эътиборга олиш керак:

$$\langle \bar{p}_x^2 \rangle = \frac{\omega \hbar}{2m} \operatorname{cth} \frac{\hbar \omega}{2kT}, \quad \langle \bar{x}^2 \rangle = \frac{\hbar m}{2\omega} \operatorname{cth} \frac{\hbar \omega}{2kT}. \quad (2)$$



3.20-масала. Чизиқли гармоник осциллятор учун фазавий фазонинг энг кичик элементар ҳажми $\Delta p_x \Delta x$ ва $\tau \Delta E$ лар \hbar га тенг эканлигини исбот қилинг (τ – тебраниш даври). Ечиш.

3.6-расм.

$$\Delta p_x \Delta x = \tau \Delta E = \hbar \quad (1)$$

еканлигини исбот қиласиз. Осциллятор энергияси

$$E = \frac{p_x^2}{2m} + \frac{kx^2}{2}$$

ифодасини ўзгартириб ёзамиш:

$$\frac{p_x^2}{2mE} + \frac{x^2}{2E/k} = 1. \quad (2)$$

Бундан кўринадики, осциллятор фазавий фазода эллипс чизади (3.6-расм). Шу эллипс билан чегараланган фазавий фазо "ҳажмини" топайлик:

$$\Gamma_E = \pi \sqrt{2mE \frac{2E}{k}} = 2\pi E \sqrt{\frac{m}{k}} = \frac{2\pi E}{\omega} = \tau E. \quad (3)$$

Бундан, тебраниш даври $\tau = \text{const}$ бўлганда

$$\Delta \Gamma_E = \tau \Delta E \quad (4)$$

Энергиянинг дискретлик хоссаси

$$\epsilon_n = \hbar \omega (n + 1/2)$$

га асосан, (3) дан икки эллипс орасидаги фазавий фазо элементи учун

$$\Delta \Gamma_E = \Gamma_{n+1} - \Gamma_n = \frac{2\pi}{\omega} \hbar \omega = \hbar \quad (5)$$

ифодани оламиз.

Энергиянинг дискретлик хоссасига асосан, (5) дан кўринаидики, элементар ҳажм $\Delta \Gamma_E$ Планк доимийси \hbar дан кичик бўла олмайди. Демак, фазавий фазонинг Декарт координаталар тизимида ёзилган элементар ҳажми $\Delta p_x \Delta x$ ҳам \hbar дан кичик бўла олмайди. Булардан исбот қилиниши лозим бўлган (1) ифода келиб чиқади, яъни:

$$\Delta \Gamma_E = \Delta p_x \Delta x = \tau \Delta E = \hbar. \quad (6)$$

Умумий ҳолда:

$$\Delta p_x \Delta x = \tau \Delta E = nh \quad (7)$$

ёки

$$\Delta p_x \Delta x = \tau \Delta E \geq \hbar. \quad (8)$$

И з о х. (7) ифода, яъни фазавий фазонинг дискретлиги энергиянинг дискретлигидан келиб чиқди.

Демак, энергия дискрет қийматлар қабул қилганда бу энергияли 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:

$$\overline{(\Delta p)^2} = \langle \varepsilon \rangle, \quad \overline{(\Delta q)^2} = \langle \varepsilon \rangle / \omega^2, \quad (122)$$

бунда

$$\langle \varepsilon \rangle = \theta = \frac{\hbar \omega}{2} \operatorname{cth} \frac{\hbar \omega}{2kT}. \quad (123)$$

Умумлашган координата ва умумлашган импульсга нисбатан (122) ифода

$$\overline{(\Delta p_x)^2} = m \langle \varepsilon \rangle, \quad \overline{(\Delta x)^2} = \langle \varepsilon \rangle / m\omega^2, \quad (124)$$

кўринишида бўлади. (122) ёки (124) дан, (123) ни назарда тутиб,

$$\sqrt{[(\Delta p)^2 (\Delta q)^2]}^{\frac{1}{2}} = \sqrt{[(\Delta p_x)^2 (\Delta x)^2]}^{\frac{1}{2}} = \frac{\hbar}{2} \operatorname{cth} \frac{\hbar \omega}{2kT} \quad (125)$$

муносабатни оламиз. Бунда $\operatorname{cthx} = \frac{e^x + e^{-x}}{e^x - e^{-x}}$ гиперболик ко-танганс $(1, \infty)$ оралиқда ўзгаради (3.7-расм), $x = \hbar \omega / 2kT$ белгилаш киритайлик.

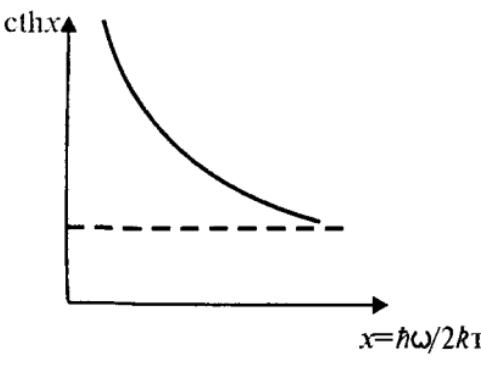
1. $T \rightarrow \infty$ (ёки $\omega \rightarrow 0$) бўлганда $x \rightarrow 0$ бўлади. Бу ҳолда $\operatorname{cthx} \rightarrow \infty$ эканлиги ўзининг ифодасидан маълум.

2. $T \rightarrow 0$ бўлганда $x \rightarrow \infty$ бўлади. Бу ҳолда $\operatorname{cthx} \rightarrow 1$ бўлади. Демак, бу ҳолда (125) муносабат

$$\sqrt{[(\Delta x)^2 (\Delta p)^2]} = \frac{\hbar}{2} \quad (126)$$

тengлиқдан иборат. Квант механикасидан маълумки, бу тенглик вакуум ҳолат учун (энергиянинг минимал қиймати учун) ўринли. Бошқача айтганда, квант механикасидаги вакуум ҳолат статистик физикадаги температура ноль ($T = 0$) бўлгандаги ҳолатнинг ўзидир. Шундай қилиб, юқоридаги айтилганлардан

$$\operatorname{cth} \frac{\hbar \omega}{2kT} \geq 1 \quad (127)$$



муносабат ўринли. Бу муносабат туфайли (125) ни

$$\sqrt{[(\Delta x)^2 (\Delta p_x)^2]}^{\frac{1}{2}} \geq \frac{\hbar}{2} \quad (128)$$

кўринишида ёзиш мумкин; бу эса квант механикасидаги Гейзенберг муносабатидир. (128) ифода (125) муносабатнинг хусусий ҳоли эканлиги табиий.

(125) ифодани қисқача *иккинчи флуктуацион муносабат* (Гейзенбергнинг умумий муносабати) деб атала бошланди. Кўшалоқ куч ва координата (термодинамик куч ва термодинамик оқим) флуктуациялари флуктуацион-диссиптацион теоремаси ва бошқа бир қанча муносабатлар билан (125) муносабат орасида умумий боғланиш борлигини кейин қўрамиз.

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 солиширилади. 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:

$$f(E) = \frac{1}{Z} \exp\left(-\frac{E}{\theta}\right), \quad \theta = U / v, \quad U = \langle E \rangle, \quad (1)$$

бунда статистик интеграл

$$Z = \int \exp\left(-\frac{E}{\theta}\right) dn. \quad (2)$$

Z нинг мувозанатдаги жараёнда ўзгаришини аниқлаш учун уни дифференциаллаймиз:

$$\frac{dZ}{Z} = \frac{1}{Z} \int_{(n(p,q))} e^{-\frac{E}{\theta}} d\left(-\frac{E}{\theta}\right) dn = \int_{(n(p,q))} f(E) d\left(-\frac{E}{\theta}\right) dn.$$

Бундан:

$$\frac{dZ}{Z} = \langle d(-\frac{E}{\theta}) \rangle . \quad (3)$$

(3) нинг ўнг томонини (1) ни назарга олган ҳолда бундай ёзамиш:

$$\langle d(-\frac{E}{\theta}) \rangle = \frac{1}{\theta} (\langle E \rangle - \langle dE \rangle) - dv .$$

Энди (3) ни қайта ёзамиш:

$$\theta d(v + \ln Z) = d \langle E \rangle + \langle -dE \rangle . \quad (4)$$

Бу тенглик статистик термодинамика учун асос бўлади.

Асосий термодинамик муносабат (4) дан мувозанатдаги жараёнлар учун тўлиқ дифференциал

$$dS = d(v + \ln Z), v = \beta U \quad (5)$$

ва демак, ҳолат функцияси S мавжуд деган муҳим холоса келиб чиқади.

Бизнинг бу янги услубимиз асосида олинган S функция тизимнинг энтропияси эканлигини кейинроқ кўрамиз.

4.1-масала. Ўзаро мувозанатда бўлган икки A ва B берк тизим учун

$$W_i = \frac{1}{Z_A} e^{-\beta_A E_i^A}, \quad W_j = \frac{1}{Z_B} e^{-\beta_B E_j^B} \quad (1)$$

каноник тақсимотлар ўринли. Буларда $Z_A = Z_B$ эканлигини кўрсатинг.

Е ч и ш. Ҳар икки ($A + B$) тизим учун каноник тақсимот

$$W_{ij} = \frac{1}{Z_{AB}} e^{-\beta_{AB} E_{ij}^{AB}} \quad (2)$$

кўринишда бўлади. W_{ij} — умумий тизимнинг A қисми i ҳолатда бўлганда, B қисми j ҳолатда бўлиш эҳтимолидир; бунда

$$E_{ij}^{AB} = E_i^A + E_j^B . \quad (3)$$

Икки A ва B тизим бир-бирига боғлиқ эмас деб қаралганда

$$W_{ij} = W_i^A W_j^B \quad (4)$$

тенглик ўринли. Демак, (1) ва (2) ифодалардан

$$\frac{1}{Z_{AB}} e^{-\beta_{AB}(E_i^A + E_j^B)} = \frac{1}{Z_A Z_B} e^{-\beta_A E_i^A - \beta_B E_j^B} \quad (5)$$

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 қуидагича ёзамиш:

$$\begin{aligned} \ln \frac{Z_{AB}}{Z_A Z_B} &= -\beta_{AB}(E_i^A + E_j^B) + \beta_A E_i^A + \beta_B E_j^B = \\ &= (\beta_A - \beta_{AB}) E_i^A + (\beta_B - \beta_{AB}) E_j^B. \end{aligned} \quad (6)$$

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 полинчи қонуни** деб хам юритилади. Анъанавий қарашда $\beta = \frac{1}{kT}$ бўлганлиги учун $\beta_A = \beta_B$ тенглик $T_A = T_B$ тенгликка эквивалентdir.

4.2-§. ТЕРМОДИНАМИКАНИНГ БИРИНЧИ ҚОНУНИ

Тизимнинг энергияси (гамильтониани) E унинг ҳажми V , эркинлик даражалари сони v (одатдаги баёнда зарралар сони M) ва умумлашган параметрлар x_k ларга боғлиқ, яъни

$$E = E(p, q; V, v, x_k)$$

бўлсин. Бу ҳолда

$$dE = \sum_i \left(\frac{\partial E}{\partial q_i} dq_i + \frac{\partial E}{\partial p_i} dp_i \right) + \frac{\partial E}{\partial V} dV + \frac{\partial E}{\partial v} dv + \sum_k \frac{\partial E}{\partial x_k} dx_k. \quad (6)$$

Гамильтон тенгламалари

$$\dot{q}_i = \frac{\partial E}{\partial p_i}, \quad \dot{p}_i = -\frac{\partial E}{\partial q_i}$$

асосида

$$\sum_i \left(\frac{\partial E}{\partial q_i} dq_i + \frac{\partial E}{\partial p_i} dp_i \right) = \sum_i (-\dot{p}_i dq_i + \dot{q}_i dp_i) = 0 \quad (7)$$

бўлади. Тизим томонидан ташқи тизимга қўрсатилаётган босимни P , ташқи тизимга таъсир қилаётган умумлашган кучларни эса F_k деб белгиласак, эркинлик даражасига мос келган кимёвий потенциал μ_v ни, таърифга кўра, куйидагича аниқланади:

$$P = - \left\langle \frac{\partial E}{\partial V} \right\rangle_{x_k, v}, \quad F_k = - \left\langle \frac{\partial E}{\partial x_k} \right\rangle_{V, v}, \quad \mu_v = + \left\langle \frac{\partial E}{\partial v} \right\rangle_{v, x_k}. \quad (8)$$

(6), (7) ва (8) ифодаларни назарда тутиб, асосий муносабат (4) ни қуйидаги кўринишда ёзамиш:

$$\theta d(v + \ln Z) = dU + pdV + \sum_k F_k dx_k - \mu_v dv. \quad (9)$$

Агар ташқи босим ва ташқи кучларга қарши бажарилган ишни dA билан белгиласак, яъни

$$dA = pdV + \sum_k F_k dx_k \quad (10)$$

деб олсак, (9) муносабатни қуйидагича ёзиш мумкин:

$$\theta d(v + \ln Z) = dU + dA - \mu_v dv. \quad (11)$$

Маълумки, термодинамиканинг биринчи қонуни учун қуйидаги умумий муносабат ўринли

$$dQ = dU + dA - \mu_N dN, \quad (12)$$

бунда dQ тизимга берилаётган (ёки ундан олинаётган, агар $dQ < 0$ бўлса) иссиқлик миқдори.

Биздаги $\mu_v dv$ ўрнига одатда $\mu_N dN$ ёзилади; dN зарралар сони ўзгариши, μ_N — битта заррага тўғри келган кимёвий потенциал; аёнки,

$$\mu_v dv = \mu_N dN.$$

Карно теоремасига асосан, умумий ҳолда, яъни қайтмас (хусусий ҳолда қайтувчан) жараёнларда бажарилган (12) даги dA иш қайтувчан жараёнларда бажарилган (11) даги dA ишдан катта бўла олмайди. Мазкур теоремани ҳамда $\mu_N dN = \mu_v dv$ ни эътиборга олсак, (11) ва (12) тенгликлардан қуидаги муносабатни оламиз

$$dQ \geq \theta d(v + \ln Z). \quad (13)$$

Бунда тенглик ишораси қайтувчан (мувозанатдаги жараёнлар учун), тенгсизлик ишораси эса қайтмас жараёнлар учун ўринли.

Асосий муносабат (4) ни эътиборга олиб ушбуни ёзишимиз мумкин:

$$dQ \leq d \langle E \rangle - \langle dE \rangle. \quad (14)$$

Бу муносабатдан dQ нинг статистик маъноси келиб чиқади: мувозанатдаги (қайтувчан) жараёнларда тизим томонидан олинган иссиқлик миқдори dQ ички энергия ўзгариши (ўртача гамильтониан ўзгариши) билан гамильтонианлар ўзгариши ўртачаси орасидаги фарқقا тенг. Қолган ҳолларда, яъни қайтмас жараёнларда тизим томонидан олинган иссиқлик миқдори dQ бу фарқдан кам бўлади. (12) ва (13) дан

$$\theta d(v + \ln Z) \geq dU + dA - \mu_v dv \quad (15)$$

муносабат ўринли эканлигини кўрамиз. Шундай қилиб,

$$dQ = \theta d(v + \ln Z) \quad (16)$$

ни назарга олсак, (11) муносабатнинг мувозанатдаги (қайтувчан) жараёнлар учун статистик физика асосида олинган термодинамиканинг биринчи қонуни эканлигини кўрамиз.

Бу ерда шуни таъкидлаймизки, классик термодинамикада 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:

$$\frac{1}{Z} = \frac{h^S g \beta^\nu}{A \Gamma(\nu + 1)}, \quad \beta = 1/\theta, \quad (17)$$

бунда Z ни ўзгарувчилар θ , ν , V ва x_1 , x_2 , ... x_k ларнинг функцияси деб қарайлик, яъни:

$$Z = Z(\theta, \nu, V; x_1, \dots, x_k, \dots). \quad (18)$$

Z нинг дифференциалини (17) асосида аниқлайлик:

$$dZ = \frac{\partial Z}{\partial \theta} d\theta + \frac{\partial Z}{\partial V} dV + \sum_k \frac{\partial Z}{\partial x_k} dx_k + \frac{\partial Z}{\partial \nu} d\nu. \quad (19)$$

Бунда, (17) га асосан,

$$\frac{\partial Z}{\partial \theta} = \frac{\nu}{\theta} Z, \quad d\theta = \frac{1}{\nu} (dU - \theta dv). \quad (20)$$

(20) ни эътиборга олиб, (19) ни қайта ёзамиш:

$$\begin{aligned} \theta d(\nu + \ln Z) &= dU + \theta \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial V} \right)_{\theta, \nu, x_k} dV + \\ &+ \sum_k \theta \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial x_k} \right)_{\theta, \nu, V} dx_k + \theta \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \nu} \right)_{\theta, V, x_k} dv. \end{aligned} \quad (21)$$

(21) ни умумий муносабат (9) билан солиштириб ушбуларни оламиш:

$$P = \theta \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial V} \right)_{\theta, \nu, x_k}, \quad (22)$$

$$F_k = \theta \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial x_k} \right)_{\theta, v, V}, \quad (23)$$

$$\mu_v = -\theta \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial v} \right)_{\theta, V, x_k}. \quad (24)$$

Тарихий маълумот. Термодинамиканинг 1 қонунининг кашф этилиши учта буюк олим номи билан боғланади:

Немис олимлари **Юлиус Роберт Майер** (1814—1878), Германни **Людвиг Фердинанд Гельмгольц** (1821—1894), инглиз олими **Жеймс Прескотт Жоуль** (1818—1889). Майер термодинамиканинг 1-қонунини кашф қилган бўлса, Гельмгольц ривожлантириб, энергиянинг сақланиш қонуни деб атади; инглиз олими иш билан иссиқлик эквивалентлигини исбот қилиш учун қирқ йилдан ортиқ тажрибавий тадқиқотлар устида ишлади.

4.3-§. ИССИҚЛИК СИҒИМИ

Таърифга кўра, тизимнинг иссиқлик сиғими қуйидаги-ча аниқланади:

$$C = \frac{dQ}{dT}. \quad (25)$$

Бунда иссиқлик миқдори dQ ни олиши (ёки бериши) туфайли унинг температураси T нинг ўзгариши dT га тенг.

Берк тизим учун термодинамиканинг биринчи қонуни

$$dQ = dU + dA. \quad (26)$$

Қулайлик учун тизимнинг ҳолати иккита параметр билан аниқлансан дейлик, яъни $U(T, V)$

$$dU = \frac{\partial U}{\partial T} dT + \frac{\partial U}{\partial V} dV \quad (27)$$

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

$$C = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + P \right] \frac{dV}{dT} \quad (29)$$

күринишда ёзиш мумкин.

1. Фараз қилайлик, $dV = 0$, яъни V доимий бўлсин. У ҳолда (29) дан

$$C \equiv C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V . \quad (30)$$

Демак,

$$C = C_V + l_V \frac{dV}{dT}, \quad l_V = P + \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V . \quad (31)$$

2. Фараз қилайлик, босим ўзгармас бўлсин. У ҳолда (29) дан

$$C \equiv C_p = C_V + l_V V_\alpha, \quad l_V = \frac{C_p - C_V}{V_\alpha} , \quad (32)$$

бунда

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$$

ҳажмий кенгайиш коэффициенти.

3. Бир моль идеал газ учун (32) ифодани қўрайлик. Идеал газ учун,

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = 0, \quad l_V = P . \quad (33)$$

Бир моль идеал газнинг ҳолат тенгламаси

$$PV = RT \quad (34)$$

дан $a = 1/T$. (33) ва (34) лардан фойдаланиб, (32) ни ёзамиш:

$$C_p = C_V + R, \quad (35)$$

бунда R — универсал газ доимийси. Буни **Майер тенгламасы** дейилади.

4.4-§. ҲОЛАТ ТЕНГЛАМАЛАРИ

Термодинамика нинг биринчи қонуини берк тизим учун

$$dQ = dU + PdV \quad (36)$$

кўринишда ёзамиз. Ҳолат тенгламаларини V , T ва P , T параметрларга нисбатан ёзайлик

Иссиқлик сифими

$$C = dQ/dT \quad (37)$$

ифода билан аниқланади. Ўзгарувчилар V , T бўлганда

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV = C_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV. \quad (38)$$

(37) ва (38) ни назарда тутиб, (36) дан

$$(C - C_V)dT = l_V dV \quad (39)$$

тенгламани оламиз, бунда:

$$l_V = P + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T. \quad (40)$$

Фараз қиласлий, жараён вақтида $P = \text{const}$ бўлсин. У ҳолда (39) дан

$$l_V = (C_P - C_V) \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_P = \frac{C_P - C_V}{V\alpha} \quad (41)$$

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,

$$(P + P_n)V = \frac{C_P - C_V}{\alpha} \quad (42)$$

ҳолат тенгламасини оламиз. (41) ни (39) га қўйиб, T ва V га нисбатан қўйидагича

$$(C - C_V)dT = \frac{C_p - C_V}{V_\alpha} dV$$

ёки

$$\frac{dV}{V} = \alpha n_V dT \quad (43)$$

дифференциал ҳолат тенгламасини оламиз, бунда

$$n_V = \frac{C - C_V}{C_p - C_V}. \quad (44)$$

Энди (P, T) га нисбатан ҳолат тенгламасини кўрайлик. Бунинг учун (36) нинг ўнг томонини ўзгартириб ёзайлик:

$$dQ = dH - VdP = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P dT + l_p dP, \quad (45)$$

бунда $H = U + PV$;

$$l_p = \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T - V. \quad (46)$$

(45) да

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P,$$

чунки $dH_p = d(U + PV) = dU + PdV = dQ$. Шунинг учун (45)

$$(C - C_p)dT = l_p dP \quad (47)$$

кўринишга келади.

Фараз қилайлик, $V = \text{const}$ бўлсин. У ҳолда (47) дан

$$Pl_p \beta = C_V - C_p$$

ёки

$$l_p = \frac{C_V - C_p}{P\beta} \quad (48)$$

ифодани оламиз. (46) ва (48) дан

$$\frac{C_V - C_p}{P\beta} = \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right) - V$$

ёки $V_n = \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T$ деб белгилаш киритиб,

$$P(V - V_n) = \frac{1}{\beta} (C_p - C_V) \quad (49)$$

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

$$\frac{dP}{P} = \beta n_p dT \quad (50)$$

ҳолат тенгламасини оламиз; бунда

$$n_p = \frac{C - C_p}{C_V - C_p}. \quad (51)$$

Биз

$$C_p - C_V = PV T \alpha \beta \quad (52)$$

эканлигини назарга олсак (к. 4. 2-масала), (42) ва (49) тенгламаларни

$$(P + P_n) = PT\beta, \quad P_n = P(T\beta - 1), \quad (53)$$

$$(V - V_n) = VT\alpha, \quad V_n = V(1 - T\alpha) \quad (54)$$

күринишда 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 қиласди. Бу (53) ва (54) ни бирбирига кўпайтириб, (52) ни назарда тутиб, қуйидаги ҳолат тенгламаси

$$(P + P_n)(V - V_n) = PV T^2 \alpha \beta = T(C_p - C_V) \quad (55)$$

олинади. (53) ва (54) ҳолат тенгламаларидан термик коэффициентлар α ва β учун

$$\beta = \frac{1}{T} + \frac{P_n}{TP} = \beta_0 \left(1 + \frac{P_n}{P} \right), \quad (56)$$

$$\alpha = \frac{1}{T} - \frac{V_n}{VP} = \alpha_0 \left(1 - \frac{V_n}{V} \right) \quad (57)$$

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 қўшамиш:

$$\frac{dV}{V} + \frac{dP}{P} = (\alpha n_V + \beta n_P) dT. \quad (58)$$

Бу ҳолат тенгламасини идеал газ учун ёзайлик. Бу ҳолда, $\alpha = \beta = 1/T$ эканлигидан, (58) тенглама

$$\frac{dV}{V} + \frac{dP}{P} = \frac{dT}{T} \quad (59)$$

кўринишга келади; бунда $n_V + n_P = 1$ эканлиги назарда тутилди. (59) тенгламани интеграллаб ушбуни оламиш:

$$PV = \text{const } T,$$

бундан, 1 моль учун $\text{const} = R$ белгилашни киритиб,

$$PV = RT \quad (60)$$

Клапейрон тенгламасини келтириб чиқарамиз.

(58) умумий тенгламанинг ўнг томонини (56) ва (57) ларни назарда тутиб, ўзgartириб ёзайлик:

$$\frac{dV}{V} + \frac{dP}{P} = \frac{dT}{T} + \left(n_P \frac{P_n}{P} - n_V \frac{V_n}{V} \right) \frac{dT}{T}. \quad (61)$$

Бу тенгламани интеграллаб,

$$PV = RT e^{\int} \quad (62)$$

холат тенгламасини оламиз; бунда

$$f = \int \left(n_P \frac{P_n}{P} - n_V \frac{V_n}{V} \right) \frac{dT}{T}. \quad (63)$$

$\text{const} = R$ белгилашларни киритдик.

Идеал газ учун $f = 0$, чунки

$$P_n = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = 0, \quad V_n = \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T = 0. \quad (64)$$

Бу ҳолда (62) тенгламадан

$$PV = RT \quad (65)$$

Клапейрон тенгламаси (1834 й.) келиб чиқади.

f нинг хусусий ҳоллардаги ифодасини күрайлил:

$$f = n_P \int \frac{P_n}{P} \frac{dT}{T} - n_V \int \frac{V_n}{V} \frac{dT}{T}.$$

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

$$P_n = \frac{a}{V^2}, \quad V_n = b \quad (66)$$

тузатмалардан фойдаланиб, қуидагиларни ёзамиз:

$$f_V = a \int \frac{dT}{PV^2 T}, \quad f_P = -b \int \frac{dT}{VT}. \quad (67)$$

$PV = RT$ тенгламадан фойдаланиб, f_p нинг тақрибий ифодасини аниқтаймиз:

$$f_P = -b \frac{P}{R} \int \frac{dT}{T^2} = \frac{b}{V} + \psi(P). \quad (68)$$

Ван-дер-Ваальс тенгламаси $PV^2 = \frac{RTV^2}{V-b} - a \approx \frac{RTV^2}{V-b}$ дан фойдаланиб f_V ни аниқлаймиз:

$$f_V = a \frac{V-b}{RV^2} \int \frac{dT}{T^2} = -\frac{a}{RTV} (1 - \frac{b}{V}) + \phi(V). \quad (69)$$

(68) ва (69) ифодалардаги $\phi(V)$ ва $\psi(P)$ интеграл доимийлари. Бу тақрибийликларда f нинг ҳажм бўйича ўзгариши, (68) дан кўринадики, $\phi(V) = b/V$ ифода билан аниқланади. Шунинг учун f нинг ифодасини

$$f = -\frac{a}{VRT} \left(1 - \frac{b}{V} \right) + \frac{b}{V} = \frac{1}{V} \left[b - \frac{a}{RT} \left(1 - \frac{b}{V} \right) \right] \quad (70)$$

кўринишида олайлик. Бундай тақрибийликдаги янги ҳолат тенгламаси

$$PV = RT \exp \left\{ \frac{1}{V} \left[b - \frac{a}{RT} \left(1 - \frac{b}{V} \right) \right] \right\} \quad (71)$$

кўринишига 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

$$e^{b/V} \approx 1 + \frac{b}{V} \approx \frac{1}{1 - b/V} = \frac{V}{V-b} \quad (72)$$

күринишда ёзиш мумкин. (72) ни (71) га қўйиб

$$P(V - b) \approx RT \exp \left[-\frac{a}{RTV}^{\left(1-\frac{b}{V}\right)} \right] \approx RT e^{-\frac{a}{RTV}} \quad (72a)$$

Дитеренинг тенгламасини оламиз.

4) Дитеречи тенгламасидан $(b/V) \ll 1$ бўлганда Ван-дер-Ваальс тенгламаси келиб чиқади. Ҳақиқатан ҳам

$$e^{-\frac{a}{RTV}} \approx 1 - \frac{1}{RTV}$$

ни (72a) га қўйиб, Ван-дер-Ваальснинг ушбу

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V(V - b)} \approx \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V^2}$$

тенгламасини оламиз.

Амалда фойдаланиш учун (71) нинг ўрнида ихчамроқ қўйидаги

$$P(V - b) = RT \exp \left[\frac{1}{V} \left(b - \frac{a}{RT} \right) \right] \quad (73)$$

ҳолат тенгламасини тавсия этамиз.

4.5-§. ПОЛИТРОПИК ЖАРАЁНЛАР ВА УЛАРНИНГ ТЕНГЛАМАЛАРИ

Жараён вақтида тизимнинг иссиқлик сифими ўзгармай қолсин. Бундай жараёнларни *политропик жараёнилар дейилди*.

Берк тизим учун термодинамиканинг биринчи қонунини ёзайлик:

$$dQ = dU + pdV,$$

бунда босимдан бошқа кучлар йўқ деб қабул қилинди.

1. Тизимнинг ҳажми ва температураси орасидаги боғлашиш (Гей-Люссак қонуни). Бу ҳолда ички энергия $U(T, V)$ ни назарда тутиб, (39) ни қайта ёзамиз:

$$CdT = C_V dT + l_V dV, \quad (74)$$

бунда:

$$C = \frac{dQ}{dT}, \quad C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V, \quad l_V = P + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \quad (75)$$

I_V нинг (32) даги қийматини (74) га қўйиб тизимнинг ҳажми V ва температураси T орасидаги боғланишни топамиз:

$$\frac{dV}{V} = \frac{C - C_V}{C_p - C_V} \alpha dT = n_V \alpha dT, \quad n_V = \frac{C - C_V}{C_p - C_V}, \quad (76)$$

ёки буни интеграллаб,

$$V = V_0 \exp \int n_V \alpha dT \quad (77)$$

кўринишда ёзиш мумкин; V_0 — иссиқлик сифими $C = C_V$ 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)

$$dV = V \alpha dT \quad (78)$$

ёки

$$V_T = V(1 + \alpha \Delta T) \quad (79)$$

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 1 қонунини ўзgartириб ёзайлик:

$$dQ = d(U + PV) - VdP = dH - VdP, \quad (80)$$

бунда $H = U + PV$ энталпия ёки **иссиқлик функцияси** дейилади. (80) да босим доимий бўлса, $dQ_p = dH$ бўлади.

Агар тизимнинг ҳолати Р ва Т га нисбатан аниқланган бўлса,

$$dH(P, T) = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T dP = C_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T dP, \quad (81)$$

бунда

$$C_p = \frac{dQ_p}{dT} = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P.$$

(81) ва $dQ = CdT$ ни назарда тутиб, (80) ни

$$CdT = C_p dT + l_p dP \quad (82)$$

кўринишда ёзамиш; бунда

$$l_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_T - V . \quad (83)$$

Фараз қилайлик, жараён вақтида ҳажм доимий қолсин. Бундай жараёнларни **изохорик жараён** дейилади. Бу ҳолда $C = C_V$ эканлигини назарда тутиб, (82) ни

$$C_V = C_p + l_p P \beta \quad (84)$$

кўринишда ёзамиш, бундан:

$$l_p = \frac{C_V - C_p}{P \beta} , \quad (85)$$

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 оламиш:

$$\frac{dP}{P} = \frac{C - C_p}{C_V - C_p} \beta dT = n_p \beta dT, \quad n_p = \frac{C - C_p}{C_V - C_p} . \quad (86)$$

Фараз қилайлик, изохорик жараёнлар содир бўлаётган бўлсин. Бу ҳолда $C = C_V$ эканлигидан (86) тенглама

$$dP = P \beta dT, \quad P_T = P(1 + \beta \Delta T) \quad (87)$$

кўринишга келади. Бунда P_T ва P температура T бўлгандаги ва бошлангич ҳолатдаги босимлар. (87) муносабатни **Шарль қонуни** дейилади.

3. Тизимнинг босими ва ҳажми орасидаги муносабатни аниқлайлик. (76) ва (86) дан изланаётган тенгламани оламиш:

$$n \mu \frac{dV}{V} + \frac{dP}{P} = 0 , \quad (88)$$

бунда

$$n = \frac{C - C_P}{C - C_V}, \mu = \frac{\beta}{\alpha}. \quad (89)$$

n — политропа кўрсаткичи дейилади; μ ни изотерма кўрсаткичи (ёки корреляция параметри) деб атамиз.

а) Фараз қиласлик, P ва V ўзгарганда температура ўзгартасин; бундай жараёнларни *изотермик жараёнлар* дейилади. Бу ҳолда $dQ/dT = C$ дан $C \rightarrow \infty$ эканлиги маълум бўлади. Демак, политропа кўрсаткичи n изотермик жараёнларда 1 га тенг ($n = 1$) бўлади. Умумий тенглама (88)

$$\mu \frac{dV}{V} + \frac{dP}{P} = 0 \quad (90)$$

кўринишни олади.

Идеал газ учун (88) ва (90) мос равища

$$n \frac{dV}{V} + \frac{dP}{P} = 0, \quad (91)$$

$$\frac{dV}{V} + \frac{dP}{P} = 0 \quad (92)$$

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 хуносани чиқарамиз: *реал тизимнинг ўзаро таъсир потенциали ёки унинг корреляция функцияси фақат μ параметрга боғдиқдир. Шу сабабдан μ ни корреляция параметри деб атадик.*

б) Фараз қиласлик, тизимнинг босими ва ҳажми ўзгарганда тизим ташқи муҳит билан иссиқлик алмашасин, 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

$$\gamma \mu \cdot \frac{dV}{V} + \frac{dP}{P} = 0 \quad (93)$$

кўринишга келади.

Идеал газ учун эса (93) дан

$$\gamma \frac{dV}{V} + \frac{dP}{P} = 0 \quad (94)$$

тенгламани оламиз.

Политропик жараёнларда n , үдоимий бўлгани учун (91), (94) ҳамда (92) тенгламаларни интеграллаб, мос равишида

$$PV^n = \text{const}, \quad (95)$$

$$PV^\gamma = \text{const}, \quad (96)$$

$$PV = \text{const} \quad (97)$$

тенгламаларни оламиз. (96) ва (97) тенгламаларни мос равишида **Пуассон** ва **Бойл-Мариотт қонуилари** дейилади.

Агар μ ни деярли (P, V) га боғлиқ эмас ёки жуда заиф боғлиқ дейилса, (88), (93) ва (90) тенгламаларни интеграллаб, мос равишида

$$PV^{\mu} = \text{const}, \quad (98)$$

$$PV^{\eta} = \text{const}, \quad (99)$$

$$PV^{\alpha} = \text{const}, \quad (100)$$

тенгламаларни оламиз. Булар (95), (96) ва (97) тенгламаларнинг реал газлар учун умумлашганлариидир.

4. Тизимнинг босими, ҳажми ва температураси орасидаги боғланишни аниқлайлик. (76) ва (86) ни қўшиб, P, V, T параметрлар орасидаги боғланишни тавсифловчи

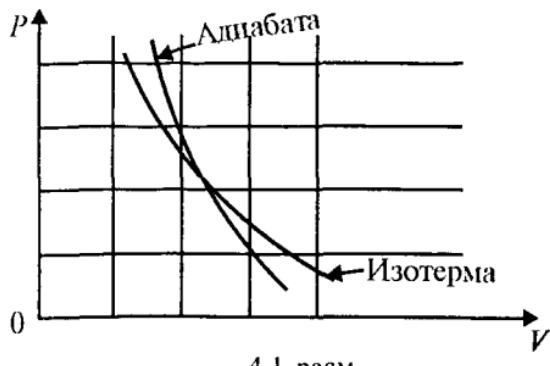
$$\frac{dV}{V} + \frac{dP}{P} = \varepsilon \alpha dT, \quad \varepsilon = \frac{\mu n - 1}{n - 1} \quad (101)$$

тенгламани оламиз. Идеал газ учун $\mu = 1, \alpha = 1/T$ эканлигидан (101) тенглама

$$\frac{dV}{V} + \frac{dP}{P} = \frac{dT}{T} \quad (102)$$

кўринишга келади. (102) ни интеграллаб, идеал газ учун умумий ҳолда

$$PV = \text{const } T \quad (103)$$



4.1-расм.

холат тенгламасини оламиз. (103) дан 1 моль идеал газ учун, $\text{const} = R$ белгилаш киритиб, Клапейрон тенгламасини ола- миз:

$$PV = RT. \quad (104)$$

1-изох. $\mu = \beta/\alpha$ параметрнинг кор-

реляция функцияси интеграли билан боғлиқ эканлигини кейинроқ күрсатамиз.

2-изох. 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 $P = \text{const}$, изохора $V = \text{const}$, изотерма $T = \text{const}$ ва $dQ = 0$ адиабаталар 4.1-расмда келтирилди. Бу жараёнлар тенгламаларидан иссиқлик машиналари назариясида, портлаш (ёниш), товуш жараёнларини таҳлил этишда фойдалана- дилар.

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 изох- лансин.

Е чиш. 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

$$P_n = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = \frac{a}{V^2}, \quad V_n = \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T = b \quad (3)$$

тengликлар бажарилиши шарт.

Фараз қилайлик, молекулалар орасидаги ўзаро таъсир тортишиш кучидан иборат бўлиб,

$$U(V, T) = f(T) + U(V) \quad (4)$$

кўринишда бўлсин. $P_n = \frac{a}{V^2}$ бўлиши учун, тортишиш кучига боғлиқ потенциал

$$U(V) = -\frac{a}{V} \quad (5)$$

кўринишда бўлиши талаб этилади. Ҳақиқатан ҳам

$$P_n = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = \frac{\partial U(V)}{\partial V} = \frac{a}{V^2}. \quad (6)$$

Энди $V_n = \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T$ ни таҳлил этайлик. Идеал газ учун

$$V_n = \left[\frac{\partial}{\partial P} (U + PV) \right]_T = \left[\frac{\partial}{\partial P} (U + RT) \right]_{T=const} = 0. \quad (7)$$

Реал тизим учун:

$$\begin{aligned} V_n &= \left[\frac{\partial}{\partial P} (U(T, V) + PV) \right]_T = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T + \\ &+ V + P \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = \left[\frac{\partial U}{\partial V} + P \right] \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T + V. \end{aligned} \quad (8)$$

Бизга маълумки,

$$P + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = \frac{C_P - C_V}{V_\alpha}, \quad (9)$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = -V \chi_T = -\frac{V}{P_\mu}. \quad (10)$$

(9) ва (10) ни (8) га қўямиз:

$$V_n = V - \frac{C_p - C_v}{P\beta}.$$

$C_p - C_v = PVT\alpha\beta$ дан фойдалансак,

$$V_n = V(1 - T\alpha) = -\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H C_p - C_p M_{ж.т.}$$

Демак:

$$V_n = -C_p M_{ж.т.}. \quad (11)$$

$M_{ж.т.}$ — Жоуль-Томсон эфекти коэффициенти. Шу сабабли $V_n \leq 0$ бўлиши мумкин.

1-изоҳ. Агар $V_n = V(1 - T\alpha)$ ни (1) тенгламага қўйилса,

$$(P + P_n)V = (C_p - C_v)\frac{1}{\alpha}$$

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 солишириб, $C_p - C_v = PVT\alpha\beta$ ифодани оламиз.

4.3-масала. μ корреляцион параметрининг V_n ҳамда P_n тузатмалар орқали ифодаланишини аниқланг ва унинг Вандер-Ваальс газ и учун ифодасини топинг. Олинган натижани изоҳланг.

Ечиш. Бизга маълумки,

$$V_n = \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T, \quad P_n = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T, \quad (1)$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = -V\chi_T; \quad \chi_T = \frac{1}{P\mu}; \quad (2)$$

$$\mu = \frac{\beta}{\alpha}; \quad \alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P, \quad \beta = \frac{1}{P}\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V. \quad (3)$$

Аниқлайлик:

$$V_n = \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T = \left[\frac{\partial}{\partial P} (U + PV) \right]_T = \left(\frac{\partial U}{\partial P} \right)_T + V + P \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = \\ = \left(\frac{\partial U}{\partial P} \right)_T + V - PV \chi_T = \left(\frac{\partial U}{\partial P} \right)_T + V - V \frac{\alpha}{\beta}. \quad (4)$$

$$P_n = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial U}{\partial P} \right)_T \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T = - \frac{\left(\frac{\partial U}{\partial P} \right)_T}{V \chi_T} = - \frac{P \mu}{V} \left(\frac{\partial U}{\partial P} \right)_T. \quad (5)$$

(5) ни (4) га қўйсак:

$$V_n = - \frac{V \alpha}{P \beta} P_n + V - V \frac{\alpha}{\beta}$$

ёки

$$- \frac{V_n}{V} + 1 = \frac{\alpha}{\beta} \left(1 + \frac{P_n}{P} \right).$$

Бундан изланган ифодани оламиз:

$$\mu = \frac{1 + \frac{P_n}{P}}{1 - \frac{V_n}{V}}. \quad (6)$$

Ван-дер-Ваальс тенгламасида

$$V_n = b > 0, \quad P_n = \frac{a}{V^2} > 0. \quad (7)$$

(7) ни назарда тутиб, Ван-дер-Ваальс тенгламасига бўйсунадиган газ учун корреляцион параметрни аниқлаймиз:

$$\mu = \frac{1 + \frac{a}{PV^2}}{1 - \frac{b}{V}}. \quad (8)$$

1-изоҳ. 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, яна (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 тенглештириб,

$$\left(1 + \frac{P_n}{P}\right) \frac{1}{\beta} = \left(1 - \frac{V_n}{V}\right) \frac{1}{\alpha} = T \quad (9)$$

натижани оламиз; бундан (6) ифода келиб чиқади.

2-изоҳ. (9) даги биринчи тенглиқдан 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)

$$P_n = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \quad (10)$$

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 хulosса чиқариш имкони бўлади; булардан эса корреляцион функциялар ҳақида хulosалар чиқариш мумкин.

5-изоҳ. (9) муносабат муайян температурада доимийлар, 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

$$\mu > 1 \quad (11)$$

бўлади ва демак,

$$\beta > \alpha. \quad (12)$$

4.4-масала. Газнинг кенгайишида унинг энтальпиясини ўзгармас деб ҳисоблаб, температураси ўзгариши ифодаси топилсан. Бу температуранинг ўзгариши ички энергиянинг потенциал қисмининг ўзгаришига боғлиқ эканлиги қўрса-тилсан. Олинган натижани молекуляр-кинетик нуқтаи на-зардан изоҳлансан.

Е ч и ш. Энталпия $H(P, T) = U + PV$, 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 (камайган-даги, яъни ҳажм ортгандаги) ўзгаришини тавсифловчи ифодани оламиз:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_H = -\frac{V_n}{C_P}, \quad C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P > 0, \quad V_n = \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T \quad (1)$$

Бизга маълумки,

$$V_n = V(1 - \alpha T), \quad (2)$$

$$P_n = P(\beta T - 1). \quad (3)$$

(1) ни (2) дан фойдаланиб, қайта ёзамиз:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_H = \frac{V}{C_P} (\alpha T - 1). \quad (4)$$

Газ кенгайганда, босим камаяди, яъни

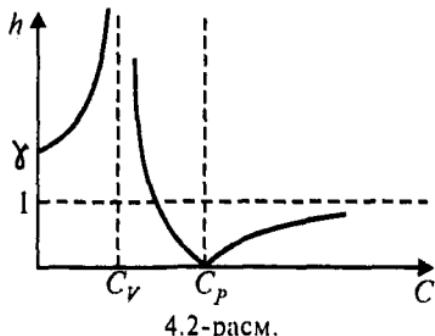
$$dP < 0. \quad (5)$$

(2) ёки (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.



яъни газ совиган ҳолда

Газ температураси T инверсия температураси T_i дан катта ё кичик бўлганда корреляцион параметр бир хил характерга эга бўлиши учун (1-масалага к.) $V'_<0$ бўлса, $P''_>0$ бўлиши, $V''_>0$ бўлса, $P''_<0$ бўлиши лозим.
Демак, $V''_<0$ бўлганда,

бўлади; $V''_>0$ бўлганда, яъни газ исиган ҳолда:

$$P'' = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T > 0 \quad (6)$$

Изох. (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 қўйидагича ёзамиш:

$$-V^2 \frac{dP}{dV} = n\mu PV . \quad (105)$$

Таърифга кўра, товуш тарқалиш тезлиги $\vartheta^2 \geq 0$ ни қўйидагича аниқлаймиз:

$$\vartheta^2 = -V^2 \frac{dP}{dV} \quad (106)$$

ёки (105) ни ҳисобга олиб, товуш тарқалиш тезлигининг қўйидагича термодинамик ифодасини оламиз:

$$\vartheta^2 = n\mu PV . \quad (107)$$

и нинг иссиқлик сифими C га боғлиқлиги 4.2-расмда кўрсатилган. 4.2- ва 4.3-расмлардан кўринадики, товуш изохорик 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 қўрайлик.

1. Товуш тарқалиш жараёнини изотермик жараён деб қўрайлик. Бу ҳолда $C \rightarrow \infty$ ва $n = 1$ бўлади. Демак, товуш тезлиги учун

$$\vartheta_T^2 = \mu PV \quad (108)$$

ифодани оламиз. Идеал газ учун $\mu = 1$ ва, демак, (108) дан:

$$\vartheta_T^2 = PV \quad (109)$$

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

$$\vartheta_\beta^2 = \gamma \mu PV \quad (110)$$

формулани оламиз.

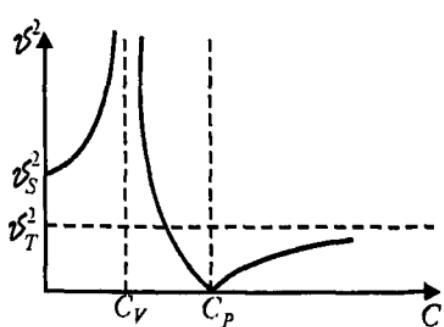
Идеал газда товуш тарқалиш тезлиги учун (110) дан Лапласнинг қуидаги формуласини оламиз:

$$\vartheta_S^2 = \gamma PV. \quad (111)$$

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

$$dQ = dU + PdV = C_V dT + l_V dV, \quad (1)$$



4.3-расм.

$$C_V = (\partial U / \partial T)_V, \quad l_V = P + (\partial U / \partial V)_T, \quad (2)$$

$$dQ = C_p dT + l_p dP, \quad (3)$$

$$dQ = m_\vartheta dV + m_p dP \quad (4)$$

муносабатлар ўринли.

1) $C_p, l_p, m_\vartheta, m_p$ нинг ифодаларини топинг.

2) Куйидагиларни исбот қилинг:

$$l_p = \frac{C_V - C_p}{P\beta}, \quad l_V = \frac{-C_V + C_p}{V\alpha},$$

$$m_\vartheta = \frac{l_V C_p}{C_p - C_V}, \quad m_p = -\frac{l_p C_V}{C_p - C_V},$$

$$\text{Изотерма кўрсаткичи } \mu = \frac{\beta_V}{\alpha_P} = -\frac{Vl_V}{Pl_p}.$$

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

$$\chi_T / \chi_S = \gamma, \quad \chi_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T; \quad \chi_S = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_S$$

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) Грюнайзен коэффициенти босимга боғлиқ бўлмаган ҳол учун газнинг умумий ҳолат тенгламасини топинг.

Ечиш:

$$1) \quad dQ = dU(T, P) + PdV(T, P) = \\ = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_P + P \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right) \right] dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial P} \right)_T + P \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right) \right] dP.$$

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:

$$m_V = P + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_P; \quad m_P = \left(\frac{\partial U}{\partial P} \right)_V.$$

2) (1) ва (3) дан қуйидагини оламиз:

$$(C_P - C_V) dT = l_V dV - l_P dP. \quad (5)$$

Буни (4) билан солиштириб, ушбуларни топамиз:

$$m_V = \frac{l_V C_P}{C_P - C_V}, \quad m_P = - \frac{l_P C_V}{C_P - C_V}, \quad (6)$$

(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:

$$l_P = \frac{C_V - C_P}{P \beta}, \quad l_V = \frac{-C_V + C_P}{V \alpha}, \quad (l_P < 0) \quad (7)$$

(7) дан l_V нинг l_P га нисбатини олиб,

$$\mu = -V_V/P l_p \quad (8)$$

иғодани оламиз. Идеал газ учун $\mu = 1$.

3) (4) ва (6) дан, жараён адиабатик, яъни $dQ = 0$ бўлганда,

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S = -\frac{m_V}{m_P} = \frac{C_P l_V}{C_V l_P} \quad (9)$$

Жараён изотермик, яъни $dT = 0$ бўлганда, (1) ва (3) дан

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = \frac{l_V}{l_P} \quad (10)$$

иғодани оламиз. (9) ва (10) дан:

$$\left[\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S / \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T\right] = \gamma = \frac{\chi_T}{\chi_S}. \quad (11)$$

(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, куйидагини оламиз:

$$\frac{\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_S}{\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V} = \frac{\beta_S}{\beta_V} = \frac{C_P l_P C_V}{C_V l_P (C_P - C_V)} = \frac{\gamma}{\gamma - 1} .$$

(8) ва (10) дан

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = \frac{l_V}{l_P} = -\mu \frac{P}{V}$$

ёки бундан:

$$1/\chi_T = \mu P . \quad (12)$$

(11) ва (12) дан:

$$\mu = 1/P \chi_T = 1/\gamma P \chi_S .$$

4) (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:

$$\frac{\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T}{\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S} = \frac{\chi_T}{\chi_S} = \gamma .$$

$$5) \Gamma = \frac{\alpha_P \nu}{\chi_T C_V} = \frac{\nu \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P}{-\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T C_V} = -\frac{\nu}{C_V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T .$$

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 Γ ни ёзамиш:

$$\Gamma = \frac{V}{C_V} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = \frac{PV\beta_V}{C_V},$$

$$\Gamma = \frac{V \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V}{\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V} = V \left(\frac{\partial P}{\partial U} \right)_V = \frac{V}{\left(\frac{\partial U}{\partial P} \right)_V} = \frac{V}{m_P}.$$

6) $\Gamma = \frac{V}{m_P} = \frac{V}{\left(\frac{\partial U}{\partial P} \right)_V}$ тенглиқдан:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial P} \right)_V = \frac{V}{\Gamma}$$

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

$$\mu_S = \beta_S / \alpha_S; \beta_S = \frac{1}{P} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_S, \alpha_S = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_S.$$

Е ч и ш. Товуш тезлиги

$$v^2 = -V^2 \frac{dP}{dV} \quad (1)$$

ни ўзгартириб ёзайлик:

$$v^2 = -V^2 \frac{dP/dT}{dV/dT}. \quad (2)$$

Товуш тарқалишини адиабатик жараён десак,

$$v_S^2 = -V^2 \frac{(dP/dT)_S}{(dV/dT)_S} = \frac{\frac{1}{P} (dP/dT)_S}{-\frac{1}{V} (dV/dT)_S} PV = \frac{\beta_S}{\alpha_S} PV = \mu_S PV. \quad (3)$$

Буни

$$v_3^2 = \gamma \mu PV \quad (4)$$

билин солишириб, исбот қилинмоқчи бўлган ифода $\mu_s = \gamma \mu$ ни оламиз.

И з о ҳ. Бу тенгликни эътиборга олсак, адиабата тенгламаси (90) қуидаги кўринишни олади:

$$PV^{\mu_s} = \text{const}, \quad (5)$$

бу ерда μ_s — реал адиабата кўрсаткичи, идеал газ учун адиабата кўрсаткичи ўга 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.

Е ч и ш. Умумий ҳолат тенгламаси

$$PV = RT e^f \quad (1)$$

идеал газ ҳолат тенгламаси $PV = RT$ га

$$f = \int \left(n_P \frac{P_n}{P} - n_V \frac{V_n}{V} \right) \frac{dT}{T} = 0 \quad (2)$$

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

$$-\frac{V_p}{V} = n \frac{P_n}{P}, \quad n = \frac{C - C_p}{C - C_V}. \quad (3)$$

μ учун умумий ифода маълум:

$$\mu = \frac{1 + P_n / P}{1 - V_n / V}. \quad (4)$$

(3) ни (4) га қўйиб, корреляция параметри μ билан тузатма $P_n = (\partial U / \partial V)_T$ орасидаги изланаётган муносабатни оламиз:

$$\mu = \frac{1 + P_n / P}{1 + n P_n / P}, \quad \frac{P_n}{P} = \frac{1 - \mu}{n \mu - 1} = \frac{\mu^{-1} - 1}{n - \mu^{-1}} \quad (5)$$

4.8-масала. Ҳолат тенгламасини

$$PV = RT \left(1 + \frac{B}{V} + \frac{C}{V^2} + \dots \right) \quad (1)$$

күринишда ёзадилар, бунда B , C ва ҳоказо температурага боғлиқ вириал коэффициентлар 4.5-масала шартидан фойдаланиб, Ван-дер-Ваальс гази учун вириал коэффициент B ни аниқланг.

Е ч и ш. Ван-дер-Ваальс тенгламаси

$$(P + \frac{a}{V^2})(V - b) = RT,$$

бу тенгламани ўзгартириб ёзайлик:

$$PV = RT \left(1 + \frac{a}{PV^2} \right)^{-1} \left(1 - \frac{b}{V} \right)^{-1}. \quad (2)$$

$ab \ll V^2 RT$ бўлганда, (2) ни тақрибан қуйидагича ёзамиш:

$$PV = RT \left[1 + \frac{1}{V} \left(b - \frac{a}{PV} \right) \right]. \quad (3)$$

(3) нинг ўнг томонидаги PV ни RT билан алмаштирамиз:

$$PV = RT \left[1 + \frac{1}{V} \left(b - \frac{a}{RT} \right) \right]. \quad (4)$$

(1) ва (4) ни солишириб, изланаётган вириал коэффициент B ни топамиш:

$$B = b - \frac{a}{RT}. \quad (5)$$

И з о ҳ: умумий ҳолат тенгламаси

$$PV = RT e^f.$$

$f \ll 1$ бўлганда, $\exp f \approx 1 + f$ эканлигидан

$$PV = RT(1 + f) \quad (6)$$

кўринишни олади. (6) ни (4) билан солишириб Ван-дер-Ваальс яқинлашувида f ни топамиш:

$$f = \frac{1}{V} \left(b - \frac{a}{RT} \right). \quad (7)$$

Бу яқинлашувда умумий тенглама асосий матнда келтирилган күриниши олади, яъни

$$PV = RT e^{\frac{1}{V}(b - \frac{a}{RT})}. \quad (8)$$

4.9-масала. Ҳолат тенгламасини

$$PV = E_1 + E_2 P + E_3 P^2 + \dots \quad (9)$$

күринишида ёзиш мумкин; E_1, E_2 ва ҳоказо вириал коэффициентлар 4.5-масала шартидан фойдаланиб, Ван-дер-Ваальс гази учун

$$E_1 = RT, \quad E_2 = b - \frac{a}{RT} \quad (10)$$

эканлигини кўрсатинг.

Е ч и ш: аввалги масалада Ван-дер-Ваальс тенгламасининг тақрибий ифодаси (3)

$$PV = RT + \frac{RT}{V} \left(b - \frac{a}{RT} \right) \quad (11)$$

күринишида эди, (11) да $(RT/V) \approx P$ деб қабул қилинса, (9) билан (11) ни солиштириб изланадиган (10) ифодаларни топамиз.

4.10-масала. θ ва V параметрларни эркин ўзгарувчилар деб ҳисоблаб, P ва U орасидаги боғланишни — ҳолат тенгламасини аниқланг.

Е ч и ш. Таъриф бўйича ички энергия

$$U = \theta^2 (\partial \ln Z / \partial \theta)_{V,v,x_k} \quad (1)$$

ифодадан ва босим

$$P = \theta (\partial \ln Z / \partial V)_{\theta,v,x_k} \quad (2)$$

ифодадан аниқланади. Булардан аёнки,

$$\frac{\partial}{\partial \theta} (P / \theta) = \left(\frac{\partial}{\partial V} \right) (U / \theta^2) \quad (3)$$

ёки бундан умумий ҳолат тенгламаси

$$P + (\partial U / \partial V)_\theta = \theta (\partial P / \partial \theta)_V \quad (4)$$

ни оламиз.

Изөх. (1) ва (2) дан фойдаланиб ушбуни ёзишимиз мүмкин:

$$d \ln Z = \frac{\partial \ln Z}{\partial \theta} d\theta + \frac{\partial \ln Z}{\partial V} dV = \frac{U}{\theta^2} d\theta + \frac{P}{\theta} dV, \quad (5)$$

бунда

$$d\theta = \frac{dU}{v} - \frac{U}{v^2} dv$$

эканлигидан фойдаланиб, (5) ни ёзамиз:

$$\theta d(v + \ln Z) = dU + PdV. \quad (6)$$

Бунда мувозанатдаги жараёнлар учун түлиқ 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

$$A = V^N A_0 \quad (7)$$

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).

Е ч и ш. 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.

$$\frac{\partial A}{\partial V} \approx \frac{N}{V} A. \quad (8)$$

(8) ўринли бўлган ҳолда (2) ҳолат тенгламаси ниҳоятда содда кўринишга келади:

$$P = \theta \frac{N}{V} = n\theta \quad (9)$$

ёки

$$PV = N\theta = \frac{N}{v} U. \quad (10)$$

Из оҳ: 1) N та заррадан иборат классик идеал газ учун $v = 3N/2$ $\theta_0 = kT$. Демак, ҳолат тенгламаси

$$PV = NkT$$

ёки 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 ҳаркатлансалар (бу статистик физика масаласи эмас, албатта), учта компонентадан фақат шу йўналишнигина эътиборга (ҳисобга) олиш лозим, яъни $v = N$. (9) ҳолат тенгламаси $P = u$ кўринишга 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.

И з о х. Идеал газ учун $\mu = 1$ эканлигини назарда тутиб, газодинамикада фойдаланиб келинадиган

$$PV = U(\gamma - 1)$$

тенгламани оламиз.

4.13-масала. Адиабатик жараён учун

$$PV^{\mu} = \text{const} \quad (1)$$

тенгламадаги доимий сон const нинг $A = A_0 V^N$ шарт бажарилгандағи ифодасини топинг.

Ечиш.

$$Z = e^{S-v}, \quad \frac{1}{Z} = \frac{h^S g}{A_0 V^N \Gamma(v+1) \theta^v}$$

тенгликлардан

$$e^{S-v} = \frac{A_0 V^N \Gamma(v+1) \theta^v}{h^S g}.$$

Бу тенгликни, $PV = N\theta$ ни назарда тутиб, қайта ёзамиш:

$$e^{S-v} = \frac{A_0 \Gamma(v+1)}{h^S g} V^N (PV / N)^v.$$

Бундан:

$$e^{S/v-1} = \frac{1}{N} \left(\frac{A_0 \Gamma(v+1)}{h^S g} \right)^{1/v} PV^{N/v+1}$$

ёки

$$PV^{N/v+1} = Be^{S/v}.$$

Бу тенгламани адиабата тенгламаси (99) билан солишириб, аввалги масаладаги тенгламани оламиз:

$$\gamma \mu = 1 + N / v.$$

Бу тенгликни эътиборга олсак, изланаётган

$$PV^{\mu} = Be^{S/v}$$

тенгламани оламиз; бунда

$$B = Ne \left(\frac{h^S g}{A_0 \Gamma(v+1)} \right)^{1/v}. \quad (2)$$

И з о ҳ. 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 v_B^2 Ньютон формуласи бўйича ҳисобланган товуш тезлиги v_H^2 дан икки марта катта эканлигини кўрсатинг, яъни

$$v_B^2 = 2v_H^2$$

еканлигини исбот қилинг.

Е ч и ш. Маълум йўналишда ҳаракатланаётган газ учун $N = v$. Демак,

$$\gamma\mu = 1 + N / v = 2,$$

$$v_B^2 = PV\gamma\mu = 2PV; \quad v_H^2 = PV$$

ифодалардан изланаётган тенгликни аниқланади.

4.15-масала. $PV = N\theta$ тенгламадан фойдаланиб,

$$P = U(\gamma\mu - 1)$$

ҳолат тенгламасини келтириб чиқаринг.

Е ч и ш. Оддийгина кўрсатиш мумкин ($PV = N\theta$ бўлганда)

$$C_V = \beta U, \quad C_P = \alpha(U + PV) = \alpha H.$$

Булардан изланаётган тенглама олинади.

4.16-масала. Статистик интеграл (йиғинди)

$$Z = \int e^{-\beta E} dn, \quad Z = \sum_i e^{-\beta E_i} \quad (1)$$

асосида

а) v нинг аниқ қийматида

$$Z = C_1(V, v, X_k) \theta^v; \quad (2)$$

б) U нинг аниқ қийматида

$$Z = C_2(U, V, X_k) e^v; \quad (3)$$

еканлигини кўрсатинг. C_1 ва C_2 ошкор бўлмаган функциялар.

Е ч и ш. а) Таърифга кўра, ички энергия ифодасини ёзамиш:

$$U = \int Ef(E)dn = \frac{1}{Z} \int Ee^{-\beta E} dn = -\frac{1}{Z} \frac{dZ}{d\beta}; \quad (4)$$

v — берилган (фиксацияланган) десак, $\theta = 1/\beta$ эканлигидан фойдаланиб, (4) ни қуидагича ёзамиш:

$$v \frac{d\theta}{\theta} = \frac{dZ}{Z}.$$

Бундан

$$Z = C_1(v, V, X_k) \theta^v \quad (5)$$

ёки

$$Z = C_1(v, V, X_k) (U/v)^v. \quad (6)$$

И з о ҳ. Статистик интеграл (йифинди) ифодаси

$$\frac{1}{Z} = \frac{h^S \beta^v g}{A\Gamma(v+1)}, \quad (1/\beta) \equiv \theta = U/v$$

дан (6) ифода олиниши мумкин, яъни:

$$Z = C_1(v, V) (U/v)^v, \quad (7)$$

бунда

$$C_1(v, V) = \frac{A\Gamma(v+1)}{h^S g}.$$

б) U фиксацияланганда

$$d\beta = \frac{1}{U} dv.$$

Буни эътиборга олиб, қуидагини ёзамиш:

$$U = -\frac{U}{Z} \frac{dZ}{dv}$$

ёки

$$Z = C_2(v, V, X_k) e^{-v}. \quad (8)$$

Z нинг ифодасида шундай e^{-v} кўпайтувчи бор эканлигини бошқача усул билан ҳам кўрсатиш мумкин. Ҳақиқатан ҳам

$$S = v + \ln Z$$

ифодадан

$$Z = e^v e^{-v}$$

эканлиги келиб чиқади.

4.17-масала. Статистик интеграл Z учун олинган

$$\frac{1}{Z} = \frac{\hbar^S \beta^v g}{A\Gamma(v+1)}, \quad (1 / \beta) \equiv \theta = U / v$$

ифода асосида 4.16-масалада олинган (2) ва (3) ифодаларни аниқланг.

Е ч и ш. а) (1) ифодада

$$C(v, V) = \frac{A\Gamma(v+1)}{\hbar^S g} \quad (2)$$

белгилаш киритиб, (1) ифоданинг изланаётган

$$Z = C(v, V)\theta^v \quad (3)$$

ифода билан бир хил эканлигини кўрамиз.

б) Фараз қилайлик, v – бутун ва етарли даражада катта сон бўлсин. Бу ҳолда Стирлинг формуласидан фойдаланамиз:

$$\Gamma(v+1) = v! \approx v^v e^{-v}. \quad (4)$$

Буни эътиборга олиб, (2) ни

$$C(v, V) = A v^v e^{-v} / \hbar^S g \quad (5)$$

кўринишда ёзамиз. Энди $\theta = U/v$ эканлигини назарда тутиб, (3) ни ёзамиз:

$$Z = \frac{Av^v e^{-v}}{\hbar^S g} \theta^v = C(v, V)U^v e^{-v} \quad (6)$$

бунда

$$C(v, V) = A / \hbar^S g. \quad (7)$$

4.18-масала. Осциллятор учун статистик интеграл Z ни анъанавий ва янги усул билан аниқланг. Олинган натижаларни солишитиргинг.

Е ч и ш.

$$Z = \sum_n e^{-\beta_0 \epsilon_n}, \quad (1)$$

$$\epsilon_n = \hbar\omega(n + 1/2), \quad n = 0, 1, \dots, \quad (2)$$

$$\theta = 1 / \beta = U / v = <\epsilon> / v, \quad v = 1. \quad (3)$$

Идеал газ учун

$$\theta_0 = 1 / \beta_0 = kT. \quad (4)$$

(1) асосида Z ни топайлик:

$$Z = \sum_n e^{-\beta_0 \hbar w (n+1/2)} = e^{-x/2} \sum_n e^{-nx} = \frac{1}{e^{x/2} - e^{-x/2}} \quad (5)$$

$$x = \beta_0 \hbar w = \hbar w / kT$$

$\langle \varepsilon \rangle$ ни аниқлайлик:

$$\begin{aligned} \langle \varepsilon \rangle &= \frac{1}{Z} \sum_n \varepsilon_n e^{-\beta_0 \varepsilon_n} = -\frac{1}{Z} \frac{dZ}{d\beta_0} = \\ &= -\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial x} \frac{\partial x}{\partial \beta_0} = \frac{\hbar w}{2} \cdot \frac{e^{x/2} + e^{-x/2}}{e^{x/2} - e^{-x/2}} = \frac{\hbar w}{2} \operatorname{cth} \frac{\hbar w}{2kT}. \end{aligned} \quad (6)$$

Энди Z ни

$$\frac{1}{Z} = \frac{h^s g}{A \Gamma(\nu+1) \theta^\nu} \quad (7)$$

асосида аниқлайлик.

$$s = 1, \nu = 1, \theta = U / \nu = \langle \varepsilon \rangle, g = 1,$$

$$\Gamma(\nu+1) = \Gamma(2) = 1,$$

$$I_E = AE = A\varepsilon_n = A\hbar w(n+1/2) = (n+1/2)h.$$

Бундан:

$$A = h / \hbar w = 2\pi / w.$$

(7) дан Z ни аниқлаймиз:

$$Z = \frac{2\pi \langle \varepsilon \rangle}{\hbar w} = \frac{2\pi}{\hbar w} \frac{\hbar w}{2} \operatorname{cth} \frac{\hbar w}{2kT}.$$

Демак,

$$Z = \frac{1}{2} \frac{e^{x/2} + e^{-x/2}}{e^{x/2} - e^{-x/2}} = \frac{\langle \varepsilon \rangle}{\hbar w}. \quad (8)$$

(5) ва (8) ифодаларни солиштирайлик.

Фараз қилайлик, $x = \beta_0 \hbar w \ll 1$ бўлсин, яъни температура етарли даражада катта бўлсин. У ҳолда

$$e^{v/2} + e^{-x/2} \approx 2.$$

Демак, бу ҳолда анъанавий усул билан олинган (5) ифода ва янги усул билан олинган (8) ифода бир-бирига мос келади.

1-изоҳ. (8) дан қўринадики, Z берилган термодинамик ҳолатдаги ўртача квант ҳолатлар сони:

$$Z = \frac{\langle \epsilon \rangle}{\hbar w} = \langle n \rangle + \frac{1}{2}.$$

2-изоҳ. Асосий ҳолат эътиборга олинмаса, $Z = \langle n \rangle$.

3-изоҳ. τ сатҳдаги "зарралар" сони ўртача $\langle n_{\tau} \rangle$ эса квант статистикаси тақсимоти эканлигини кейинроқ қўрамиз.

4.7-§. ЭНТРОПИЯ. ТЕРМОДИНАМИКАНИНГ ИККИНЧИ ҚОНУНИ

Биз мувозанатли жараёнлар учун

$$\theta d(v + \ln Z) = dQ, \quad (112)$$

номувозанат ҳолатлар учун, Карно теоремаси асосида

$$\theta d(v + \ln Z) > dQ \quad (113)$$

ифодаларни ёзган эдик. (112) ва (113) даги

$$S = v + \ln Z \quad (114)$$

функцияни тизимнинг энтропияси, (114) тенгликни эса энтропия тенгламаси деб юритамиз¹. (112) ва (113) бирликда ёзилган умумий муносабат

$$\theta dS \geq dQ \quad (115)$$

ни *термодинамиканинг иккинчи қонуни* дейилади.

Бизнинг усулимиздан фарқли равишда одатда энтропияни Гиббс таърифига кўра,

$$S = -\langle \ln f(E) \rangle \quad (116)$$

қўринишда 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.

$$f(E) = \frac{1}{Z} e^{-\beta E}, \quad \beta = v / U \quad (117)$$

ифодаларни назарда тутиб, яна биз киригтан энтропия ифодаси (114) ни оламиз. Демак, энтропия тенгламаси (114) Гиббс таърифига мос келади¹.

Термодинамика нинг иккинчи қонунига мувофиқ тизимнинг ҳолат функцияси S қуйидаги хоссаларга эга:

1) Энтропия ўзгариши dS икки қисмдан иборат:

$$dS = dS_q + dS_g, \quad (118)$$

бунда dS_q — ташқи муҳитдан тизимга келувчи (ёки кетувчи) энтропия; dS_g — тизимнинг ўзида қайтмас (диссипатив) жараёнлар туфайли ҳосил бўлувчи энтропия.

2) dS_g тизимдаги қайтувчан (мувозанатдаги) жараёнлар учун нолга тенг ва қайтмас жараёнлар учун мусбатdir, яъни:

$$dS_g \geq 0. \quad (119)$$

3) Тизимга келувчи энтропия тизим билан ташқи муҳит ўзаро таъсирининг конкрет характеристига қараб мусбат, ноль ёки манфий бўлиши мумкин, яъни:

$$dS_q \gtrless 0. \quad (120)$$

Хусусан, адиабатик яккаланган тизим учун, яъни ташқи муҳит билан иссиқлик ҳам, модда ҳам алмашмайдиган тизим учун

$$dS_q = 0. \quad (121)$$

тенглик ўринли. Бу ҳолда (118) қуйидагича ёзилади:

$$dS \geq 0. \quad (122)$$

(122) ифода — адиабатик яккаланган тизим учун термодинамика нинг иккинчи қонунининг ёзилишидир. (118) тенгликда, Карно-Клаузиус теоремасига асосан,

$$dS_q = dQ/\theta \quad (123)$$

¹ Одатда, энтропияни ўлчамли параметр $S_\tau = -k \langle \ln f \rangle$ кўринишда қабул қиласидар; k — Больцман доимийси.

ва демак, яна термодинамика нинг иккинчи қонунининг умумий ифодасига келамиз:

$$dS \geq dQ/\theta. \quad (124)$$

Термодинамика нинг биринчи қонуни (12) ни эътиборга олиб, биринчи ва иккинчи қонунларни биргаликда

$$\theta dS \geq dU + dA - \mu dN \quad (125)$$

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; қатъиyroқ 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 ($Z = 4$, $N = 2$ бўлганда 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 $dS > 0$.

Шуни айтиш лозимки, тизим термодинамик эҳтимоллиги кичик ҳолатдан термодинамик эҳтимоллиги катта ҳолатга ўз-ўзидан, ўзининг хосасига 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 тақсимлашишга асосан i -ҳолат эҳтимоллиги

$$W_i = 1/N$$

ифода билан аниқланади. Гиббс таърифига асосан:

$$S = - \sum_i W_i \ln W_i = \ln N. \quad (126)$$

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 холосани 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-и зо ҳ. Флуктуация жараёнларида мувозанатдаги тизим катта эҳтимолли ҳолатлардан кичик эҳтимолли ҳолатларга ўтади, бунда тизимнинг энтропияси камаяди.

2-и зо ҳ. Энтропиянинг ўлчамсиз катталик сифатида аниқланиши, бизнингча, методик нуқтаи назардан қулайлик ҳосил қиласди. Ундан ташқари энтропиянинг бундай аниқланиши, биринчидан, унинг тартибсизлик даражасини кўрсатишга, иккинчидан, информация назариясидаги энтропиянинг Шенон 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 олимни Клаузиус томонидан киритилган.

Молекуляр-кинетик тасаввурларга асосланиб энтропиянинг ортиши ҳақида биринчи бобда айтганларимизга қўшимча фикрлар юритамиз.

Биз ички энергия U учун умумий ҳолда

$$U = \sum_i E_i W_i \quad (127)$$

ифодага эгамиз. Квазистатик (мувозанатдаги) жараён содир бўлганда

$$W_i = \frac{1}{Z} e^{-\beta E} \quad (128)$$

дан фойдаланиб,

$$dU = \sum_i W_i dE_i + \sum_i E_i dW_i = \langle dE \rangle + \sum_i E_i dW_i \quad (129)$$

ифодани оламиз. dW_i ни ўзгартириб ёзайлик:

$$dW_i = -W_i d(\ln Z + \beta E_i) = -W_i dS_i, \quad (130)$$

бунда $S_i = \ln Z + \beta E_i$ — микроҳолатнинг энтропияси; равшанки, $S = \langle S_i \rangle = \ln 1/W_i$. (130) дан фойдаланиб (129) ни

$$dU + dA = - \sum_i W_i E_i dS_i = - \langle E_i dS_i \rangle \quad (131)$$

кўринишда ёзамиз. Термодинамиканинг биринчи қонуни

$$dU + dA = dQ \quad (132)$$

ва иккинчи қонуни

$$dQ \leq \theta dS \quad (133)$$

ифодаларига асосан (131) дан мувозанатдаги ҳол учун

$$-\langle E_i dS_i \rangle = \theta dS \quad (134)$$

тенгликни оламиз ёки умумий ҳолда

$$-\langle E_i dS_i \rangle = \theta dS \geq dQ \quad (135)$$

муносабатга эга бўламиз. Яккаланган тизимдаги жараёнлар учун

$$-\langle E_i dS_i \rangle = \theta dS \geq 0, \quad (136)$$

бунда тенглик қайтувчан, тенгсизлик қайтмас жараёнлар учун ўринли.

a) Қайтувчан жараёнларни кўрайлик. Бунда

$$-\langle E_i dS_i \rangle = \theta dS = 0. \quad (137)$$

Табиийки, (137) муносабат бажарилиши учун

$$- \langle E_i dS_i \rangle = - \sum_i W_i E_i dS_i \quad (138)$$

йигиндида 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

$$-\overline{E_i dS_i} > 0 \quad (139)$$

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 ўтишларнинг ўртааси тенг ва $dS = 0$ бўлади. Умумий ҳолда $dS > 0$ ва, демак,

$$-\sum_i^{N_1} W_i E_i dS_i > \left| -\sum_k^{N_2} W_k E_k dS_k \right|. \quad (140)$$

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 бўлмагандан вақт ўтиши билан у мувозанат ҳолатга катта эҳтимоллик билан келади, яъни энтропиянинг ўзгариши $dS > 0$ бўлади. Бу ҳолда эҳтимоллик W нинг камайишига энтропиянинг

$$-\theta dS = \sum_j W_j E_j ds_j = \sum_i W_i E_i dS_i + \sum_k W_k E_k dS_k$$

ифодаси 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 (к. 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.

4.19-масала. 1) Энтропиянинг Гиббс ифодаси

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

ички энергия ифодаси

$$U = \sum_i E_i W_i \quad (2)$$

ва каноник тақсимот

$$W_i = \frac{1}{Z} \exp(-\beta E_i) \quad (3)$$

асосида термодинамиканинг иккинчи қонунини келтириб чиқаринг.

2) Термодинамиканинг биринчи ва иккинчи қонунлари

$$\theta dS = dU + PdV, \quad \theta = U/V \quad (4)$$

асосида ҳолат тенгламасини

$$P = n\theta \quad (5)$$

келтириб чиқаринг.

Е чи ш. 1) (1) дан ушбуни оламиз:

$$dS = \sum_i \ln W_i dW_i , \quad (6)$$

бунда $\sum_i dW_i = 0$ эътиборга олинди. (3) ни (6) га қўйиб қуйидагини оламиз:

$$dS = \beta \sum_i E_i dW_i . \quad (7)$$

(2) дан эса:

$$\sum_i E_i dW_i = dU + dA , \quad (8)$$

бунда $dA = - < dE >$. Термодинамиканинг биринчи қонуни

$$dQ = dU + dA \quad (9)$$

(8) ва (9) дан иссиқлик миқдорининг умумий ифодасини аниқлаймиз:

$$dQ = \sum_i E_i dW_i . \quad (10)$$

Мувозанатли ва қайтар жараёнлар учун (7) ва (10) дан

$$\beta dQ_0 = dS . \quad (11)$$

Карно теоремасига асосан, умумий ҳолда

$$dS \geq \beta dQ . \quad (12)$$

Адиабатик жараён учун

$$dS \geq 0 , \quad (13)$$

қайтмас жараёнлар учун

$$dS > 0 . \quad (14)$$

(12), (13) ва (14) термодинамика иккинчи қонунининг ифодалари.

2) Ҳолат (T, V) параметрларга нисбатан аниқлансан; (11) тенглама $v = \text{const}$ ҳол учун (зарралар сони доимий бўлган ҳол учун) ёзилган. (13) ни

$$dS = + \frac{1}{\theta} \frac{\partial U}{\partial T} dT + \frac{1}{\theta} \left[\frac{\partial U}{\partial V} + P \right] dV \quad (15)$$

кўринишда ёзайлик. dS тўла дифференциаллигидан

$$\frac{\partial}{\partial V} \left[\frac{1}{\theta} \frac{\partial U}{\partial T} \right] = \frac{\partial}{\partial T} \left\{ \frac{1}{\theta} \left[\frac{\partial U}{\partial V} + P \right] \right\} \quad (16)$$

тенгликни ёзиш мумкин. (16) ни қуйидагича ёзайлик:

$$\frac{1}{\theta} \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial T} - \frac{1}{\theta^2} \frac{\partial \theta \partial U}{\partial V \partial T} = \frac{1}{\theta} \frac{\partial^2 U}{\partial T \partial V} + \frac{1}{\theta} \frac{\partial P}{\partial T} - \frac{1}{\theta^2} \frac{\partial \theta \partial U}{\partial T \partial V} - \frac{P}{\theta^2} \frac{\partial \theta}{\partial T}. \quad (17)$$

$\theta = U/v$ 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

$$\frac{\partial \ln P}{\partial T} = \frac{\partial \ln \theta}{\partial N}, \quad P = C\theta$$

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

$$P = n\theta, \quad \theta = U/v \quad (18)$$

ҳолат тенгламасини оламиз.

4.20-масала.

$$C_p - C_v = TV \frac{\alpha^2}{\chi_T} \quad (1)$$

тенгликни исбот қилинг.

Е ч и ш. Бизга маълумки,

$$C_p - C_v = V\alpha l_v,$$

$$TdS = C_v dT + l_v dV$$

ва Массвелл муносабати бўлган

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V$$

тенглиқдан

$$l_v = T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = TP\beta;$$

$$C_p - C_v = PV T \alpha \beta; \quad (2)$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = -1. \quad (3)$$

(3) дан фойдаланиб, β нинг ифодасини ёзамиш:

$$\beta = \frac{1}{P} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = -\alpha_P \frac{V}{P \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T} = \frac{\alpha}{P \chi_T}. \quad (4)$$

Демак, (4) ни назарда тутиб, (2) дан (1) ифодани оламиз.

4.21-масала.

$$\chi_T - \chi_S = VT \frac{\alpha^2}{C_P}$$

тengлигни исбот қилинг.

Е ч и ш. Бизга маълумки,

$$\frac{\chi_T}{\chi_S} = \gamma = \frac{C_P}{C_V}.$$

Аввалги масалада

$$C_P - C_V = VT \alpha^2 \frac{1}{\chi_T} \quad (1)$$

экани кўрсатилган эди. Буни ўзгартириб ёзайлик:

$$C_P \left(1 - \frac{1}{\gamma}\right) = C_P \left(1 - \frac{\chi_S}{\chi_T}\right) = \frac{C_P}{\chi_T} (\chi_T - \chi_S). \quad (2)$$

(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

$$U = V \varepsilon(T) \quad (1)$$

ифода билан аниқланади деб ҳисоблансин.

Е ч и ш. Гиббс-Дюгем муносабати

$$dS_F = \frac{1}{T} (dU + PdV) = \frac{1}{T} \left[\frac{\partial U}{\partial T} dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} + P \right) dV \right]. \quad (2)$$

dS_f 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

$$S = v + \ln Z \quad (141)$$

ни N та заррадан иборат бўлган идеал классик газ учун татбиқ этайлик. Бундай идеал газ учун $v = 3N/2$; $\theta_0 = kT$ ва статистик интеграл Z учун

$$\frac{1}{Z_N} = \left(\frac{N}{Z_1} \right)^N \quad (142)$$

ифодага эгамиз; бунда

$$\frac{1}{Z_1} = \frac{1}{V} \left(\frac{\hbar^2}{2\pi m \theta_0} \right)^{3/2} \quad (143)$$

формула билан аниқланади: (142) ва (143) ни назарда тутиб, (141) ни қайта ёзамиш:

$$S = N \left[\frac{3}{2} + \frac{3}{2} \ln \left(\frac{2\pi m \theta_0}{\hbar^2} \right) - \ln n \right]$$

ёки

$$\frac{S}{N} = \frac{3}{2} \left[\ln \left(\frac{2\pi em\theta_0}{n^{2/3}h^2} \right) \right], \quad n = \frac{N}{V}. \quad (144)$$

Битта заррага түгри келган S/N энтропия (144) ни **Сакур-Тетрод тенгламаси** дейилади. (144) дан күринадики, температура T ва зичлик $n = N/V$ ўзгармаса, (S/N) энтропия ҳам ўзгармайди.

N та заррадан иборат классик идеал газнинг энтропиясини Гиббс-Дюгем термодинамик муносабатидан аниқлайлик:

$$\theta dS = dU + PdV. \quad (145)$$

Идеал газ учун $U = U(T)$ ва демак

$$dU = C_V dT. \quad (146)$$

Маълумки,

$$PV = NkT. \quad (147)$$

(146) ва (147) ни ҳисобга олиб, (145) тенгламани ёзамиш:

$$kdS = C_V \frac{dT}{T} + \frac{N_k}{V} dV. \quad (148)$$

Бундан

$$kS = C_V \ln T + N_k \ln V + S_0, \quad (149)$$

бунда S_0 — интеграл доимийси. У умуман, эркинлик даражалари сони ёки зарралар сонига боғлиқ:

$$S_0 = S_0 v \quad \text{ёки} \quad S_0 = S_0(N) \quad (150)$$

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_b ҳажмда N_b идеал газлар бир хил температурада бўлсин. Бу газларнинг (149) га асосан энтропиялари

$$kS_a = C_{V_a} \ln T + N_a k \ln V_a + kS_0(N_a), \quad (151)$$

$$kS_b = C_{V_b} \ln T + N_b k \ln V_b + kS_0(N_b). \quad (152)$$

Ҳар икки газдан иборат умумий тизимнинг энтропияси энтропиянинг аддитивлик хоссасига асосан, (151) ва (152) ларнинг йиғиндиси, яъни

$$S^0 = S_a^0 + S_b^0 \quad (153)$$

билин аниқланади.

Агар идиш қисмлари орасидаги түсиқни олинса, газлар аралашади, диффузия ҳодисаси юз беради. Маълум вақтдан (релаксация вақтидан) кейин тизим ўзининг мувозанат ҳолатига келади; a ва b газнинг ҳар бири идишнинг бутун ҳажми V ни эгаллади. Диффузиядан кейин, тизим мувозанатда бўлганда a ва b газларнинг энтропияларини (149) формула асосида аниқлаймиз, яъни:

$$kS_a = C_{\nu_a} \ln T + N_a k \ln(V_a + V_b) + kS_0(N_a), \quad (154)$$

$$kS_b = C_{\nu_b} \ln T + N_b k \ln(V_a + V_b) + kS_0(N_b). \quad (155)$$

Газлар аралашгандан кейин аралашма тизимнинг умумий энтропияси

$$S = S_a + S_b \quad (156)$$

йигиндидан иборат бўлади.

Энди a ва b газларнинг аралashiши (диффузияси) туфайли тизимнинг умумий энтропиясининг ўзгаришини то пайлик. Бунинг учун (151), (152), (154) ва (155) ифодаларни назарда тутиб, (156) ифодадан (153) ни айрамиз, яъни:

$$k\Delta S = kS - kS^0 = N_a k \ln \frac{V_a + V_b}{V_a} + N_b k \ln \frac{V_a + V_b}{V_b} \quad (157)$$

ёки бундан

$$\Delta S = N_a \ln \frac{N_a + N_b}{N_a} + N_b \ln \frac{N_a + N_b}{N_b} \quad (158)$$

ифода олинади.

Бу формула (158) газлар учун, масалан, аргон, неон ва бошқа газлар учун тасдиқланади (к. (12)). Фараз қилайлик иккита бир хил газ $N_a = N_b = N$ идишда аралашсин. (157) ёки (158) формулага асосан, аралashiш (ўздиффузия туфайли) энтропиянинг ортиши

$$\Delta S = 2Mn2 \quad (159)$$

ифода билан аниқланади. Умуман, бир хил газ учун энтропиянинг ортиши энтропиянинг мавжуд эмаслигига олиб келади; чунки газнинг ҳар қандай ҳолатини, биз газ қисм-

ларининг орасидаги тўсиқларнинг олиниши туфайли юзага келган, деб тасавур этишимиз мумкин. Бу эса унинг энтропияси, (159) га асосан, аввалдан берилган ҳар қандай сондан катта бўла олишини кўрсатади.

Аммо бир хил газ бўлганда тўсиқ бўлиши ёки унинг олиниши макроскопик жараёнининг (диффузия ҳодисаси-нинг) бўлишига олиб бормайди. Мувозанатдаги тизимда макроскопик жараён бўлмаслиги учун (бир хил газда ўзди-фузия 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 усулимида эса, Гиббс парадоксини ҳал этишда Стирлинг формуласидан фойдаланишга эҳтиёж бўлмайди (қ. [12] 241-бет).

2-и зоҳ. Сакур-Тетрод тенгламасида $T \rightarrow 0$ бўлганда энтропия S нолга интилмагани учун, Сакур-Тетрод тенгламаси термодинамиканинг учинчи қонунини қаноатлантирумайди, 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 $h \rightarrow 0$ бўлиши кўзда тутилади. Шу сабабли, Сакур-Тетрод тенгламасида h^2/θ ёки h^2/kT нисбат ноаниқ бўлиб қолади ва, демак, $T \rightarrow 0$ бўлганда тенглама термодинамиканинг учинчи қонунини қаноатлантирумaganлиги (ёки

қаноатлантириши) номаълум бўлиб қолади. Агар қаноатлантиради, яъни $T \rightarrow 0$ да $S \rightarrow 0$ бўлади дейилса, (\hbar^2/T) учун маълум чегаравий қийматни олиш мумкин.

4.9-§. БОЛЬЦМАН ФОРМУЛАСИ

Яккаланган тизимни қарайлик. Таърифга кўра бу ҳолда

$$E = \langle E \rangle = U = \text{const.} \quad (160)$$

Квант ҳол. Статистик йифинди

$$Z = \sum_i e^{-\beta E_i}, \quad (161)$$

бунда E_i – i -микроҳолатнинг энергияси, аммо, (160) га асосан, бу ҳолатлардаги энергия ўзаро тенг. Шунинг учун (161) ни қуидагича ёзиш мумкин:

$$Z = \sum_i e^{-\frac{\nu E_i}{U}} = e^{-\nu} \sum_i l_i$$

ёки

$$Z = e^{-\nu} N_x, \quad (162)$$

бунда

$$N_x = \sum_i l_i, \quad (163)$$

Ҳолатлар сони Z нинг (162) ифодасини энтропия тенгламаси

$$S = \nu + \ln Z \quad (164)$$

га қўйиб яккаланган тизим энтропияси учун ушбу ифода ни оламиз:

$$S = \ln N_x. \quad (165)$$

Бу ифода Больцманнинг машхур формуласидир.

Классик ҳол. Бу ҳолда статистик интеграл

$$Z = \int e^{-\beta E} dn \quad (166)$$

кўринишда аниқланади. (160) га асосан $E = \text{const}$ бўлганлиги учун

$$Z = e^{-\beta E} \int dn = e^{-\nu} N_x \quad (167)$$

тenglikni olamiz; bunda:

$$N_x = \int dn = \frac{1}{gh^3} \int d\Gamma . \quad (168)$$

(167) ni entropiya tenglamasi (164) ga koyib, yana Boltzman formulasi ni olamiz¹. Bu erda N_x tizim fazavii faza-dagi "yacheykalar" kataklar soni bilan aniqlanadi.

Entropiyaning boşqacha küriniшини kürailik. Yakkalanган tizim учун

$$N_x = \int dn = \frac{1}{gh^3} \int d\Gamma = \frac{1}{gh^3} \int d\Gamma_E \quad (169)$$

ekani maъlum. Bundaygi $d\Gamma_E$ fazavii E va $E + dE$ radiusli giperferalardan orasidagi xajm. $d\Gamma_E$ etarli daражада kichik bўliishi mumkin. (Yakkalanган tizim учун sirtlar orasi жуда yopqa deb yoritiladi va $dE \rightarrow 0$ deйилади.) U ҳolda

$$\Gamma_E = \int_{(E)} d\Gamma_E \quad \text{ёки} \quad \Delta\Gamma_E = \int_{(\Delta E)} d\Gamma_E .$$

Fizikada kўpincha entropiyaning ўзгариши muхim bўlganligi учун, (165) ning ўrniga

$$\Delta S = \ln \Gamma_E \quad \text{ёки} \quad \Delta S = \ln \Delta\Gamma_E \quad (170)$$

ёзилиши mumkin. Entropiyaning odatdagi ifodalariда Boltzman doimiyisi k iштирок этади:

$$S_B = k \ln N_x . \quad (171)$$

Gibbs taъriifi bўйича entropiya S_f kiritilganda

$$S_f = -k \langle \ln f_r \rangle , \quad (172)$$

$$f_r = \frac{1}{Z} e^{-E/kT}$$

¹ Статистик физикада Boltzman formulasi postulat sifatiida kabul qiliлади. Bизнинг баёнимизда эса у entropiya tenglamasidan keltirib чиқарилди.

Аммо энтропия *S* тартибсизлик даражасини аниқлайдиган катталик бўлгани учун у ўлчамли бўлиши шарт эмас ва хатто 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. "Гўзал Венанинг марказий қабристонида Людвиг Больцман (1844—1906 йиллар) хотирасига қўйилган ёдгорликка, унинг инсониятга 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].

Машхур 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.

1-изоҳ. Яккаланган тизим учун

$$Z = e^{-\nu} N_x \quad (1)$$

ифода олинди. (1) дан.

$$\nu = \ln(N_x/Z). \quad (2)$$

N та заррадан иборат идеал газ учун (2) ни

$$\frac{3N}{2} = \ln \frac{N_x}{Z_N} \quad (3)$$

кўринишида ёзиш мумкин. Узлуксиз ҳол учун "ҳолатлар сони" N_x ни

$$N_x = \int dn = \frac{1}{gh_s} \int d\Gamma$$

ёки

$$gN_x = \frac{\int d\Gamma}{h^s} \quad (4)$$

кўринишида ёздик. (4) фазавий фазо "катақ"лар сонини аниқлайди. Идеал классик газ учун (зарралар сони N та бўлганда) $g = N^N$. Демак,

$$N^N N_x = \frac{\int d\Gamma}{h^s}. \quad (5)$$

(5) да N^N — усуллар сони. Демак, ҳар бир микроҳолатда одатдаги адабиётда қабул қилинганидек M 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 (M — бу усуллар сонининг бир қисмини ташкил этади) кўпайтириш зарур.

2-и з о х. Идеал классик газ зарралари

$$(P_x, P_y, P_z)_1, (P_x, P_y, P_z)_2, \dots, (P_x, P_y, P_z)_N \quad (6)$$

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.

$$\nu = \ln(N_x/Z) \quad (1)$$

формула асосида N та заррадан иборат идеал газ "ҳолатлар сони" N_x ни аниқланг.

Е ч и ш. Бу ҳолда $v = 3N/2$,

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

Булардан фойдаланиб, (1) ни қайта ёзамиш:

$$e^{3N/2} = \frac{N_x}{Z_N}$$

ёки

$$N_x = Z_N e^{3N/2} = \frac{1}{n^N} \left(\frac{2\pi emkT}{\hbar^2} \right)^{3N/2} = \left(\frac{2\pi emkT}{n^{2/3} \hbar^2} \right)^{3N/2}.$$

Бундан, микроҳолатлар сони N_x температура T ва зичлик n га боғлиқ эканлиги келиб чиқади.

4.10-§. ТЕРМОДИНАМИК ФУНКЦИЯЛАР

Тақсимот функцияси ва энтропия учун

$$f(E) = \frac{1}{Z} e^{-\beta E}, \quad (173)$$

$$S = v + \ln Z = \beta U + \ln Z \quad (174)$$

ифодага әгамиз.

Статистик интеграл Z ни қыйидагича алмаштирамиз:

$$Z = + e^{-\beta F}. \quad (175)$$

Бундан:

$$\ln Z = -\beta F$$

ёки

$$F = -\theta \ln Z \quad (176)$$

тенгликни топамиз. (176) ни (174) га қўйсак:

$$S = \beta U - \beta F$$

ёки

$$F = U - \theta S. \quad (177)$$

Агар $\theta_0 = kT$ бўлса,

$$F = U - TkS$$

ёки

$$F = U - TS, \quad (178)$$

бунда $S_r = kS$. (178) даги F нинг ифодасини — термодинамикадаги **эркин энергия (Гельмгольц потенциали)** дейилади.

$\theta = U/v$ дан фойдаланиб, (177) ни

$$F = U(1 - S/v) \quad (179)$$

ёки

$$\frac{F}{U} + \frac{S}{v} = 1 \quad (180)$$

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 кўринадиди, эркин энергия F камайиб боради ва S максимум қиймат қабул қилганда у минимум қиймат қабул қиласди.

Статистик термодинамика нуқтаи назаридан тартибсизлик даражасининг ортиши (тизимнинг мувозанатга яқинлашуви) тартибли ҳаракатнинг камайишига мос келади. Тартибли ҳаракатнинг камайиши тизимнинг иш бажара олиш қобилиятининг камайиши демақдир. Шундай қилиб, эркин энергия тизимнинг иш бажара олиш қобилияти 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

$$\Phi = F + PV \quad (181)$$

ифодани **термодинамик потенциал** (ёки *Гиббснинг термодинамик потенциали*) дейилади;

$$H = U + PV \quad (182)$$

ифодани **энталпия** (ёки *иссиқлик функцияси*) дейилади.

(181) дан кўринадики, яккаланган тизимда жараёнлар содир бўлаётган бўлса, унинг термодинамик потенциали камайиб боради.

Энди термодинамик функциялар: ички энергия U , эркин энергия F , термодинамик потенциал Φ ва энтальпия H нинг ўзгаришларини кўрайлик.

Термодинамиканинг I ва II қонунларининг умумий ифодаси Гиббс-Дюгем муносабати

$$\theta dS = dU + dA - \mu_v d\nu \quad (183)$$

бизга маълум. Бунда $\mu_v d\nu = \mu_N dN$ тенгликдан фойдаланиб, (183) ни қайта ёзамиз:

$$\theta dS = dU + dA - \mu dN, \quad (184)$$

бунда μ — кимёвий потенциал, N — тизим зарралари сони.

Тизимга P босим ва ундан ташқари $x_1, x_2, \dots, x_i, \dots$ кучлар таъсири қилаётган бўлса, булар таъсирида унинг ҳажми ва бошқа $x_1, x_2, \dots, x_i, \dots$ параметрлари ўзгариши мумкин. Бу ҳолда тизим томонидан бажарилаётган иш

$$dA = PdV + \sum_i X_i dx_i \quad (185)$$

ифода билан аниқланади.

Фараз қилайлик, берк тизимга (яъни $dN = 0$ бўлганда) фақат босим таъсири қилаётган бўлсин. У ҳолда (183) муносабат

$$\theta dS = dU + PdV \quad (186)$$

ёки

$$dU = \theta dS - PdV \quad (187)$$

кўринишни олади. Бундан ички энергия U — термодинамик функциянинг аргументлари энтропия S ва ҳажм V эканлиги кўринади. (187) дан босим P ва θ учун

$$P = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -\frac{\partial \langle E \rangle}{\partial V}, \quad (188)$$

$$\theta = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V \quad (189)$$

ифодаларни оламиз.

Идеал газ учун $\theta_0 = kT$. Бу ҳолда (189) дан, хусусий ҳолда абсолют температура T нинг термодинамик таърифи

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S_r} \right)_V \quad (190)$$

ни оламиз.

(187) тенгликни

$$d(U - \theta S) = -Sd\theta - pdV \quad (191)$$

ёки

$$dF = -Sd\theta - pdV \quad (192)$$

кўринишда ёки умумий ҳолда

$$dF = -Sd\theta - PdV + \mu dN - \sum_i X_i dx_i \quad (193)$$

кўринишда ёзиш мумкин. (192) дан кўринадики, эркин энергия F ҳажм V ва θ га нисбатан термодинамик потенциалдир (функциядир). Ундан

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial \theta} \right)_V, \quad P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{\theta} \quad (194)$$

ифодаларни оламиз. Агар $\theta = \text{const}$ бўлса, яъни жараён изотермик бўлса, (192) ифода

$$-dF_{\theta} = PdV \quad (195)$$

кўринишга келади. Бундан изотермик жараёнда эркин энергиянинг камайиши тизимнинг босими томонидан ташқи кучларга қарши бажарилган ишга тенг, деган холоса чиқади.

(193) муносабатни

$$d(F + PV) = VdP - Sd\theta + \mu dN - \sum_i X_i dx_i$$

ёки

$$d\Phi = VdP - Sd\theta + \mu dN - \sum_i X_i dx_i \quad (196)$$

кўринишга осонлик билан келтириш мумкин, бунда

$$\Phi = F + PV = U - \theta S + PV. \quad (197)$$

(196) муносабатдан

$$V = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial P} \right)_{\theta, N, \bar{x}_i}, \quad S = -\left(\frac{\partial \Phi}{\partial \theta} \right)_{P, N, \bar{x}_i} \quad (198)$$

(196) дан P, θ, N доимий бўлганда

$$-d\Phi = dA'$$

ифодани оламиз. Демак, босим, температура ва N доимий бўлганда тизим томонидан босимдан бошқа ташқи кучларга қарши бажарилган иш термодинамик потенциалнинг камайишига тенгдир.

Яккаланган тизимда қайтмас жараён бораётганда энтропиянинг ўсиши туфайли унинг термодинамик потенциали Φ камаяди. (187) муносабатни қуйидагича кўринишда ёзайлик:

$$dH = \theta dS + VdP, \quad (199)$$

бунда

$$H = U + PV. \quad (200)$$

H — энталпия ёки иссиқлик функцияси. Умумий ҳолда

$$dH = \theta dS + Vdp + \mu dN - \sum_i X_i dx_i \quad (201)$$

Бундан қуйидагини оламиз:

$$\theta = \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_{P, N, x_i}, \quad V = \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_{S, N, x_i}. \quad (202)$$

Шунингдек (201) дан кўринадики, P, N ва x доимий бўлганда

$$dH = (\theta dS)_{P, N, x_i} = dQ_{P, N, x_i} \quad (203)$$

тенгликни оламиз.

Шундай қилиб, берк тизимда ташқи шароит ўзгармаганда изобарик жараёнда тизимга берилаётган иссиқлик миқдори тизим энталпиясининг ўзгаришига тенгдир.

Энди бир нечта термодинамик муносабатларни келтирайлик: (188) ва (189) дан:

$$-\left(\frac{\partial P}{\partial S} \right)_V = \left(\frac{\partial \theta}{\partial V} \right)_S. \quad (204)$$

(193) дан

$$\left(\frac{\partial P}{\partial \theta} \right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_\theta. \quad (205)$$

(198) дан:

$$(\partial V / \partial \theta)_S = -(\partial S / \partial P)_\theta. \quad (206)$$

(202) дан

$$(\partial V / \partial S)_P = (\partial \theta / \partial P)_S. \quad (207)$$

олинган (204)–(207) тенгликтарни **Максвелл муносабатлари** дейилади.

Берк тизим учун $v = \text{const}$ бўлгани туфайли (180) да S нинг ўрнига (194) дан унинг қийматини келтириб қўйиб,

$$\frac{F}{U} - \left(\frac{\partial F}{\partial U} \right)_{V, N, x_i} = 1$$

тенгликни оламиз. (184), (193), (196) ва (201) ифодалардан, 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 қолганда,

$$(dU)_{SVN} = (dF)_{\theta VN} = (d\Phi)_{P\theta N} = (dH)_{SPN} \quad (208)$$

тенгликтарни оламиз.

4.24-масала. dU , dF , $d\Phi$, dH ларни вириал коэффициентлар орқали ифодаланг.

К ўрсатма: тизимнинг идеалликдан четланишлари учун ҳам (208) тенгламалар ўринли бўлсин, деб ҳисобланг.

Е ч и ш. Ҳолат тенгламасини вириал коэффициентлар $B(T)$, $C(T)$, ..., орқали ёзайлик:

$$PV = NkT(1 + nB(T) + n^2C(T) + \dots) \quad (1)$$

ёки

$$PV - NkT = nNkT[B(T) + nC(T) + \dots] \quad (2)$$

бунда $(PV)_{ug} = NkT$ — Клапейрон ҳолат тенгламаси. Күрсатмaga асосан, (208) даги ўзгариш

$$U - U_{ug} = NnkT(B(T) + nC(T) + \dots) \quad (3)$$

(208) ифодага асосан:

$$F - F_{ug} = NnkT(B(T) + nC(T) + \dots). \quad (4)$$

Φ ва H ларга нисбатан ҳам шу каби тенгликларни ёзилади.

2.25-масала. Умумий ҳолда босим учун

$$P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{SN} \quad (5)$$

ифода маълум. Аввалги масаладаги (4) ифодадан фойдаланиб, (5) дан вириал коэффициентлар орқали ҳолат тенгламасини келтириб чиқаринг.

Ечиш. (5) даги F нинг ўрнига унинг ифодаси

$$F - F_{ug} = NnkT[B(T) + nC(T) + \dots]$$

ни қўямиз:

$$\begin{aligned} P &= -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -\left(\frac{\partial F_{ug}}{\partial V}\right)_T - \frac{\partial}{\partial V}[NnkT(B(T) + nC(T) + \dots)]_T = \\ &= P_{ug} + \frac{N^2}{V^2} kTB(T) + \dots = P_{ug} + n^2 kTB(T) + \dots = P_{ug}(1 + nB(T) + \dots) \end{aligned}$$

бунда $P_{ug} = nkT$ эканлигини эътиборга олинса, уни вириал коэффициентлар орқали ёзилган ҳолат тенгламаси эканлиги маълум бўлади.

4.26-масала. Берк тизим учун статистик интеграл

$$Z = C(v, V, X_i) U^v \quad (6)$$

кўринишга эга эканлигини кўрсатинг.

Ечиш. Берк тизим учун зарралар сони N ва, демак, v ўзгармайди. Шу сабабли

$$dS = d \ln Z = \frac{1}{Z} dZ \quad (7)$$

Бизга (189) дан маълумки,

$$\theta = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{VNX_i} \theta = U / v \quad (8)$$

(7) ни эътиборга олиб, (8) ни ёзайлик:

$$\frac{U}{v} = Z \left(\frac{\partial U}{\partial Z} \right)_{VNX_i}$$

ёки бундан

$$\frac{dZ_{VNX_i}}{Z} = v \frac{dU_{VNX_i}}{U}$$

тенгликни ёзамиз. Бу тенгликни интеграллаб, изланаётган (6) ифодани топамиз. Бунда $C(v, V, X_i)$ — интеграллаш доимиси v , V ва X_i ларга боғлиқ бўлиб, θ га боғлиқ эмас.

4.27-масала. Умумий ҳолат тенгламаси

$$\alpha\beta PV(P + P_n)(V - V_n) = (C_p - C_v)^2 \quad (1)$$

исбот қилинсин, бунда

$$P_n = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T, \quad V_n = \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T. \quad (2)$$

Е ч и ш. Бизга маълумки,

$$l_v = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + P = \frac{C_p - C_v}{V\alpha}, \quad (3)$$

$$l_p = \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T - V = \frac{C_v - C_p}{P\beta}. \quad (4)$$

(2) белгилашларга асосан (3) ва (4) ни ёзамиз:

$$(P + P_n)V = \frac{1}{\alpha}(C_p - C_v), \quad (5)$$

$$(V - V_n)P = -\frac{1}{\beta}(C_p - C_v). \quad (6)$$

$V_n < V$ эканлиги $C_p > C_v$ дан келиб чиқади. (5) ва (6) ни бир-бирига кўпайтириб, изланаётган ҳолат тенгламаси (1)ни оламиз:

$$(P + P_n)(V - V_n)PV = \left(\frac{1}{\alpha\beta} \right)(C_p - C_v)^2. \quad (7)$$

Тарихий маълумот. Термодинамик функцияларнинг номлари ҳақида (қ. [4]). "Энергия" атамаси "эн" (Inhalt = capacity) сифим, миқдорни билдиради; эрг ($\epsilon'ργον$ — иш) иш сўзидан келиб чиқсан. Тизим энергияси атамаси Аристо-

тотель асарларида учрайди; "ички энергия" атамасини Томсон (1852 й.), Клаузиус (1876 й.) киритган, "энтропия" атамасини Клаузиус (1865 й.) киритган; юончы ўзгариш, ўзгарувчан катталик сўзидан олинган. "Энталпия" (Камерлинг-ОНнес, 1909 й.) юончы иссиқлик миқдори сўздан олинган (Гиббс шу функцияни босим доимий бўлганда иссиқлик функцияси деган). "Эркин энергия" атамасини Гельмольц (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 энталпия H ушбу P ва T параметрлар доимий бўлганда аддитив катталиктарлар. Бу эса тизимнинг модда миқдори, шу билан бирга эркинлик дарожалари сони ва, демак, зарралар сони неча марта ошса, бу функциялар ҳам шунча марта ортади демакдир.

Аддитивлик хоссасига асосан қуйидагиларни ёзиш мумкин:

$$U = Nf\left(\frac{S}{N}, \frac{V}{N}\right), \quad (209)$$

$$F = Nf\left(\frac{V}{N}, T\right), \quad (210)$$

$$H = Nf\left(\frac{S}{N}, P\right) \quad (211)$$

$$\Phi = Nf(P, T), \quad (212)$$

бунда f битта заррага тўғри келган функциядир.

Куйидаги дифференциалларни ёзайлик:

$$dU = \theta dS - PdV - \sum X_k dx_k + \mu_N dN, \quad (213)$$

$$dF = -Sd\theta - PdV - \sum X_k dx_k + \mu_N dN, \quad (214)$$

$$d\Phi = -Sd\theta + VdP - \sum X_k dx_k + \mu_N dN, \quad (215)$$

$$dH = \theta dS + VdP - \sum X_k dx_k + \mu_N dN. \quad (216)$$

(213) – (216) дифференциаллардан

$$\mu_N = \left(\frac{\partial U}{\partial N} \right)_{S,V,X_k} = \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{\theta,V,X_k} = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial N} \right)_{\theta,P,X_k} = \left(\frac{\partial H}{\partial N} \right)_{S,P,X_k} \quad (217)$$

эканлиги келиб чиқади, яъни кимёвий потенциал μ ни U , F , Φ , H термодинамик функциялардан зарралар сони бўйича ҳосила олиб аниқлаш мумкин. Аммо буларнинг ҳар биридан μ аниқланганида унинг ўзгарувчи параметрлари ҳар хил бўлиши (217) дан кўринади. (212) ва (217) дан аёнки,

$$\Phi = N\mu(\theta, P). \quad (218)$$

Демак, бир хил зарралардан иборат тизимнинг кимёвий потенциали бир заррага тўғри келган термодинамик потенциалдан иборат.

x_k параметрлар бўлмагандага $d\Phi$ учун

$$\begin{aligned} d\Phi &= -Sd\theta + VdP + \mu dN = \\ &= -Sd\theta + VdP + d(\mu N) - Nd\mu . \end{aligned} \quad (219)$$

Бундан, (218) ни назарга олиб, ёзамиш:

$$d\mu = -sd\theta + vdP , \quad (220)$$

бунда s ва v битта заррага тўғри келган энтропия ва ҳажм.

Дифференциал dF ни ёзамиш:

$$dF = -Sd\theta - PdV + \mu dN = -Sd\theta - PdV + d(\mu N) - Nd\mu$$

ёки

$$d(F - \mu N) = -Sd\theta - PdV - Nd\mu . \quad (221)$$

Бунда

$$F - \mu N = F - \Phi = -PV. \quad (222)$$

(221) ва (222) дан:

$$-d(PV) = -Sd\theta - PdV - Nd\mu$$

ёки

$$N = V \left(\frac{\partial P}{\partial \mu} \right)_{\theta,V} . \quad (223)$$

4.28-масала. Термодинамик функция Φ ифодасидан фойдаланиб,

$$N = \nu \left(\frac{\partial P}{\partial \mu} \right)_T, \quad S = \nu \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_\mu$$

тенгликларни исбот қилинг.

Е ч и ш. Гиббс-Дюгем муносабатини ёзамиш:

$$TdS = dU + PdV - \mu dN, \quad (1)$$

$$\mu N = \Phi = U + PV - sT. \quad (2)$$

(1) ва (2) лардан:

$$\begin{aligned} TdS &= dU + PdV + Nd\mu - d(N\mu) = \\ &= dU + PdV + Nd\mu - dU - PdV - VdP + TdS + SdT \end{aligned}$$

ёки

$$SdT + Nd\mu - VdP = 0. \quad (3)$$

(3) дан изланаётган ифодаларни оламиш.

4.12-§. ПАСТ ТЕМПЕРАТУРЛАРНИ ОЛИШ УСУЛЛАРИ

1. Жоул-Томсон эффекти.

Яккаланган 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 хатто маълум температурада газ кенгайганда унинг температураси ўзгармай қолиши ҳам мумкинлиги аниқлан-

ди. Бу ҳодисани **Жоул-Томсон эффеќти** деб аталади. Бунда температура пасайиши (газ совуши) **мусбат эффеќт**, температура күтарилиши (газ қизиши) **манфиј эффеќт** деб атала бошланди.

Фараз қиласылар, 4.4-расмда цилиндрдаги поршеннелер ос-тидаги газларнинг босимлари $P_1 > P_2$ бўлсин. Бу ҳолда, агар жўмрак очиқ бўлса, пахта қўйилгани сабабли газ секинлик билан кенгаяди. Ташқаридан адиабатик ажратилган бундай жараён учун термодинамиканинг биринчи қонуни

$$\Delta U + \Delta A = 0. \quad (224)$$

бўлади бунда:

$$\Delta U = U_2 - U_1, \quad (225)$$

1 моль газ чап томондан ўнг томонга ўтганда унинг бажарган иши қўйидагига тенг:

$$\Delta A_1 = 0 - P_1 V_1 = - P_1 V_1$$

Ўнг томондаги газнинг бажарган иши $\Delta A_2 = P_2 V_2 - 0 = P_2 V_2$. Умумий бажарилган иш:

$$\Delta A = \Delta A_1 + \Delta A_2 = P_2 V_2 - P_1 V_1. \quad (226)$$

(225) ва (226) ни (224) га қўямиз:

$$\begin{aligned} U_2 - U_1 + P_2 V_2 - P_1 V_1 &= \\ = U_2 + P_2 V_2 - (U_1 + P_1 V_1) &= H_2 - H_1 = 0. \end{aligned} \quad (227)$$

Бу ҳолда тизимнинг энталпияси H доимий қолади, яъни $dH = 0$. Тизимнинг ҳолатини (P, T) га нисбатан аниқланган деб,

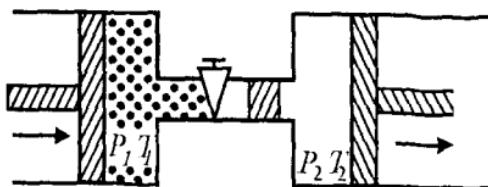
$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T dP = 0 \quad (228)$$

тенгламадан

$$\chi = \left(\frac{dT}{dP} \right)_H = - \frac{\left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T}{\left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P} = - \frac{\left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T}{C_P} \quad (229)$$

нисбатни оламиз; $dP < 0, C_p > 0$ эканлигидан dT нинг ишораси $\left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T$ га боғлиқ бўлади, яъни Жоул-Томсон эффеќт

тини ифодаловчи коэффициент χ нинг ишораси $\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T$ нинг ишорасига боғлиқ. Гиббс-Дюгем муносабати



4.4-расм.

$$TdS = dU + PdV$$

ни қуидагича 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 түлиқ 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

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = V(1 - T\alpha) \quad (231)$$

тенгликни топамиз. Демак, Жоул-Томсон эфекти учун

$$\chi = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H = \frac{V(T\alpha - 1)}{C_P} = \frac{TV(\alpha - \alpha_0)}{C_P} \quad (232)$$

нисбатни оламиз, бунда $\alpha_0 = 1/T$.

(232) ифодани таҳлил этайлик. 1. $\alpha = \alpha_0 = 1/T$ бўлса, яъни газ идеал бўлса, унинг ҳажми кенгайганда температураси, кутилгандек, ўзгармайди, яъни эфект $\chi = 0$ бўлади.

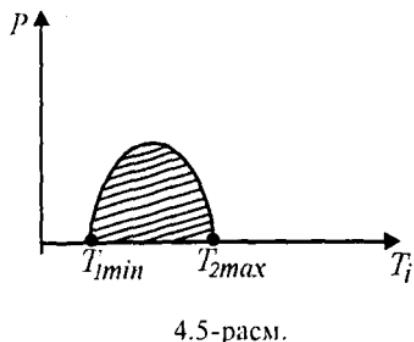
2. $\alpha > \alpha_0$ шарт бажарилса, $dP < 0$ бўлганлиги учун $dT < 0$ бўлади, яъни бундай шарт бажарилгандаги кенгайишда газ совийди ($dT < 0$).

3. $\alpha < \alpha_0$ шарт бажарилганда газ кенгайганда у қизийди ($dT > 0$).

4. Юқоридагилардан кўринадики, берилган босим P да

$$\alpha(P, T_i) = 1/T_i \quad (233)$$

тенглик қаноатлантириладиган температура T_i да газ кенгайганда $\chi = 0$ бўлади ва, демак, газнинг температураси



ўзгармайды. Бу T_i температура **инверсия температураси** дейилади.

5. (233) тенгламада босим P нинг ўзариши билан инверсия температураси ўзгаради, (қ. 4.5-расм) инверсия чизиги пайдо бўлишини тажриба кўрсатади. Бу инверсия чизигидан босимнинг бир қийматига инверсия температурасининг икки қиймати тўғри келиши ва минимал ҳамда максимал инверсия температуралини мавжудлиги кўринади. Инверсия чизиги мусбат Жоул-Томсон эффекти соҳасини (яъни газ кенгайганда сөвийдиган соҳани), манфий эффект соҳасидан (газ кенгайганда қизийдиган соҳадан) ажратиб туради.

Қуйидаги жадвалда бунга мисоллар келтирилган:

газ	x , atm	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 паст температура олиш учун газнинг температураси T инверсия температураси T_{max} дан кичик, яъни $T < T_{max}$ бўлиши шарт.

Идеал газ ва Ван-дер-Ваальс гази учун инверсия температурасини аниқлайлик. Жоул-Томсон эффекти коэффициенти ифодаси бизга маълум:

$$\left(\frac{dT}{dP} \right)_H = \frac{V(T\alpha - 1)}{C_P}, \quad \alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P. \quad (234)$$

1) Идеал газ учун ҳолат тенгламаси $PV = RT$ дан $\alpha = 1/T$ келиб чиқади. Демак, $(\partial T / \partial P)_H = 0$. Идеал газ кенгайганда унинг энергияси ва демак температураси ўзгармайди.

2) Умумий ҳолда $I(T_i\alpha(T_i) - 1) = 0$ дан T_i ни топиш лозим. Бу тенгликни

$$T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P - V = 0 \quad (235)$$

ёки

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right) \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right) \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right) = -1$$

дан

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = - \frac{\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V}{\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T} \quad (236)$$

Эканлигини назарда тутиб, (235) ни

$$-T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V - V \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T = 0 \quad (237)$$

күринишга келтирамиз.

Ван-дер-Ваальс тенгламаси

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2} .$$

Демак, бундан:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = \frac{R}{V-b} , \quad \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T = - \frac{RT}{(V-b)^2} + \frac{2a}{V^3} . \quad (238)$$

(238) ни (237) га қўйсак:

$$-\frac{RT}{V-b} + \frac{RTV}{(V-b)^2} - \frac{2a}{V^2} = -\frac{2a}{V^2} + \frac{RTb}{V^2(1-b/V)^2} = 0$$

ёки

$$\frac{RbT_i}{(1-b/V)^2} = 2a , \quad T_i = \frac{2a}{Rb} \left(1 - \frac{b}{V} \right)^2 .$$

Зичлик катта бўлмагандага $b/V \ll 1$ бўлади. Бу ҳолда

$$T_i = \frac{2a}{Rb} . \quad (239)$$

$T < T_i$ да газ совийди, $T > T_i$ да газ қизийди.

Изоҳ. (239) дан кўринадики, инверсия температураси T_i итариш кучларини (молекула "ҳажм"ини) характерловчи b га тескари пропорционал ва тортишиш кучларини характерловчи тузатма a га тўғри пропорционал.

2. Газни адиабатик кенгайтириб паст температураларни олиш усули.

П.Л. Капица газни қайтувчан адиабатик жараён билан кенгайтириб паст температураларни олиш усулини ишлаб чиқди ва амалда уни кўрсатди.

Гиббс-Дюгем муносабатини қайтувчан адиабатик жараён учун қуйидагича ёзайлик:

$$TdS = dH - VdP = C_p dT + \left[\left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T - V \right] dP = 0. \quad (240)$$

Бизга маълумки,

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T = V - VT\alpha . \quad (241)$$

(241) дан фойдаланиб, (240) тенгликни қуйидагича ёзамиш:

$$\left(\frac{dT}{dP} \right)_{ag} = \frac{VT\alpha}{C_p} > 0 . \quad (242)$$

Бундан, $dP < 0$ бўлгани учун, газ қайтувчан адиабатик жараён билан кенгайганда ҳар доим совийди, яъни $dT < 0$ бўлади.

3. Парамагнитларни адиабатик магнитсизлантириш йўли билан паст температураларни олиш усули.

Суюқ водороднинг температураси $14^{\circ}K \div 20^{\circ}K$ ни, суюқ гелий температура соҳаси $1^{\circ}K \div 4,2^{\circ}K$ ни ташкил этади. Ҳозирги замонда мазкур гелий температурасини, одатда, *паст температуралар соҳаси* дейилади; $1^{\circ}K$ дан паст температурани эса *ўта паст температура соҳаси* дейилади.

Ўта паст температура қийматларини олиш учун 1926 йилда Дебай мутлақ янги услубни яратди, у магнито-калорик эфектдан фойдаланиб парамагнитларни адиабатик магнитсизлантириш орқали ўта паст температура олиш усулини таклиф этди.

Магнито-калорик эфектни — жисмнинг температураси билан ундаги магнит майдони орасида боғланишни тушунтирайлик. Бунинг учун жисмнинг энтропияси S ни температураси T ва магнит майдони H га боғлиқ деб қарайлик, яъни $S(T, H)$ бўлсин. Магнит майдони H жисмдаги (пара-

магнитдаги) тартибсизликка таъсир этиб, унда тартиблилукни ҳосил қилмоқчи бўлгани учун H қанча катта бўлса тартибсизлик даражасини кўрсатувчи энтропия S шунча кичик бўлади (қ. 4.6-расм).

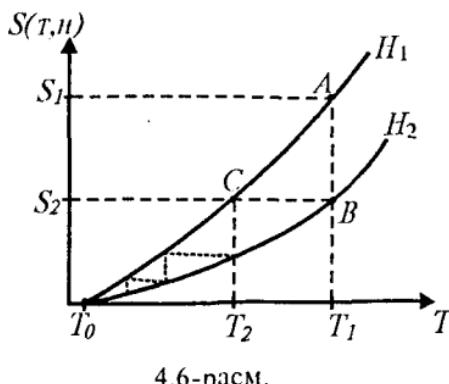
Температура камайиши билан, табиийки, $S(T, H)$ ҳам камаяди. Парамагнит аввал T_1 температурада ва H_1 (ёки $H_1 = 0$) магнит майдонда $S_1(T, H)$ ҳолатда бўлсин. Парамагнитдаги магнит майдонни изотермик қайтувчан жараён билан H_2 қийматгача оширамиз (4.6-расм, AB чизиқ). Бу ҳолда ташқи кучлар парамагнитда тартиблилик ҳосил қилиш учун dF га (эркин энергия ортишига) тенг иш бажаради. Бу ҳолатда энтропия $S_2(T_1, H_2)$ қийматни қабул қиласи. Бу ҳолда жисм (парамагнит) томонидан термостатга берилган иссиқлик миқдори

$$\Delta Q = T_1(S_1 - S_2) \quad (243)$$

ифода билан аниқланади. Энди қайтувчан адиабатик жараён билан магнит майдонни камайтириб (парамагнитни магнитсизлантириб) аввалги H_1 қийматга туширамиз. Бунда парамагнит ҳолати энтропияси $S_2(T_2, H_1)$ дан иборат бўлади. Бу жараён 4.6-расмда BC чизиқ билан берилган. Бу адиабатик жараёнда температура T_1 дан T_2 гача пасаяди. Адиабатик жараёнда $dQ = 0$ бўлгани учун биринчи қонун

$$\Delta U + \Delta A = 0 \quad (244)$$

кўринишда бўлади. Парамагнитда магнит майдон олинганда тартибли магнетиклар (ионлар) тартибсизликка келиши учун уларнинг ўзаро таъсирларини енгиш учун иш бажарадилар. (244) дан кўринадики бу иш ички энергия ҳисобига, яъни температуранинг пасайиши ҳисобига бўлади. Демак, температура пасаяди. Яна шу температурада парамагнитни изотермик магнитлаб, сўнг уни адиабатик магнитсизлантириб, температурани пасайтириш мумкин. Бу усулни қайта-қайта қўллаб, маълум чегаравий ўта паст температу-



4.6-расм.

рани олиш мүмкін. (4.6-расмда пунктір чизиқ билан күрсатылған). Бу чегара парамагнитни ташкил қылған магнетик ларнинг ўзаро таъсир энергияси билан аниқланади. Бундай ўзаро таъсир энергияси жуда кичик бўлган тизимларда, масалан, электронлар спинлари ёки ядро спинлари ўзаро таъсири билан боғлиқ тизимларда температуранинг чегаравий қийматлари ўта паст бўлади. Демак, бу усул билан ана шу чегарадан пастга (уни хусусий абсолют температура деб атадик) 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 $1^{\circ}K$ даги парамагнитни изотермик жараён билан магнитлаб, сўнг адабатик жараён билан магнитизлантириб ва бу усулни бир неча марта такрорлаб, ўта паст температурани олиш мүмкін. Масалан, $0,001^{\circ}K$ ҳатто ундан ҳам паст температура қийматини олиш мүмкін (қ. [13, 14]).

Ўта паст температурани олишдаги чегаравий қиймат парамагнитнинг магнитчалари орасидаги ўзаро таъсир потенциалига боғлиқлигини ва бу ўзаро таъсир потенциали қанча кичик бўлса, температура қийматининг чегараси шунча паст бўлишлигини шу ўринда яна бир бор такрорлаймиз. Паст температурани олишнинг бу усули қайтувчан адабатик жараёнга асосланади. Бу ҳолда $S = S(T, H)$ ни ёзишимиз мүмкін:

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_H dT + \left(\frac{\partial S}{\partial H} \right)_T dH = 0. \quad (245)$$

Бунда

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_H = \frac{1}{T} \left(\frac{T \partial S}{\partial T} \right)_H = \frac{C_H}{T}. \quad (246)$$

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) жуфтдан (H, M) жуфтга ўтиш керак. Бунда (V, P) лардан бирининг ортишига иккинчисининг камайиши мос келади. (M, H) да эса бирининг ортишига иккинчисининг ортиши мос келади. Шунинг учун Максвелл муносабати

$$\left(\frac{\partial S}{\partial H} \right)_T = \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_H \quad (247)$$

күриниша ёзилади. (246), (247) ни эътиборга олиб, (245) ни қайта ёзамиз:

$$\frac{C_H}{T} dT + \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_H dH = 0, \quad (248)$$

бунда H — магнит майдон кучланганлиги, M — магнитланиш вектори. Бундан

$$\left(\frac{dT}{dH} \right)_S = - \frac{T \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_H}{C_H}. \quad (249)$$

Магнито-калорик эффект $(\partial M / \partial T)_H$ ҳосилага боғлиқ. Парамагнит учун

$$M = \chi H. \quad (250)$$

Кюри қонуни

$$\chi = \frac{C}{T}, \quad (251)$$

бунда C — доимийдир. (250) ва (251) ифодалар асосида ушбуни оламиз:

$$\left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_H = - \frac{CH}{T^2}. \quad (252)$$

Паст температуруларда қаттық жисмлар иссиқлик сифими учун Дебай қонуни

$$C_H = AT^3 \quad (253)$$

ифода билан аниқланади. A — доимий миқдор. (252) ва (253) ни (249) га қўйиб, магнито-калорик эффект учун ушбу тенглигни топамиз:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial H} \right)_S = \frac{CH}{AT^4} = \frac{B}{T^4} H > 0, \quad (254)$$

бунда $B = C/A$. Адиабатик магнитсизлантирилганда, яъни $dH < 0$ бўлганда, (254) дан кўринадики, температуранинг

камайиши $dT < 0$, яъни температуранинг $1/T^4$ 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 холоса $T = 0$ температурани олиб бўлмаслик ҳақидаги термодинамиканинг III қонунидир).

2-изоҳ. Биринчи изоҳ холосасидан аёнки, 4.6 расмда H_1 ва H_2 бўлгандаги эгри чизиқлар, адабиётда айтилганда $T = 0$ да эмас, $T = T_0 \neq 0$ да ўзаро кесишади.

4.13-§. ЛЕ ШАТЕЛЬЕ-БРАУН ТАМОЙИЛИ

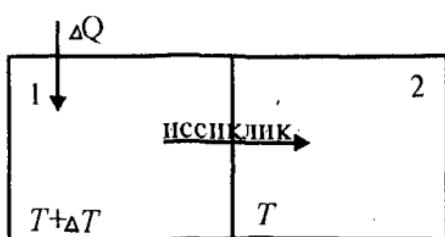
1. Ле-Шателье тамойили. Мувозанатдаги тизимга X таъсир кўрсатилаётган бўлса, тизимнинг тўғри реакцияси (жавоби) шу таъсирни камайтиришга қаратилган бўлади (Анри Луи Ле-Шателье (1850—1936 й.) француз олимни).

Мисол. T температурали 1- ва 2-тизимлар мувозанатда бўлсин (қ. 4.7-расм). Фараз қиласилик, 1-тизимга иссиқлик бериш (X таъсир) билан 1- ва 2-тизимлар орасида мувозанат бузилади. Бу ҳолда иссиқлик 1-тизимдан 2-тизимга ўта бошлияди (тизим реакцияси x). Тизимнинг бу реакцияси температуralар 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

$$\Delta T = \frac{T \Delta S}{C_V} = \frac{\Delta Q}{C_V} < 0, \quad \Delta Q < 0, \quad \Delta S < 0.$$



4.7-расм.

2. Ле Шателье-Браун тамойили. Агар мувозанатдаги тизимга X таъсир бўлаётган бўлса, бу таъсирга тизимнинг билвосита реакцияси у шу таъсир X ни камайтиришга қаратилган бўлади.

Мисол. Модда иссиқлик ўтказадиган цилиндр ичига жойлаштирилган бўлиб, (к. 4.8-расм), у мувозанатда бўлсин. Мувозанат ҳолатда ички ва ташқи босимлар бир-бирига миқдор жиҳатидан тенг бўлади; поршень ҳаракатсиз 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 сифими

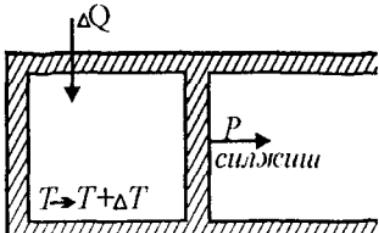
$$C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v > 0. \quad (255)$$

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

$$f_{\beta v}(E) = \frac{\beta^v}{\Gamma(v)} (E - E_0)^{v-1} e^{-\beta(E-E_0)}$$



4.8-расм.

билин аниқланади. $\theta = (1/\beta) \rightarrow 0$ бўлганда бу функция $f_{\beta\nu}(E)$ Диракнинг дельта-функциясига ўтиши бизга маълум, яъни

$$f_{\beta\nu}(E) = \delta(E - E_0). \quad (256)$$

Бундан энг кичик энергияли микроскопик ҳолат ягона-дир деган маъно чиқади. Гайзенберг ноаниқлик доирасидаги энергия қийматларига мос келадиган динамик ҳолатларни квант механикаси нуқтаи назаридан ҳам кузатиш мумкин эмас. Шу сабабли кузатиш мумкин бўлмаган у ҳолатлар, амалда статистик физикада ягона ҳолат деб қаралиши мумкин.

Яккаланган тизимда энергия E таърифга кўра, ягона қиймат E_0 ни қабул қиласди; унинг тақсимот функцияси — микроканоник тақсимот, яъни Диракнинг дельта-функцияси $\delta(E - E_0)$ дан иборатдир. Аммо E_0 энергияли яккаланган тизимдаги зарраларнинг ҳаракати туфайли микроҳолатлар сони N_x , чегаралangan бўлса-да, жуда кўп бўлади.

Шу сабабли энг кичик энергияли тизимнинг микроҳолатлари яккаланган тизимнинг микроҳолатларидан тубдан фарқли.

Ҳақиқатан, бу қаралаётган ҳолда энергия температуранинг камайиши билан квант флюктуацион фонгача камайиб боради. Масалан, қаттиқ жисмнинг осциллятор моделида ҳар бир осцилляторнинг энергияси $\hbar\omega / 2$ гача камайиб боради. Иккинчи томондан, энергиянинг қийматини аниқлашдаги ноаниқлик Гейзенберг ноаниқлик муносабатига кўра $\hbar\omega / 2$ тартибида.

Демак, энергия қийматининг ўзи ноаниқлик соҳаси $\hbar\omega / 2$ да ётади. Ҳозирги замон физикаси тасаввурига асосан битта макроҳолатга амалда битта микроҳолат мос келади.

Бундай ҳолда статистик йиғинди

$$Z = \sum_i e^{-\beta E_i} = e^{-\beta E} = e^{-v}. \quad (257)$$

Бу ҳолда энтропия тенгламасидан

$$S = v + \ln Z = 0 \quad (258)$$

эканлиги келиб чиқади. Демак, қуйидаги теорема ўринли:

$$\theta \rightarrow 0 \text{ да } S \rightarrow 0 \text{ бўлади.} \quad (259)$$

Бу теоремани **Нернштинг кенгайтирилган** (ёки **умумлашган**) **теоремаси** деб атаемиз.

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

$$\lim_{T \rightarrow 0} S = S_0 = 0 \quad (260)$$

деб қабул қилишни таклиф этди.

(260) ифодани **Нерншт** (ёки **Нерншт-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 бирбирига 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 тенгdir (термодинамик эҳтимоллик ҳам бирга тенг). Бундай ҳолдаги тизимнинг энтропияси нолга тенг бўлади (яъни бунда $W_i = 1, S_i = 0, S = 0$). Нернштнинг умумий теоремаси (259) дан $\theta_0 = kT$ бўлганда, Нерншт теоремасининг ифодаси келиб чиқади.

Энергия $\theta = U/v$ идеал θ_0 (кинетик энергияга боғлиқ) ва потенциал θ_{Π} (потенциал энергияга боғлиқ) қисмлардан иборат, яъни

$$\theta = \theta_0 + \theta_{\Pi} .$$

Фараз қиласлилик, $\theta_{\Pi} < 0$ бўлсин. Бу ҳолда $\theta = \theta_0 - |\theta_{\Pi}|$ Нернштнинг умумий теоремасига асосан, $\theta = \theta_0 - |\theta_{\Pi}| \rightarrow 0$ бўлганда, $S \rightarrow 0$ бўлиши учун

$$\theta_0 \rightarrow |\theta_n| \quad (261)$$

бўлиши зарур. Агар $|\theta_n| = kT_0$ деб олсак, (261) ни

$$T \rightarrow T_0 \quad (262)$$

кўринишда ёзамиз. Демак, ҳар бир модда ўзининг хусусий потенциалга эга эканлигига эътиборни қаратсак, ҳар бир модда учун ўзининг хусусий абсолют температураси T_0 мавжуд эканлиги келиб чиқади.

Бу тасаввурга кўра, ҳар бир модда ўзининг энг паст (чегаравий) температурасига эга. Унинг температурасини амалда шу T_0 температурагача тушириш мумкин. (261) ифодадан кўринадики, идеал тизим учун $|\theta_n| = 0$ бўлганлигидан унинг абсолют паст температураси $T_0 = 0$ бўлади.

Термодинамиканинг учинчи қонунидан, хусусан иссиқлик сифими, термик коэффициентлар (иссиқликдан кенгайиш α , босимнинг термик коэффициенти β) ва бошқа шу каби катталиклар температура $T \rightarrow T_0$ бўлганда (хусусан, $T_0 = 0$ да) нолга интилади.

4.29-масала. Температура T нолга интилганда иссиқлик сифими C_x нолга интилиши, яъни

$$\lim_{T \rightarrow 0(T_0)} C_x = 0 \quad (1)$$

еканлигини кўрсатинг.

Е ч и ш. Таърифга асосан, иссиқлик сифими C_x учун

$$C_x = \left(\frac{dQ}{dT} \right)_x = T \left(\frac{dS}{dT} \right)_x \quad (2)$$

ифода ўринли. Термодинамиканинг учинчи қонунига асосан:

$$\begin{aligned} \lim_{T \rightarrow 0(T_0)} S &= \lim \frac{TS}{T} = \lim \frac{[\partial(TS)/\partial T]_x}{[\partial T]/\partial T}_x = \lim \left[T \left(\frac{dS}{dT} \right)_x + S \right] = \\ &= \lim [C_x + S] = \lim S + \lim C_x = 0. \end{aligned} \quad (3)$$

(3) дан, учинчи қонунга кўра

$$\lim C_x = 0 \quad (4)$$

еканлиги кўрсатилади.

4.30-масала. Термик коэффициентлар:

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P, \quad \beta = \frac{1}{P} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \quad (1)$$

термодинамиканинг учинчи қонунига асосан $T \rightarrow 0$ да нолга интилишини күрсатинг.

Е ч и ш .

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = - \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T, \quad \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \quad (2)$$

Максвелл муносабатлари бизга маълум. Учинчи қонунга асосан $T \rightarrow 0$ бўлганда тизимнинг энтропияси S босим P га, зичлик $\rho \sim 1/V$ га боғлиқ бўлмаган ҳолда доимиийликка (доимиий катталикка) интилади, демак $\Delta S \rightarrow 0$ бўлади. Буни эътиборга олинса, (2) да

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T = 0, \quad \lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = 0 \quad (3)$$

(2) ва (3) га асосан,

$$\lim_{T \rightarrow 0} \alpha = 0, \quad \lim_{T \rightarrow 0} \beta = 0. \quad (4)$$

И з о ҳ. Иссиклик сифими C учун

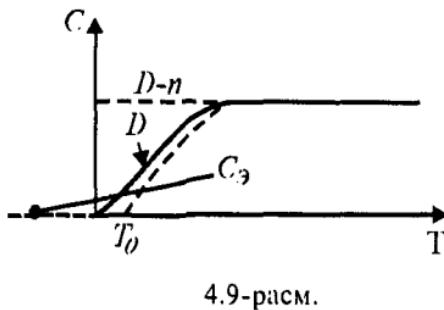
$$\theta dS = dQ = CdT$$

муносабатдан Нернстнинг умумий теоремасига асосан

$$S = \int_{T_0}^T \frac{C}{\theta} dT$$

ифодани оламиз. Бунда $T \rightarrow T_0$ бўлганда $S \rightarrow 0$ бўлганлиги учун, албатта, $T \rightarrow T_0$ бўлганда $C \rightarrow 0$ бўлиши шарт, акс ҳолда интеграл остидаги ифода (C/θ) чексиз катта бўларди.

Қаттиқ жисмнинг иссиқлик сифими C нинг температурага боғланиши характеристи 4.9-расмда схематик кўрсатилган, бу ерда $C(T)$ чизиқнинг Дюлонг-Пти қонунидан оғиш



4.9-расм.

характери ва унинг чегараси T_0 модданинг "қаттиқлик", "мўртлик" каби хоссаларини характерлайди. Агар фононларнинг ўзаро таъсири эътиборга олинса, умуман, Дебай қонуни

$$C = A(T - T_0)^3$$

кўринишда бўлиши лозим. Бу ерда келтирилган асосга кўра, электронлар тизими учун потенциал энергия (спин ўзаро таъсири бундан мустасно) итаришиш характеристига эга бўлгани сабабли $U_n > 0$. Бу ҳолда

$$\theta = \theta_0 + \theta_n$$

ифодадан $\theta \rightarrow 0$ бўлганда $\theta_0 < 0$ эканлиги келиб чиқади. Демак, $T = 0$ да электронлар тизимининг иссиқлик сифими C , нолга тенг эмас (4.9-расм).

$T = 0$ даги $C_n = a$ электронлар ўзаро итаришиш кучи билан боғлиқ. Назариянинг бу холосасини тажрибада текшириш мумкин.

Бизнингча, қаттиқ жисм иссиқлик сифимининг Дюлонг-Пти қонунидан четланишига ҳамда эгри чизиқ характеристига қараб, унинг қаттиқлик қайишқоқлик ва бошқа хоссалари ҳақида маълумот олиш мумкин. Унинг хусусий абсолют температураси T_0 ни аниқлаш потенциал энергия ҳақида маълумот беради.

4.31-масала. Характеристик функциядан фойдаланиб, гамма-тақсимот $f_{\beta\nu}(E)$ нинг $\theta \rightarrow 0$ бўлганда дельта-функцияга ўтишини исботланг.

Е ч и ш. Характеристик функция $\varphi(\xi)$ таърифга кўра қўйидагича аниқланади:

$$\varphi_{\beta\nu}(\xi) = \int_0^{\infty} e^{iE\xi} f_{\beta\nu}(E) dE, \quad (1)$$

бунда

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

Демак,

$$\varphi_{\beta\nu}(\xi) = \frac{\beta^\nu}{\Gamma(\nu)} \int_0^\infty e^{iE\xi - \beta E} E^{\nu-1} dE.$$

Үзгарувчани қуйидаги алмаштирайлык:

$$E(\beta - i\xi) = y.$$

Бунда интеграл қуйидаги күринишга 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:

$$\varphi_{\beta\nu}(\xi) = \frac{\beta^\nu}{(\beta - i\xi)^\nu} = \frac{1}{(1 - i\xi/\beta)^\nu} = \frac{1}{(1 - i\xi 0)^\nu}. \quad (2)$$

Бунда эса:

$$\lim_{\beta \rightarrow \infty} \varphi_{\beta\nu}(\xi) = 1, \quad \beta = 1 / \theta. \quad (3)$$

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:

$$\lim_{\beta \rightarrow \infty} f_{\beta\nu}(E) = \delta(E).$$

1-изоҳ. $\beta \rightarrow \infty$ (ёки $\theta \rightarrow 0$) бўлганда статистик интеграл (йифинди) Z нинг

$$Z = \sum_i e^{-\beta E_i} \quad (4)$$

ифодаси, ҳолат битта бўлганлиги учун

$$Z = e^{-v}$$

кўринишга келади. Энтропия тенгламаси

$$S = v + \ln Z$$

асосида

$$S = 0$$

келиб чиқади. Бу натижани, яъни Нернстнинг умумий теоремасини юқорида кўрдик.

2-изоҳ. Идеал газ учун $\beta \rightarrow \infty$ бўлганда

$$\frac{1}{Z} = \frac{h^s \beta^v g}{A \Gamma(v+1)} \quad (5)$$

ифодадан

$$Z \rightarrow 0$$

эканлиги ва, демак, $S = v + \ln Z$ асосида

$$S \rightarrow -\infty \quad (v < \infty) \quad (6)$$

келиб чиқади. Худди шунингдек, идеал газ энтропияси

$$S_r = kS = C_v \ln T + I M \ln V + kS_0 \quad (7)$$

ифодасидан ҳам $T \rightarrow 0$ 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 $\beta \rightarrow \infty$ чегаравий ҳолда бир-биридан фарқ қиласилар. Чегаравий ҳолда бундай бир-бирига мос келмаслик таажжуланарлидир.

(7) ифодадан $T \rightarrow 0$ да $S \rightarrow -\infty$ эканлиги келиб чиқсанлиги сабабли адабиётда энтропия ифодаси (7) учун Нернст теоремаси ўринсиз дейилади. Идеал газ учун бу чегаравий ҳолда олинган зиддиятни қуидагича тушунтирилади: паст температурада газларда айниш, жумладан суюқлик ва қат-

тиқ агрегат ҳолатларга ўтиш юз беради. Бундай ҳолатлар учун идеал газ энтропияси ифодасининг (7) кўриниши ўринизиз бўлади. (Масалан, қ. [14] 194-бет).

Аслида масалани чуқурроқ қаралса, термодинамик усул билан Нернст теоремаси орасида тафовут бўлмаслиliga ишонч ҳосил қилиш мумкин ва, демак, адабиётдаги қўшимча тушуниришларга ҳам эҳтиёж бўлмаслиги мумкин.

Ҳақиқатан ҳам, $\beta \rightarrow \infty$ ёки $\theta \rightarrow 0$ ёхуд $U \rightarrow 0$ (идеал газ учун $T \rightarrow 0$) бўлиши, энергия қийматининг узлуксиз ўзгаради дейилишига олиб келади. Бу эса физикадаги умумий тамойил $h \rightarrow 0$ бўлгандағи лимитини аниқлаш лозим бўлади:

$$\lim_{\beta \rightarrow \infty, h \rightarrow 0} \frac{I}{Z} = \frac{h^v \beta^v g}{A \Gamma(v+1)}. \quad (8)$$

Бу ноаниқликни топиш учун (4) ва (5) ларни эквивалент деб қараб, (4) ни $\beta \rightarrow \infty$ бўлгандағи лимитига тенглаштириш мақсадга мувофиқдир. Бу ҳолда:

$$\lim_{\beta \rightarrow \infty, h \rightarrow 0} \frac{I}{Z} = \frac{h^v \beta^v g}{A \Gamma(v+1)} = e^v. \quad (9)$$

Бундай чегаравий ҳолда

$$\lim_{\beta \rightarrow \infty, h \rightarrow 0} h^v \beta^v g = A \Gamma(v+1) e^v. \quad (10)$$

N та заррадан иборат идеал газ учун

$$s = 3N, v = 3N/2, g = N^v.$$

Буларни эътиборга олсак, (10) дан:

$$\lim_{\beta \rightarrow \infty, h \rightarrow 0} h^2 \beta = \frac{2\pi em}{n^{2/3}} \quad (11)$$

ёки $\beta = 1/kT_0$ эканлигидан, бу чегаравий ҳолда:

$$\lim_{\beta \rightarrow \infty, h \rightarrow 0} (T_0 / h^2) = \frac{1}{2\pi ek} \frac{n^{2/3}}{m} \quad (12)$$

Бу (12) шарт бажарилганда, Сакур-Тетрод тенгламаси (144) дан ҳам Нернст теоремаси келиб чиқади. Одатдаги

умумий фикр: идеал газ учун Нернст теоремаси ёки термодинамика нинг учинчи қонуни бажарилмайди, дейишига ўрин қолмайди. Аксинча, бизнинг қарашимизда, идеал тизим учун, яъни $\theta_0 = 0$ учун Нернст теоремасининг ҳозирги замон таърифи тўла бажарилади. Термодинамика усули билан олинган (7) ни идеал газ учун Сакур-Тетрод тенгламаси (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 — натуран логариф асоси. Буни ҳисобга олсак, (7) да Гиббс парадокси ҳам пайдо бўлмайди. Умумий ҳолда эса, бизнингча, Нернст умумий теоремаси ўринли бўлади.

4.32-масала. Термодинамик усул билан олинган энтропия

$$S = C_v \ln T + R \ln V + S_0 \quad (1)$$

ифодаси билан Сакур-Тетрод тенгламаси

$$S = \frac{3N}{2} + \frac{3N}{2} \ln \left[\frac{1}{n^{2/3}} \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right) \right] \quad (2)$$

ни солиштириб, S_0 ифодасини топинг.

Е чи ш. $S_r = kS$ эканлигини эътиборга оламиз. Идеал газ учун $C_v = 3Nk/2$, $R = Nk$, kS_0 эканлигидан:

$$S = \frac{3N}{2} \ln T + N \ln V + S_0 . \quad (3)$$

(2) ни ёзамиш:

$$S = \frac{3N}{2} + \frac{3N}{2} \ln T + N \ln V + \frac{3N}{2} \ln \left(\frac{2\pi mk}{h^2} \right) - \ln N^N .$$

Бу ифодани (3) га тенглаштирасак:

$$\begin{aligned} S_0 &= \frac{3N}{2} + \frac{3N}{2} \ln \left(\frac{2\pi mk}{h^2} \right) - \ln N^N = \\ &= \frac{3N}{2} \ln \left(\frac{2\pi mke}{h^2} \right) - \ln N^N = \ln \left[\frac{1}{N} \left(\frac{2\pi mk}{h^2} \right)^{3/2} \right]^N , \end{aligned}$$

$$S_0 = \ln \left[\frac{1}{N} \left(\frac{2\pi emk}{h^2} \right)^{3/2} \right]^N \quad (4)$$

И з о х. Битта заррага түғри келган $s_0 = S_0/N$ ни топайлик:

$$s_0 = \ln \left[\frac{1}{N} \left(\frac{2\pi emk}{h^2} \right)^{3/2} \right] \quad (5)$$

Шундай қилиб, интеграл доимийси S_0 зарралар сони N нинг ҳамда зарра массаси t 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:

$$\left(\frac{\partial J(x)}{\partial x} \right)_0 = 0. \quad (1)$$

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

$$\left(\frac{\partial^2 J(x)}{\partial x^2} \right)_{x=x_0} < 0, \quad (2)$$

бўлиши зарур, минимумга эга бўлиши учун эса мусбат ишорали бўлиши керак:

$$\left(\frac{\partial^2 J(x)}{\partial x^2} \right)_{x=x_0} > 0, \quad (3)$$

Термодинамик тасаввурга кўра, тизимга ташқи таъсир бўлмаса, у узоқ вақт шу мувозанат ҳолатда бўлади, яъни термодинамик мувозанат ҳолат барқарордир. Ҳолатнинг бу барқарорлик мезони (критерияси) термодинамик потенциалнинг экстремумга эришганлигидир. Тизимнинг термодинамик потенциали J , босим P , ҳажм V , температура T ва зарралар сони N га нисбатан аниқланган, яъни $J(P, V, T, N)$ бўлсин. Куйидаги бир неча ҳолни кўрайлилек.

1. Тизим яккаланган бўлсин; таърифга кўра

$$dE = 0, \quad dN = 0, \quad (4)$$

бу ҳолда, таъриф бўйича, ички энергия ўзгармайди, яъни $dU = 0$.

Бизга

$$dU = TdS - PdV + \mu dN \quad (5)$$

экани маълум. Тизимнинг ҳажми ўз-ўзидан кенгайиши мумкин. Бу ҳолда $dS > 0$ бўлади ва, демак, S максимумга интилади. Агар ҳажм V доимий бўлса, бундай тизим барқарор мувозанатда бўлиши учун

$$dS = 0, \quad (6)$$

$$\left(\frac{\partial^2 S}{\partial x^2} \right) < 0 \quad (7)$$

бўлиши талаб этилади.

2. Тизим учун доимий температура T , доимий ҳажм V ва доимий зарралар сони N бўлсин. Бу ҳолда бизга маълумки,

$$dF = -SdT - PdV + \mu dN \quad (8)$$

Бу берк тизимда энергия ўзариши мумкин, зарралар сони N ўзгармайди, ҳажм V ҳам ўзгармайди. Тизимда жараёнлар 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 қилади, яъни $dF = 0$,

$$\left(\frac{\partial^2 F}{\partial x^2} \right)_{x=x_0} > 0. \quad (9)$$

3. Тизим P, T, N ларга нисбатан аниқланган бўлса, бизга маълумки,

$$d\Phi = -SdT - VdP + \mu dN. \quad (10)$$

Тизимда жараён ўз-ўзидан кечаётган бўлса, $\Phi = F + PV$ дан F минимумга интилишидан Φ ҳам минимумга интилиши келиб чиқади, яъни

$$d\Phi < 0. \quad (11)$$

Мувозанат ҳолатда $dT = 0, dP = 0, dN = 0$ бўлганидан

$$d\Phi = 0, \left(\frac{\partial^2 \Phi}{\partial x^2} \right)_{x=x_0} > 0 \quad (12)$$

бўлади, яъни термодинамик потенциал минимум қиймат қабул қиласди. 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 ҳолатларни эса метастабиль ҳолатлар дейилади. Тизим метастабиль ҳолатда бўлса, флюктуациялар 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 кетадики (яъни флюктуация 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 жуда кўп йиллар керак бўлади. Фараз қиласлик, 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_i, S_i, V_i қийматлар қабул қилган бўлсин. Бу ҳолда, термодинамиканинг II қонунига мувофиқ, тизимнинг термодинамик потенциали Φ камаяди, яъни:

$$\Delta\Phi = U - U_i - T(S - S_i) + P(V - V_i) < 0. \quad (13)$$

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

$$(S_1 - S)(T_1 - T) - (P_1 - P)(V_1 - V) > 0 \quad (15)$$

тengsизликни оламиз. Икки мувозанат ҳолатнинг параметлари қийматларининг фарқини ифодаловчи tengsизлик (15) ни

$$\Delta S \Delta T - \Delta P \Delta V > 0 \quad (16)$$

кўринишида 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 иборатdir.

Агар тизим бир мувозанат ҳолатдан иккинчи мувозанат ҳолатга изотермик жараён билан ўтган бўлса (яъни $\Delta T = 0$ бўлса) (16) дан мувозанатнинг барқарорлиги учун

$$-\Delta P_v \Delta V > 0 \quad (19)$$

шарт келиб чиқади. Ҳолатлар бир-бирига жуда яқин бўлганда

$$dP_v = \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \Delta V$$

ифодадан фойдаланиб, (16) ни ёзамиз:

$$-\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T (\Delta V)^2 > 0.$$

Бунда $(\Delta V)^2 > 0$ бўлганлиги учун мувозанатнинг барқарор бўлиши

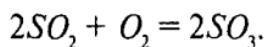
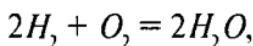
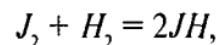
$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T < 0 \quad (20)$$

шарт бажарилишини талаб этади.

5.2-§. 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, яъни 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,



Бунда сув H_2 ва O_2 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 тизимда 1 кг спирт миқдори ўзгартмайди (реакция мавжуд эмас деб қаралади).

Тизим n та компонентдан ташкил топган бўлиб, k компонентнинг массаси m^k га тенг бўлсин. Бу ҳолда

$$C^{(k)} = m^{(k)}/M \quad (21)$$

k компонентнинг концентрацияси бўлади; M — тизимнинг массаси; $k = 1, 2, \dots, n$ эркин концентрациялар сони компонентлар сонидан битта кам бўлади, яъни $n - 1$ га тенг бўлади.

2. Фаза тушуничиаси. Физик хоссалари ҳамма нуқталарда бир хил бўлган тизим **гомоген тизим** дейилади; бир нечта гомоген тизимдан ташкил топган тизим **гетероген тизим** дейилади. Физик бир жинсли жисмни **фаза** дейилади. Гетероген тизим икки ва ундан кўп фазадан ташкил топган бўлиши мумкин.

Мисол. Сув ва спирт тўла аралашиб бир жинсли муҳит ҳосил қилган бўлса, уни **бир фазали тизим** дейилади, бир нечта компонентдан иборат газ аралашма ҳам бир фазали бўлиши мумкин; тизим сув ва муздан иборат бўлса, бундай тизимни **икки фазали гетероген тизим** дейилади. Фазанинг характерли томони (белгиси) шундан иборатки, у бошқа фазалардан аниқ чегара билан ажралиб туради: Бир компонентнинг, масалан, сувнинг агрегат ҳолатлари қаттиқ, суюқ ва буғ фазаларни ташкил этади. Аммо агрегат ҳолатлари 3 та (плазма ҳолатни алоҳида деб қаралмаса), фазалар сони эса кўп бўлиши мумкин; масалан, музнинг 6 хил модификациялари — фазалари мавжуд; магнит кристалл қаттиқ жисмнинг ферромагнит, парамагнит фазалари мавжуд; металл — қаттиқ жисмнинг нормал ва ўта ўтказувчаник ҳолатлари (фазалари) мавжуд.

Гомоген тизимнинг мувозанат шартини кўрайлик. Тизим физик бир жинсли n та компонентдан иборат бўлсин. 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 боғлиқ бўлади. Температура ва босим доимий бўлганда термодинамик потенциалнинг ўзгариши мувозанат ҳолатда нолга тенг, яъни:

$$d\Phi = \frac{\partial \Phi}{\partial T} dT + \frac{\partial \Phi}{\partial P} dP + \frac{\partial \Phi}{\partial N_1} dN_1 + \frac{\partial \Phi}{\partial N_2} dN_2 + \dots + \frac{\partial \Phi}{\partial N_i} dN_i + \dots = 0$$

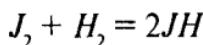
ёки

$$\sum_i \mu_i dN_i = 0 \quad (22)$$

бунда

$$\mu_i = \frac{\partial \Phi}{\partial N_i} \quad (23)$$

i 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 ($\ddot{\text{ё}}\text{ки компонента массасининг ўзгариши } dm_i$) стехиометрик коэффициент v_i га мутаносиб бўлади. Масалан,



реакцияда J ва H молекулалар сони ($\ddot{\text{ё}}\text{ки унинг ўзгариши}$) $v_{JH} = 2$ га, J_2 ва H_2 молекулалар сонлари эса $v_{J_2} = 1$ ва $v_{H_2} = 1$ га мутаносибдир. Шундай қилиб,

$$dN_i \sim v_i$$

ни назарда тутиб, гомоген тизимнинг мувозанати шарти (22) ни

$$\sum_i \mu_i v_i = 0 \quad (24)$$

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 (аплашиб 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,

$$\begin{aligned} \mu_i &= \left(\frac{\partial \Phi}{\partial n_i} \right)_T = U_i - TS_i + PV = -RT \ln \frac{V}{n_i} + U_i + RT - TC_{V_i} \ln T - \\ &- TS_{oi} = RT \ln n_i - RT \ln V_i + U_i + RT - TC_{V_i} \ln T - TS_{oi} = \\ &= RT \ln C_i + f(T), \end{aligned}$$

бунда $n_i = C_i N$ эканлиги назарда тутилди. (24) мувозанат шартини ёзамиш:

$$\sum_i \mu_i v_i = RT \sum_i v_i \ln C_i + f(T) \sum_i v_i = 0.$$

Бундан

$$\sum_i v_i \ln C_i = -\frac{f(T)}{RT} \sum_i v_i = \ln K(T, P)$$

ёки

$$\prod_i C^{v_i} = K(T, P). \quad (25)$$

(25) ифодани *массаларнинг таъсир қонуни* дейилади; $K(P, T)$ ни *кимёвий реакциянинг константаси* дейилади. Умумий ҳолда K босимга ҳам боғлиқ.

5.3-§. ГЕТЕРОГЕН ТИЗИМНИНГ МУВОЗАНАТ ШАРТИ. ФАЗАЛАР ҚОИДАСИ

n та компонента ва r та фазали яккаланган гетероген тизим берилган бўлсин, шу тизимнинг мувозанат шартини аниқлайлик. Кулайлик учун тизим икки қисмдан (фазадан) иборат бўлсин. Уларнинг ҳар бири мувозанатда бўлиб, умумий тизим эса мувозанатда бўлмасин. Бу қисмлар (фазалар) мувозанатга келиши учун улар иш бажариши, иссиқлик алмашиниши рўй бериши ва зарралар бир фазадан иккинчи фазага ўтишлари мумкин.

Бу фазалардаги мувозанатдаги жараёнлар учун термодинамиканинг асосий муносабатини ёзамиш:

$$T_1 dS_1 = dU_1 + P_1 dV_1 - \mu_1 dN_1,$$

$$T_2 dS_2 = dU_2 + P_2 dV_2 - \mu_2 dN_2. \quad (26)$$

Умумий тизим яккаланган бўлгани учун

$$-dU_1 = dU_2, \quad dV_1 = -dV_2, \quad dN_1 = -dN_2, \quad (27)$$

чунки

$$U = U_1 + U_2 = \text{const}, \quad V = V_1 + V_2 = \text{const}, \quad N_1 + N_2 = \text{const}.$$

Фазалар мувозанати (яккаланган тўла тизимнинг мувозанати) унинг энтропияси максимум қийматга эришганда, яъни

$$dS = dS_1 + dS_2 = 0 \quad (28)$$

бўлганда содир бўлади. (27) ва (28) ни назарда тутиб, (26) дан

$$\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) dU_1 + \left(\frac{P_1}{T_1} - \frac{P_2}{T_2} \right) dV_1 + \left(\frac{\mu_2}{T_1} - \frac{\mu_1}{T_2} \right) dN_1 = 0 \quad (29)$$

тенгликни 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:

$$\begin{aligned} T_1 &= T_2, \\ P_1 &= P_2, \\ \mu_1 &= \mu_2. \end{aligned} \quad (30)$$

Фазалар температуралари тенглиги $T_1 = T_2$ да иссиқлик алмасиниши 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 биридан иккинчисига устун равишда зарралар ўтиши юз беради. Бу ҳолда мувозанат қарор топгунга қадар тизимнинг энтропияси ортиб боради, яъни (28) ва (29) дан:

$$dS = \frac{\mu_2 - \mu_1}{T_1} dN_1 \geq 0. \quad (31)$$

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 бўлади ва фазалар мувозанати

$$\mu_1(P, T) = \mu_2(P, T)$$

тенглиқдаги (P, T) лардан бирининг ўзгариши функция сифатида иккинчисининг ўзгаришига мослаштирилади, яъни фазалар мувозанатида T, P ларни ихтиёрий ўзгартириб бўлмайди.

Гетероген тизим учун умумий ҳолда фазалар орасида меҳаник ва термик мувозанат бўлганда

$$\begin{aligned} P_1 &= P_2 = \dots = P_r, \\ T_1 &= T_2 = \dots = T_r \end{aligned} \quad (32)$$

тенгликлар бажарилади. Фазалар орасида зарралар ўтиши тўхтаб, мувозанатга келган бўлса, уларнинг кимёвий потенциаллари бир-бирига тенг бўлади:

$$\mu_1^k = \mu_2^k = \dots = \mu_r^k, \quad k = 1, \dots, n \quad (33)$$

Бунда кимёвий потенциал температура T , босим P ва концентрациялар C_i^k нинг функциясидир; пастки индекс $i = \overline{1, r}$ фазани кўрсатади.

n та компонента ва r та фазадан иборат гетероген тизимни тавсифлайдиган термодинамик параметрлар сонини аниқлайлик. Тизимнинг ҳар бир фазасини характерлайдиган параметрлар — бу $n - 1$ та концентрация ва P, T параметрлардан иборат. P ва T параметрлар ҳамма фазалар учун умумийдир. Демак, r та фазалардаги ўзгарувчилар сони

$$2 + (n - 1)r \quad (34)$$

ифода билан аниқланади. r та фаза мувозанатда бўлиши учун уларнинг ҳар бир компонентасининг кимёвий потенциаллари, (33) га асоссан, бир-бирига тенг, яъни

$$\begin{aligned} \mu'_1 &= \mu'_2 = \dots = \mu'_r \\ \mu''_1 &= \mu''_2 = \dots = \mu''_r \\ &\dots \\ \mu^n_1 &= \mu^n_2 = \dots = \mu^n_r \end{aligned} \quad (35)$$

бўлиши керак. Бундаги тенгламалар сони $n(r - 1)$ та. Демак, қаралаётган гетероген тизимнинг мувозанатдаги ҳолатини аниқловчи эркин параметрлар сони

$$N = 2 + (n - 1)r - (r - 1)n = n + 2 - r \quad (36)$$

бўлади. *N* тизимнинг **термодинамик эркинлик даражалари сони** дейилади. Ўзининг маъносига кўра $N \geq 0$, демак,

$$r \leq n + 2. \quad (37)$$

Демак, n та компонентдан иборат тизимнинг $n + 2$ тадан ортиқ бўлмаган фазалари мувозанатда бўлиши мумкин. Бу (37) ифодани **Гиббсинг фазалар қоидаси** дейилади.

5.4-§. ИККИ ФАЗАНИНГ МУВОЗАНАТИ. УЧЛАНМА НУҚТА

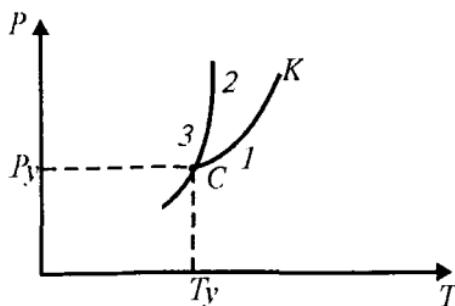
Бир компонентли тизимни кўрайлик. Агар бу тизим бир фазада бўлса, унинг мувозанатдаги ҳолатини тавсифлайдиган параметрлар сони $N = n + 2 - r$ дан $n = 1, r = 1$ бўлгани учун $N = 2$ бўлади. Бу ҳолда тизимнинг термодинамик эркинлик даражалари 2 та, яъни босим ва температурадир. Буларни маълум оралиқда 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

$$T_1 = T_2, P_1 = P_2 \quad (38)$$

бўлиши шарт. Булардан ташқари бундай гетероген тизим мувозанатда бўлиши учун бу икки фазанинг кимёвий потенциаллари тенг, яъни

$$\mu_1(P, T) = \mu_2(P, T) \quad (39)$$

бўлиши керак. Бу тенгламадан икки фаза мувозанатда бўлганда температура T ва босим P орасидаги боғланиш аниқланishi 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. Учта фазанинг мувозанати (40) ва (41) алгебраик тенгламаларни қаноатлантирадиган P ва T ning 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, 3 та фазанинг мувозанати 5.1-расмда координаталари (40) ва (41) асосида аниқланадиган учланма C нуқта билан кўрсатилган. Нуқтанинг координатлари T_y ва P_y 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, металнинг нормал ҳолатдан ўта ўтказувчанлик ҳолатига ўтиши, гелий Ining гелий II ga айланиши фазавий ўтишларга мисол бўлади.

Фазавий ўтишлар икки турли бўлади: биринчи тур фазавий ўтишда яширин иссиқлик ажралади (ёки ютилади) ҳамда 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. Аммо бошқа ҳоссалар, масалан, иссиқлик сифими ўзгаради (масалан, қаттиқ жисм ферромагнетикнинг Кюри температурасидан юқорида парамагнетикка айланиши, гелий I нинг $2,2^{\circ}K$ 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):

$$\varphi_1(P, T) = \varphi_2(P, T). \quad (42)$$

Фазалар мувозанатини бузмасдан термодинамик потенциалларни ўзгартирайлик:

$$\varphi_1(P, T) + d\varphi_1(P, T) = \varphi_2(P, T) + d\varphi_2(P, T)$$

ёки бунда температуранинг ўзгаришига мос равища босимни (42) асосида ўзгартирилса, фазалар мувозанати бузилмайди, яъни:

$$\frac{\partial \varphi_1(P, T)}{\partial T} + \frac{\partial \varphi_1(P, T)}{\partial P} \frac{dP}{dT} = \frac{\partial \varphi_2(P, T)}{\partial T} + \frac{\partial \varphi_2(P, T)}{\partial P} \frac{dP}{dT}. \quad (43)$$

Буларда

$$\left(\frac{\partial \varphi_1}{\partial T} \right)_P = -S_1, \quad \left(\frac{\partial \varphi_2}{\partial T} \right)_P = -S_2,$$

$$\left(\frac{\partial \varphi_1}{\partial P} \right)_T = \vartheta_1, \quad \left(\frac{\partial \varphi_2}{\partial P} \right)_T = \vartheta_2$$

эканлигини назарда тутиб, (43) ни

$$\frac{dP}{dT} = \frac{S_2 - S_1}{\vartheta_2 - \vartheta_1} \quad (44)$$

кўринишга келтирамиз; бунда S_1 , S_2 ва ϑ_1 , ϑ_2 мос равища фазаларнинг солиштирма энтропиялари ва солиштирма ҳажмларидир.

Мисол. Идишда сув ва сув устидаги идиш қопқоғи остида (поршень тагида) буғ мувозанат ҳолатда бўлсин. Агар босимни оширсак, буғнинг бир қисми сувга айланиши, шу билан босим ошишига тескари жараён — босим камайиши содир бўлади. Бошқача айтганда, Ле-Шателье тамойилига мувофиқ босим ошишига тескари йўналишда жараён кечади. 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 , солишири маҳжум V ўзгаради. Улар фазалар чегарасида сакраб ўзгаради, яъни:

$$S_2 - S_1 \neq 0, \quad V_2 - V_1 \neq 0. \quad (45)$$

Шу тур фазавий ўтишда яширин иссиқлик q ажралиб чиқади ёки ютилади, яъни:

$$T(S_2 - S_1) = T\Delta S = \Delta Q \equiv q. \quad (46)$$

(46) ни назарда тутиб, (44) ни

$$T \frac{dP}{dT} = \frac{q}{\vartheta_2 - \vartheta_1} \quad (47)$$

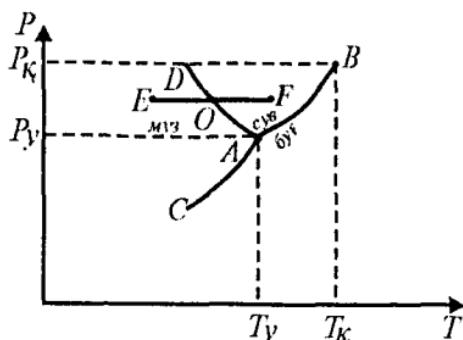
кўринишида ёзамиз. Биринчи тур фазавий ўтиш учун ёзилган (47) ни **Клапейрон-Клаузиус тенгламаси** дейилади. Бу тенгламада солишири маҳжум V ва фазавий ўтишдаги яширин иссиқлик q температура ва босимга боғлиқ. Шундай қилиб, биринчи тур фазавий ўтишларда фазалар термодинамик потенциаллари узлуксиз ((42) 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 солишири маҳжулари 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 солишири маҳжуми сувникидан кичик: $V_2 < V_1$. Шунинг учун температура ортиши

билин босим камаяди (қ. 5.2-расм), яъни босим ортиши билан музнинг эриш температураси пасаяди 5.2-расмда (47) тенглама билан тавсифланувчи муз ва сув фазалари мувозанати чизиги, сув ва буғ фазалари мувозанати чизиги, муз ва буғ фазалари мувозанати чизиги ҳамда учта фазанинг мувозанатини тавсифловчи учланма нуқта тарҳий (схематик) равишда келтирилган. Сув ва буғ мувозанати чизиги A нуқтадан критик нуқта B гача давом этади. Учланма A нуқтадан пастда сув фазаси мавжуд эмас. Сув учун учланма нуқта координаталари:

$$t_y = 0,0078^\circ C, P_y = 0,006 \text{ атм.}$$

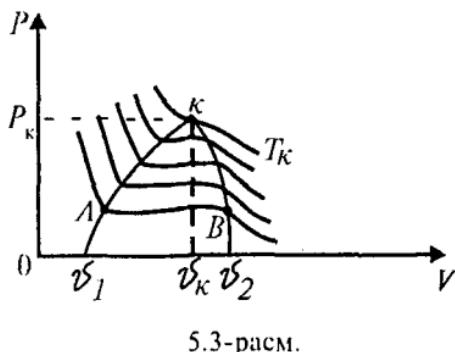
Модда паст температурали фазадан юқори температурали фазага ўтганда яширин иссиқлик q ни ютади. Тизим (муз) E нуқтада барқарор (турғун) (5.2 расм). Агар шу нуқтада муз-сув тизим бўлса, у нотурғун бўлади ва сув музга айланади. Агар босимни ўзгартирмай иссиқлик берилса, унинг (музнинг) температураси орта бориб, мувозанат чизигига боргандада (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 пасаяди), икки фаза мувозанати сақланади. Босимни ўзгартирмасдан бу нуқтада температура ошса, модда бир фазага — сувга айланади ва унинг температураси EF чизиги бўйича ортиб боради.



5.2-расм.

5.7-§. КРИТИК ҲОЛАТ

Учланма нуқтадан бошланган қаттиқ жисм — суюқлик фазалар мувозанати чизиги, қаттиқ жисм — газ фазалар мувозанати чизиги юқори босим, температура ва паст босим, температура томонларидан чегараланмаган. Бу чизик-



5.3-расм.

қилиш учун P , V диаграммада тажриба натижасыда олинган изотермалар (5.3-расм) ва Ван-дер-Ваальс изотермаларини келтирамиз (5.4-расм).

5.3-расмдаги AKB соңада модда гетероген ҳолатта бўлганда 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 маҳсус қийматлари T_k , P_k , V_k да содир бўлади. P , V диаграммадаги изотермаларда солиштирма ҳажмлар $V_b > V_c$ фарқи температура ортиши билан камайиб бориб, критик нуқтада бу фарқ нолга тенг, яъни $V = V_b = V_k$ бўлади.

Критик нуқта K даги ўтишда солиштирма ҳажм ўзгармайди, иссиқлик ютилмайди (чиқарилмайди), аммо иссиқлик сифими, ҳажмий кенгайиш коэффициенти, сиқилувчанлик сакраб ўзгаради (узилишга эга). 5.4-расмда Ван-дер-Ваальс тенгламаси

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2} \quad (48)$$

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 **Критик нуқта**

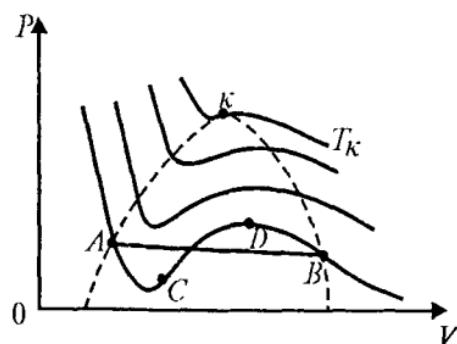
ларни давом эттириш мумкин. Аммо суюқлик — газ фазалари мувозанати чизиги K нуқтада тўхтайди (қ. 5.1-расм). Бу нуқтани (ҳолатни) **критик нуқта (ҳолат)** дейилади.

Суюқлик — газ тизими-нинг фазалар мувозанати ва фазавий ўтишларини таҳдил

дейилади. Реал изотермалар билан Ван-дер-Ваальс изотермаларини солиширилса, ҳажмнинг камайишига босимнинг камайиши түғри келадиган Ван-дер-Ваальс изотермасининг DC қисми модданинг нотурғун ҳолатига түғри келади. У тажрибада кузатилмайди, яъни у 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 қабул қиласди. 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. Умуман, T_k изотермадаги K нуқтада бурилиш нуқтаси мавжуд.

Статистик физика нуқтай 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, қаттиқ фаза суюқлик фазасидан кескин фарқланади.



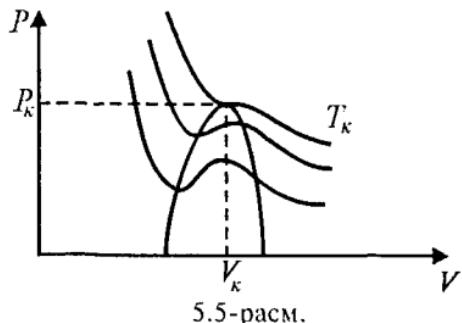
5.4-расм.

Суюқлик фазасида тартибилик "қолдиги" қолган бўлса-да (унда яқин тартибилик мавжуд), оқувчанлик, шакл ўзгарувчанлик каби муҳим хоссалари уни характерлайди.

Суюқ фазанинг температураси ортиши билан молекула-ларнинг, атомларнинг, уларнинг комплексларининг илга-риланма ҳаракатлари устун равишда ортиб боради; "қолдик тартибилик" даражаси камайиб боради ва ниҳоят буе-ла-ниш температурасида қаттиқ жисмдан қолган "қолдик тартибилик" (яқин тартибилик) йўқолади, илгариланма ҳара-кат билан боғлиқ тартибсизлик устунликка эришади. Тем-пературанинг яна ортирилиши принципиал янгиликка олиб бормайди, тартибсизлик даражасининг ортишига олиб бо-ради (газсимон фазада). Тартибсизлик даражасида энтропия асосида газсимон фазадан суюқлик фазасига ўтиши таҳлил этилса, илгариланма ҳаракат билан боғлиқ энтропия $S_{\text{ил}}$ температура пасайиши билан камайиб боради. Фазавий ўтиш-да унинг тартибсизликдаги устунлик даражаси фазавий ўтиш-да йўқолади, бу ўтишда маълум даражада "тартибилик" пайдо бўлади. Шу сабабли энтропия бу ўтишда сакраб ўзга-ради. Температуранинг камайиши билан газ фазасининг "қол-дик тартибсизлик" даражаси камайиб боради ва у "суюқ-лик-қаттиқ жисм" фазавий ўтишда, яъни абсолют тартибли кристалл қаттиқ жисм фазасига ўтганда, газнинг "қолдик тартибсизлик" даражаси нолга тушади, яъни йўқолади. Ўзига хос "Нернст теоремаси" юз беради, яъни қотиш (эриш) температураси — бу илгариланма ҳаракат билан боғлиқ эн-тропия учун "абсолют" ноль температурадир. Шундай қилиб, "суюқлик" қаттиқ жисмнинг "тартибилиги" қолдиги, газ-симон фазанинг "тартибсизлиги" қолдиги билан характер-ланадиган "оралиқ" фазадир.

Суюқлик — газ гетероген тизим температура ортиши билан суюқлик фазасининг тартибсизлик даражаси ортиб боради (энтропия ортади), суюқлик фазасидаги "қолдик тартибилик" камайиб боради ва ниҳоят критик нуқтада бу "қолдик тартибилик" йўқолади, икки фазада бир хил тар-тибсизлик даражаси ҳосил бўлади, яъни бу нуқтада энтро-пиянинг 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.

Яширин иссиқлик q нимага сарф бўлади? Бизнингча, суюқликдан газга айланышда суюқликдаги "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.



5.5-расм.

Газ фазасида температура ва босим ортиши, солишири маҳжумнинг 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 айланганда) кам q зарур бўлади! Критик ҳолатда эса $q = 0$ ва, 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 хисобланг ва уни тажриба натижалари билан таққосланг.

Ечиш. Бизга Ван-дер-Ваальс тенгламаси

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2} \quad (1)$$

маълум. Ван-дер-Ваальс гази изотермалари 5.5-расмда кўрсатилган. Ван-дер-Ваальс изотермаси максимум ва минимумдан ўтади. Бу экстремал қийматларда

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T = 0 \quad (2)$$

шарт бажарилади. Критик нуқтада максимум ва минимум бирлашиб, бурилиш нуқтасини ҳосил қиласди. Бу бурилиш нуқтасида

$$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2} \right)_T = 0 \quad (3)$$

шарт бажарилади.

Бу ерда шуни таъкидлаймизки, реал тизимнинг критик 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

$$P_k = \frac{RT_k}{V_k - b} - \frac{a}{V_k^2}, \quad (4)$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_{T_k} = - \frac{RT_k}{(V_k - b)^2} + \frac{2a}{V_k^3} = 0, \quad (5)$$

$$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2} \right)_{T_k} = + \frac{RT_k}{(V_k - b)^3} - \frac{3a}{V_k^4} = 0. \quad (6)$$

Булардан:

$$V_k = 3b, \quad P_k = \frac{a}{27b^2}, \quad T_k = \frac{8a}{27Rb} \quad (7)$$

$$\frac{a}{b} = 9P_kV_k, \quad a = \frac{9}{8} RT_kV_k, \quad b = \frac{RT_k}{8P_k}. \quad (8)$$

(7) ва (8) дан критик коэффициентни аниқлаймиз:

$$\frac{RT_k}{P_kV_k} = \frac{8}{3} = 2,667. \quad (9)$$

Критик коэффициент учун тажриба натижалари қуйидаги 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 ёзамиш:

$$\frac{P}{P_k} = \pi, \quad \frac{V}{V_k} = v, \quad \frac{T}{T_k} = \tau. \quad (10)$$

(10) ни (1) га қўямиз; бунда (7) ни ҳисобга оламиз:

$$\pi \frac{a}{27b^2} = \frac{R\tau 8a}{27Rb^2(3v-1)} - \frac{a}{9v^2b^2},$$

бундан

$$\left(\pi + \frac{3}{v^2}\right)(3v-1) = 8\tau$$

келтирилган Ван-дер-Ваальс тенгламасини оламиз.

5.2-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.

Е ч и ш. Дитеричи тенгламаси

$$P = \frac{RT}{V-b} \exp\left(-\frac{a}{RTV}\right). \quad (1)$$

Критик ҳолатда

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = 0, \quad (2)$$

$$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_T = 0 \quad (3)$$

шартлар қаноатлантирилади.

(1) дан топамиз:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = P \left[\frac{a}{RTV^2} - \frac{1}{V-b} \right], \quad (4)$$

$$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_T = P \left[\frac{a}{RTV^2} - \frac{1}{V-b} \right] + P \left[\frac{1}{(V-b)^2} - \frac{2a}{RTV^3} \right]. \quad (5)$$

(2) ва (3) шартларга асосан (4) ва (5) ни ёзамиз:

$$\frac{V^2}{V-b} = \frac{a}{RT}, \quad (6)$$

ва

$$\frac{V^3}{(V-b)^2} = \frac{2a}{RT}. \quad (7)$$

(6) ва (7) дан

$$\frac{V_k}{V_k-b} = 2; V_k = 2b. \quad (8)$$

(6) дан

$$T_k = \frac{a}{4Rb}. \quad (9)$$

(1) дан

$$P_k = \frac{a}{4b^2 e^2}. \quad (10)$$

Критик коэффициент

$$\frac{RT_k}{P_k V_k} = \frac{e^2}{2} \approx 3,65. \quad (11)$$

Дитеричи тенгламаси келтирилган шаклда

$$\pi = \frac{\tau}{2\nu - 1} \exp\left(-\frac{2}{\tau\nu}\right) \quad (12)$$

күриниша ёзилади.

И з о х. Дитеричи ҳолат тенгламасидан келиб чиқадиган

$$\frac{RT_k}{P_k V_k} = \frac{e^2}{2} \approx 3,65$$

критик коэффициент Ван-дер-Ваальс тенгламасидан олин-
ган натижага

$$\frac{RT_k}{P_k V_k} = \frac{8}{3} \approx 2,67$$

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 әдик. Шу тенгламанинг чап то-
монига b тузатмани киритиб, ўнг томонига тенглаштирай-
лик:

$$P(V - b) = RT \exp\left[\frac{1}{V} \left(b - \frac{a}{RT}\right)\right]. \quad (1)$$

Шу ҳолат тенгламасининг критик параметрлари P_k , V_k , T_k аниқлансан ин ва $RT_k/P_k V_k$ ҳисобланиб, Ван-дер-Ваальс
ҳамда, Дитеричи тенгламалари натижалари билан таққос-
лансан ин.

Е ч и ш.

$$\begin{aligned}
 \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T &= -\frac{RT}{(V-b)^2} \exp\left[\frac{1}{V}\left(b - \frac{a}{RT}\right)\right] + \\
 &+ \frac{RT}{(V-b)} \exp\left[\frac{1}{V}\left(b - \frac{a}{RT}\right)\right] \left[-\frac{1}{V^2}\left(b - \frac{a}{RT}\right)\right] = \\
 &= \frac{RT}{(V-b)} \exp\left[\frac{1}{V}\left(b - \frac{a}{RT}\right)\right] \left[-\frac{1}{V-b} - \frac{1}{V^2}\left(b - \frac{a}{RT}\right)\right] = \\
 &= P \left[-\frac{1}{V-b} + \frac{1}{V^2}\left(b - \frac{a}{RT}\right) \right] = 0. \tag{2}
 \end{aligned}$$

(2) дан

$$\frac{V_k^2}{V_k - b} = \frac{a}{RT_k} - b. \tag{3}$$

(2) ни назарда тутиб қийдаги оламиз:

$$\begin{aligned}
 \left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_T &= P \left[-\frac{1}{V-b} - \frac{1}{V^2}\left(b - \frac{a}{RT}\right) \right] + \\
 &+ P \left[+\frac{1}{(V-b)^2} - \frac{2}{V^3}\left(\frac{a}{RT} - b\right) \right] = 0. \tag{4}
 \end{aligned}$$

(4) дан:

$$\frac{V_k^3}{(V_k - b)^2} = 2 \left(\frac{a}{RT_k} - b \right). \tag{5}$$

(3) ва (5) дан:

$$\frac{V_k}{V_k - b} = 2; V_k = 2b. \tag{6}$$

(6) ни (3) га қўйиб, T_k ни топамиз:

$$T_k = \frac{a}{5Rb}. \tag{7}$$

(6) ва (7) ни (1) га қўйиб, P_k ни оламиз:

$$P_k = \frac{a}{5b^2 e^2}. \tag{8}$$

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:

$$\frac{RT_k}{P_k V_k} = \frac{e^2}{2}. \quad (9)$$

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_{kv}
Ван-дер-Ваальс т-си	3	1/27	8/27	$8/3 \approx 2,7$
Дитеричи тенгламаси	2	1/4e ²	1/4	$e^2/2 \approx 3,65$
(1) тенглама	2	1/5e ²	1/5	$e^2/2 \approx 3,65$

5.8-§. ЯНГИ ФАЗАНИНГ ПАЙДО БҮЛИШИ

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 бўладилар. 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 боғлиқ. Агар куртак кичик бўлса, янги фаза зарралар (молекулалари) ининг анчагина қисми янги ва эски фазалар орасидаги сиртда 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: қўйидагидек бўлади:

$$dF = -P_1 dV_1 - P_2 dV_2 + \mu_1 dN_1 + \mu_2 dN_2 + \sigma d\Sigma. \quad (49)$$

Шартимизга асосан:

$$V = V_1 + V_2 = const, \quad N = N_1 + N_2 = const.$$

Бундан:

$$-dV_1 = dV_2, \quad dN_1 = -dN_2. \quad (50)$$

(50) ни назарда тутиб, (49) ни

$$dF = \left(P_2 - P_1 + \sigma \frac{\partial \Sigma}{\partial V_1} \right) dV_1 + (\mu_1 - \mu_2) dN_1 \quad (51)$$

кўринишда 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

$$P_2 = P_1 - \sigma \frac{\partial \Sigma}{\partial V_1} \quad (52)$$

ифодани оламиз. $\partial \Sigma / \partial V_1$ ҳосила сирт эгрилигига ва, демак, эгрилик радиуси R га боғлиқ. Сфера учун:

$$\frac{\partial \Sigma}{\partial V} = \frac{d(4\pi R^2)}{d\left(\frac{4\pi}{3} R^3\right)} = \frac{2}{R}. \quad (53)$$

Бундай сфера кўринишида ҳосил бўлган янги фаза барқарор бўлиши учун

$$P_2 = P_1 - \frac{2\sigma}{R} \quad (54)$$

тengлигни 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 куртакка эга бўлган янги фазалар (масалан, томчилар) учун

бу босим сезиларли ва унинг радиуси қанча кичик бўлса, шунча катта бўлади.

Масалан, сувда буф фазаси (пуфаклар)нинг пайдо бўлишини қўрайлик. Агар ташқи босим ва сирт босими ҳосил бўлган пуфакнинг ичидаги тўйинган буф босимидан катта, яъни

$$P_{\text{суюқ}} + \sigma \frac{\partial \Sigma}{\partial V} > P_{\text{буғ}} \quad (55)$$

бўлса, у ҳолда пуфак сиқилади ва янги фаза сув қизиган пайтда ҳосил бўлмай, йўқолади. Температура ортиши ёки босим камайиши билан янги фаза (буғ)нинг бундай куртаклари (пуфаклари) кўпаяди, барқарор бўлади, сув қайнайди, яъни бунда

$$P_{\text{суюқ}} + P_{\text{сирт}} \leq P_{\text{буғ}} \quad (56)$$

бўлади.

Тўйинган буғда конденсация ҳодисаси (томчилар) пайдо бўлади ва барқарорли бўлиши учун

$$P_{\text{буғ}} + P_{\text{сирт}} \leq P_{\text{суюқ}} \quad (57)$$

бўлиши лозим. Акс ҳолда буғланиб, томчи йўқолади (босим катталашади, температура ортади ва буғланади).

5.9-§. ИККИНЧИ ТУР ФАЗАВИЙ ЎТИШЛАР

Тажрибадан маълумки, айрим фазавий ўтишларда иссиқлик ажралиши ёки ютилиши содир бўлмайди, солишимга ҳажм ўзгармайди. Масалан, Кюри нуқтасида ферромагнитнинг парамагнитга айланиши, суюқ гелийнинг $2,18^{\circ}\text{K}$ да гелий II суюқликка айланиши иккинчи тур фазавий ўтишга мисолдир.

Бу фазавий ўтишда (44) ифодадаги сурат ҳам, маҳраж 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 маҳражнинг ҳосилаларини олиб, уларнинг нисбатини аниқламоқ керак:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta S}{\Delta \vartheta} = \frac{\Delta \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P}{\Delta \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P}. \quad (58)$$

Бунда:

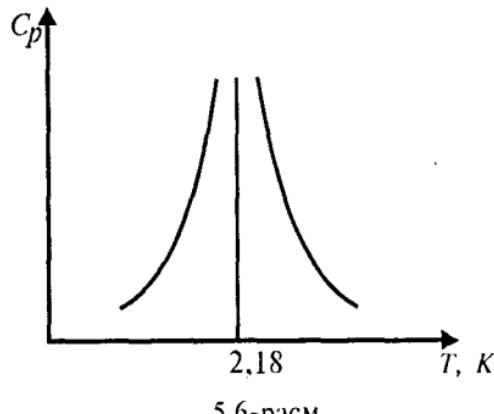
$$\Delta \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P = \left(\frac{\partial S_2}{\partial T} \right)_P - \left(\frac{\partial S_1}{\partial T} \right)_P = \frac{C_{P_2} - C_{P_1}}{T} = \frac{\Delta C_P}{T}, \quad (59)$$

$$\Delta \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \left(\frac{\partial V_2}{\partial T} \right)_P - \left(\frac{\partial V_1}{\partial T} \right)_P = V_2 \alpha_2 - V_1 \alpha_1 = V \Delta \alpha. \quad (60)$$

Демак, иккинчи тур фазавий ўтишларда $\varphi_1 = \varphi_2$, буларнинг 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 айланishiда иссиқлик симмининг температура бўйича ўзгариши келтирилган.

Унда C_p нинг $2,18^{\circ}K$ да сакрашга эга эканлиги кўрсатилган.

(59) ва (60) ни назарда тутиб, (58) ни қайта ёзамиш:



5.6-расм.

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta C_P}{TV\Delta\alpha}. \quad (61)$$

(58) ифодада $\Delta S/\Delta V = 0/0$ ноаниқликни Лопиталь қоидаси бўйича лимитини аниқлашда босим бўйича ўзгаришини олайлик (лимит ишоралари ёзилмади)

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta S}{\Delta V} = \frac{\Delta \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T}{\Delta \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T}, \quad (62)$$

бунда:

$$\Delta \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T = \left(\frac{\partial S_1}{\partial P} \right)_T - \left(\frac{\partial S_2}{\partial P} \right)_T = \vartheta \Delta \alpha, \quad (63)$$

$$\Delta \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = \left(\frac{\partial V_2}{\partial P} \right)_T - \left(\frac{\partial V_1}{\partial P} \right)_T = \vartheta \Delta \chi_T. \quad (64)$$

Демак,

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta\alpha}{\Delta\chi_T} \quad (65)$$

(61) ва (65) лар *Эрифест тенгламалари* дейилади. Уларни бир-бирига күпайтириб,

$$\Delta C_P = \Delta\chi_T \left(\frac{dP}{dT} \right)^2 TV \quad (66)$$

тентгликни 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 и де ал 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.

Ууман, тизим заррасининг ҳолати унинг атрофидаги зарралар билан бўлган ўзаро таъсирга боғлиқ. Бу ўзаро таъсир принципиал жиҳатдан икки турга: зарядлар (масалан, электр, ранг, ҳид¹) билан боғлиқ ўзаро таъсир ва зарядлар билан боғлиқ бўлмаган (спин билан боғлиқ бўлган) ўзаро таъсирларга бўлинади. Спин ҳам заряд каби зарранинг индивидуал хоссасидир ва у бошқа зарралар билан муносабатда таъсир кўрсатади.

Зарралар ҳаракатини корреляция қилувчи бундай квант хосса газ зарралари бир-бирларига де Бройль тўлқин узунлиги $\lambda = h / \bar{P}$ масофасида ёки бундан яқинроқ масофада бўлганларида намоён бўлади; бунда \bar{P} — зарранинг ўртача импульси: $\bar{P} \sim \sqrt{T}$. Равшанки, температура пасайиши билан де Бройль тўлқин узунлиги ортиб боради ва, демак, квант корреляция намоён бўладиган масофа ҳам ортиб боради!

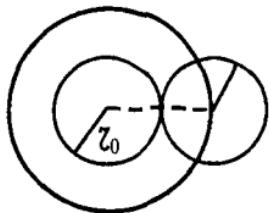
Шундай қилиб, квант корреляция нафақат зарранинг ҳаракат қонунининг қайта қаралишига сабаб бўлмай, балки статистик физиканинг ҳам муҳим ўзгаришига — квант статистик физиканинг яратилишига олиб келди. Ўз навбатида эса квант статистикасининг бозонлар статистикаси ва фермионлар статистикасига бўлинишига 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, хатто қаттиқ жисм ҳолатига ўтади.

Таъриф бўйича, молекулалари орасида ўзаро таъсир йўқ бўлган газни идеал газ дейилади. Демак, газ молекулалари орасида ўзаро таъсир шунчалик заиф бўлсанки, 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 манбай бўлган зарядларнинг номлари.



6.1-расм.

Зарралар орасида ўзаро таъсир йўқлиги ёки уни ҳисобга олмаслик даражасида заиф (кичик)лиги, кўп зарралар физикаси масалаларини бир зарралари усул масаласига келтиришга имкон беради. Яъни кўп зарралардан иборат бўлган тизим масаласини битта зарра учун масалани назарий жиҳатдан ечиб, олинган

натижани зарралар тизимиға 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

$$Nb \ll V \quad (1)$$

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:

$$10r_0^3 n \ll 1, \quad (2)$$

бунда $n = (N/V)$ зарралар зичлиги; (2) дан кўринадики, газ сийрак деб ҳисобланиши учун унинг зичлиги

$$n \ll 10^{20} - 10^{21} \text{ см}^{-3} \quad (3)$$

шартни қаноатлантириши керак.

(2) шартни қуйидагича ёзиш мумкин:

$$r_0 \ll \Delta, \quad (4)$$

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 τ_s га нисбатан икки зарранинг тўқнашиш ҳолатида бўлиш вақти τ_T жуда кичик бўлади, яъни сийрак газ учун ёзилган (4) шартга

$$\tau_s >> \tau_T \quad (5)$$

шарт тенг кучлидир. Бошқача айтганда, икки зарранинг тўқнашиш вақти жуда кичик бўлиб, бу вақт τ_T давомида учта 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 кучини йўқотиши мумкин, чунки молекула ҳар доим ўзининг атрофидаги қўшни молекулаларнинг таъсири доирасидаги бўлади.

6.2-§. КЛАССИК СТАТИСТИКА

Берк тизим микроҳолатлари эҳтимолликлари тақсимоти:

$$dW(E) = f(E)dn. \quad (6)$$

Бу ифодада тақсимот функцияси

$$f(E) = (1/Z) \exp(-\beta E) \quad (7)$$

кўринишга эга. Классик ҳолда энергия $E = E(p, q)$ ни кинетик энергия $E(p)$ ва потенциал энергия $E(q)$ лар йиғиндиси кўринишида қўйидагича ёзилади:

$$E(p, q) = E(p) + E(q). \quad (8)$$

Бу ҳолда классик статистикадаги тақсимот функцияси $f(E)$ ни

$$f_E(p, q) = \frac{1}{Z_p} e^{-\beta E(p)} \cdot \frac{1}{Z_q} e^{-\beta E(q)} \quad (9)$$

кўринишида ёзиш мумкин. Бундаги Z_p ва Z_q ни нормалаш шартларидан топилади:

$$Z_p = \int_{E_p} e^{-\beta E(p)} dn_p, \quad (10)$$

$$Z_q = Q = \int_{E_q} e^{-\beta E(q)} dq, \quad (11)$$

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)

$$f(E_p) = \frac{1}{Z_p} e^{-\beta E(p)} \frac{1}{Q}$$

кўринишга эга бўлади. (11) дан кўринадики,

$$Q = V^N,$$

бунда V — тизимнинг ҳажми; N — зарралар сони. Шундай қилиб, идеал классик газ учун эҳтимоллик

$$dW(E_p) = \frac{1}{Z_p} e^{-\beta E(p)} dn_p \frac{dq}{V^N} \quad (12)$$

кўринишга, эҳтимолликлар зичлиги тақсимот функцияси

$$f(E(p)) = (1/Z_p \cdot V^N) \exp [-\beta E(p)] \quad (13)$$

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

$$E(p) = \sum_i^v P_i^2 / 2m \quad (16)$$

тизим зарраларнинг кинетик энергияси;

$$E(q) = E_q(q_1, q_2, \dots, q_v) \quad (17)$$

тизимнинг потенциал энергияси, $2v$ — 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

$$v = v_p + v_q, \quad (18)$$

бунда v_p ва v_q — кинетик ва потенциал энергияларни энергетик тасаввурда аниқлайдиган ўзгарувчилар сони.

Таърифга кўра бета-функция

$$B(v_p, v_q) = \int_0^1 (1-t)^{v_p-1} t^{v_q-1} dt = \frac{\Gamma(v_p)\Gamma(q)}{\Gamma(v)}. \quad (19)$$

E_q ва E_p қийматларининг эҳтимолликлари тақсимотини аниқлайлик. (19) га асосан қуйидаги тенглик ўринли:

$$\Gamma(v) / \Gamma(v_p) \Gamma(v_q) \cdot \int_0^1 (1-t)^{v_p-1} t^{v_q-1} dt = 1. \quad (20)$$

Қуйидаги айниятни ёзайлик:

$$f_{\beta^v}(E) = [\beta^v / \Gamma(v)] E^{v-1} e^{-\beta E} \frac{\Gamma(v)}{\Gamma(v_p)\Gamma(v_q)} \int_0^1 (1-t)^{v_p-1} t^{v_q-1} dt.$$

Бунинг ўнг томонини $E_q = Et$ орқали ўзгартириб ёзайлик. У ҳолда

$$\begin{aligned} f_{\beta^v}(E) &= \frac{\beta^v}{\Gamma(v_p)\Gamma(v_q)} e^{-\beta E} \int_0^E (E - E_q)^{v_p-1} E_q^{v_q-1} dE_q = \\ &= \int_0^E \frac{\beta^v}{\Gamma(v_p)} (E - E_q)^{v_p-1} e^{-\beta(E-E_q)} \frac{\beta^v}{\Gamma(v_q)} E_q^{v_q-1} e^{-\beta E_q} dE_q = \\ &= \int_0^E \frac{\beta^{v_p}}{\Gamma(v_p)} E_p^{v_p-1} e^{-\beta E_p} \frac{\beta^{v_q}}{\Gamma(v_q)} (E - E_p)^{v_q-1} e^{-\beta(E-E_p)} dE_p \end{aligned}$$

ёки

$$f_{\beta v}(E) = \int_0^E f_{\beta_p} v_p(E - E_q) f_{\beta_q v_q}(E_q) dE_q = \\ = \int_0^E f_{\beta_p v_p}(E_p) f_{\beta_q v_q}(E - E_p) dE_p. \quad (21)$$

Бундан йиғма ҳақидағи теоремага асосан:

$$f_{\beta v}(E) = f_{\beta_p v_p}(E_p)^* f_{\beta_q v_q}(E_q) \quad (22)$$

бунда

$$\beta = \beta_p = \beta_q. \quad (23)$$

(22) теңглиқдан берк тизимнинг кинетик ва потенциал энергиялари қийматлари эҳтимоллары гамма-тақсимот билан берилиши (аниқданиши) келиб чиқади. (23) ифоданы ёзайлик:

$$\frac{v}{\langle E \rangle} = \frac{v_p}{\langle E_p \rangle} = \frac{v_q}{\langle E_q \rangle}$$

ёки

$$\frac{\langle E \rangle}{v} = \frac{\langle E_p \rangle}{v_p} = \frac{\langle E_q \rangle}{v_q}. \quad (24)$$

Бундан классик тизим учун ички энергиянинг эрқинлик даражалари бүйича тенг тақсимланиш қонуни келиб чиқади (қ. 4.1-масала). Классик идеал тизим учун

$$E_q = 0, \quad E = E_p. \quad (25)$$

Бу ҳолда $\beta_q = v_q / \langle E_q \rangle$ дан $\langle E_q \rangle \rightarrow 0$ бўлгани учун $\beta_q \rightarrow \infty$. Бу шарт бажарилганда

$$f\beta v_q(Eq) = \delta(Eq) = \delta(E - E_p) \quad (26)$$

тенглик ўринли бўлишини кўрсатиш мумкин (IV бобга қаранг).

Буни назарда тутиб, дельта-функция хоссасига асосан (21) дан:

$$f\beta v(E) = f\beta v_p(E) = f\beta v_p(E_p). \quad (27)$$

Шундай қилиб, классик тизим учун энергиянинг эрқинлик даражалари бўйича тенг тақсимланишини умумий ҳолда исбот қилдик.

6.1-масала. Гамма-тақсимот учун йиғма ҳақидаги теорема ўринли эканлигини исбот қилинг.

Е чи ш. Гамма-тақсимот учун қуйидаги ифодалар маълум:

$$\left. \begin{aligned} f_{\beta_v}(E) &= \left[\beta^v / \Gamma(v) \right] E^{v-1} e^{-\beta E}, \\ \Gamma(v) &= \int_0^\infty x^{v-1} e^{-x} dx, \\ \beta &= v / \langle E \rangle, \quad E(x_1, x_2, \dots, x_{2v}) \end{aligned} \right\}. \quad (1)$$

Классик ҳолда

$$E = E(P_1, P_2, \dots, P_v) + E(q_1, q_2, \dots, q_v). \quad (2)$$

Йиғма теоремасига асосан:

$$\begin{aligned} f_{\beta_v}(E) &= f_{\beta_p v_p}(E_p) \cdot f_{\beta_q v_q}(E_q), \\ v &= v_p + v_q, \quad \beta = \beta_p = \beta_q. \end{aligned} \quad (3)$$

(3) ифодани исбот қилиш учун унинг ўнг томонини кўрамиз:

$$\begin{aligned} f_{\beta_p v_p}(E_p) \cdot f_{\beta_q v_q}(E_q) &= \int_0^E \frac{\beta^{v_p}}{\Gamma(v_p)} (E - E_q)^{v_p-1} e^{-\beta(E-E_q)} \times \\ &\times \frac{\beta^{v_q}}{\Gamma(v_q)} E_q^{v_q-1} e^{-\beta E_q} dE_q = \frac{\beta^v}{\Gamma(v_p) \Gamma(v_q)} e^{-\beta E} \int_0^E (E - E_q)^{v_p-1} E_q^{v_q-1} dE_q. \end{aligned}$$

$E_q = Et$ алмаштириш ўтказиб, охирги ифодани ёзамиш:

$$\begin{aligned} f_{\beta_p v_p}(E_p) \cdot f_{\beta_q v_q}(E_q) &= \frac{\beta^v}{\Gamma(v_p) \Gamma(v_q)} e^{-\beta E} E^{v-1} \int_0^1 (1-t)^{v_p-1} t^{v_q-1} dt = \\ &= f_{\beta_v}(E) \cdot \frac{\Gamma(v)}{\Gamma(v_p) \Gamma(v_q)} \int_0^1 (1-t)^{v_p-1} t^{v_q-1} dt, \end{aligned}$$

бу ердаги интеграл бета-функция дейилади ва у $B(v_p, v_q) = \frac{\Gamma(v_p) \Gamma(v_q)}{\Gamma(v)}$ 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:

$$f(E)dn = \frac{1}{Z} e^{-\beta E} dn, \quad (28)$$

$$f_{\beta v}(E)dn = \frac{\beta^v}{\Gamma(v)} E^{v-1} e^{-\beta E} dE. \quad (29)$$

Буларда Z — статистик интеграл (йифинди), $\beta = v/U$, $\Gamma(v)$ — 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

$$E = \sum_i^N E_i, \quad E_i = \frac{1}{2m} (p_{x_i}^2 + p_{y_i}^2 + p_{z_i}^2) \quad (30)$$

$$\frac{1}{Z} \equiv \frac{1}{Z_N} = \left(\frac{N}{Z_1} \right)^N; \quad \frac{1}{Z_1} = \frac{1}{V} \cdot \left(\frac{\hbar^2}{2\pi m k T} \right)^{3/2} \quad (31)$$

$$\beta = \frac{1}{kT}, \quad 2v = 3N \quad (32)$$

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 этмаслиги ни 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.

Савол: Молекулаларнинг (нисбий сонининг) тезликлар бўйича шу тақсимоти қандай қонунга бўйсинади?

Жавоб. Идиш ичидаги мувозанатдаги идеал газ молекулалари учун барча йўналишлар баб-баравар (тeng 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 teng кучли (акс ҳолда зарралар бир томонда кўпроқ тўпланиб қолар эди). Айтилганларга кўра, масалан, ϑ_x , $\vartheta_x + d\vartheta_x$ оралиқда OX ўқи бўйича ҳаракатланаётган молекулалар сони $dn(\vartheta_x)$ ва OX ўқи тескари йўналишда ҳаракатланаётган молекулалар сони $dn(-\vartheta_x)$ ўзаро teng, яъни:

$$dn(\vartheta_x) = dn(-\vartheta_x) > 0. \quad (1)$$

Бошқача айтганда, $dn(\vartheta_x)$ катталик тезликнинг (яъни ϑ_x нинг) жуфт функциясидир:

$$dn(\vartheta_x) = f(\vartheta_x^2)d\vartheta_x. \quad (2)$$

Албатта $dn(\vartheta_x)$ оралиқ ϑ_x , $\vartheta_x + d\vartheta_x$ оралиқ (катталик)ка мутаносиб эканлиги равшандир. Ҳудди шунингдек,

$$dn(\vartheta_y) = f(\vartheta_y^2)d\vartheta_y, \quad (3)$$

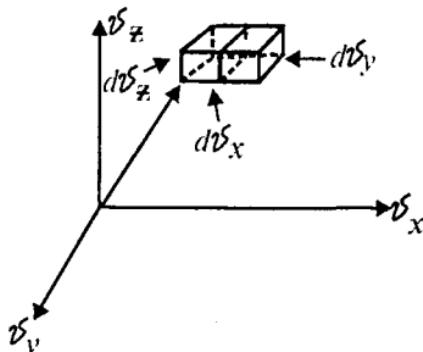
$$dn(\vartheta_z) = f(\vartheta_z^2)d\vartheta_z \quad (4)$$

ифодалар ўринли. (2), (3) ва (4) ифодаларда

$$\frac{dn(\vartheta_x)}{d\vartheta_x} = f(\vartheta_x^2), \quad \frac{dn(\vartheta_y)}{d\vartheta_y} = f(\vartheta_y^2) \text{ ва } \frac{dn(\vartheta_z)}{d\vartheta_z} = f(\vartheta_z^2)$$

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

$$\vartheta_x, \vartheta_x + d\vartheta_x, \vartheta_y, \vartheta_y + d\vartheta_y, \vartheta_z, \vartheta_z + d\vartheta_z \quad (5)$$



6.2-расм.

оралиқлардаги зарралар сонини топиш учун (2), (3), (4) ни ўзаро күпайтириш лозим (қ. 6.3-расм):

$$\begin{aligned} dn(\vartheta_x, \vartheta_y, \vartheta_z) &= dn(\vartheta_x) dn(\vartheta_y) dn(\vartheta_z) = \\ &= f(\vartheta_x^2) f(\vartheta_y^2) f(\vartheta_z^2) d\vartheta_x d\vartheta_y d\vartheta_z \end{aligned} \quad (6)$$

ёки

$$dn(\vartheta_x, \vartheta_y, \vartheta_z) = F(\vartheta_x, \vartheta_y, \vartheta_z) d\vartheta_x d\vartheta_y d\vartheta_z, \quad (7)$$

бунда

$$F(\vartheta_x, \vartheta_y, \vartheta_z) = f(\vartheta_x^2) f(\vartheta_y^2) f(\vartheta_z^2). \quad (8)$$

(8) да ўнг томон жуфт функция бўлгани учун чап томондаги $F(\vartheta_x, \vartheta_y, \vartheta_z)$ ҳам жуфт функциядир:

$$F(\vartheta_x, \vartheta_y, \vartheta_z) = F(\vartheta_x^2, \vartheta_y^2, \vartheta_z^2).$$

Бу тезликлар фазосидаги "бирлик ҳажм" га тўғри келган молекулалар сони барча йўналишлар тенг кучли бўлганлиги учун $\vartheta_x, \vartheta_y, \vartheta_z$ ларнинг алоҳида қийматларига боғлиқ бўлмай, "бирлик ҳажм" нинг қандай "масофада" (яъни $\vartheta^2 = \vartheta_x^2 + \vartheta_y^2 + \vartheta_z^2$ да) олинганилигига боғлиқ (6.2-расмга қаранг), яъни вектор $\vec{\vartheta}$ га эмас, балки $\vartheta^2 = \vartheta_x^2 + \vartheta_y^2 + \vartheta_z^2$ га боғлиқ. Демак,

$$F(\vartheta_x^2, \vartheta_y^2, \vartheta_z^2) = F(\vartheta_x^2 + \vartheta_y^2 + \vartheta_z^2). \quad (9)$$

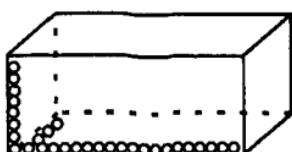
Шундай қилиб,

$$F(\vartheta_x^2 + \vartheta_y^2 + \vartheta_z^2) = f(\vartheta_x^2) f(\vartheta_y^2) f(\vartheta_z^2) \quad (10)$$

эканлиги аниқланди.

(10)нинг ҳар икки томонидан ϑ_x^2 бўйича ҳосила олайлик:

$$\frac{\partial F}{\partial \vartheta^2} \frac{\partial \vartheta^2}{\partial \vartheta_x^2} = \frac{\partial F}{\partial \vartheta_x^2} = \frac{\partial F}{\partial \vartheta^2}, \quad (11)$$



6.3-расм.

$$\frac{\partial f(\vartheta_x^2)}{\partial \vartheta_x^2} \cdot f(\vartheta_y^2) f(\vartheta_z^2), \quad (12)$$

буларни тенглаштириб, сўнгра ҳар икки томонини (10) ифодага бўлиб, ушбуни топамиз:

$$\frac{\partial F(\vartheta^2)}{F \partial \vartheta^2} = \frac{\partial f(\vartheta_x^2)}{f(\vartheta_x^2) d\vartheta_x^2}. \quad (13)$$

Худди шунингдек, бошқа ϑ_y , ϑ_z проекциялар учун ҳам (13) каби ифодаларни ёзиш мумкин. Сўнгра уларнинг ҳар доим бир-бирларига тенглигидан улар бирор доимий сон $\beta > 0$ га тенг эканлиги келиб чиқади, яъни:

$$\frac{1}{F} \frac{\partial F(\vartheta^2)}{\partial \vartheta^2} = \frac{1}{f(\vartheta_x^2)} \frac{\partial f(\vartheta_x^2)}{d\vartheta_x^2} = \frac{1}{f(\vartheta_y^2)} \frac{\partial f(\vartheta_y^2)}{d\vartheta_y^2} = \frac{1}{f(\vartheta_z^2)} \frac{\partial f(\vartheta_z^2)}{d\vartheta_z^2} = -\beta. \quad (14)$$

Бундан

$$F(\vartheta) = Ae^{-\beta\vartheta^2}, \quad f(\vartheta_i) = Be^{-\beta\vartheta_i^2} \quad (15)$$

тақсимот қонунини топамиз. β нинг мусбат қилиб олингани термодинамикадаги муносабатларга мос келади. (8) ва (15) муносабатлардан $A = B^3$ эканлиги келиб чиқади.

A (ёки B) ни нормалаш шарти

$$B \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\beta\vartheta_i^2} d\vartheta_i = 1 \quad (16)$$

дан аниқланади: $B = (\beta/\pi)^{1/2}$. Демак,

$$f(\vartheta_i) = \left(\frac{\beta}{\pi}\right)^{1/2} e^{-\beta\vartheta_i^2}, \quad (17)$$

$$F(\overrightarrow{\vartheta}) = \left(\frac{\beta}{\pi}\right)^{3/2} e^{-\beta(\vartheta_x^2 + \vartheta_y^2 + \vartheta_z^2)}. \quad (18)$$

(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

$$dn(\vartheta_x, \vartheta_y, \vartheta_z) / d\vartheta_x d\vartheta_y d\vartheta_z = F(\overrightarrow{\vartheta}) \quad (19)$$

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 одатдаги тушунтирилишига зиддир. Бу зиддият айниқса бир

ўлчовли ҳолни қаралаётганда яққол намоён бўлади. Ҳақиқатдан ҳам, ўзгармас узунликка эга бўлган оралиқ ϑ_x , $\vartheta_x + d\vartheta_x$ га тўғри келган молекулалар (нисбий) сони

$$dn(\vartheta_x) = f(\vartheta_x)d\vartheta_x. \quad (20)$$

(17) га асосан ϑ_x^2 камайиши билан $f(\vartheta_x)$ ва, демак, $dn(\vartheta_x)$ ортиб боради ва $\vartheta_x = 0$ да (анифи $\vartheta_x = 0$ ни ўз ичига олган оралиқда) $f(\vartheta_x)$ ва, демак, $dn(\vartheta_x)$ энг катта қийматга эга бўлади. Худди шунингдек, $dn(\vartheta_y)$, $dn(\vartheta_z)$ га нисбатан ҳам юқоридагиларни айтиш мумкин. Демак, яна ϑ нинг камайиши билан $F(\vartheta)$ нинг ортишини тушунишга келамиз. (Эслатамиз: $d\vartheta_x$, $d\vartheta_y$, $d\vartheta_z$ лар ўзгармас катталиклар деб ҳисобланади). Ҳосил бўлган бу зиддиятни (парадоксни) бартараф этиш учун эҳтимоллик dW ни одатдаги тушунтиришга тузатиш киритиш лозим: Ҳақиқатда $dW(\bar{\vartheta})$ мураккаб воқеанинг эҳтимоллиги: у $\bar{\vartheta}$ векторнинг учи ϑ_x , $\vartheta_x + d\vartheta_x$, ϑ_y , $\vartheta_y + d\vartheta_y$, ϑ_z , $\vartheta_z + d\vartheta_z$ оралиқларда бўлиш эҳтимоллиги (одатда шу иборани айтиш билан чекланилади). Бу эҳтимоллик — ансамбль элементлари эҳтимолликларининг текис (тeng) тақсимланиши ҳақидаги бизнинг постулатимизга асосан $d\vartheta_x d\vartheta_y d\vartheta_z$ ҳажмга пропорционал ва \vec{V} векторнинг қийматлари $(0, \bar{\vartheta})$ оралиқда бўлмаслик эҳтимоллиги (бу эҳтимоллик $\exp(-\beta\vartheta^2)$ га teng) кўпайтмасидан иборат. Бунда $(0, \bar{\vartheta})$ оралиқда $\bar{\vartheta}$ қийматининг бўлмаслик эҳтимоллиги $\exp(-\beta\bar{\vartheta}^2)$ оралиқ ўзунлиги ϑ камайгани сари ортиб боради ва у нол ўзунликка эга оралиқда $(0, 0)$ муқаррар воқеанинг эҳтимоллигига тенглашади, яъни $\exp(-\beta\bar{\vartheta}^2) = 1$ бўлади.

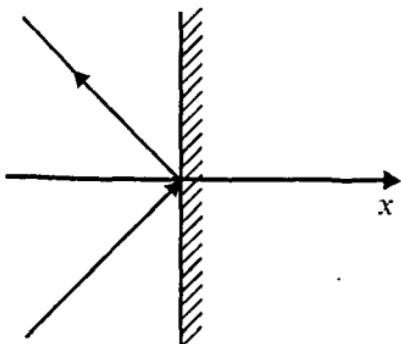
6.1-мисол. Молекуляр-кинетика асосида идиш деворига босимни аниқлаш.

Молекуляр-кинетик тасаввурга асосан, идиш деворига идеал газ молекулаларининг босими: бу бирлик юзага бирлик вақтда (масалан, $\Delta S = 1 \text{ см}^2$, $\Delta t = 1 \text{ с}$) молекулалар томонидан берилаётган импульсларга teng. OX ўқса тик бўлган идиш деворига фақат тезлик проекцияларидан $\vartheta_x > 0$ бўлганларигина импульс беради (қ. 6.4-расм), молекула деворга

урилиб қайтганда унинг тезлиги — ϑ_x га тенг бўлади. Демак, зарранинг (молекуланинг) идиш деворига бераётган импульси

$$m\vartheta_x - (-m\vartheta_x) = 2m\vartheta_x \quad (1)$$

бўлади. ϑ_x , $\vartheta_x + d\vartheta_x$ оралиқдаги бундай тезликли молекулалар сони



6.4-расм.

$$dn(\vartheta_x) = n \left(\frac{\beta}{\pi} \right)^{1/2} e^{-\beta \vartheta_x^2} d\vartheta_x. \quad (2)$$

Демак, бу молекулаларнинг идиш деворига бераётган импульслари

$$2m\vartheta_x \cdot dn(\vartheta_x) = 2mn \left(\frac{\beta}{\pi} \right)^{1/2} \vartheta_x e^{-\beta \vartheta_x^2} d\vartheta_x \quad (3)$$

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

$$2m\vartheta_x^2 \cdot dn(\vartheta_x) = 2mn \left(\frac{\beta}{\pi} \right)^{1/2} v_x^2 e^{-\beta \vartheta_x^2} d\vartheta_x. \quad (4)$$

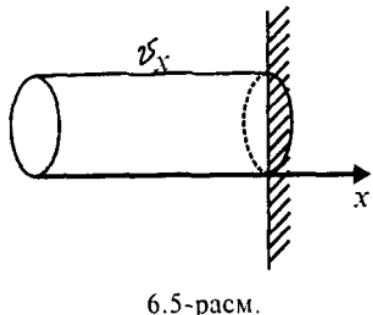
Юқоридаги босим таърифига асосан, босим P ни топиш учун (4) ни $(0, \infty)$ оралиқда интеграллаш керак (манфий йўналишдаги молекулалар деворга урилмайди!)

$$P = 2mn \left(\frac{\beta}{\pi} \right)^{1/2} \int_0^\infty V_x^2 e^{-\beta \vartheta_x^2} d\vartheta_x, \quad (5)$$

$$J = \int_0^\infty V_x^2 e^{-\beta \vartheta_x^2} d\vartheta_x = \left(\frac{1}{\beta} \right)^{3/2} \int_0^\infty x^2 e^{-x^2} dx = \frac{1}{\beta^{3/2}} \frac{\sqrt{\pi}}{4}.$$

J нинг бу қийматини (5) га қўйиб, P ни топамиз:

$$P = 2mn \left(\frac{\beta}{\pi} \right)^{1/2} \frac{1}{\beta^{3/2}} \frac{\sqrt{\pi}}{4} = \frac{mn}{2\beta}. \quad (6)$$



6.5-расм.

6.5-расмдан күринадики, бирлик юзага эга бўлган, ясовчиси V_x га тенг цилиндр ичидаги V_x тезликли ҳамма молекулалар 1 секундда идиш деворига бориб урилади.

Изоҳ. Максвелл тақсимотидаги номаълум β ни аниқлаш учун Клапейрон тенгламаси:

$$P = nkT \quad (7)$$

дан фойдаланамиз. (7) ни (6)- билан солишириб, идеал газ учун муҳим ифодани аниқлаймиз:

$$\beta = \frac{m}{2kT}. \quad (8)$$

6.2-мисол. Молекулаларнинг тезликнинг абсолют қийматлари бўйича тақсимланишини аниқлаш.

Бунда биз ϑ , $\vartheta + d\vartheta$ оралиқдаги молекулаларнинг нисбий сони $dn(\vartheta)$ ни ($dW(\vartheta)$ эҳтимолликни) аниқлайлик. (Битта зарра учун Гиббс ансамбли — бу идеал газдир!) Умумий ҳолда:

$$dW(E) = f_{\beta\nu}(E)dE = f(\vartheta)d(\vartheta). \quad (1)$$

Идеал газ учун

$$E = \frac{p^2}{2m} = \frac{m\vartheta^2}{2}, \quad (2)$$

$$dE = m\vartheta d\vartheta, \quad \nu = 3/2.$$

(2) ни назарда тутиб (1) дан қуйидагини оламиз:

$$f(\vartheta)d(\vartheta) = \frac{\beta^{3/2}}{\Gamma(3/2)} E^{1/2} e^{-\beta E} dE = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \vartheta^2 e^{-\frac{m\vartheta^2}{2kT}} d\vartheta, \quad (3)$$

бунда $\Gamma(3/2) = \sqrt{\pi}/2$, $\beta = 1/kT$ эканлиги эътиборга олинди. Демак, ϑ , $\vartheta + d\vartheta$ оралиқдаги молекулаларнинг нисбий сони $dn(V)/n$ ёки $dW(\vartheta)$ эҳтимоллик қуйидаги тақсимот қонуни билан аниқланади:

$$dn(\vartheta) = nf(\vartheta)d\vartheta, \quad (4)$$

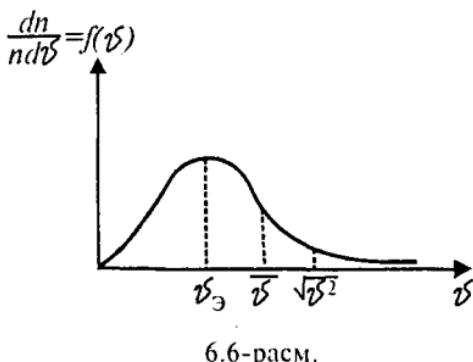
$$f(\vartheta) = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \vartheta^2 e^{-\frac{m\vartheta^2}{2kT}} \quad (5)$$

(5) ифода ҳам **Максвелл тақсимоти** деб аталади.

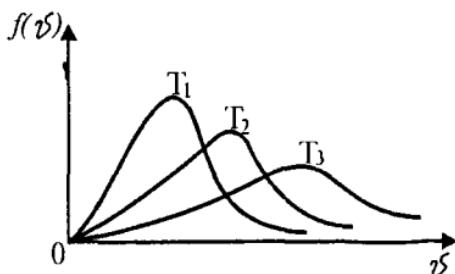
(5) муносабатнинг геометрик ифодасини қўрайлик (қ. 6.6-расм). 6.6-расмдан кўринадики, эгри чизик (буни Максвелл эгри чизиги дейилади) тезликкниң маълум ϑ , қийматида максимумдан ўтади, яъни ϑ , тезликли молекулалар сони энг кўп бўла-

ди ва ϑ , дан кичик ва ундан катта тезликли молекулаларнинг нисбий сони кичик бўлади. (5) дан кўринадики, бу функция $f(\vartheta)$ нинг максимум қиймати $\vartheta_0 = \sqrt{2 \frac{kT}{m}}$ (3.14-масалага қаранг) бўлганлигидан температура ортиши билан ўнг томонга силжиб боради. Масалан, $T_1 < T_2 < T_3$ ларда 6.7-расмда Максвелл эгри чизиқлари келтирилган¹.

Молекулаларнинг тезликлар бўйича тақсимоти қонуни — Максвелл тезликлар тақсимоти тажрибаларда бир неча марта синаб кўрилган ва ўз тасдифини топган. Шундай тажрибалардан бири — Штерн тажрибаси. Бу тажрибанинг тарҳи қуида келтирилган (6.9-расм). Бу тажрибада металл буглали бўлган печь атрофида икки коаксиал цилиндр айланади. Печь ичидаги металл буғи молекулалари мувозанат ҳолатда. Молекулалар печнинг K тирқиши ва S_1 ва S_2 тирқишларидан чиқиб, бу тирқишлар билан ички цилиндр тирқиши D бир тўғри чизиқда ётганда

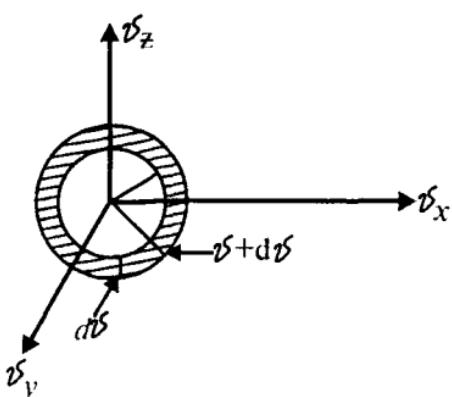


6.6-расм.



6.7-расм.

¹ (3) ифодада $4\pi\vartheta^2d\vartheta = dV(\vartheta)$ бор. Зарранинг (ёки зарраларнинг) ϑ , $\vartheta + d\vartheta$ оралиқда бўлиш эҳтимоллиги, албатта радиуслари r ва $r + dr$ бўлган сферик сиртлар орасидаги ҳажм $dV(\vartheta) = 4\pi\vartheta^2d\vartheta$ 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 бўлишлик эҳтимоллиги улар эҳтимолликлари (3) дан иборатdir (қ. 6.8 расм).



6.8-расм.

молекулалар D тирқишдан ўтиб ташқи цилиндр сиртга бориб ўтирадилар (ёпишадилар). Агар молекулаларнинг тезлиги жуда катта ва бир хил бўлса, улар тирқиши D нинг рўпарасига ташқи цилиндр ички сирти нинг бир жойига бориб ўтирадар (ёпишар) эдилар. Аммо молекуланинг тезликлари Максвелл тезликлар тақсимотига бўйсунса, улар ташқи цилиндр сиртига маълум ҳар хил қалинликда ўтиради. ϑ , тезликка мос келган ташқи цилиндр жойига энг кўп молекулалар бориб ўтирганлиги учун у жойда нисбатан қалин қатлам ҳосил бўлади. Ҳосил бўлган қатламни текшириш молекулаларнинг тезликлар бўйича тақсимоти — Максвелл тақсимоти қонуенинг ўринли эканлигини кўрсатди.

Максвелл тақсимоти татбиқига оид масалалар кўрайлил.

6.3-масала. Идеал зарраларнинг тақсимот функцияси ва статистик интеграли Z_1 аниқлансаннин.

Е ч и ш. Умумий ҳолда:

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

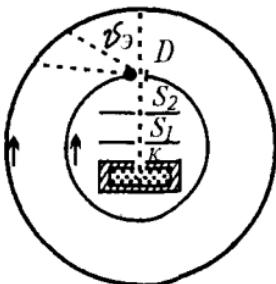
$$\frac{1}{Z} = \frac{\beta^{\nu} h^{\nu} q}{A \Gamma(\nu + 1)}. \quad (2)$$

Шунинг учун қуйидагини ёзищимиз мумкин:

$$E = \frac{m \vartheta^2}{2} = \frac{p^2}{2m} = \frac{1}{2m} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2). \quad (3)$$

2ν — энергия E ни (гамильтонианни) аниқлайдиган ўзгарувчилар сони. Бу қаралаётган ҳолда $S = 3$, $2\nu = 3$ бўлади. У ҳолда

$$\frac{1}{Z_1} = \frac{h^{3\nu} \beta^{3/2}}{A \Gamma\left(\frac{3}{2} + 1\right)}. \quad (4)$$



6.9-расм.

$$\Gamma = \int dxdydz \int dP_x dP_y dP_z = V \cdot \frac{4\pi}{3} (2mE)^{3/2} = A \cdot E^{3/2},$$

$$E \leq \frac{1}{2m} (P_x^2 + P_y^2 + P_z^2),$$

$$A = V \frac{4\pi}{3} (2m)^{3/2};$$

$$\Gamma \left(\frac{3}{2} + 1 \right) = \frac{3}{2} \Gamma \left(3/2 \right) = \frac{3}{2} \frac{1}{2} \Gamma \left(\frac{1}{2} \right) = \frac{3\sqrt{\pi}}{4}, \quad \beta = 1/kT.$$

Демак, идеал газ статистик интегралы Z_1 учун ушбу ифодани оламиз:

$$\frac{1}{Z_1} = \frac{1}{V} \left(\frac{h^2}{2\pi m k T} \right)^{3/2}. \quad (5)$$

Идеал газнинг тақсимоти функцияси

$$f(E) = \frac{1}{Z_1} e^{-\beta E}, \quad (6)$$

кўринишда аниқланди.

6.4-масала. Идеал газ молекулаларининг тезликнинг абсолют қийматлари бўйича тақсимоти аниқлайдисин.

Е ч и ш. Идеал газ — битта зарра учун статистик ансамбл эканлигини назарда тутиб,

$$E = \frac{m\vartheta^2}{2}, \quad \vartheta^2 = \vartheta_x^2 + \vartheta_y^2 + \vartheta_z^2 \quad (1)$$

ифодани ёзамиз. Бу ҳолда $2v = 3$. Демак, тақсимот функцияси

$$dW(E) = dW(\vartheta) = \frac{\beta^{3/2}}{\Gamma(3/2)} E^{1/2} e^{-\beta E} dE, \quad (2)$$

$$dE = m\vartheta d\vartheta, \quad \Gamma(3/2) = \sqrt{\pi}/2. \quad (3)$$

Демак, изланаётган тақсимот функцияси ифодасини топамиз:

$$dW(\vartheta) = f(\vartheta) d\vartheta = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi k T} \right)^{3/2} \vartheta^2 e^{-\frac{mv^2}{2kT}} d\vartheta, \quad (4)$$

бунда эҳтимолликлар зичлиги

$$f(\vartheta) = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi\theta} \right)^{3/2} \vartheta^2 e^{-\frac{m\vartheta^2}{2\theta}}, \quad \theta = kT. \quad (5)$$

Бу Максвелл тақсимот функциясидир.

1-и з о х. Идеал газ учун тажриба күрсатадыки, $\theta = kT$.
 2-и з о х. Идеал газ — Гиббс ансамбли. Ансамбл элементтері — битта зарра.

6.5-масала. Тизим N та классик идеал заррадан иборат бўлсин. Қуйидаги эҳтимолликлар аниқлансан:

а) p импульс қийматининг p , $p + dp$ оралиқда бўлиши; бунда

$$E = p^2 / 2m, \quad p^2 = p_1^2 + p_2^2 + \dots + p_{3N}^2; \quad (1)$$

б) p_1, p_2, \dots, p_{3N} импульслар қийматларининг

$$\begin{aligned} & p_1, p_1 + dp_1, \\ & p_2, p_2 + dp_2, \\ & \dots \\ & p_{3N}, p_{3N} + dp_{3N} \end{aligned} \quad (2)$$

оралиқларда бўлиши;

в) P_1, P_2, \dots, P_{3N} импульслар қийматларининг (2) оралиқларда бўлиши, умумлашган q_1, q_2, \dots, q_{3N} координаталар қийматларининг

$$\begin{aligned} & q_1, q_1 + dq_1, \\ & \dots \\ & q_{3N}, q_{3N} + dq_{3N} \end{aligned} \quad (3)$$

оралиқларда бўлиши.

Е ч и ш. (1) дан кўрамизки, гамильтониан (энергия E) ни аниқлайдиган ўзгарувчилар сони $3N$ га тенг, яъни $2v = 3N$.

а) $2v = 3N$ ва (1) ни назарда тутиб, энергия ва, демак, импульс қийматлари учун изланаётган эҳтимоллик $dW(p)$ ни ёзамиз:

$$\begin{aligned} dW(E) = dW(p) &= \frac{\beta^{3N/2}}{\Gamma(3N/2)} E^{\frac{3N}{2}-1} e^{-\beta E} dE = \\ &= \left(\beta^{3N/2} / \Gamma(3N/2) \right) \frac{1}{m} \left(\frac{1}{2m} \right)^{\frac{3N}{2}-1} P^{3N-1} e^{-\beta E} dP. \end{aligned} \quad (4)$$

Агар N — жуфт бўлса, $\Gamma(3N/2) = \left(\frac{3N}{2} - 1\right)!$ Агар N тоқ бўлса,

$$\Gamma\left(\frac{3N}{2}\right) = \left(\frac{3N}{2} - 1\right)\left(\frac{3N}{2} - 3\right) \dots \frac{3}{2} \Gamma\left(\frac{1}{2}\right).$$

б) (1) даги

$$p^2 = p_1^2 + p_2^2 + \dots + p_{3N}^2$$

$3N$ ўлчамли импульслар фазосидаги шар тенгламасидир. Бу шарнинг ҳажми:

$$V_{3N}(p) = C_{3N} p^{3N}.$$

Радиуслари p ва $p + dp$ бўлган гиперсфералар орасидаги ҳажм

$$dV_{3N}(p) = 3NC_{3N}p^{3N-1}dp \quad (5)$$

бўлади. Аёнки, $N = 1$ да $C_3 = 4\pi/3$. (5) ифодани назарда тутиб, (4) эҳтимолликни қайта ёзамиш:

$$dW(p) = \frac{\beta^{3N/2}}{3NC_{3N}\Gamma(3N/2)} \frac{1}{m} \left(\frac{1}{2m}\right)^{\frac{3N}{2}-1} e^{-\beta E} dV_{3N}(p), \quad (6)$$

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 $dp_1 dp_2 \dots dp_{3N}$ бўйича интеграллаш мумкин, яъни:

$$\int_0^\infty dV_{3N}(p) = \int_{-\infty}^{+\infty} \dots \int_{-\infty}^{+\infty} dp_1 dp_2 \dots dp_{3N}. \quad (7)$$

Аmmo $f_{3N}(p)dV_{3N}(p)$ ва $f_{3N}(p_1, p_2, \dots, p_{3N}) dp_1 dp_2 \dots dp_{3N}$ лардаги эҳтимолликлар зичликлари $f_{3N}(p)$ ва $f(p_1, p_2, \dots, p_{3N})$ ларни тенглаштириш учун p нинг ҳар бир қийматини p_1, p_2, \dots, p_{3N} лардан неча хил усувлар билан олиниш сонини ҳисобга олиш зарур.

Ҳар бир зарранинг p_x, p_y, p_z ларининг алмаштириш зарранинг янги энергиясига олиб келмайди. Шу сабабли усувлар сонини ҳисоблаганда бундай алмаштиришларни эътиборга олмаймиз. Бу ҳолда

$$E = E_1 + E_2 + \dots + E_N$$

бўлганлигидан p (ёки E) қийматни ("сўзни") ҳосил қилувчи элементлар ("ҳарфлар") сони N га тенг бўлади. Бу элемент-

лар N та хоналарда (зарраларда) жойлашади. Маълумки, N 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 қуйидагида ёзишимиз мумкин:

$$f(p)dp_1 dp_2 \dots dp_{3N} = f(E_1)dp_x, dp_y dp_z \dots f(E_N)dp_{xN} dp_{yN} dp_{zN} \quad (8)$$

Ўнг томондаги кўпайтмаларнинг ҳар бири $f(E_i)dp_x dp_y dp_z$ бир заррага тегишли эҳтимоллик. Зарралар классик идеал зарралар эканлигини эътиборда тутамиз. Энергияси ёки импульси $E, E + dE$ ёки $p, p + dp$ да бўлган ва ҳамда гиперкублардан бирида (яъни (2) оралиқда) бўлиш эҳтимоллиги $dW_p(p_1, p_2, \dots, p_{3N}) = f_p(p_1, p_2, \dots, p_{3N})dp_1 dp_2 \dots dp_{3N}$ ни топиш учун (8) ни усуллар сони N^N га кўпайтириш лозим, яъни:

$$\begin{aligned} dW_p &= f_p(p_1, \dots, p_{3N})dp_1 dp_2 \dots dp_{3N} = N^N f(p)dp_1 dp_2 \dots dp_{3N} = \\ &= N^N \frac{\beta^{3N/2} \frac{1}{m} \left(\frac{1}{2m}\right)^{\frac{3N}{2}-1}}{3NC_{3N} \Gamma(3N/2)} \times \\ &\times e^{-\beta E} dp_1 dp_2 \dots dp_{3N} = N^N \frac{(\beta/2m)^{3N/2}}{C_{3N} \Gamma\left(\frac{3N}{2}+1\right)} e^{-\beta E} dp. \end{aligned} \quad (9)$$

Изланаётган (2) оралиқдаги $dW_p(p, \dots, p_{3N})$ эҳтимоллик (9) ифода орқали аниқланади. Ўқоридагиларни солиширишдан

$$dV_{3N}(p) = N^N dp_1 dp_2 \dots dp_{3N} \quad (10)$$

экани келиб чиқади.

Бу ерда шуни таъкидлаш лозимки, (9) ни p_1, p_2, \dots, p_{3N} лар бўйича $(-\infty, +\infty)$ оралиқда интегралланганда, $f(p)$ нинг dV_p бўйича $(0, \infty)$ оралиқдаги интеграли билан бир хил бўлиши учун уни N^N га бўлиш керак¹.

¹ Бу масаланинг статистик физикадаги баёнида (9) интегрални E_1, E_2, \dots, E_N ларнинг ўрин алмаштиришлари сони $N!$ га бўладилар. Бу эса, N^N усуллар сонининг бир қисмидир.

Энди (9) ифодадаги C_{3N} ни аниқлайлык. Бунинг учун қуидаги интегрални икки хил усул билан ҳисоблаймиз:

$$V_n = C_n x^n, \quad dV_n = n C_n x^{n-1} dx$$

эканлигини күзда тутиб, ёзамиз:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dx_1 e^{-x_1^2} \dots \int_{-\infty}^{+\infty} dx_n e^{-x_n^2} = \left[\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-x^2} dx \right]^n = \pi^{n/2}, \quad (11)$$

$$\begin{aligned} & \int_{-\infty}^{+\infty} \dots \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\langle x_1^2 + x_2^2 + \dots + x_n^2 \rangle} dx_1 dx_2 \dots dx_n = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-x^2} dV_n(x) = \\ & = n C_n \int_0^{\infty} e^{-x^2} x^{n-1} dx = C_n \frac{n}{2} \int_0^{\infty} e^{-y} y^{\frac{n-1}{2}} dy = C_n \Gamma\left(\frac{n}{2} + 1\right). \end{aligned} \quad (12)$$

(11) ва (12) дан:

$$C_{3N} = \pi^{3N/2} / \Gamma\left(\frac{3N}{2} + 1\right). \quad (13)$$

(13) ни назарда тутиб, (9) ни бундай ёзамиз:

$$\begin{aligned} dW_p(p_1, p_2, \dots, p_{3N}) &= N^N \beta^{3N/2} \left(\frac{1}{2m}\right)^{3N/2} \pi^{3N/2} e^{-\beta E} dp_1 dp_2 \dots dp_{3N} = \\ &= N^N \left(\frac{\beta}{2\pi m}\right)^{\frac{3N}{2}} e^{-\beta E} dp_1 dp_2 \dots dp_{3N}. \end{aligned} \quad (14)$$

в) Ташқи майдон бўлмагандаги идеал классик зарралар идиш ҳажми V да текис тақсимланади. Шу сабабли умумлашган координаталарнинг (3) оралиқда бўлиш эҳтимоллиги $dW(q_1, q_2, \dots, q_{3N})$ қуидагича аниқланади:

$$dW(q_1, q_2, \dots, q_{3N}) = \frac{dq_1 dq_2 dq_3}{V} \dots \frac{dq_{3N-2} dq_{3N-1} \dots dq_{3N}}{V}. \quad (15)$$

Умумлашган импульслар ва умумлашган координаталарнинг бир вақтда (2) ва (3) оралиқларда бўлиш эҳтимоллиги (14) ва (15) эҳтимолликларнинг кўпайтмасига тенг, яъни:

$$\begin{aligned} dG(p_1, p_2, \dots, p_{3N}; q_1, q_2, \dots, q_{3N}) &= \left(\frac{N}{V}\right)^N \left(\frac{\beta}{2\pi m}\right)^{\frac{3N}{2}} \times \\ &\times e^{-\beta E} dp_1 dp_2 \dots dp_{3N} dq_1, \dots, dq_{3N}. \end{aligned} \quad (16)$$

Бу ифодада

$$d\Gamma = dp_1 \dots dp_{3N} \dots dq_1 \dots dq_{3N},$$

[энергия вақт] 3N ўлчамликка эга ва, демак, эҳтимолликлар зичлиги ҳам [энергия вақт] 3N ўлчамликка эгадир. Аммо математик нуқтаи назардан эҳтимолликлар зичлиги ўлчамсиз микдор бўлгани маъқул.

Шу сабабли, (16) ни ўлчамлиги [эрг · сек] бўлган \hbar^{3N} га бўлиб, \hbar^{3N} га кўпайтирамиз, яъни:

$$dG = \left(\frac{N}{V}\right)^N \left(\frac{\hbar^2 \beta}{2\pi m}\right)^{3N/2} e^{-\beta E} \frac{d\Gamma}{\hbar^{3N}} = f(E) dn \quad (17)$$

Бунда:

$$dn = d\Gamma/\hbar^{3N}, \quad f(E) = \frac{1}{Z} e^{-\beta E}, \quad (18)$$

$$\frac{1}{Z_N} = \left(\frac{N}{V}\right)^N \left(\frac{\hbar^2 \beta}{2\pi m}\right)^{3N/2}. \quad (19)$$

Z_N бу ерда N та идеал заррадан ташкил топган газнинг статистик интеграли.

6.6-масала. Идеал газ зарраларининг бир-бирига боғлиқ эмаслигидан фойдаланиб, аввалги масаладаги $dW(p, q)$ эҳтимолликни аниқланг.

Е ч и ш. Умумлашган импульсларнинг (2) оралиқда, умумлашган координаталарнинг эса (3) оралиқда бўлиш эҳтимоллиги $dW(p, q)$ қуйидаги эҳтимолликларнинг кўпайтмасидан иборат:

$$dW_i(P_x, P_y, P_z; q_x, q_y, q_z) = \frac{1}{Z_i} e^{-\beta E} dn_i; \quad i = 1, 2, \dots, N,$$

$$dn_i = dP_x dP_y dP_z dq_x dq_y dq_z / \hbar^3, \quad \frac{1}{Z_i} = \frac{1}{V} \left(\frac{\hbar^2 \beta}{2\pi}\right)^{3/2}. \quad (20)$$

Зарралар бир-бирига боғлиқ бўлмагани учун изланаётган $dW(p, q)$ эҳтимоллик dW , эҳтимолликларнинг ўзаро кўпайтмасига мутаносиб, яъни:

$$dW(p_1, p_2, \dots, p_{3N}; q_1, \dots, q_{3N}) \sim \prod_i dW_i. \quad (21)$$

Бу ерда E нинг қийматини E_1, E_2, \dots, E_N лардан N^N та усул билан ҳосил қилиш мумкинлигини (холатнинг айниш каралигини) ҳисобга олсак, изланаётган ифодаларни оламиз,

$$dW(p, q) = N^N \prod_i dW_i = \\ = \left(\frac{N}{V}\right)^N \left(\frac{\beta}{2\pi m}\right)^{3N/2} e^{-\beta E} dp_1 \dots dq_{3N} = \frac{1}{Z_N} e^{-\beta E} dn, \quad (22)$$

$$\frac{1}{Z_N} = \left(\frac{N}{V}\right)^N \left(\frac{\hbar^2 \beta}{2\pi m}\right)^{3N/2}. \quad (23)$$

1-изоҳ. (9) ва (22) ларни солишириб,

$$C_{3N} = \frac{\pi^{3N/2}}{\Gamma\left(\frac{3N}{2} + 1\right)}$$

эканлигини кўрамиз.

2-изоҳ. Аввалги масалани бошқа усул билан ечиш мумкин. Бизга статистик интеграл ифодаси маълум:

$$\frac{1}{Z_N} = \frac{\beta^v h^3 q}{A \Gamma(v+1)} \quad ; \quad (24)$$

Бунда:

$$E = \sum_i E_i, \quad E_i = \frac{1}{2m} (P_{ix}^2 + P_{iy}^2 + P_{iz}^2) \quad (25)$$

Бу ҳолда $2v = 3N$ ёки

$$v = \frac{3N}{2}, \quad s = 3N. \quad (26)$$

E ни ҳосил қилувчи усуллар сони $g = N^N$. Энди $\Gamma(v+1)$ ва A ни ҳисоблаш лозим.

Агар N жуфт бўлса, $\Gamma\left(\frac{3N}{2} + 1\right) = \frac{3N}{2}!$.

Агар N тоқ бўлса, $\Gamma\left(\frac{3N}{2} + 1\right) = \frac{3N}{2} \left(\frac{3N}{2} - 1\right) \dots \frac{3}{2} \Gamma\left(\frac{1}{2}\right)$.

Фазавий фазо ҳажми

$$\Gamma = AE^v = AE^{3N/2}. \quad (27)$$

Иккинчи томондан,

$$\Gamma = \int dq dp = V^N \cdot \int_{E \leq \frac{1}{2m}(P_1^2 + P_2^2 + P_3^2)} dp = V^N \cdot C_{3N} (2mE)^{3N/2} = \\ = V^N C_{3N} (2m)^{3N/2} E^{3N/2}. \quad (28)$$

(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 натижада (23) ни оламиз.

6.7-масала. m массали зарра бир ўлчовли фазода (кутида) $(0, l)$ оралиқда ҳаракатланаётпир (6.10 расм). Шу зарранинг квант ҳолатлари сонини аниқланг ва уни фазавий фазо билан солишириңг.

Е ч и ш. Бу ҳол учун Шредингер тенгламаси қуйидаги-дек бўлади:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \psi(x) = E\psi(x). \quad (1)$$

Бу тенгламанинг ечими

$$\psi(x) = A e^{\frac{i\sqrt{2mE}}{\hbar}x} + B e^{-i\frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}x}.$$

Эйлер формуласидан фойдаланиб, буни

$$\psi(x) = a \sin \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} x + b \cos \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} x \quad (2)$$

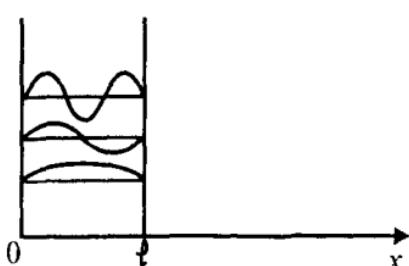
кўринишда ёзиш мумкин. Идиш деворида $x = 0, x = l$ да

$$\psi(0) = \psi(l) = 0 \quad (3)$$

бўлсин. Бу ҳолда умумий ечим (2)

$$\psi(x) = a \sin \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} x \quad (4)$$

кўринишга келади, чунки бу чегаравий ҳолда $\psi(l) = 0$ бўлиши талаб этилади.



6.10-расм.

$$\psi(l) = a \sin \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} l = 0$$

дан

$$\frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} l = n\pi, \quad n = 1, 2, \dots \quad (5)$$

екани келиб чиқади. Бундан:

$$E_n = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2ml^2} n^2 = \frac{\hbar^2}{8ml^2} n^2. \quad (6)$$

Бундан ҳолатлар сони n ни топамиз:

$$n = \sum_{E_n \leq E} l_i = \sqrt{\frac{8ml^2 E}{\hbar^2}} = \frac{\sqrt{8ml^2 E}}{\hbar} = \frac{\Gamma}{\hbar}. \quad (7)$$

Бунда фазавий фазо ҳажми

$$\Gamma = \sqrt{8ml^2 E} = 2l\sqrt{2mE} = AE^{1/2} \quad (8)$$

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 Z , қаноник тақсимот ва Максвелл тезликлар тақсимотини ҳолатлар зичлиги ифодасидан фойдаланиб аниқланг.

Ечиш. Бир ўлчовли ҳол учун $E(V) = m\vartheta_x^2 / 2$, демак,

$$\vartheta = 1/2, \quad s = 1, \quad g = 1.$$

Бир ўлчовли ҳол учун зарранинг энергияси (6.7-масала-га қ.).

$$E = \frac{\hbar^2}{8mL^2} n^2, \quad (1)$$

бунда L — "қути" нинг кенглиги. Бундан:

$$\frac{dE}{dn} = E^{1/2} \left(\frac{\hbar^2}{2mL^2} \right)^{1/2}. \quad (2)$$

Z нинг ифодаси

$$\frac{1}{Z} = \frac{\beta^v}{\Gamma(v)} E^{v-1} \frac{dE}{dn} \quad (3)$$

дан, (2) ни эътиборга олиб, ушбуни топамиз:

$$\frac{1}{Z} = \frac{1}{L} \left(\frac{\beta \hbar^2}{2\pi m} \right)^{1/2}. \quad (4)$$

Демак, каноник тақсимот функцияси:

$$f(p, q) = \frac{1}{L} \left(\frac{\beta h^2}{2\pi m} \right)^{1/2} e^{-\beta E}. \quad (5)$$

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 қўйидагини топамиз:

$$f(\vartheta_x) d\vartheta_x = \left(\frac{\beta m}{2\pi} \right)^{1/2} e^{-\frac{mV_x^2}{2kT}} d\vartheta_x \quad (6)$$

Бунда $f(\vartheta_x)$ бир ўлчамли ҳол учун Максвелл тезликлар тақсимотидир.

6.9-масала. m массали зарра L ёнли куб ичидаги ҳаракатланаётир. Ҳолатлар сони ва фазавий фазони аниқланг.

Ечиш. Бу ҳол учун Шредингер тенгламаси:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi = E\psi; \Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}. \quad (1)$$

Ечимни

$$\psi(x, y, z) = X(x) Y(y) Z(z) \quad (2)$$

кўринишда излаймиз. (2) ни (1) га қўйиб, ёзамиз:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{X''}{x} - \frac{\hbar^2}{2m} \frac{Y''}{y} - \frac{\hbar^2}{2m} \frac{Z''}{z} = E, \quad (3)$$

$$X'' = \frac{\partial^2 X}{\partial x^2}, \quad Y'' = \frac{\partial^2 Y}{\partial y^2}, \quad Z'' = \frac{\partial^2 Z}{\partial z^2}.$$

(3)да ҳар бир ҳад x ёки y ка, ёки z га боғлиқ бўлиб, уларнинг йифиндиси доимий E га тенг. Демак, ҳар бир ҳад доимий сонга тенгдир, яъни:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 X}{dx^2} = E^{(1)}, \quad -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 Y}{dy^2} = E^{(2)}, \quad -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 Z}{dz^2} = E^{(3)} \quad (4)$$

Авалги масаланинг ечимиidan фойдаланиб, қуидагича ёзимиз мумкин:

$$\psi(x, y, z) = S \sin \frac{n_1 \pi}{L} x \sin \frac{n_2 \pi}{L} y \sin \frac{n_3 \pi}{L} z, \quad (5)$$

$$E_n = E^{(1)} + E^{(2)} + E^{(3)} = \frac{\hbar^2}{8mL^2} (n_1^2 + n_2^2 + n_3^2). \quad (6)$$

Демак, ҳолатлар сонини белгилаймиз:

$$\sum_{E_n \leq E} l = \sum_{\frac{n_1^2 + n_2^2 + n_3^2}{\hbar^2} \leq \frac{8mL^2}{\hbar^2}} l \quad (7)$$

E етарли даражада катта бўлганда:

$$n_1^2 + n_2^2 + n_3^2 = \frac{8mL^2}{\hbar^2} E. \quad (8)$$

(8) ни шар тенгламаси деб қараб, бу шарнинг ҳажмини аниқлаймиз:

$$V_n = \frac{4\pi}{3} \left(\frac{8mL^2}{\hbar^2} E \right)^{3/2}. \quad (9)$$

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:

$$\frac{V_n}{8} = \frac{1}{8} \frac{4\pi}{3} \left(\frac{8mL^2}{\hbar^2} E \right)^{3/2} \quad (10)$$

Демак, ҳолатлар сони:

$$\sum_{E_n \leq E} l = \frac{4\pi}{3} \frac{V}{\hbar^3} (2mE)^{3/2} = \frac{\Gamma}{\hbar^3}, \quad (11)$$

$$\Gamma = AE^{3/2}, \quad L^3 = V, \quad A = V \frac{4\pi}{3} (2m)^{3/2}. \quad (12)$$

Изоҳ. Классик ҳолда фазавий фазо Γ ни бевосита қуидагича аниқланади:

$$\Gamma = \int_{\frac{p^2}{2m} \leq E} d\vec{q} d\vec{p} = V \frac{4\pi}{3} (2mE)^{3/2}$$

Бу ифода (12)га мос келади.

6.10-масала. $N = 1$ бўлганда статистик интегрални ҳисобланг.

Ечиш. Биринчи усул. Бу масалада $g=1$, $s=3$, $2\nu=3$; Z ни ҳисоблаймиз:

$$\begin{aligned} Z &= \frac{1}{h^3} \int e^{-\beta \frac{1}{2m}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)} dp_x dp_y dp_z dq_x dq_y dq_z = \\ &= \frac{V}{h^3} \int e^{-\beta \frac{1}{2m}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)} dp_x dp_y dp_z = \\ &= \frac{V}{h^3} \left(\frac{2m}{\beta} \right)^{3/2} \left[\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-x^2} dx \right]^3 = V \left(\frac{2\pi m}{h^2 \beta} \right)^{3/2}. \end{aligned} \quad (13)$$

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 қуидагини оламиз:

$$\frac{1}{Z_1} = \frac{1}{V} \left(\frac{h^2 \beta}{2\pi m} \right)^{3/2} \quad (14)$$

6.11-масала. N та идеал газ учун статистик интегрални ҳисобланғ.

Ечиш. Биринчи усул. Бу ҳолда $s=3N$, $2\nu=3N$, $g=N^\nu$ ни ҳисоблаймиз.

$$\begin{aligned} Z_N &= \frac{1}{h^{3N} N^N} \int e^{-\beta E_p} dp dq = \frac{V^N}{h^{3N} N^N} \int e^{-\beta E_p} dp = \\ &= \frac{V^N}{h^{3N} N^N} \cdot \left(\frac{2m}{\beta} \right)^{3N/2} \left[\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-x^2} dx \right]^{3N} = \left(\frac{V}{N} \right)^N \left(\frac{2\pi m}{h^2 \beta} \right)^{3N/2}. \end{aligned} \quad (15)$$

Иккинчи усул

$$I_E = \int dp dq = V^N \int dp,$$

$$2mE = p^2 = p_1^2 + p_2^2 + \dots + p_{3N}^2$$

дан шар ұажми

$$\int dp = C_{3N} (2mE)^{3N/2}. \quad (17)$$

Бунда

$$C_{3N} = \pi^{3N/2} / \Gamma\left(\frac{3N}{2} + 1\right). \quad (18)$$

Демак,

$$A = (2\pi m)^{3N/2} \frac{V^N}{\Gamma\left(\frac{3N}{2} + 1\right)}. \quad (19)$$

Буни назарда тутиб, Z_N ифодани ёзамиш:

$$\frac{1}{Z} = \left(\frac{N}{V}\right)^N \left(\frac{\hbar^2 \beta}{2\pi m}\right)^{3N/2}. \quad (20)$$

(15) ва (20) ифодалар бир хил.

6.12-масала. Чизиқли гармоник осцилляторнинг статистик интегралини ҳисобланг.

Е ч и ш. Чизиқли гармоник осциллятор учун

$$s = 1, 2\nu = 2, g = 1,$$

статистик интеграл Z ни ҳисоблаймиз:

$$Z = \frac{1}{h} \int e^{-\beta E} dp dq. \quad (1)$$

Бунда:

$$E = \frac{p^2}{2m} + \frac{kx^2}{2}. \quad (2)$$

Демак,

$$Z = \frac{1}{h} \frac{2\pi}{\beta} \left(\frac{m}{k}\right)^{1/2} = \frac{1}{\beta \hbar \omega}, \quad (3)$$

бунда $(k/m)^{1/2} = \omega$ әканлиги назарда тутилди. Энди Z ни иккинчи усул бўйича ҳисоблайлик:

$$\frac{1}{Z} = \frac{\hbar \beta}{A}; \quad \Gamma(2) = 1. \quad (4)$$

(2) ифода яримўқлари

$$a = \sqrt{2mE}, \quad b = \sqrt{2E/k}$$

бўлган эллипснинг тенгламаси. Эллипс билан чегараланган фазо ("ҳажм" $\Gamma_E = AE$) қуидагича аниқланади:

$$\Gamma_E = \pi ab = 2\pi E/\omega.$$

Демак,

$$A = 2\pi/\omega.$$

Шундай қилиб, Z үчун

$$\frac{1}{Z} = \beta \hbar \omega \quad (5)$$

ни топамиз. (3) ва (5) ифодалар бир хил. Энди чизиқли осцилляторнинг энергияси дискрет

$$E_n = \hbar \omega \left(n + \frac{1}{2} \right) \quad (6)$$

қийматлар қабул қилишини ҳисобга олиб, статистик йифинди

$$Z = \sum_n e^{-\beta_0 E_n} \quad (7)$$

ни ҳисоблайлик. (6) ни назарда тутиб (7) ни қуйидагича ёзиш мумкин:

$$Z = e^{-x/2} \sum_{n=0}^{\infty} e^{-nx}, \quad (8)$$

бунда $x = \beta_0 \hbar \omega$ (8) да йифинди камаювчи геометрик прогрессия. Шунинг учун

$$\sum_{n=0}^{\infty} e^{-nx} = \frac{1}{1-e^{-x}}. \quad (9)$$

(8) ва (9) лардан

$$Z = \frac{1}{e^{x/2} - e^{-x/2}}. \quad (10)$$

Бизнинг усулимизда $\beta = \nu/U$. Бу қаралаётган ҳол учун $\beta = 1/U$; бунда U — чизиқли осцилляторнинг ўртача энергияси. Бу ўртача энергия умумий ҳолда

$$U = \frac{\hbar \omega}{2} \frac{e^{x/2} + e^{-x/2}}{e^{x/2} - e^{-x/2}}, \quad x = \hbar \omega / kT \quad (11)$$

эканлигини ҳисобга олсақ, 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) йифинди (дискрет қийматлар учун) усууллар 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.

Е ч и ш. Осциллятор тенгламаси

$$\frac{p_x^2}{2m} + \frac{kx^2}{2} = E. \quad (1)$$

Буни

$$\frac{p_x^2}{2mE} + \frac{x^2}{2E/k} = 1 \quad (2)$$

кўринишда ёзиб, у эллипс тенгламаси эканлигини кўрамиз. E энергияли осцилляторнинг фазавий фазоси ҳажми (у сиртдан иборат бўлади)

$$S_E = \pi \sqrt{2mE} \sqrt{\frac{2E}{k}} = \frac{2\pi E}{\sqrt{k/m}} = \frac{2\pi E}{\omega}, \quad (3)$$

бу ерда $\omega = \sqrt{k/m}$ даврий частота.

S_E ни h га бўлиб, ҳолатлар сонини топамиз:

$$\frac{S_E}{h} = \frac{2\pi E}{\hbar\omega} = \frac{E}{\hbar\omega}. \quad (4)$$

Квант механикасида энергиянинг қийматлари

$$E_n = \hbar\omega (n + 1/2) \quad (5)$$

ифода билан аниқланади. Демак, ҳолатлар сони

$$\sum_i l_i = \frac{E}{\hbar\omega} = n + \frac{1}{2}. \quad (6)$$

Икки эллипс орасидаги сиртни ("ҳажм"ни) аниқлайлик. (3) дан

$$S_n - S_{n-1} = \frac{2\pi}{\omega} \hbar\omega = h. \quad (7)$$

Энг кичик "ҳажм" элементи h га тенг.

Бу ерда

$$S = AE, \quad A = \frac{2\pi}{\omega} = \tau \sim \text{давр.} \quad (8)$$

6.14-масала. N та осциллятордан иборат тизимнинг фазавий фазо ҳажми, ҳолатлар сони, статистик йиғиндиси аниқлансин.

Е ч и ш. Бундай тизимнинг гамильтониани

$$H = \sum_i \left(\frac{p_i^2}{2m} + \frac{kq_i^2}{2} \right). \quad (1)$$

(1) да ўзгарувчиларни алмаштирайлик:

$$\frac{P_i^2}{2m} = x_i^2, \quad \frac{kq_i^2}{2} = x_i^2. \quad (2)$$

(2) ни эътиборга олиб, (1) ни ёзамиз:

$$E = \sum_{i=1}^{2N} x_i^2. \quad (3)$$

(3) ифода $2N$ ўлчовли шар (E ўзгармас) тенгламаси.

$$\begin{aligned} \Gamma(p, q) &= \int dp dq = (2mE)^{N/2} \cdot (2E/k)^{N/2} \int \prod_i dx_i = \\ &= \left(\frac{2E}{\omega}\right)^N \int \prod_i^{2N} dx_i = \left(\frac{2E}{\omega}\right)^N \frac{\pi^N}{\Gamma(N+1)} = \frac{(2\pi E/\omega)^N}{\Gamma(N+1)}. \end{aligned}$$

Демак,

$$\Gamma(p, q) = AE^N, \quad (4)$$

$$A = (2\pi/\omega)^N / \Gamma(N+1).$$

Холатлар сони

$$\sum_i l_i = \frac{\Gamma}{h^N} = \left(\frac{2\pi E}{\omega h}\right)^N \frac{1}{\Gamma(N+1)} = \left(\frac{E}{\hbar\omega}\right)^N \frac{1}{\Gamma(N+1)}. \quad (5)$$

Осциллятор учун ўртача энергия $\langle \varepsilon \rangle$ ва унинг энергияси ε_n маълум:

$$\begin{aligned} \langle \varepsilon \rangle &= \frac{\hbar\omega}{2} \operatorname{cth} \frac{\hbar\omega}{2kT}, \\ \varepsilon_n &= \hbar\omega (n + 1/2). \end{aligned}$$

Статистик йифинди

$$\begin{aligned} Z &= \sum_n e^{-\beta E_n}, \\ E_n &= E_1 + E_2 + \dots + E_i + \dots + E_N. \end{aligned}$$

Демак, $Z = \prod_n Z_n$. Ҳар бир осцилляторнинг статистик йифиндиси маълум:

$$Z_n = \sum_n e^{-\beta \varepsilon_n} = \frac{1}{2s\hbar(\hbar\omega/2kT)}.$$

N та осциллятордан иборат тизимнинг статистик йифиндиси

$$Z = Z^N = [1/2s\hbar\omega/2kT]^N. \quad (6)$$

6.15-масала. Кутида идеал газ бор. Шу идеал газ учун ҳолат зичлиги dN/dE ва Z ни аниқланг.

Е ч и ш. Идеал газ — бу битта зарра учун тузилган Гиббс ансамбли. Зарранинг энергияси

$$E = \frac{p^2}{2m} = \frac{1}{2m} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2). \quad (1)$$

Бу ҳолда $2\nu = 3$.

(1) ифода — радиуси $\sqrt{2mE}$ бўлган шарнинг тенгламасидир. Импульслар фазасидаги шу шар ҳажми

$$V_p = \frac{4\pi}{3} (2mE)^{3/2} \quad (2)$$

бўлади. Идеал газли идишнинг ҳажми V бўлсин. Умумий тамойилга асосан, кўрилаётган ҳол учун "ячейкалар" (ҳолатлар) сони

$$(VV_p/h^3) = n \text{ ёки } (VdV_p/h^3) = dn \quad (3)$$

бўлади; бунда $h^3 = VV_p$ "ҳажм"нинг энг кичик қисми ("ячейка") ҳажми (h — Планк доимийси). (2)дан

$$dV_p = 2\pi(2m)^{3/2} E^{1/2} dE. \quad (4)$$

$\nu = 3/2$ бўлганда гамма-функция

$$\Gamma = (3/2) = \sqrt{\pi}/2 \quad (5)$$

бўлади. (3) ва (4) лардан ҳолатлар зичлигини топамиз:

$$\frac{dn}{dE} = V 2\pi \left(2m/h^2\right)^{3/2} E^{1/2}. \quad (6)$$

Умумий ҳолда ҳолатлар зичлиги

$$\frac{dn}{dE} = Z \frac{\beta^\nu}{\Gamma(\nu)} E^{\nu-1} \quad (7)$$

ифода билан аниқланади.

(6) ва (7) ифодалардан фойдаланиб, Z учун

$$\frac{1}{Z} = \frac{1}{V} \left(\frac{h^2}{2\pi m} \right)^{3/2}, \quad \theta = 1/\beta \quad (8)$$

ларни оламиз.

6.16-масала. Томонлари L_x, L_y, L_z бўлган қутида микрозарралар бўлсин. Шу ҳол учун ҳолатлар зичлиги (dn/dE) ни аниқланг.

Е ч и ш. Қутида де Бройль турғун тўлқинлари ҳосил бўлиши учун ярим тўлқин узунлиги ($\lambda/2$) томонлар бўйича карорали жойлашиши зарур, яъни

$$n_x \frac{\lambda}{2} = L_x, \quad n_y \frac{\lambda}{2} = L_y, \quad n_z \frac{\lambda}{2} = L_z \quad (1)$$

n_x, n_y, n_z бутун сонларни қабул қиласи, (1) ни де Бройл формуласидан фойдаланиб қуидагича ёзамиш:

$$\frac{h^2}{4L^2} n_x^2 = p_x^2; \quad \frac{h^2}{4L^2} n_y^2 = p_y^2; \quad \frac{h^2}{4L^2} n_z^2 = p_z^2. \quad (2)$$

$L_x = L_y = L_z = L$ бўлганда энергия

$$E = \frac{1}{2m} \cdot (P_x^2 + P_y^2 + P_z^2)$$

учун (2) дан фойдаланиб,

$$(8mL^2 / h^2) E = n_x^2 + n_y^2 + n_z^2 \quad (3)$$

ифодани оламиш. (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 бу 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 оламиш:

$$\frac{dn}{dE} = 2\pi \left(\frac{2mL^2}{h^2} \right)^{3/2} E^{1/2}.$$

$L^3 = V$ деб қабул қилсак, бу ифода ҳолат зичлиги (6.13-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 қуидаги тенглик олинади:

$$E = \frac{h^2}{8mL^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2).$$

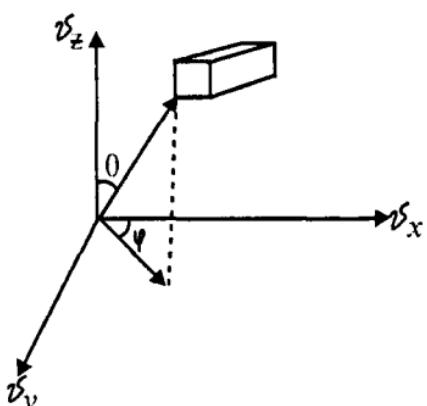
Бу (3) ифода билан бир хил. Шундай қилиб, зарралар табиати классик ёки квант бўлишидан қатъи назар, статистик интеграл (йифинди) ни $\frac{1}{Z} = \frac{\beta^\nu}{\Gamma(\nu)} \frac{dn}{dE}$ ифода асосида аниқлаш мумкин.

И з о х. Кейинги икки ҳолда, аснки, энергия дискрет қийматлар қабул қиласи. Аммо E учун классик формула $E = m\vartheta^2/2$ дан фойдаланиб,

$$f(\vartheta) d\vartheta = \frac{1}{Z_1} e^{-\beta E} dn$$

дан яна 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. Қуидаги ифодадан Максвелл тақсимот қонуни $f(\vartheta)$ ни келтириб чиқаринг:

$$dW(V_x, V_y, V_z) = f(\vartheta_x, \vartheta_y, \vartheta_z) d\vartheta_x d\vartheta_y d\vartheta_z, \quad (1)$$

$$f(\vartheta_x, \vartheta_y, \vartheta_z) = \left(\frac{\beta}{\pi}\right)^{3/2} e^{-\beta \vartheta^2}, \quad \beta = \frac{m}{2kT}. \quad (2)$$

Е ч и ш. Декарт координаталар тизимидан сферик координаталар тизимиға ўтайлик (6.11-расм). Бунда:

$$\vartheta_x = \vartheta \sin \theta \cos \varphi, \quad \vartheta_y = \vartheta \sin \theta \sin \varphi, \quad \vartheta_z = \vartheta \cos \theta$$

Якобиан

$$J = \frac{\partial(\vartheta_x, \vartheta_y, \vartheta_z)}{\partial(\vartheta, \theta, \varphi)} = \vartheta^2 \sin \theta.$$

Демак,

$$d\vartheta_x d\vartheta_y d\vartheta_z = \vartheta^2 \sin \theta d\vartheta d\theta d\varphi.$$

Бу ҳолда (1)

$$dW(\vartheta, \theta, \varphi) = \left(\frac{\beta}{\pi}\right)^{3/2} e^{-\beta \vartheta^2} \vartheta^2 d\vartheta \sin \theta d\theta d\varphi \quad (3)$$

күринишни олади. Бурчакларни ҳамма қийматлари бўйича интеграллаймиз.

$$\begin{aligned} \int \int dW(\vartheta, \theta, \varphi) &= dW(\vartheta) = f(\vartheta) d\vartheta = \\ &= d\vartheta \cdot \left(\frac{\beta}{\pi}\right)^{3/2} e^{-\beta \vartheta^2} \vartheta^2 \int_0^\pi \sin \theta d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi = 4\pi \left(\frac{\beta}{\pi}\right)^{3/2} e^{-\beta \vartheta^2} \vartheta^2 d\vartheta, \end{aligned} \quad (4)$$

бунда

$$f(\vartheta) = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \vartheta^2 e^{-\frac{m\vartheta^2}{2kT}}. \quad (5)$$

(5) изланаётган тақсимот функциясидир.

6.18-масала. Энг катта эхтимолий тезлик, $\vartheta_s = \sqrt{2 \frac{kT}{m}}$ эканлигини күрсатинг.

Е ч и ш. Бунинг учун Максвелл тақсимоти $f(\vartheta)$ дан ϑ бўйича ҳосила олиб, уни $\vartheta = \vartheta_s$ да нолга тенглаштириш зарур, яъни $[\partial f(\vartheta)/\partial \vartheta]_{\vartheta=\vartheta_s} = 0$. Бундан:

$$\left(2\vartheta_s - 2\vartheta_s \frac{m}{2kT} \vartheta_s^2 \right) = 0, \quad \vartheta_s \neq 0.$$

Бу тенглиқдан изланаётган

$$\vartheta_s^2 = 2 \frac{kT}{m}, \quad \vartheta_s = \sqrt{2 \frac{kT}{m}} \quad (1)$$

ифодани аниқлаймиз.

6.19-масала. Ўртача арифметик тезлик $\bar{\vartheta}$ ни аниқланг. Е ч и ш. Таъриф бўйича

$$\begin{aligned} \bar{\vartheta} &= \int_0^\infty \vartheta f(\vartheta) d\vartheta = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \int_0^\infty \vartheta^3 e^{-\frac{m\vartheta^2}{2kT}} d\vartheta = \\ &= 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \left(\frac{2kT}{m} \right)^2 \int_0^\infty x^3 e^{-x^2} dx = 4\pi \left(\frac{2kT}{m} \right)^{1/2} \frac{1}{\pi^{3/2}} \cdot J, \\ J &= \int_0^\infty x^3 e^{-x^2} dx = 1/2, \\ \bar{\vartheta} &= 2 \left(\frac{2kT}{\pi m} \right)^{1/2} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}, \end{aligned} \quad (2)$$

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 аниқланг.

$$\begin{aligned} \overline{\vartheta^2} &= \int_0^\infty \vartheta^2 f(\vartheta) d\vartheta = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \int_0^\infty \vartheta^4 e^{-\frac{m\vartheta^2}{2kT}} d\vartheta = \\ &= 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \left(\frac{2kT}{m} \right)^{5/2} \int_0^\infty x^4 e^{-x^2} dx = 3 \cdot \frac{kT}{m}, \end{aligned}$$

бунда $\int_0^{\infty} x^{2n} e^{-x^2} dx = \frac{1 \cdot 3 \cdots (2n-1)}{2 \cdot 2^n} \sqrt{\pi}$ дан фойдаландик.

Демак,

$$\sqrt{\bar{\vartheta}^2} = \sqrt{3 \frac{kT}{m}}. \quad (3)$$

(1), (2) ва (3) дан $\bar{\vartheta}_i < \bar{\vartheta} < \sqrt{\bar{\vartheta}^2}$ эканлиги кўринади. (6.5-расмга қ.)

6.21-масала. Молекуланинг ўртача энергияси \bar{E} ни аниқланг. Олинган натижани изоҳланг.

Е ч и ш. Бизга $\bar{\vartheta}^2 = 3 \frac{kT}{m}$ экани маълум. Бундан

$$\bar{E}_i = \frac{m \bar{\vartheta}_i^2}{2} = \frac{m}{2} \cdot 3 \frac{kT}{m} = 3 \cdot \frac{kT}{2}. \quad (1)$$

Демак, ҳар бир заррага тўғри келган энергия $3 \frac{kT}{2}$ га тенг. Бундай эркин ҳаракат қилаётган идеал газ молекуласининг эркинлик даражалари сони 3 та. Демак, ҳар бир эркинлик даражасига тўғри келган ўртача энергия $kT/2$ га тенг дейилган қонунга мувофиқ келади.

6.22-масала. Нисбий тезлик g_{ik} нинг арифметик ўртачаси \bar{g}_{ik} ни ва квадратик нисбий тезликнинг ўртачаси $\overline{g_{ik}^2}$ ни аниқланг.

Е ч и ш. 1) Аввал ўртача квадратик нисбий тезлик $\overline{g_{ik}^2}$ ни аниқлайлик.

Иккита ихтиёрий i ва k молекула мос равишда $\bar{\vartheta}_i$ ва $\bar{\vartheta}_k$ тезликлар билан ҳаракатланаётган бўлсин. Уларнинг нисбий тезлиги $\overline{g_{ik}} = \bar{\vartheta}_i - \bar{\vartheta}_k$ ва унинг модули

$$\overline{|g_{ik}|} = |\bar{\vartheta}_i - \bar{\vartheta}_k| \quad (1)$$

бўлади. Идеал газ молекулалари бир-бирига боғлиқ эмас ва улар Максвелл тақсимот қонунига бўйсунадилар. Шунинг учун нисбий тезлик $\overline{g_{ik}^2}$ Максвелл тақсимот функциялари $(f(\bar{\vartheta}_i), f(\bar{\vartheta}_k))$ нинг кўпайтмаси орқали аниқланади:

$$\overline{g_{ik}^2} = \int g_{ik}^2 f(\bar{\vartheta}_i) f(\bar{\vartheta}_k) d\bar{\vartheta}_i d\bar{\vartheta}_k, \quad (2)$$

$\overline{g_{ik}} = \overline{\vartheta_i} - \overline{\vartheta_k}$ дан:

$$\overline{g_{ik}^2} = \overline{\vartheta_i^2} + \overline{\vartheta_k^2} - 2\overline{\vartheta_i}\overline{\vartheta_k}\cos\theta. \quad (3)$$

(3) ни (2) га қўямиз ($n = 2$):

$$\begin{aligned} \overline{g^2} &= \int \vartheta_i^2 f(\vartheta_i) d\vartheta_i \int f(\vartheta_k) d\vartheta_k + \int \vartheta_k^2 f(\vartheta_k) d\vartheta_k \int (\vartheta_i) d\vartheta_i - \\ &- 2 \int \int \vartheta_i \vartheta_k \cos\theta f(\vartheta_i) f(\vartheta_k) d\vartheta_i d\vartheta_k = \\ &= \overline{\vartheta_i^2} + \overline{\vartheta_k^2} - 2 \int \int \vartheta_i \vartheta_k \cos\theta f(\vartheta_i) f(\vartheta_k) d\vartheta_i d\vartheta_k. \end{aligned}$$

Охирги ҳадда интегрални ҳисоблаш учун $\overline{\vartheta_k}$ йўналишга нисбатан $\overline{\vartheta_i}$ ни қараб, Декарт координаталар тизимидан сферик координаталар тизимига ўтамиз, бунда i -молекула ҳаракатининг изотропликлигига асосланиб, охирги ҳадни қуидагича ёзиш мумкин:

$$2 \int \vartheta_k f(\vartheta_k) \left[\vartheta_i^3 f(\vartheta_i) d\vartheta_i \cdot 2\pi \int_0^\pi \sin\theta \cos\theta d\theta \right] d\vartheta_k = 0.$$

Чунки бунда $\int_0^\pi \sin\theta \cos\theta d\theta = \int_0^\pi \sin\theta d\sin\theta = \int_0^0 x dx = 0$. Демак, зарралар бир хил бўлса,

$$\overline{g_{ik}^2} = \overline{\vartheta_i^2} + \overline{\vartheta_k^2} = 2 \cdot 3 \frac{kT}{m} = 2\overline{\vartheta^2} \quad (4)$$

— 2) Нисбий тезлик g_{ik} нинг ўртача арифметик қиймати $\overline{g_{ik}}$ ни аниқлайлик:

$$\begin{aligned} \overline{g_{ik}} &= \int g_{ik} A_i e^{-\frac{m_i \vartheta_i^2}{2kT}} A_k e^{-\frac{m_k \vartheta_k^2}{2kT}} d\overline{\vartheta_i} d\overline{\vartheta_k} = \\ &= A_i A_k \int g_{ik} e^{-\frac{1}{2kT}(m_i \vartheta_i^2 + m_k \vartheta_k^2)} d\overline{\vartheta_i} d\overline{\vartheta_k} \end{aligned} \quad (1)$$

Бунда:

$$A_i = \left(\frac{m_i}{2kT\pi} \right)^{3/2}, \quad A_k = \left(\frac{m_k}{2\pi kT} \right)^{3/2}. \quad (2)$$

(1) ни ҳисоблаш учун молекулаларнинг $\overline{\vartheta_i}$ ва $\overline{\vartheta_k}$ тезликларидан уларнинг нисбий тезлиги $\overline{g_{ik}}$ ва масса маркази тезлиги \overline{G} га ўтайлик:

$$\overline{G}(m_i + m_k) = m_i \overline{\vartheta_i} + m_k \overline{\vartheta_k}. \quad (3)$$

Бир хил молекулаларни қарайлик. У ҳолда $m_i = m_k$ ва, демак, (3) дан

$$2\vec{G} = \vec{\vartheta}_i + \vec{\vartheta}_k \quad (4)$$

тенгликтен оламиз. Нисбий тезлик, таъриф бўйича

$$\vec{g}_{ik} = \vec{\vartheta}_i - \vec{\vartheta}_k \quad (5)$$

(4) ва (5) лардан (g_{ik} да индексларни тушириб ёзамиш)

$$\vec{\vartheta}_i = \vec{G} + \vec{g} / 2; \quad (6)$$

$$\vec{\vartheta}_k = \vec{G} - \vec{g} / 2$$

Тезликлар фазоси элементлари қуидагича алмаштирилади:

$$d\vec{\vartheta}_i d\vec{\vartheta}_k = J d\vec{g} d\vec{G}. \quad (7)$$

Алмаштириш якобиани

$$J = \begin{vmatrix} \frac{\partial \vec{\vartheta}_i}{\partial \vec{g}} & \frac{\partial \vec{\vartheta}_k}{\partial \vec{g}} \\ \frac{\partial \vec{\vartheta}_i}{\partial \vec{G}} & \frac{\partial \vec{\vartheta}_k}{\partial \vec{G}} \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \\ 1 & 1 \end{vmatrix} = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} = 1. \quad (8)$$

(1) ифодани (2), (6), (7) ва (8) ни назарда тутиб, қайта ёзамиш:

$$\vec{g} = A^2 \int \int g e^{-\frac{m}{2kT} \left(2G^2 + \frac{g^2}{2} \right)} d\vec{G} d\vec{g}. \quad (9)$$

Бунда интеграл чегаралари ўзгармайди $[-\infty, +\infty)$ да бўлади]. (9) да сферик координаталар тизимига ўтамиш; 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:

$$\begin{aligned} \vec{g} &= 16\pi^2 \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^3 \int_0^\infty g^3 e^{-\frac{mg^2}{4kT}} dg \cdot \int_0^\infty G^2 e^{-\frac{mG^2}{kT}} dG = \\ &= 16\pi^2 \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^3 \left(\frac{4kT}{m} \right)^2 \left(\frac{kT}{m} \right)^{3/2} \int_0^\infty x^3 e^{-x^2} dx \int_0^\infty y^2 e^{-y^2} dy; \end{aligned}$$

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,

$$\bar{g} = \sqrt{2} \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} = \sqrt{2} \bar{v}. \quad (10)$$

6.23-масала. Водород ва азот молекулаларининг $273^{\circ}K$ даги ўртача тезлигини аниқланг!

Жавоб: $\bar{v}_{H_2} = 1698 \text{ м/с}, \bar{v}_N = 454 \text{ м/с.}$

6.24-масала. Нормал шароитда 1 секундда 1 см^2 юзага урилаётган азот молекулалари сонини аниқланг.

Ечиш. 1 секундда 1 см^2 га келиб урилаётган $\vartheta_x, \vartheta_x + d\vartheta_x$ оралиқдаги молекулалар сони

$$\vartheta_x n \left(\frac{\beta}{\pi} \right)^{1/2} e^{-\beta \vartheta_x^2} d\vartheta_x, \quad \beta = \frac{m}{2kT} \quad (1)$$

дан иборат. Буни $(0, \infty)$ оралиқда интеграллаб, топамиз:

$$\begin{aligned} n \left(\frac{\beta}{\pi} \right)^{1/2} \int_0^\infty \vartheta_x e^{-\beta \vartheta_x^2} d\vartheta_x &= n \left(\frac{\beta}{\pi} \right)^{1/2} (\beta)^{-1} \int_0^\infty x e^{-x^2} dx = \\ &= n \frac{1}{\pi^{1/2}} (1/\beta)^{1/2} \frac{1}{2} \left(-e^{-x^2} \right) \Big|_0^\infty = \frac{n}{2} \left(\frac{2kT}{\pi m} \right)^{1/2} = \frac{n \bar{v}_N}{4}. \end{aligned} \quad (2)$$

$n_0 = 2,69 \cdot 10^{19}/\text{см}^3, \bar{v}_N = 454 \text{ м/с}$ эканлигидан азот молекулаларининг девор билан тўқнашишлари сони

$$\frac{n_0 \bar{v}_N}{4} \approx 3,4 \cdot 10^{23} / \text{сек см}^2$$

еканлигини аниқлаймиз.

6.25-масала. \bar{v} дан кичик тезликли молекулалар қисмини аниқланг.

Ечиш. $\vartheta, \vartheta + d\vartheta$ оралиқдаги молекулалар сони:

$$dn(\vartheta) = 4\pi N \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \vartheta^2 e^{-\frac{m\vartheta^2}{2kT}} d\vartheta, \quad (1)$$

Бундан $\vartheta \leq \bar{v}$ тезликли молекулалар сонини топиш учун уни $(0, \bar{v})$ оралиқда интеграллаймиз:

$$\begin{aligned} n(\vartheta \leq \bar{v}) &= 4\pi N \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \int_0^{\bar{v}} \vartheta^2 e^{-\frac{m\vartheta^2}{2kT}} d\vartheta = \\ &= 4\pi N \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \left(\frac{2kT}{m} \right)^{3/2} \int_0^{1,13} x^2 e^{-x^2} dx = \end{aligned}$$

$$= 4\pi N \left(\frac{1}{\pi}\right)^{3/2} \int_0^{1,13} x^2 e^{-x^2} dx = \frac{4N}{\sqrt{\pi}} \cdot \int_0^{1,13} x^2 e^{-x^2} dx =$$

$$= \frac{4N}{\sqrt{\pi}} \left[-\frac{xe^{-x^2}}{2} \Big|_0^{1,13} + 1/2 \int_0^{1,13} e^{-x^2} dx \right] = [-0,35 + \Phi(1,13)] N.$$

(2) да $\Phi(x) = \int_0^x e^{-t^2} dt$ — хатолар интеграли, $\Phi(1,13) = 0,8900$.
Бинобарин,

$$n(\vartheta \leq \bar{\vartheta}) = N(-0,35 + 0,89) = N \cdot 0,54. \quad (3)$$

Демак, $\frac{n(\vartheta \leq \bar{\vartheta})}{N} = 0,54$, яъни 54% ни ташкил этади. $\vartheta \geq \bar{\vartheta}$ молекулалар сони эса 46% ни ташкил этади.

6.26-масала. Энг катта эҳтимолли тезликдан катта тезликли молекулалар нисбий сонини аниқланг.

Жавоб: $(n(\vartheta \geq \bar{\vartheta})/N) = 0,57$, яъни 57%.

6.27-масала. Тезлиги $\frac{3}{2} kT$ билан 2ϑ оралиғида бўлган молекулаларнинг нисбий сонини аниқланг.

Жавоб: $\frac{n}{N} = 0,87$, яъни 87%.

6.28-масала. $\frac{3}{2} kT$ ўртача кинетик энергиядан катта энергияли молекулаларнинг нисбий сонини аниқланг.

Жавоб: $\frac{n}{N} = 0,39$, яъни 39%.

6.29-масала. Моддий нуқта $x = a \cos \omega t$ 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

$$dW(x) = dt / (T/2) = \frac{\omega dt}{\pi}; \quad dt = \frac{dx}{|x|} = \frac{dx}{a \omega \sin \omega t}. \quad (1)$$

Демак

$$dW(x) = \rho(x) dx = \frac{\omega dx}{\pi a \omega \sin \omega t} = \frac{dx}{\pi a \sin \omega t}, \quad (2)$$

бундан

$$x^2 = a^2 \cos^2 \omega t = a^2 (1 - \sin^2 \omega t), \quad (3)$$

$$1 - \frac{x^2}{a^2} = \sin \omega t; \quad \sin \omega t = \frac{\sqrt{a^2 - x^2}}{a}.$$

(2) ва (3) дан

$$dW(x) = \rho(x) dx = \frac{dx}{\pi \sqrt{a^2 - x^2}}; \quad (4)$$

$$\rho(x) = \frac{1}{\pi \sqrt{a^2 - x^2}} \quad (5)$$

Демак, $x \rightarrow a$ бўлганда, яъни бурилиш нуқтасида (тезлик нолга тенг бўлганда) зарранинг эҳтимоллиги энг катта бўлади.

6.30-масала. N заррадан иборат идеал газнинг ҳолат тенгламасини аниқланг.

Е ч и ш. Идеал газнинг статистик интеграли

$$\frac{1}{Z_N} = \left(\frac{N}{Z_1} \right)^N; \quad (1)$$

$$\frac{1}{Z_1} = \frac{1}{V} \left(\frac{\hbar_2}{2\pi mkT} \right)^{3/2}; \quad (2)$$

$$\frac{1}{Z_N} = e^{-\beta F} \text{ дан } F = -\theta \ln Z_N; \quad (3)$$

ҳолат тенгламаси

$$P = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_0 = \theta \left(\frac{\partial \ln Z_N}{\partial V} \right)_\theta = \theta \frac{N}{V} = n\theta = nkT.$$

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 энергияяга эга бўлади. Бундай газ ҳолати масаласини қараш учун бир заррали усулни кўллаш мумкин.

Юқорида айтилганларга асосан, ихтиёрий бир зарранинг тўлиқ энергияси

$$E_i = \frac{p_i^2}{2m} + U(x_i, y_i, z_i), \quad p_i^2 = p_{ix}^2 + p_{iy}^2 + p_{iz}^2 \quad (33)$$

ифода билан аниқланади; $U(x_i, y_i, z_i)$ — i зарранинг (x, y, z) нуқтадаги потенциал энергияси.

Классик статистикага ассоан, зарранинг

$$p_x, p_x + dp_x, \quad p_y, p_y + dp_y, \quad p_z, p_z + dp_z \quad (34)$$

$$x, x + dx, \quad y, y + dy, \quad z, z + dz$$

оралиқларда бўлиш эҳтимоллиги dW

$$dW(\vec{p}_i \vec{r}_i) = \frac{1}{Z} e^{-\beta E} dn, \quad \beta = 1/kT \quad (35)$$

билин аниқланади; бунда $dn = d\vec{p}d\vec{z}/h^3$; статистик интеграл

$$Z = \int e^{-\beta E} dn = \frac{1}{h^3} \int e^{-\beta \left[\frac{\vec{p}^2}{2m} + U(x, y, z) \right]} dp_x dp_y dp_z dx dy dz \quad (36)$$

ифода билан аниқланади. (35) даги

$$f(E_i) = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_i} \quad (37)$$

функцияни Максвелл-Больцман тақсимоти функцияси дейилади. Бу ерда интеграл

$$\int e^{-\beta \frac{1}{2m}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)} dp_x dp_y dp_z = (2\pi mkT)^{3/2}. \quad (38)$$

Демак,

$$Z = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} \int e^{-\frac{U(x, y, z)}{kT}} dx dy dz = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} Q_1, \quad (39)$$

$$Q_1 = \int e^{-U/kT} dx dy dz. \quad (40)$$

Максвелл-Больцман тақсимот функцияси (35)ни

$$dW(p_x, p_y, p_z) = \left(\frac{1}{2\pi mkT} \right)^{3/2} - e \frac{1}{2kTm} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) dp_x dp_y dp_z, \quad (41)$$

$$dW(x, y, z) = \frac{1}{Q_1} e^{-\frac{1}{kT} U(x, y, z)} dx dy dz \quad (42)$$

кўринишларда ёзиш мумкин.

Маълумки, (41)ни Максвелл тақсимот функцияси дейилади; (42) ни эса Больцман тақсимот функцияси дейилади. Эҳтимоллик dW ни

$$dW(\vec{p}, \vec{q}) = dW(\vec{p}) dW(\vec{q}) \quad (43)$$

кўринишда ёзишимиз мумкин эканлигининг сабаби, зарранинг фазодаги ҳаракати унинг фазодаги ўрнига боғлиқ эмаслигидандир.

Юқоридагилардан, жумладан (43) дан кўринадики, зараларга 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:

$$dW(x, y, z) = \frac{1}{Q_1} e^{-\frac{U(x, y, z)}{kT}} dx dy dz. \quad (44)$$

Агар майдон бўлмаса, яъни $U(x, y, z) = 0$ бўлса, $Q = V$ ва

$$dW(x, y, z) = \frac{dx dy dz}{V} \quad (45)$$

тақсимот ўринли бўлади, яъни зарранинг V ҳажмнинг барча нуқталарида бўлишлиги тенг эҳтимолли.

Фараз қилайлик, заррага таъсир этаётган майдон — бу Ернинг тортиш майдони $U = mgz$ бўлсин. У ҳолда Больцман тақсимоти (44)

$$dW(z) = A e^{-\frac{mgz}{kT}} dz \quad (46)$$

кўринишни олади. Бунда $dW(z) = dn(z)/n$ эканлигини назарда тутиб, (46) ни қайта ёзамиш:

$$dn(z) = n A e^{-\frac{mgz}{kT}} dz = n(z) dz$$

ёки чекли z баландликдаги зарралар зичлиги бу ердан

$$n(z) = c e^{-mgz/kT} \quad (47)$$

ёки $z = 0$ да $n(0) = n_0$ бўлса, зарралар зичлигининг баландлик z бўйича тақсимоти

$$n(z) = n_0 e^{-\frac{mgz}{kT}} \quad (48)$$

билин аниқланади. Идеал газ учун $P = nkT$ эканлигини назарда тутиб, (47) асосида босимнинг баландлик бўйича ўзгаришини кўрсатувчи ушбу барометрик формулани оламиз:

$$P(z) = P_0 e^{-\frac{mgz}{kT}}; \quad (49)$$

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 учун, босимнинг баландликка қараб ўзгариши мураккаб бўлиб, барометрик формуладан фарқ қиласи.

6.7-§. ИДЕАЛ ГАЗ СТАТИСТИК ИНТЕГРАЛИ

Статистик интеграл ва статистик йифинди ифодалари

$$Z = \int e^{-\beta E} dn, \quad (49)$$

$$Z = \sum_i e^{-\beta E_i} \quad (50)$$

кўринишга эга; бунда $\beta = \nu/U$ ва E (ёки E_i) тизимнинг гамильтониани (тўла энергияси).

1. Бир атомли молекулалар.

Бу ҳолда зарралар илгариланма ҳаракатдагина бўладилар. Уларнинг кинетик энергиялари $E_k = P_k^2 / 2m$ йифинди тизимнинг энергияси E га тенг, яъни

$$E = \sum_{k=1}^{3N} E_k = \sum_{k=1}^{3N} p_k^2 / 2m. \quad (51)$$

Бу ҳолда N та заррадан ташкил топган тизимнинг статистик интеграли

$$\begin{aligned} Z &= \int e^{-\beta \frac{1}{2m} \sum_k p_k^2} dn = \frac{1}{gh^{3N}} \int e^{-\frac{\beta}{2m} \sum_k p_k^2} dp_1 \dots dp_{3N} \cdot dq_1 \dots dq_{3N} = \\ &= \frac{V^N}{gh^{3N}} \left(\frac{2\pi m}{\beta} \right)^{3N/2} = \frac{V^N}{g} \left(\frac{2\pi m}{h^2 \beta} \right)^{3N/2}; \quad \beta = 1/kT. \end{aligned}$$

Бунда $E = E_1 + E_2 + \dots + E_N$ нинг ҳар бир қийматига мос келувчи усуллар сони $g = N^N$ эканлигини назарда тутиб, аввал олинган

$$Z_N = \left(\frac{V}{N}\right)^N \left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3N/2} \quad (52)$$

ёки

$$Z_N = (Z_1/N)^N \quad (53)$$

$$Z_1 = V(2\pi mkT/h^2)^{3/2} \quad (54)$$

натижаларни аниқлаймиз.

2. Икки атомли молекулалар.

Биз юқоридаги статистик интеграл ифодаларини ёзганимизда фақат зарранинг илгариланма ҳаракатини ҳисобга олдик. Агар молекуланинг ички тузилишини эътиборга оли надиган бўлса, ички эркинлик даражаларига тўғри келган (зарранинг) молекуланинг энергияларини ҳисобга олиш керак.

Молекуланинг i квант ҳолатидаги энергиясини ε_i ва бу ҳолатнинг айниш каррасини g_i билан белгиласак, битта молекуланинг статистик йиғиндиси, умумий таърифга асоссан, қуйидагича аниқланади:

$$Z(1) = \sum_i g_i e^{-\varepsilon_i / kT}. \quad (55)$$

Яккаланган молекуланинг квант ҳолати ундаги 1) электронларнинг квант ҳолатларига, 2) ядронинг квант ҳолатларига, 3) ички тебранма ҳаракатларига мос ҳолларга ҳамда 4) молекуланинг айланма ҳаракатларига мос ҳолатларига боғлиқdir. Бу ҳаракатлар, умумий ҳолда, бир-бирига боғлиқ бўлгани учун молекуланинг квант ҳолати бу ҳаракатларнинг ўзаро таъсирига ҳам боғлиқ бўлади. Аммо бу ўзаро таъсирини (корреляцияни) ҳисобга олиш қийин бўлганлигидан, энг муҳими бу ўзаро таъсири энергияси юқорида келирилган тўртта ҳаракатнинг энергияларига нисбатан жуда кичик бўлгани учун кўп ҳолларда, жумладан статистик йиғинди ифодаси (55)-ни ҳисоблашда эътиборга олинмай ташлаб юборилади. Шу сабабли, молекула квант ҳолатининг энергияси ε_i , юқоридаги тўртта ҳаракатлар энергияларининг йиғиндисидан иборат бўлади, яъни

$$\varepsilon_i = \varepsilon_i(\text{ЭЛ}) + \varepsilon_i(\text{Я}) + \varepsilon_i(\vartheta) + \varepsilon_i(r), \quad (56)$$

бунда икки атомли молекула учун тебранма ҳаракат энергияси $\varepsilon_i(v)$ ва айланма ҳаракат энергияси $\varepsilon_i(r)$ қуйидагича аниқланади:

$$\varepsilon_i(\vartheta) = \hbar\omega_i(n + 1/2), n = 0, 1, 2, \dots \quad (57)$$

$$\varepsilon_i(r) = \frac{\hbar^2}{2J_i} l(l+1), l = 0, 1, 2, \dots \quad (58)$$

Кўп ҳолларда асосий электрон ҳолати уйғонган ҳолатдан етарли даражада катта фарқ қиласди. Шу сабабли одатдаги температураларда уйғонган ҳолатларни эътиборга олмаслик мумкин. Бу ҳолда электрон ҳолатларга тааллуқли айниш карраси (статистик йифинди $Z(\vartheta)$) $g_s = 1$ бўлади. Аммо ядро ҳолатлари (ҳатто бир атомли He , Ne , Ar бўлган ҳолларда ҳам) ядро спинининг ориентациялари туфайли g_s — каррали айнишга эга бўладилар (масалан, битта ядро учун $g_s = 2s_A + 1$).

Умумий ҳолда, молекуланинг тебранма ҳаракатига унинг айланма ҳаракати таъсир этади. Аммо юқорида айтганимизга асосан 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

$$g(\vartheta) = 1, Z_i(\vartheta) = 1. \quad (59)$$

(56) ифодадаги тебранма ҳаракат энергияси

$$\varepsilon_i(\vartheta) = \hbar\omega_i(n + 1/2)$$

эканлигидан унга тегишли статистик йифинди

$$Z_i(\vartheta) = 1 / (e^{x/2} - e^{-x/2}) = [2sh\omega / kT]^{-1}; x = \hbar\omega / kT \quad (60)$$

билин аниқланиши маълум (6.12-масалага қ.)

Ядронинг айниш карраси $g(s)$ уни ташкил этган атомлар бир хил бўлса, яъни гомоядро молекула AA учун

$$g(s) = (2s_A + 1),$$

агар ҳар хил булса, яъни гетеядро молекула AB учун

$$g(s) = (2s_A + 1)(2s_B + 1)$$

ифодалардан иборат бўлади; s ядро спини.

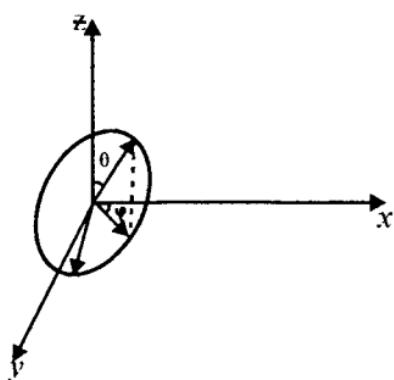
Инерция моменти J га тенг бўлган чизиқли айлангич (ротатор)нинг энергияси

$$\varepsilon_i(r) = \frac{\hbar^2}{8\pi^2 J} l(l+1), l = 0, 1, 2, \dots \quad (61)$$

бунга мос статистик йиғинди эса ($g(r) = 2l + 1$)

$$Z(r) = \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) e^{-\frac{\hbar^2}{8\pi^2 J k T} l(l+1)} = \sum_l (2l+1) e^{-l(l+1)\theta_T / T},$$

$$\theta_T = \frac{\hbar^2}{8\pi^2 J k} \quad (62)$$



6.12-расм.

Квазиклассик яқынлашишда, яни $\theta_T \ll T$ бўлганда

$$Z(r) \approx \frac{8\pi^2 J k T}{\hbar^2} = \frac{2 J k T}{\hbar^2} \quad (63)$$

ифода ўринли бўлади (6.31-масала г.).

6.31-масала. Икки атомли молекуланинг айланма ҳолати θ , φ ўзгарувчи, бурчаклар билан тавсифланади (6.12-расм). Бу ҳаракатларга мос келувчи импульслар p_θ , p_φ . Бу ҳолда айланма ҳаракат энергияси

$$\epsilon(r) = \frac{P_\theta^2}{2J} + \frac{P_\varphi^2}{2J} = \frac{P_\theta^2}{2J} + \frac{P_\varphi^2}{2J \sin^2 \theta}. \quad (1)$$

(1) асосида айланма ҳаракатнинг статистик интеграли $Z(r)$ ни ҳисобланг.

Ечиш.

$$\begin{aligned} Z(r) &= \frac{1}{\hbar^2} \int_0^\pi d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi \int_{-\infty}^{+\infty} dP_\theta \exp \left[-\frac{1}{kT} \left(\frac{P_\theta^2}{2J} \right)^2 \right] \times \\ &\times \int_{-\infty}^{+\infty} dP_\varphi \exp \left[-\frac{1}{kT} \left(P_\varphi^2 / 2J \sin^2 \theta \right) \right] = \\ &= \frac{2\pi}{\hbar^2} \int_0^\pi d\theta \left[(kT \cdot J)^{1/2} \int_{-\infty}^{+\infty} dx e^{-x^2} (2J \sin^2 \theta \cdot kT)^{1/2} \int_{-\infty}^{+\infty} dx e^{-x^2} \right] = \\ &= \frac{2\pi}{\hbar^2} \int_0^\pi d\theta (2JkT)^{1/2} (2JkT \sin^2 \theta)^{1/2} \pi = \\ &= \frac{2\pi^2 \cdot 2JkT}{\hbar^2} \int_0^\pi \sin \theta d\theta = \frac{8\pi^2 JkT}{\hbar^2} = \frac{2JkT}{\hbar^2}. \end{aligned}$$

3. Кўп атомли молекулалар (идеал газ).

Кўп ҳолларда молекулаларнинг инерция моментлари жуда катта бўлгани учун, яни $(\hbar^2 / JkT) \ll 1$ бўлгани сабабли молекуланинг айланма ҳаракатини классик механика асосида қараш мумкин. Бу ҳолда молекуланинг айланма ҳаракати учун статистик интеграл ифодаси $Z(T)$ классик статистикадагидан иборат бўлади.

Молекуланинг ички ҳаракати билан боғлиқ статистик йиғиндини қўйидаги кўринишда ёзиш мумкин:

$$Z_n = g_{\text{эл}}(\text{эл}) g(\text{я}) \frac{Z(r)}{\gamma} Z(v). \quad (64)$$

Бунда $g(\text{эл})$ асосий электрон ҳолатининг айниш карраси; $g(\text{я})$ ядронинг спин ҳолатининг айниш карраси $g(\text{я}) = \prod_{(s_i)} (2s_i + 1)$; γ симметрия сони (у бир хил атомлардан иборат молекула айланишида ҳосил бўладиган симметриялар сони).

Юқори температурада $Z(r)$ айланма ҳаракат учун статистик йиғинди ифодаси

$$Z(r) = 2\sqrt{2} \left(\frac{\pi}{Y_A Y_B Y_C} \right)^{1/2}; \quad (65)$$

$$Y_A = \hbar^2 / J_A kT, \quad Y_B = \hbar^2 / J_B kT, \quad Y_C = \hbar^2 / J_C kT.$$

Бу ерда J_A, J_B, J_C — молекуланинг бош инерция моментлари.

$Z(v)$ — тебранма ҳаракат учун статистик йиғинди

$$Z(v) = \prod_{i=1}^{3n-6} (2\pi\hbar^3 x_i)^{-1}, \quad x_i = \hbar\omega_i / 2kT \quad (66)$$

бунда ω_i ($1, 2, \dots, 3n - 6$) нормал тебранишлар частотаси; n — молекуладаги атомлар сони.

6.8-§. МОЛЕКУЛАРНИНГ ТЎҚНАШИШЛАРИ СОНИ

1. Биз юқорида бирлик вақтда идиш деворининг бирлик юзига келиб урилаётган молекулалар сони (6.5-расмга к.)

$$\int_0^{\infty} \vartheta_x f(\vartheta_x) d\vartheta_x = n \left(\frac{kT}{2\pi m} \right)^{1/2}$$

ифода билан аниқланишини кўрдик.

2. Энди биз битта заррага қолган зарраларнинг бирлик вақтда келиб урилишлар сонини аниқлайлик. Бирор зарра иккинчи бир зарра билан dt вақтда түқнашиши учун улар 6.13-расмдаги цилиндр ичидә бўлишлари зарур. Бир заррани сочувчи, иккинчи заррани сочилувчи деб қабул қиласлий. Сочувчи заррани радиуси зарра диаметрига тенг бўлган шар билан, сочилувчи заррани нуқта билан алмаштирайлик (6.13-расм). Шарнинг кесими $\sigma = \pi(2r_0)^2$ дан иборат; g — икки зарранинг нисбий тезлиги, яъни сочилувчи зарранинг сочувчи заррага нисбатан тезлиги. Бу ҳолда dt вақтда ясовчиси gdt бўлган цилиндр ичидаги ҳамма зарралар сочувчи зарра (марказ) билан түқнашади. Цилиндрнинг ҳажми σgdt га тенг. Бирлик ҳажмдаги тезлиги (импульси) $\bar{P}, \bar{P} + d\bar{P}$ даги зарралар сони $f(\bar{P})d\bar{P}$ га тенг.

Сочувчи заррага dt вақтда келиб урилувчи зарралар сони

$$\sigma gdt d\bar{P} f(\bar{P}). \quad (67)$$

Сочувчи зарралар (марказлар) сони ҳам юқоридагидай аниқланади, яъни $\bar{P}, \bar{P} + d\bar{P}$ оралиқдаги бирлик ҳажмдаги түқнашишлар сони $f(\bar{P})d\bar{P}$ га тенг.

Демак, dt вақтда тезликлари (импульслари)

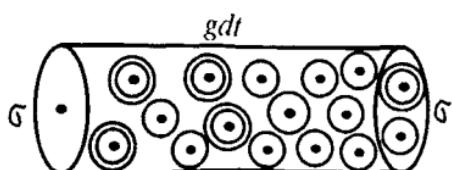
$$\bar{P}, \bar{P} + d\bar{P} \text{ ва } \bar{P}', \bar{P}' + d\bar{P}'$$

оралиқларда бўлган зарраларнинг ўзаро түқнашишлари сони

$$f(\bar{P})f(\bar{P}')\sigma gdt d\bar{P} d\bar{P}'$$

ифода билан аниқланади; Бирлик вақтда барча түқнашишлар сони эса

$$\int d\bar{P} \int d\bar{P}' f(\bar{P})f(\bar{P}') g\sigma d\bar{P} d\bar{P}' \quad (68)$$



6.13-расм.

интеграл ифода билан аниқланади. Бунда σ кесим, уни урилиш (түқнашиш)нинг эфектив кесими дейилади, умуман у нисбий тезлик g га боғлиқ, яъни $\sigma(g)$.

Мувозанатдаги ҳолат учун Максвэлл тақсимоти ўринли. Бу ҳолда (68) ни қўйидагича ўзгартириш мумкин:

$$\begin{aligned}
 & N^2 \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^3 \int d\vec{\vartheta} \int d\vec{\vartheta} e^{-\frac{\beta m}{2}(\vartheta^2 + \vartheta^1)} g \sigma(g) d\vec{\vartheta} d\vec{\vartheta}' = \\
 & = N^2 \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^3 \int d\vec{G} e^{-\frac{mG^2}{2kT}} \int d\vec{g} g \sigma(g) e^{-\frac{mg^2}{4kT}} = \\
 & = N^2 \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^3 (4\pi)^2 \int_0^\infty dG e^{-\frac{mG^2}{2kT}} G^2 \int_0^\infty g^3 \sigma(g) e^{-\frac{mg^2}{4kT}} dg = \\
 & = N \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \int d\vec{G} e^{-\frac{mG^2}{2kT}} \cdot NA \int d\vec{g} e^{-\frac{mg^2}{4kT}} g \sigma(g) = \\
 & = N^2 A \int d\vec{g} e^{-\frac{mg^2}{4kT}} g \sigma(g) = N^2 \left(\frac{m}{4kT} \right)^{3/2} \int d\vec{g} e^{-\frac{mg^2}{4kT}} g \sigma(g) = \\
 & = 4\pi N^2 \left(\frac{m}{4\pi kT} \right)^{3/2} \int_0^\infty dg e^{-\frac{mg^2}{4kT}} g^3 \sigma(g) = \\
 & = \frac{N^2}{\sqrt{4\pi}} \left(\frac{m}{kT} \right)^{3/2} \int_0^\infty g^3 \sigma(g) e^{-\frac{mg^2}{4kT}} dg. \tag{69}
 \end{aligned}$$

Демак, бирлик вақтдаги тўқнашишлар сони $v_{\text{тўқ}}$ қўйидаги ифода билан аниқланади:

$$v_{\text{тўқ}} = \frac{N^2}{2\sqrt{\pi}} \left(\frac{m}{kT} \right)^{3/2} \int_0^\infty g^3 \sigma(g) e^{-\frac{mg^2}{4kT}} dg. \tag{70}$$

И з о ҳ. 1. Агар идеал қаттиқ шарлар учун $\sigma = \pi d^2 = 4\pi r_0^2$ (бунда r_0 — зарранинг радиуси) қабул қилинса, (70)-ни қўйидаги кўринишга келтириш мумкин:

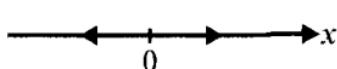
$$\begin{aligned}
 v_{\text{тўқ}} &= \frac{N^2}{2\sqrt{\pi}} \left(\frac{m}{kT} \right)^{3/2} \pi r_0^2 \left(\frac{4kT}{m} \right)^2 \int_0^\infty x^3 e^{-x^2} dx = \\
 &= \frac{16N^2}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{kT}{m} \right)^{1/2} \pi r_0^2 = 16N^2 \left(\frac{\pi kT}{m} \right)^{1/2} r_0^2; \\
 v_{\text{тўқ}} &= 16N^2 \left(\frac{\pi kT}{m} \right)^{1/2} r_0^2. \tag{71}
 \end{aligned}$$

2. Агар $PV = NkT$ эканлигидан фойдалансак (Клапейрон тенгламаси), у ҳолда бирлик ҳажмдаги түқнашишлар сони

$$v_1 = \frac{v_{\text{түк}}}{V} = 16r_0^2 NP \left(\frac{\pi}{mkT} \right)^{1/2} \quad (72)$$

күринишга келади.

6.9-§. КВАНТ ОСЦИЛЛЯТОР



6.14-расм.

Чизиқли гармоник осцилляторни батафсил қарайлик. Класик физикага күра О нүкта атрофига ОХ ўқи бўйича кичик амплитуда билан тебранаётган тебрангич — чизиқли осцилляторнинг тўла энергияси (6.14-расм)

$$E = \frac{p_x^2}{2m} + \frac{kx^2}{2} \quad (73)$$

ифода билан аниқланади; бунда P — импульс, x эса m масали тебрангичнинг ОХ ўқи бўйича силжиши; k — бикрлик коэффициенти. (73)ни

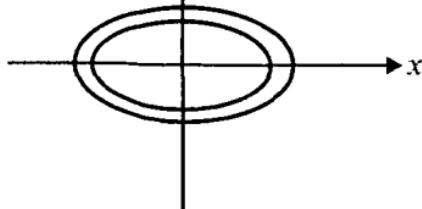
$$\frac{P^2}{2Em} + \frac{x^2}{2E/k} = 1 \quad (74)$$

кўринишда ёзаб, унинг эллипс тенгламаси эканлигини кўрган эдик (6.15-расм). Демак, осцилляторнинг фазавий фазосидаги троекторияси эллипсдан иборат.

E энергияли осциллятор эллипсининг юзи (фазавий фазо ҳажми) $S(E)$ ни аниқлайлик:

P_x

$$S(E) = \frac{2\pi E}{\sqrt{k/m}}. \quad (75)$$



6.15-расм.

$w^2 = k/m$ белгилаш киритиб, (75)ни қайта ёзамиз:

$$S(E) = 2\pi E/\omega. \quad (76)$$

Квант механикасида осцилляторнинг энергияси қабул қилиши мумкин бўлган қийматлар (6.16-расм)

$$E_n = \hbar\omega(n + 1/2). \quad (77)$$

(77)ни (76) га қўйиб

$$S(E_n) \equiv S_n = \frac{2\pi\hbar\omega(n+1/2)}{\omega} = h(n+1/2) \quad (78)$$

ифодани оламиз. Демак, квант механикасида осцилляторнинг фазавий фазоси квантланган бўлади. Икки эллипс орасидаги фазавий фазо элементини топамиз (6.15-расмга к.):

$$S_n - S_{n-1} = \Delta S = h. \quad (79)$$

6.32-масала ω даврий частотали гармоник осцилляторнинг энергияси

$$\varepsilon_n = \hbar\omega(n + 1/2) \quad (1)$$

ифода билан аниқланади. Шу

осцилляторнинг ўртача энергияси $\langle \varepsilon \rangle$ ни аниқланг.

Е ч и ш. Битта осциллятор учун Гиббс ансамбли — бу осцилляторлардан иборат идеал газдир. Бу ансамбл учун тақсимот функцияси

$$f(\varepsilon_n) = \frac{1}{Z_0} e^{-\beta_0 \varepsilon_n}, \quad \beta_0 = 1/kT, \quad (2)$$

бунда

$$Z_0 = \sum_n e^{-\beta_0 \varepsilon_n} = e^{-x/2} \sum_n e^{-nx} = \frac{1}{e^{x/2} - e^{-x/2}} = \frac{1}{2shx/2}, \quad (3)$$

бунда $x = \beta_0 \hbar \omega$. Гиббс ансамбли бўйича осциллятор энергиясининг ўртачаси

$$\langle \varepsilon \rangle = \sum_n \varepsilon_n f(\varepsilon_n) = -\frac{1}{Z_0} \frac{dZ_0}{d\beta}.$$

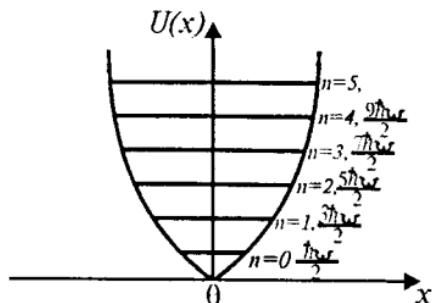
(3) ифодадан ҳосила олиб, топамиз:

$$\langle \varepsilon \rangle = \frac{\hbar\omega}{2} cthx/2 \quad (4)$$

И з о ҳ л а р 1. Осциллятор гамильтониани

$$E = \frac{p_x^2}{2m} + \frac{kx^2}{2}. \quad (5)$$

Демак, $2\nu = 2$ дан $\nu = 1$, $\theta = U/\nu = \langle \varepsilon \rangle$. Бизга маълумки,



6.16-расм.

$$f_{\beta v}(E) dE = \frac{\beta^v}{\Gamma(v)} E^{v-1} e^{-\beta E} dE = \beta e^{-\beta E} \frac{dE}{dn} dn = \frac{1}{Z} e^{-\beta E} dn. \quad (6)$$

Бунда

$$\frac{1}{Z} = \beta \frac{dE}{dn} = \beta \hbar \omega, \quad Z = \langle \epsilon \rangle / \hbar \omega \quad (7)$$

Бу усул билан олинган статистик йиғинди

$$Z = \frac{1}{2} c \operatorname{th} \frac{x}{2} = \frac{1}{2} \frac{e^{x/2} - e^{-x/2}}{e^{x/2} + e^{-x/2}} \quad (8)$$

2. Агар $x \ll 1$ шарт бажарылса,

$$e^{x/2} + e^{-x/2} \approx 2$$

эканлигидан $Z \approx Z_0$ келиб чиқади.

3. (6) даги тақсимот функцияси

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

ифодасида E энергия (5) билан аниқланади; $\beta = 1/\langle \epsilon \rangle$. Бундай тақсимот функцияси биринчи марта Блох томонидан бошқача усул билан олинган (қ. [11]).

4. Иссикұлук сиғими $C = \partial U / \partial T$ асосида (4) дан фойдаланиб топилади:

$$C = \frac{\partial U}{\partial T} = \frac{\partial \langle \epsilon \rangle}{\partial x} \cdot \frac{\partial x}{\partial \beta} \cdot \frac{\partial \beta}{\partial T} = k (x Z_0)^2. \quad (10)$$

6.33-масала. N та бир-бирига бөслик бүлмаган осцилляторлар тизимининг ўртача энергияси $\langle E \rangle$ ва статистик йиғиндиси Z_N аниқланғ.

Е чи ш. Идеал осцилляторлар учун тизимнинг ўртача энергияси ҳар бир осцилляторнинг ўртача энергиялари йиғиндисига тең, яғни

$$\langle E \rangle = N \langle \epsilon \rangle = N \frac{\hbar \omega}{2} \operatorname{cth} \frac{x}{2}, \quad x = \frac{\hbar \omega}{kT}. \quad (1)$$

Бир-бирига бөслик бүлмаган фарқланувчи осцилляторлар учун эхтимолликтарни күлайтириш теоремасидан фойдаланиб

$$Z_n = Z_1^N \quad (2)$$

эканлигини аниқлаш мүмкін. Осцилляторлар тизимининг энергияси

$$E_j = E_1 + E_2 + \dots + E_N = \hbar \omega \left(\frac{N}{2} + j \right), \quad (3)$$

$$j = 0, 1, 2, \dots$$

Хар бир энергия сатҳи j

$$g_j = \frac{(j+N-1)!}{j!(N-1)!} \quad (4)$$

каррали айнишга эга. Демак, тизимнинг статистик йифиндиси

$$Z_N = \sum_{j=0}^{\infty} g_j e^{-\beta_0 \hbar \omega} \left(\frac{N}{2} + j \right) = e^{-Nx/2} \sum_{j=0}^{\infty} g_j e^{-jx}.$$

Биноминал тақсимотдан қўйидаги муносабат маълум:

$$\sum_{j=0}^{\infty} \frac{(j+N-1)!}{j!(N-1)!} \alpha^j = (1-\alpha)^{-N}. \quad (5)$$

Бунда $\alpha = e^{-x}$ деб ҳисоблаб, ушбуни оламиз:

$$Z_N = e^{-Nx/2} (1 - e^{-x})^{-N} = \left(\frac{e^{-x/2}}{1-e^{-x}} \right)^N = Z_1^N \quad (6)$$

6.10-§. КВАНТ РОТАТОР

Бир атом атрофида иккинчисининг айланниши туфайли ҳосил бўладиган айланма ҳаракатланувчи (икки атом орасидаги масофа ўзгармайдиган) айлангични ротатор дейилади (6.17-расм). Классик механикада бундай ротаторнинг кинетик энергияси

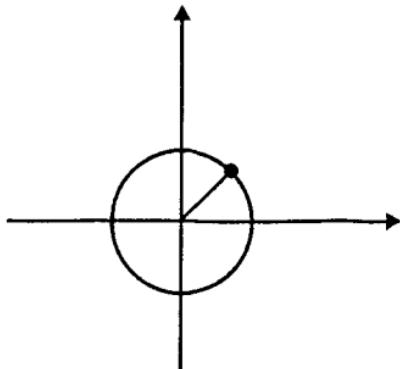
$$E_k = \frac{m\vartheta^2}{2} = \frac{m\omega^2 r^2}{2} = \frac{J\omega^2}{2} = \frac{M^2}{2J} \quad (80)$$

(илгариланма ҳаракатдаги масса m , импульс p айланма ҳаракатда инерция моменти J ва ҳаракат миқдори моменти M билан алмашинади).

Квант механикасида M^2 дискрет қийматлар қабул қиласди:

$$M_l^2 = \hbar^2 l(l+1) \quad (81)$$

Айланма ҳаракатдаги ротаторнинг энергияси (81) га асосан



6.17-расм.

$$\begin{array}{l}
 \text{---} l=4, E_4 = \frac{10\hbar^2}{J} \\
 \text{---} l=3, E_3 = \frac{6\hbar^2}{J} \\
 \text{---} l=2, E_2 = \frac{3\hbar^2}{J} \\
 \text{---} l=1, E_1 = \frac{\hbar^2}{J} \\
 \text{---} l=0, E_0 = 0
 \end{array}
 \qquad E_l = \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2J} \quad (82)$$

6.18-расм.

ифода билан аниқланади, яъни у дискрет қийматлар қабул қиласди. Аммо осциллятордан фарқли ўлароқ, ротор 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):

$$E_l - E_{l-1} = \frac{\hbar^2 l}{J} \quad (83)$$

6.11-§. ИДЕАЛ ГАЗЛАРНИНГ ИССИҚЛИК СИФИМИ

Классик статистикада исботланган энергиянинг эркинлик даражалари бўйича тенг тақсимланиш теоремасини идеал газнинг иссиқлик сифимини 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,

$$U = Nu = N \left(3 \frac{kT}{2} + 3 \frac{kT}{2} + skT \right) = NkT(3 + s) \quad (84)$$

ифода билан аниқланади. Бундай газнинг иссиқлик сифими

$$C_v = \partial U / \partial T = Nk(3 + s) \quad (85)$$

ифода билан аниқланади. (85) ифодадан кўринадики, кўп атомли молекулалардан иборат иссиқлик сифими 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 даражалари бўлганлиги туфайли $U = N(3kT/2 + kT + kT) = \frac{7N}{2}kT$; 1 моль учун эса $C_V = 7R/2 \approx 29,3 \text{ Ж/моль} \cdot \text{К}$ иссиқ сифим бўлиши лозим. Хона температурасидаги икки атомли газ бундай катта иссиқлик сифимига эга эмаслигини тажриба кўрсатади. Бундан ташқари иссиқлик сифими температурага боғлиқ эканлиги ҳам кузатилади.

1 моль қаттиқ жисмнинг иссиқлик сифими, энергиянинг тенг тақсимланиши ҳақидаги теоремага асосан, $C_V = 3R = 25 \text{ Ж/моль} \cdot \text{К}$ тенг (Дюлонг-Пти қонуни). Аммо паст температураларда қаттиқ жисмнинг иссиқлик сифими температурага боғлиқ ва температура нолга интилганда иссиқлик сифими ҳам нолга интилади. Классик статистика натижаси билан тажриба орасидаги бундай тафовут сабаби — молекулаларнинг квант табиати эътиборга олинмаганигидадир ва, демакки, энергиянинг эркинлик даражалари бўйича тенг тақсимланиши қонунини паст температурали тизимлар учун ҳам қўллаш оқибатидир.

Икки атомли молекулалардан ташкил топган газни (масалан, H_2 , O_2 , N_2 , CO ва башқаларни) 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

$$U = U_{\text{илг}} + U_{\text{айл}} + U_{\text{тебр}} + U_{\text{эл}} + U_{\text{яд}}. \quad (86)$$

Одатда, амалда кузатиладиган температураларнинг ўзгариши атом ва молекулаларнинг электрон ва ядро ҳолатларига, яъни унинг ўзгаришига деярли таъсир этмайди. Шунинг учун газларнинг иссиқлик сифимини қаралганда электрон ва ядро ҳолатларига тегишли ички энергияни одатда ҳисобга олинмайди. Демак, икки атомли газнинг иссиқлик сифими

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = C_{\text{илг}} + C_{\text{айл}} + C_{\text{тебр}} \quad (87)$$

ифода билан аниқланади.

1 моль газни қарайлик. Классик статистика қонунига асосан, ҳар бир илгариланма эркинлик даражасига $kT/2$ энергия түфри келишини эътиборга олсак,

$$U_{\text{шт}} = \frac{kT}{2} \cdot 3N_A$$

бўлади ва бундан

$$C_{\text{шт}} = \frac{3N_A k}{2} = \frac{3R}{2} \quad (88)$$

келиб чиқади.

Айланма ҳаракатга тегишли иссиқлик сифими $C_{\text{алл}}$ ни қарайлик. l ҳолатдаги ротаторнинг энергияси

$$E_l = \frac{\hbar^2}{8\pi^2 J} l(l+1) = \frac{\hbar^2}{2J} l(l+1). \quad (89)$$

Ротаторнинг ҳолати $(2l+1)$ каррали айниш сонига тенг бўлгани учун унга тегишли статистик йиғинди $Z = Z_r$

$$Z_r = \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) e^{-\beta E_l} = \sum_l (2l+1) e^{-\beta \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2J}} \quad (90)$$

ифода билан аниқланади. Бу Z_r ифоданинг икки чегарвий ҳолларини қарайлик.

а) Температура жуда паст бўлсин, яъни $T \rightarrow 0$. Бу ҳолда (90) ифодада 2 та ҳад ($l=0, l=1$) билан чегараланамиз, яъни

$$\lim_{T \rightarrow 0} Z_r = 1 + 3e^{-\frac{\hbar^2}{JkT}}. \quad (91)$$

б) Юқори температурали ҳол

$$T_x = \frac{\hbar^2}{2Jk} \ll T \quad (92)$$

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:

$$Z_r = \int_0^{\infty} (2l+1) e^{-\beta \frac{\hbar^2}{2J} l(l+1)} dl = \int_0^{\infty} (2l+1) e^{-\frac{T_x}{T} l(l+1)} dl \quad (93)$$

ёки $x = (T_x/T)l(l+1)$ ўзгарувчи киритиб, (93) ни қуйида-гича ёзишимиз мумкин:

$$Z_r = \frac{T}{T_x} \int_0^{\infty} e^{-x} dx = \frac{T}{T_x} \left(-e^{-x} \right) \Big|_0^{\infty} = \frac{T}{T_x} = \frac{2JkT}{\hbar}. \quad (94)$$

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 $T \rightarrow 0$ да U_r температурага боғлиқ әмаслиги ва демак $T \rightarrow 0$ да C_r нолга тенг эканлиги келиб чиқади, яъни

$$U_r = \text{const} e^{-\frac{\hbar}{jkT}}.$$

$T \rightarrow 0$ да $U_r \rightarrow 0$ ва демак $C_r = 0$, яъни температура $T \rightarrow 0$ бўлганда иссиқлик сифими нолга интилади $C_r \rightarrow 0$ (6.19-расм).

Юқори температурада, яъни $T \gg T_x$ да

$$U_r = N_A k T^2 \frac{\partial \ln Z}{\partial T} = N_A k T \quad (96)$$

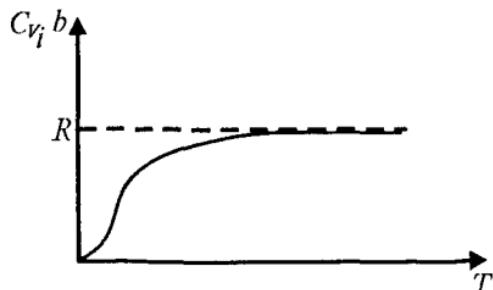
Бундан 1 моль учун

$$C_r = R \quad (97)$$

ифодани оламиз (6.19-расмга қ.). Расмда айланма ҳаракатга тегишли иссиқлик сифими C_r нинг температурага боғлиқлик характеристики (схематик равишда) берилган. Симметрик икки атомли молекуланинг 2 та айланма эркинлик даражалари мавжуд (2 та бурчак). Классик статистикага асосан ҳар бир эркинлик дарajasiga ўртача $kT/2$ энергия тўғри келганлиги учун 1 моль икки атомли газнинг ички энергияси $U_r = N_A k T$ дан иборат, яъни юқори температура ($T \gg T_x$) 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 $T_x = 95^\circ\text{K}$. Бошқа молекулаларда эса бундан кичик температураларда квант эфектлар намоён бўла бошлайди.

Тебранма ҳаракатга тегишли иссиқлик сифими C_r ни қарайлик. Ҳар бир икки атомли молекулани квант осцил-



6.19-расм.

Лятор деб қараб, унга түғри келган ўртача энергия $\langle \varepsilon \rangle$ ни аниқлаймиз:

$$\langle \varepsilon \rangle = \frac{\hbar\omega}{2} \operatorname{cth} \frac{\hbar\omega}{2kT}. \quad (98)$$

Демак, 1 моль икки атомли газнинг тебранма ҳаракатига түғри келган ички энергия

$$U_V = N_A \langle \varepsilon \rangle = \frac{N_A \hbar\omega}{2} \operatorname{cth} \frac{\hbar\omega}{2kT}. \quad (99)$$

Бу тебранма ҳаракатга тегишли иссиқлик сифими

$$\frac{C_{\text{об}}}{N_A} = \frac{\partial \langle \varepsilon \rangle}{\partial T} = \frac{\partial \langle \varepsilon \rangle}{\partial x} \frac{\partial x}{\partial \beta} \frac{\partial \beta}{\partial T};$$

$$x = \beta \hbar\omega, \beta = 1/kT;$$

$$\frac{\partial x}{\partial \beta} = \hbar\omega; \frac{\partial \beta}{\partial T} = -\frac{k}{k^2 T^2}, \frac{\partial \langle \varepsilon \rangle}{\partial x} = \hbar\omega Z^2, Z = \frac{1}{e^{x/2} - e^{-x/2}};$$

$$C_{\text{об}} = N_A k(xZ)^2 = R(xZ)^2.$$

Демак, 1 моль учун

$$C_{\text{об}} = R(xZ)^2. \quad (100)$$

Бу $C_{\text{об}}$ иссиқлик сифимининг чегаравий ҳолларини кўрайли.

а) $x = \frac{\hbar\omega}{kT} = \frac{T_x}{T} \ll 1$ бўлсин; $T_x = \frac{\hbar\omega}{k}$ характеристик температура; $T \gg T_x$ юқори температурали ҳол. Бу ҳолда

$$Z = \frac{1}{e^{x/2} - e^{-x/2}} \approx \frac{1}{1 + \frac{x}{2} - \frac{1+x}{2}} = \frac{1}{x}.$$

Демак,

$$C_{\text{об}} \approx R. \quad (101)$$

б) $x \gg 1$ ($T \ll T_x$) паст температурали ҳол:

$$Z = \frac{1}{e^{x/2} - e^{-x/2}} \approx e^{-x/2}. \quad (102)$$

(102)ни назарда тутиб, (100) ни қўйидагича ёзамиш:

$$C_{\text{об}} \approx Rx^2 e^{-x}, x = \frac{\hbar\omega}{kT}. \quad (103)$$

Демак, паст температураларда иссиқлик сифими (103) экспонента туфайли температура камайиши билан камайиб

боради (6.20-расм), яъни бу соҳада квант эффеクトлар намоён бўлади.

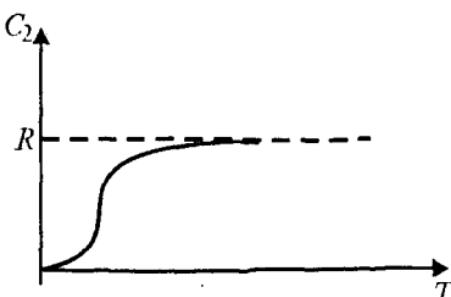
Кўйидаги жадвалда айрим икки атомли газларнинг характеристик температуралари берилган.

Молекула газ	Айланма ҳаракат учун характеристик температура, °К	Тебранма ҳаракат учун характеристик температура, °К
H_2	95	6000
N_2	2,85	3340
O_2	2,07	2280
HCl	15,1	4140
HF	9,0	3300

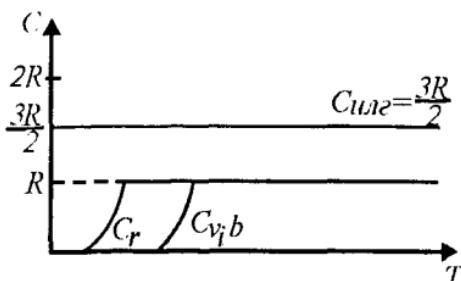
Жадвалдан кўринадики, тебранма характеристик температура бир неча минг градусга тенг бўлиб, одатда хона температураларида бу эркинлик даражалари намоён бўлмайди; улар "музлаган" ҳолатда бўлиб, энергия алмашинишларида иштирок этмайди (ёки деярли иштирок этмайди). Электрон ҳолатларига тегишли характеристик температура бу температуралардан ҳам юқори бўлгани учун улар ҳам хона температураси ўзгаришларида иштирок этмайди, уларнинг энергия алмашинишида иштироқи бўлмайди ва демак, иссиқлик сифимида иштирок этмайди.

Умуман $T > T_x$ да классик статистикадан, $T \leq T_x$ да эса квант статистикасидан фойдаланиш зарур. Температура паст $T < T_x$ 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.

Энг юқори температура-ларда ҳамма эркинлик даражалари энергия алмашинишида иштирок этиши мумкин ва демак улар иссиқлик сифими ифодасида иштирок этишлари мумкин. Аммо температура камайиши билан эркинлик даражаларидан аввал тебранма



6.20-расм.



6.21-расм.

эркинлик даражалари, сўнг айланма эркинлик даражалари энергия алмасишида иштирок этмай кўядилар, яъни иссиқлик сифими ифодаларида уларнинг ҳиссалари бўлмайди. Иссиқлик сифимининг температура камайиши билан

ўзгариб, камайиб бориши шу билан изоҳланади (6.21-расмга к.)

Кўп атомли молекулалардан иборат газ иссиқлик сифимининг температурага боғлиқлиги худди юқоридагидай тушунирилади.

VII БОБ РЕАЛ ГАЗЛАР

7.1-§. КИРИШ

Реал газларнинг молекулалари ўзаро таъсирида 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 йифинди доимий қолади. Шу сабабли у катталикни қарамаймиз. Бошқача айтганда, классик реал газнинг тўла энергияси E ни зарраларнинг кинетик энергиялари йифиндиси E_k ва уларнинг ўзаро потенциал энергияси U дан иборат, яъни $E = E_k + U_{\text{деб}}$ қарамаймиз:

$$E(\vec{p}_1, \vec{p}_2, \dots, \vec{p}_N, \vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \sum_{i=1}^{3N} \frac{p_i^2}{2m} + U(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N). \quad (1)$$

Классик физикада тизимнинг энергиясини кинетик ва потенциал энергияларнинг йифиндисидан иборат деб қараш мумкин бўлгани сабабли, статистик физикадаги тақсимот функцияси $f(E)$ ва статистик интеграл Z ни икки кўпайтирувчидан иборат деб қараш мумкин:

$$f(E)dn = \frac{1}{Z} e^{-\beta E} dn = \frac{1}{g_N h^{3N}} e^{-\beta \sum_i p_i^2 / 2m} d\vec{p}_1, d\vec{p}_2, \dots, d\vec{p}_N \times \\ \times e^{-\beta U(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)} d\vec{r}_1, d\vec{r}_2, \dots, d\vec{r}_N \quad (2)$$

еки

$$f(E)dn = f(E_k) d\vec{p}_1, d\vec{p}_2, \dots, d\vec{p}_N \cdot f(U) d\vec{r}_1, d\vec{r}_2, \dots, d\vec{r}_N$$

Буларда нормалаш шартлари қуидагилар:

$$\int f(E_k) d\vec{p}_1, d\vec{p}_2, \dots, d\vec{p}_N = 1, \quad (3)$$

$$\int f(U) d\vec{r}_1, d\vec{r}_2, \dots, d\vec{r}_N = 1. \quad (4)$$

Бу ҳолда статистик интеграл нормалаш шартидан топилади:

$$Z = \int e^{-\beta E} dn, \quad (5)$$

$$Z = \frac{1}{g_N h^{3N}} \int e^{-\beta \sum_i p_i^2 / 2m} d\vec{p}_1, d\vec{p}_2, \dots, d\vec{p}_N \times \\ \times \int e^{-\beta U(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)} d\vec{r}_1, d\vec{r}_2, \dots, d\vec{r}_N, \quad (6)$$

$$dn = \frac{dpdq}{h^{3N} g_N} = \frac{dpdq}{h^{3N} g_N} = \frac{1}{h^{3N} g_N} d\vec{p}_1 \cdot d\vec{p}_2 \cdot \dots \cdot d\vec{p}_N \cdot d\vec{r}_1 \cdot d\vec{r}_2 \cdot \dots \cdot d\vec{r}_N \quad (7)$$

Булардан

$$Z = \frac{1}{h^{3N} g_N} (2\pi m \theta)^{3N/2} Q_N, \theta = 1/\beta \quad (8)$$

$$Q_N = \int e^{-\beta U(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)} d\vec{r}_1, d\vec{r}_2, \dots, d\vec{r}_N; \quad (9)$$

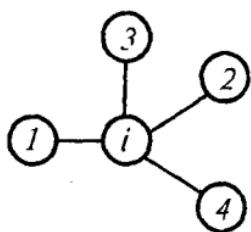
Q_N — конфигурацион интеграл умумий ҳолда күп заррали тақсимот функцияси $f(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$ орқали, хусусий ҳолда — тизим мувозанатда бўлганда

$$e^{-\beta U(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)} \quad (10)$$

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.

$$u_i = \sum_{j=1}^{N-1} u(r_{ij}) \quad (11)$$

кўринишда қабул қилинади. Тизимнинг потенциал энергияси (ўзаро таъсир энергияси) U шу u_i ларнинг йифиндисидан иборат бўлади:

$$U = \frac{1}{2} \sum_{i,j} u(r_{ij}) \quad (12)$$

$u(r_{ij})$ — 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 полуэмпирик ифодаларидан фойдаланилади:

а) экспоненциал потенциал

$$u_{ij} = ae^{-\alpha r_{ij}}, \quad (13)$$

бу ерда a ва α доимиylар;

б) Морзе потенциали

$$u(r) = D \left[e^{-2\alpha(r-r_0)} - 2e^{-\alpha(r-r_0)} \right], \quad (14)$$

бу ерда D — ўрта чуқурлиги, r_0 — $u(r)$ нинг минимум қийматига мос келувчи r нинг қиймати, α — ўзгармас сон.

в) Леннард-Жонс потенциали

$$u(r) = \frac{a}{r^m} - \frac{b}{r^n}; \quad m = 12, \quad n = 6 \quad (15)$$

бу ерда a , b доимиylар.

Доимиylар тажрибадан аниқланади.

7.3-§. ЖУФТ КОРРЕЛЯЦИЯ ВА УНИНГ ТЕНГЛАМАСИ

Тизимда (суюқлик ёки газда) зарралар бир-бири билан ўзаро таъсира бўлгани сабабли бир зарранинг жойлашишига бошқа зарраларнинг жойлашиши таъсири этади, яъни улар орасида корреляция (ўзаро боғланиш) мавжуд бўлади.

Биз қуйида тизимнинг ихтиёрий бир заррасининг $d\vec{r}_1$ ҳажм элементида бўлиши эҳтимоллигига иккинчи зарранинг $d\vec{r}_2$ да бўлишининг таъсирини, яъни жуфтли корреляцияни кўрайли.

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:

$$m(\vec{r}) = \begin{cases} 1, & \text{агар } \vec{r} \text{ ҳажм } V_A \text{ ичидаги бўлса,} \\ 0, & \text{агар } \vec{r} \text{ ҳажм } V_A \text{ ташқарисида бўлса.} \end{cases}$$

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

$$f(U) = f(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$$

ёрдамида ўртача қиймат $\overline{N_A}$ ни аниқлаймиз:

$$\begin{aligned} \overline{N_A} &= \int \dots \int \sum_i^N m(\vec{r}_i) f(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) d\vec{r}_1 \cdot d\vec{r}_2 \cdot \dots, d\vec{r}_N = \\ &= N \int \dots \int m(\vec{r}_i) d\vec{r}_i f(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \dots d\vec{r}_N = \int m(\vec{r}) d\vec{r}, \quad (16) \end{aligned}$$

Бунда бир заррали тақсимот функцияси қуйидагича аниқланади:

$$f(\vec{r}) = N \int \dots \int f(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) d\vec{r}_2 \dots d\vec{r}_N. \quad (17)$$

$N \rightarrow \infty$ бўлганда, $f(\vec{r}) = n$ деб аниқланади; n — зарралар зичлиги. У ҳолда (16) дан қуйидагини оламиз:

$$\overline{N_A} = nV_A. \quad (18)$$

Квадратик ўртача $\overline{N_A^2}$ нинг ифодасини аниқлайлик:

$$\overline{N_A^2} = \left\langle \sum_i \sum_j m(\vec{r}_i) m(\vec{r}_j) \right\rangle = \left\langle \sum_j m(\vec{r}_j) + \sum_{i \neq j} \sum_i m(\vec{r}_i) m(\vec{r}_j) \right\rangle. \quad (19)$$

Бунда $m(\vec{r})m(\vec{r}) = m(\vec{r})$ экани ҳисобга олинди. (16) ва (18) га асосан

$$\left\langle \sum_i m(\vec{r}_i) \right\rangle = \overline{N_A} = nV_A. \quad (20)$$

(19) даги ўртачани қуйидагича ёзайлик:

$$\begin{aligned} & \left\langle \sum_{i \neq j} \sum m(\vec{r}_i) m(\vec{r}_j) \right\rangle = \\ & = \sum_{i \neq j} \sum \int \dots \int m(\vec{r}_i) m(\vec{r}_j) f(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \dots d\vec{r}_N = \\ & = N(N-1) \int \dots \int m(\vec{r}_1) m(\vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 f(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) d\vec{r}_3 d\vec{r}_4 \dots d\vec{r}_N = \\ & = \int \int m(\vec{r}_1) m(\vec{r}_2) f(\vec{r}_1, \vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 = \\ & = n^2 \int \int m(\vec{r}_1) m(\vec{r}_2) g(\vec{r}_1, \vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2, \end{aligned} \quad (21)$$

бунда икки заррали тақсимот функцияси қуйидагича аниқланади:

$$\begin{aligned} f(\vec{r}_1, \vec{r}_2) &= N(N-1) \int \dots \int f(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) d\vec{r}_3, d\vec{r}_4, \dots, d\vec{r}_N = \\ &= f(\vec{r}_1) f(\vec{r}_2) g(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = n^2 g(\vec{r}_1, \vec{r}_2). \end{aligned} \quad (22)$$

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 бўлиши эҳтимолини аниқладайди.

Икки зарра бир-биридан етарли даражада узоқда бўлса, уларнинг орасидаги ўзаро таъсир ва, демак, корреляция ҳисобга олинмаслиги мумкин, яъни $|\vec{r}_2 - \vec{r}_1| = |\vec{r}| \rightarrow \infty$ бўлганда,

$$f(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = f(\vec{r}_1)f(\vec{r}_2)g(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \rightarrow f(\vec{r}_1)f(\vec{r}_2)$$

бўлади ва, демак, $g(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \rightarrow 1$ бўлади.

(20) ва (21) ни назарда тутиб, (19) ни қуйидагича ёзамиш:

$$\overline{N_A^2} = \overline{N_A} + n^2 \int g(\vec{r}_1, \vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2. \quad (23)$$

Саноқ тизимининг боши учун зарралардан бири, масалан, биринчи зарра турган жойни танлаб олинса, $g(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \rightarrow g(\vec{r})$ бўлади; \vec{r} — икки зарра орасидаги масофа. Бу ҳолда

$$\int g(\vec{r}_1, \vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 = \int d\vec{r}_1 \int g(\vec{r}) d\vec{r} = V_A \int g(\vec{r}) d\vec{r}.$$

Буни эътиборга олиб, (23) ни ёзамиш:

$$\overline{N_A^2} = \overline{N_A} + n^2 V_A \int g(\vec{r}) d\vec{r}. \quad (24)$$

(18) ва (24) дан қуйидаги нисбатни ёзамиш:

$$\frac{\overline{N_A^2} - \overline{N_A}}{N_A} = 1 + n \int g(\vec{r}) d\vec{r} - n V_A = 1 + n \int (g(\vec{r}) - 1) d\vec{r}. \quad (25)$$

(25) да $\overline{N_1^2} - \overline{N_1} \equiv \overline{(\Delta N_A)^2}$ — зарралар сони флюктуациясидир. Флюктуация назариясига асоссан

$$\overline{(\Delta N_A)^2} = N_A n \theta \chi_T \quad (26)$$

тенглик ўринли, $\chi_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$. Бизга маълумки (4.17-масалага к.)

$$P = n\theta \quad (27)$$

ва

$$P\chi_T = \mu^{-1} \quad (28)$$

(26), (27) ва (28)лар дан фойдаланиб, (25) ни қайта ёзамиш:

$$\mu^{-1} = 1 + n \int d\vec{r} (g(\vec{r}) - 1) \quad (29)$$

Изотроп тизим учун $g(\vec{r}) = g(r)$ бўлганлигидан

$$\mu^{-1} = 1 + n \int d\vec{r} (g(r) - 1) \quad (30)$$

тенглама ўринли. (29) ва (30) тенгламалар жуфт корреляция функциялари $g(\vec{r})$ ва $g(r)$ нинг μ корреляцион параметр билан боғланишини аниқлади.

Корреляция функциясини, таъриф бўйича, баъзан қуидаги аниқлайдилар:

$$c(\vec{r}) = g(\vec{r}) - 1$$

§ 7.4-§. КОНФИГУРАЦИОН ИНТЕГРАЛ

Конфигурацион интеграл

$$Q_N = \int e^{-\beta U} d\vec{r}_1, d\vec{r}_2, \dots, d\vec{r}_N \quad (31)$$

ифодасидаги ўзаро таъсир потенциали U ни жуфт яқинлашишга биноан

$$U(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \sum_{i>j} u(r_{ij}) \quad (32)$$

кўринишда ёзамиз. Бу ҳолда

$$e^{-\beta U} = \prod_{i,j} e^{-\beta u(r_{ij})} \quad (33)$$

Бу жуфтлар кўпайтмаси $e^{-\beta u_{ij}}$ ни

$$e^{-\beta u_{ij}} = 1 + f_{ij} \quad (34)$$

каби ўзгартириб ёзайлик. Бу ҳолда (33) қуидаги кўринишни олади:

$$\begin{aligned} e^{-\beta u} &= \prod (1 + f_{ij}) = \\ &= (1 + f_{12})(1 + f_{13}) \dots (1 + f_{1N}) \cdot (1 + f_{23}) \dots (1 + f_{N-1N}) = \\ &= 1 + f_{12} + f_{13} + \dots + f_{1N} + f_{23} + \\ &\quad + \dots + f_{N-1N} + f_{12}f_{13} + \dots f_{12}f_{13} \dots f_{N-1N}. \end{aligned} \quad (35)$$

$u(r)$ 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 жараённада бўладилар;

натижада улар бир-бируни итаришади; $r > d$ бўлганда эса зарраларда бир-бируни тортишиш кучи намоён бўлади.

Одатда 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, у амалда нолга тенг бўлади. $f_{12}f_{13}f_{14}$ кўпайтма 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

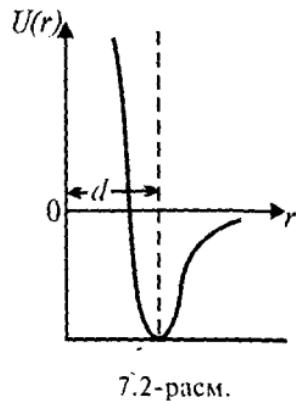
$$e^{-\beta U} \approx 1 + \sum_{ij} f_{ij} \quad (36)$$

такрибий тенглик ўринли бўлади. (36) ифодани Q_N нинг ифодаси (31) га қўямиз:

$$\begin{aligned} \int e^{-\beta U} d\vec{r}_1, d\vec{r}_2, \dots, d\vec{r}_N &\approx \int \left(1 + \sum_{ij} f_{ij} \right) d\vec{r}_1, d\vec{r}_2, \dots, d\vec{r}_N = \\ &= \int d\vec{r}_1, d\vec{r}_2, \dots, d\vec{r}_N + \sum_{ij} \int f_{ij} d\vec{r}_1, d\vec{r}_2, \dots, d\vec{r}_N = \\ &= V^N + \sum_{ij} \left[\int f_{ij} d\vec{r}_i, d\vec{r}_j \right] d\vec{r}_1, \dots, d\vec{r}_{i-1}, d\vec{r}_{i+1}, d\vec{r}_{j-1}, d\vec{r}_{j+1}, \dots, d\vec{r}_N = \\ &= V^N + V^{N-2} \frac{N(N-1)}{2} \int f_{ij} d\vec{r}_i, d\vec{r}_j. \end{aligned} \quad (37)$$

Интегрални ҳисоблаш учун сферик координаталар тизими-га ўтайлик. Координата боши учун i -зарра турган жойни қабул қилайлик. У ҳолда

$$\begin{aligned} \int f_{ij} d\vec{r}_i d\vec{r}_j &= \int d\vec{r}_i \int \left(e^{-\beta U(r)} - 1 \right) r^2 \sin \theta d\theta d\phi dr = \\ &= V \cdot 4\pi \int \left(e^{-\beta U(r)} - 1 \right) r^2 dr \end{aligned}$$



7.2-расм.

бўлади. Демак,

$$Q_N = V^N + V^{N-1} 2\pi N (N-1) \int_0^\infty \left(e^{-\beta U(r)} - 1 \right) r^2 dr. \quad (38)$$

Куйидаги белгилаш киритайлик:

$$b = 4\pi \int_0^\infty \left(e^{-\beta U(r)} - 1 \right) r^2 dr = \int \left(e^{-\beta U(r)} - 1 \right) d\vec{r}. \quad (39)$$

(39) ифодани эътиборга олиб (38) ни қайта ёзамиш:

$$Q_N = V^N + \frac{N(N-1)}{2} V^{N-1} b. \quad (40)$$

Реал сийрак газ статистик интегрални Z_N идеал газ статистик интегрални $(Z_1/N)^N$ дан

$$\left(1 + \frac{N(N-1)}{2V} b \right)$$

билин фарқланади, яъни

$$Z_N = (Z_1 / N)^N \left(1 + \frac{N(N-1)}{2V} b \right). \quad (41)$$

(39) интегрални қуйидагича ёзамиш:

$$b = 4\pi \int_0^d \left[e^{-\beta U(r)} - 1 \right] r^2 dr + 4\pi \int_d^\infty \left[\left(e^{-\beta U(r)} - 1 \right) r^2 dr. \quad (42)$$

Бу интеграл ифодаларни алоҳида-алоҳида таҳдил этайлик.

1) $r \leq d$ соҳада $U(r) > 0$ етарли даражада катта (7.2 расмга к.) яъни $U(r) \gg 1$. Шу сабабли, берилган β қийматда

$$e^{-\beta U(r)} \ll 1. \quad (43)$$

Бу ҳолда биринчи интеграл

$$\begin{aligned} b_1 &= 4\pi \int_0^d \left[e^{-\beta U(r)} - 1 \right] r^2 dr \approx -4\pi \int_0^d r^2 dr = \\ &= -\frac{4\pi}{3} d^3 = -\frac{4\pi}{3} (2r_0)^3 = -8 \frac{4\pi}{3} r_0^3 = -8\vartheta_0; \end{aligned} \quad (44)$$

бу ерда ϑ_0 — битта зарранинг ҳажми.

2) Иккинчи интегрални қарайлик. Бунда $r > d$ бўлганинги сабабли $U(r)$ жуда кичик ва манфий қийматли, яъни $U(r) < 0$. Бу ҳолда $\beta |U(r)| \ll 1$ бўлса,

$$e^{-\beta U(r)} \approx 1 - \beta U(r) = 1 + \beta |U(r)|. \quad (45)$$

(45) ни (42) даги иккинчи интегралга қўйиб, ушбуни оламиз:

$$4\pi \int_d^{\infty} [e^{-\beta U(r)} - 1] r^2 dr \approx 4\pi\beta \int_d^{\infty} |U(r)| r^2 dr. \quad (46)$$

Демак,

$$b = -8v_0 + 4\pi\beta \int_d^{\infty} |U(r)| r^2 dr. \quad (47)$$

(46) ни қўйидагича тушуниш мумкин:

$$\frac{4\pi}{V} \int_d^{\infty} |U(r)| r^2 dr = \frac{1}{V} \int_d^{\infty} |U(r)| dV = \bar{U}_{T/V}, \quad (48)$$

бунда \bar{U}_T — идиш ҳажми бўйича ўртачаланган тортиш қучига тўғри келган жуфт ўзаро таъсир потенциалининг ўртача қиймати (мусбат қиймати (модули) олинган). Буни эътиборга олсак,

$$b = -8v_0 + \beta \bar{U}_T. \quad (49)$$

7.1-масала. 1) Реал газнинг статистик интегрални 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.

Е ч и ш. Юқорида қаралган сийрак реал газ учун статистик интеграл

$$Z_N = (Z_1 / N)^N \left(1 + \frac{N(N-1)}{2V} b \right) \quad (1)$$

кўринишда эди; бунда

$$Z_1 = V \left(\frac{2\pi m \theta}{h^2} \right)^{3/2}, \quad \theta = U / v. \quad (2)$$

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:

$$\ln Z_N = \ln (Z_1 / N)^N + \ln \left(1 + \frac{N(N-1)}{2V} b \right). \quad (3)$$

$\frac{N(N-1)b}{2V} \ll 1$ шарт бажарилсинг. Ү ҳолда

$$\ln \left(1 + \frac{N(N-1)b}{2V} \right) \approx \frac{N(N-1)b}{2V}. \quad (4)$$

Ү ҳолда

$$\ln Z_N \approx \ln (Z_1 / N)^N + \frac{N(N-1)b}{2V}. \quad (4, a)$$

Бундан фойдаланиб босим учун ушбуни оламиз:

$$P \approx \theta \left(\frac{\partial \ln(Z_1 / N)^N}{\partial V} \right)_\theta + \theta \frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{N(N-1)b}{2V} \right)_\theta = \theta \frac{N}{V} - \theta \frac{N(N-1)b}{2V^2}. \quad (5)$$

Бу ҳолат тенгламаси $n = N/V$ әканлигидан,

$$P = n\theta \left(1 - \frac{N-1}{2V} b \right). \quad (6)$$

2) Ван-дер-Ваальс тенгламаси

$$\left(P + \frac{a}{V^2} \right) (V - b_B) = NkT. \quad (7)$$

Буни қуйидагича ёзамиз:

$$P_B = \frac{NkT}{V-b_B} - \frac{a}{V^2} = \frac{NkT}{V(1-b_B/V)} - \frac{a}{V^2}.$$

$\frac{b_B}{V} \ll 1$ шарт бажарилсинг. Бу ҳолда

$$P_B \approx \frac{NkT}{V} + \frac{NkTb_B}{V^2} - \frac{a}{V^2}. \quad (8)$$

(5) ва (8) ларни таққослаб ва $\theta = kT$ деб қабул қилиб, ушбуни топамиз:

$$\frac{\theta(N-1)Nb}{2} = a - NkTb_B$$

ёки бундан

$$b = \frac{2}{N-1} \left(\frac{a}{NkT} - b_B \right). \quad (9)$$

Демак, (9) тенглик бажарилганда жуфт таъсир ҳисобга олингандаги ҳолат тенгламаси (5) билан Ван-дер-Ваальс ҳолат тенгламаси (7) бир-бирига мос келади.

3) b учун ((49) га қ.)

$$b = -8\vartheta_0 + \bar{U}_T \cdot \beta \quad (10)$$

ифода олинган эди; бунда $\beta = 1/kT$. (9) ва (10) ларни солиштирсак,

$$b_B = 4\vartheta_0(N-1), \quad (11)$$

$$a = \frac{N(N-1)}{2} \bar{U}_T. \quad (12)$$

(11) ифодадан кўринадики, Ван-дер-Ваальс тузатмаси b_B зарраларнинг хусусий ҳажми ϑ_0 билан боғлиқ, N га кўпайтмаси эса ҳамма зарраларнинг хусусий ҳажмлари йигиндиси билан боғлиқ. Демак, зарра эркин ҳаракат қилаётган ҳажм идиш ҳажми V дан уларнинг ҳажми айрмаси 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

$$\left(P_{\text{реал}} + \frac{a}{V^2} \right) = P_{\text{иг}} \quad (13)$$

десак,

$$P_{\text{реал}} = P_{\text{иг}} - \frac{a}{V^2}. \quad (14)$$

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, агар газ ҳажмини камайтириб (яъни газни сиқиб) V ни b_B га яқинлаштирусак, газ босими чексиз катталашиб боради.

Биз a ва b_B ларнинг ифодалари маълум шартлар бажарилганда (газ сийрак ва унинг температураси юқори бўлганда) олдик ва физик маъносини талқин этдик. Юқоридаги шартлар бажарилмагандан, унинг ифодаси, умуман бошқача бўлиши мумкин.

7.2-масала. Изотроп тизимда ўзаро потенциал жуфт потенциал бўлсин, яъни у фақат икки зарра орасидаги масофага боғлиқ бўлсин:

$$u(\|\vec{r}_j - \vec{r}_i\|) = u(r_{ij}).$$

1) Бундай ҳолда ўзаро таъсир кучи вириалга

$$-\frac{1}{2} \sum_{ij} r_{ij} f_{ij}$$

хисса қўшишини кўрсатинг.

2) V ҳажмли идиш девори томонидан P босимдаги газга таъсир этаётган куч вириалга $(3/2)PV$ хисса қўшишини кўрсатинг.

3) T температурали N та заррадан иборат классик реал 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 ўртачалаш билан статистик ансамбль бўйича ўртачалаш ўзаро тенглиги ўринли деб қаралади.

Ечиш. 1) N та заррадан иборат тизимнинг вириали C , таъриф бўйича,

$$C = -\frac{1}{2} \sum_i \vec{F}_i \vec{r}_i$$

ифодадан аниқланади. Бунда \vec{r}_i да турган заррага $\vec{F}_i = \frac{dp_i}{dt}$ куч таъсир этаётир. \vec{r}_i ва \vec{r}_j даги зарраларнинг ўзаро таъсир кучини ёзайлик (7.3-расм):

$$\vec{F}_i = -\vec{F}_j = \vec{F}.$$

Бу ҳолда, таъриф бўйича,

$$C_{ij} = -\frac{1}{2} (\vec{F} \vec{r}_i - \vec{F} \vec{r}_j) = -\frac{1}{2} (\vec{r}_i - \vec{r}_j) \vec{F}. \quad (1)$$

Куч \vec{F} ни қуидагида ёзайлик

$$\vec{F}_{ij} = \frac{\vec{r}_i - \vec{r}_j}{r_{ij}} f_{ij} = \frac{\vec{r}_{ij}}{r_{ij}} f_{ij}. \quad (2)$$

(1) ва (2) дан

$$C_{ij} = -\frac{1}{2} (\vec{r}_i - \vec{r}_j) \cdot \frac{\vec{r}_i - \vec{r}_j}{r_{ij}} f_{ij} = -\frac{1}{2} r_{ij} f_{ij}. \quad (3)$$

Буни йиғишириб (i ва j бўйича), сўнг ансамблъ бўйича уртачалаб, изланадиган ифодани топамиз:

$$\sum_{ij} \overline{C_{ij}} = -\frac{1}{2} \sum_{ij} r_{ij} f_{ij}. \quad (4)$$

2) 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 хисса:

$$\frac{P}{2} \int_s \vec{n} d\sigma = \frac{P}{2} \int div \vec{r} dv = \frac{P}{2} \cdot 3 \int dV = 3PV / 2 \quad (5)$$

ифодадан иборат.

Бунда Гаусс теоремасидан ва $div \vec{r} = 3$ эканлигидан фойдаландик. Тизим учун қуидаги нормалаш шарти

$$\int f d\vec{n} = A \int e^{-\beta E} dp dq = 1 \quad (6)$$

маълум. Бу интегралда $E(p, q)$ тизимнинг тўла энергияси. Бу интегрални бўлаклаб интеграллайлик;

$$\begin{aligned} A \int dpe^{-\beta E} d\vec{q}_1 \dots d\vec{q}_N &= A \int dp \left\{ \left[e^{-\beta E} \vec{q} \right]_a^b d\vec{q}_2 \dots d\vec{q}_N + \right. \\ &+ \beta \int \vec{q}_1 \frac{\partial E}{\partial \vec{q}_1} e^{-\beta E} d\vec{q}_1 d\vec{q}_2 \dots d\vec{q}_N \left. \right\} = A\beta \int dp \int \vec{q}_1 \frac{\partial E}{\partial \vec{q}_1} e^{-\beta E} d\vec{q}_1 \dots d\vec{q}_N = \\ &= \beta \langle \vec{q}_1 \frac{\partial E}{\partial \vec{q}_1} \rangle = 1 \end{aligned} \quad (7)$$

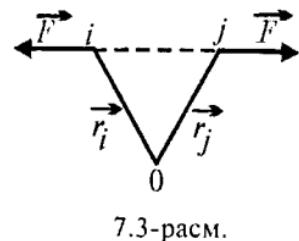
бундан умумий натижа

$$\theta = \langle \vec{q}_k \frac{\partial E}{\partial \vec{q}_k} \rangle \quad (8)$$

ни оламиз.

Худди шунингдек,

$$\theta = \langle \vec{p}_k \frac{\partial E}{\partial \vec{p}_k} \rangle = \langle \frac{\vec{p}_k^2}{m} \rangle \quad (9)$$



ёки

$$\left\langle \frac{\vec{p}_k^2}{2m} \right\rangle = \frac{\theta}{2} \quad (10)$$

$(\vec{q}_k = a, \vec{q}_k = b)$ ва $\vec{p}_k = a, \vec{p}_k = b$ да улар нолга тенг деб қабул қылнди).

Демак, кинетик энергиянинг ўртачаси учун:

$$\bar{E}_k = \sum_i \left\langle \frac{p_i^2}{2m} \right\rangle = \frac{3\theta}{2} N = \frac{\theta}{2} \cdot 3N. \quad (11)$$

Бинобарин, вириал C га қўшилган ҳиссалар (1) ва (2) пунктлардаги ифодалар ҳисобга олиниб, вариал теоремани қуидаги кўринишда ёзиш мумкин:

$$\bar{E}_{(p)} = C = 3N \frac{\theta}{2} = \frac{3}{2} PV - \frac{1}{2} \sum_{ij} \overline{r_{ij} f_{ij}}. \quad (12)$$

Бундан

$$P = n\theta + \frac{1}{3V} \sum_{ij} \overline{r_{ij} f_{ij}}.$$

Тарихий маълумот. Вириал ҳақидаги теорема $\bar{E}(p) = C$ Клаузиус томонидан 1870 йилда таърифланган. Бу теорема энергиянинг эркинлик даражалари бўйича тенг тақсимланиши ҳақидаги теоремадан келтириб чиқарилиши ҳам мумкин (Лотинча: vires — кучлар, vis — куч).

$$\overline{E(p)} = -\frac{1}{2} \sum_i \overline{r_i F_i}$$

вириал дейилади. Агар куч потенциал характерли бўлса,

$$\overline{E(p)} = \frac{1}{2} \sum_i \overline{r_i \nabla_i U(r)}$$

7.3-масала. Реал газнинг ҳолат тенгламаси

$$PV = RT \left(1 + \frac{B}{V} + \frac{C}{V^2} + \dots \right), \quad (1)$$

бу ерда B, C — вириал коэффициентлар. Ван-дер-Ваальс гази учун B, C ларни аниқланг.

Е ч и ш. Ван-дер-Ваальс тенгламаси

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

(2) ни қуидаги кўринишда ёзамиш:

$$PV = \frac{RTV}{V-b} - \frac{a}{V} = RT \left(\frac{V}{V-b} - \frac{a}{RTV} \right) = RT \left(\frac{1}{1-b/V} - \frac{a}{RTV} \right). \quad (3)$$

Такрибий ифода ($x << 1$ бўлганда)

$$\frac{1}{1-x} \approx 1 + x + x^2 + \dots$$

дан фойдаланиб (3) ни ёзамиш:

$$PV = RT \left(1 + \frac{b}{V} + \frac{b^2}{V^2} + \dots - \frac{a}{RTV} \right) = RT \left(1 + \frac{1}{V} \left(b - \frac{a}{RT} \right) + \frac{b^2}{V^2} + \dots \right). \quad (4)$$

(1) ва (4) ни солишириб, изланаётган коэффициентларни топамиш:

$$B = b - \frac{a}{RT}, \quad C = b^2.$$

7.4-масала. Реал газ учун

$$PV = RTe^f \quad (1)$$

ҳолат тенгламаси мавжуд. Ван-дер-Ваальс гази учун f ни аниқланг.

Е ч и ш. (1) тенгламани

$$PV = RT \left(1 + f + \frac{1}{2} f^2 + \dots \right) \quad (2)$$

кўринишда ёзиш мумкин. Бу (2) тенгламани вириал коэффициентлар B , C орқали ёзилган тенглама (қ. 7.3 масала) билан солиширсак,

$$\frac{B}{V} = f, \quad \frac{C}{V^2} = \frac{f^2}{2}. \quad (3)$$

Демак,

$$f = \frac{1}{V} \left(b - \frac{a}{RT} \right); \quad C = \frac{1}{2} \left(b - \frac{a}{RT} \right)^2. \quad (4)$$

И з о х. f нинг ифодаси (4) ҳолат тенгламаси (4.68)га мос келишини таъкидлаймиз.

7.5-§. КЎП ЗАРРАЛИ ТАҚСИМОТ ФУНКЦИЯСИ

Умумий ҳолда бир атомли N та заррадан иборат тизимнинг

$$\begin{aligned} \vec{q}_1, \vec{q}_1 + d\vec{q}_1, \vec{p}_1, \vec{p}_1 + d\vec{p}_1, \\ \vec{q}_2, \vec{q}_2 + d\vec{q}_2, \vec{p}_2, \vec{p}_2 + d\vec{p}_2, \\ \dots, \\ \vec{q}_N, \vec{q}_N + d\vec{q}_N, \vec{p}_N, \vec{p}_N + d\vec{p}_N \end{aligned} \quad (50)$$

оралиқларда уларнинг умумлашган координаталари q ва умумлашган импульслари p бўлишлари эҳтимолини

$$\begin{aligned} dW\left(\vec{p}_1, \vec{p}_2, \dots, \vec{p}_N; \vec{q}_1, \vec{q}_2, \dots, \vec{q}_N\right) &= \\ = f\left(\vec{p}_1, \vec{p}_2, \dots, \vec{p}_N; \vec{q}_1, \vec{q}_2, \dots, \vec{q}_N\right) dp dq & \end{aligned} \quad (51)$$

билин белгилайлик. Умумий (тўла) энергия $E(p, q)$ ни класик физикада

$$E(p, q) = E(p) + E(q) \quad (52)$$

кўринишда ёзиш мумкин бўлгани туфайли (51) тенгликни

$$dW(p)dW(q) = f(p)dp f(q)dq \quad (53)$$

кўринишда ёзиш мумкин. Бу ифода каноник тақсимот ифодаси

$$f(p, q) = \frac{1}{Z} e^{-\beta E} = A e^{-\beta E(p)} B e^{-\beta E(q)} \quad (54)$$

дан келиб чиқади. Идеал газ учун $E_q = 0$. Бу ҳолда (51) ва (54) ифодалардан

$$dW(p, q) = A e^{-\beta E(p)} \frac{dp dq}{V^N} \quad (55)$$

келиб чиқади.

$$A = \frac{1}{Z_p} = N^N \left(\frac{\hbar^2}{2\pi k T m} \right)^{3N/2}, \quad (56)$$

$$E(p) = \sum_i^{3N} p_i^2 / 2m. \quad (57)$$

Нормалаш шарти

$$\begin{aligned} \int f(p, q) dp dq &= \frac{1}{Z} \int e^{-\beta E(p, q)} dp dq = \\ = \frac{1}{Z_p} \int e^{-\beta E(p)} dp \cdot \frac{1}{Z_q} \int e^{-\beta E(q)} dq &= 1 \end{aligned} \quad (58)$$

ифодасида

$$\frac{1}{Z_p} \int e^{-\beta E(p)} dp = 1; \quad \frac{1}{Z_q} \int e^{-\beta E(q)} dq = 1 \quad (59)$$

нормалаш шартлари бажарилади.

(58) ва (59) дан кўринадики, класик статистикада

$$Z = Z_p \cdot Z_q. \quad (60)$$

Бунда зарранинг ички структураси эътиборга олинмади. (59) дан конфигурацион интеграл Z_q учун қуйидаги

$$Z_q \equiv Q = \int e^{-\beta E(q)} dq \quad (61)$$

ифодани оламиз. Тақсимот функциялари $f(p, q)$ ва

$$f(q) \equiv f(\vec{q}_1, \vec{q}_2, \dots, \vec{q}_N) = \frac{1}{Z_q} e^{-\beta E(q)} \quad (62)$$

ларни кўп заррали тақсимот функциялари дейилади.

Агар зарралар орасидаги потенциал жуфт ўзаро потенциал деб қаралса, яъни

$$E(q) = \sum_{i < j} u_{ij}, \quad (63)$$

кўп заррали тақсимот функцияси $f(q)$ ни қуйидагича

$$f(q) dq = Z_q^{-1} e^{-\beta E(q)} dq = Z_q^{-1} e^{-\beta \sum_{i < j} u_{ij}} dq = Z_q^{-1} \prod_{ij} e^{-\beta u_{ij}} dq \quad (64)$$

кўринишда ёзиш мумкин. Бунда

$$Z_q = \int \prod_{ij} e^{-\beta U_{ij}} dq. \quad (65)$$

7.6-§. КОНФИГУРАЦИОН ИНТЕГРАЛНИ ГУРУҲЛАРГА АЖРАТИШ

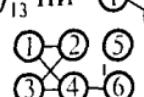
Биз 7.3-§ да f_{ij} функция киритиб

$$f_{ij} = e^{-\beta U_{ij}} - 1$$

конфигурацион ифода (65) даги кўпайтмани ёзган эдик:

$$\begin{aligned} \prod_{ij} e^{-\beta U_{ij}} &= \prod_{ij} (1 + f_{ij}) = (1 + f_{12})(1 + f_{13}) + \dots = \\ &= 1 + (f_{12} + f_{13} + \dots) + (f_{12}f_{13} + f_{12}f_{14} + \dots) + \\ &\quad + (f_{12}f_{13}f_{14} + \dots). \end{aligned} \quad (66)$$

Энди бу (66) ни қара йлиқ.

(66) ифодадаги ҳар бир ҳадни диаграмма (граф) кўринишда тасаввур этиш мумкин. Масалан, $f_{12}f_{13}$ ни  қўринишда. Шунингдек, $f_{12}f_{14} \times f_{23}f_{46} f_{56}$ ни  қўринишда ва ҳ. к.

Гурух интегралларни, таъриф бўйича, қўйидагича аниқланади (Масалан, l гуруҳли интеграл b_l):

$$b_l = \frac{1}{l!V} \quad (l \text{ гуруҳли ҳамма ҳадлар йифиндиси}).$$

Масалан:

$$b_1 = \frac{1}{V} [\textcircled{1}] = \frac{1}{V} \int d\vec{r} = 1 ;$$

$$b_2 = \frac{1}{2V} [\textcircled{1} - \textcircled{2}] = \frac{1}{2V} \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 f_{12} = \frac{1}{2} \int d\vec{r}_2 f(r_{1,2});$$

$$b_3 = \frac{1}{3!V} [\textcircled{1} \textcircled{2} \textcircled{3} + \textcircled{1} \textcircled{3} \textcircled{2} + \textcircled{2} \textcircled{1} \textcircled{3} + \textcircled{2} \textcircled{3} \textcircled{1}];$$

$$= \frac{1}{6V} \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 d\vec{r}_3 [f_{12}f_{23} + f_{13}f_{12} + f_{12}f_{23} + f_{12}f_{13}f_{23}];$$

$$b_l = \frac{1}{l!V} \int \dots \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \dots d\vec{r}_l \sum \left(\prod_{ij} f_{ij} \right). \quad (67)$$

Юқоридаги ифода йифиндисидаги интеграллар қўйидаги кўринишга эга:

$$\beta_1 = \frac{1}{V} \int \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \vec{f}_{12}(\vec{r}_{12}) = \int f(r) dr,$$

$$\beta_2 = \frac{1}{2V} \int \int \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 d\vec{r}_3 f_{12}f_{13}f_{23},$$

$$\begin{aligned} \beta_3 &= \frac{1}{6V} \int \int \int \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 d\vec{r}_3 d\vec{r}_4 \times \\ &\times (3f_{12}f_{14}f_{23}f_{34} + 6f_{12}f_{13}f_{14}f_{23}f_{34} + f_{12}f_{13}f_{14}f_{23}f_{24}f_{34}). \end{aligned}$$

β_1, β_2 ва ҳ. к ни келтирилмайдиган интеграллар дейилади. Умумий ҳолда гурух интеграллар b билан келтирилмайдиган интеграллар орасида

$$b_l = \frac{1}{l^2} \sum_n \prod_k \frac{(l\beta_k)^{n_k}}{n_k!} \quad (\sum k n_k = l-1) \quad (68)$$

боғланиш борлигини кўрсатиш мумкин (қ. [16]).

$$b_1 = 1,$$

$$b_2 = \frac{1}{2} \beta_1,$$

$$b_3 = \frac{1}{2} \beta_1^2 + \frac{1}{3} \beta_2.$$

Келтирилмайдыган интеграллар β орқали ҳолат тенгламаси (босим ифодаси) қуидагича 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 бүйича так-пор ёйиб, қуидагини ёзиш мумкин:

$$P = n\theta [1 + nB(T) + n^2C(T) + n^3D(T) + \dots] \quad (70)$$

(69) ва (70) ларни солиштирсак:

$$B(T) = -\frac{1}{2} \beta_1, \quad (71)$$

$$C(T) = -\frac{2}{3} \beta_2, \quad (72)$$

$$D(T) = -\frac{3}{4} \beta_3. \quad (73)$$

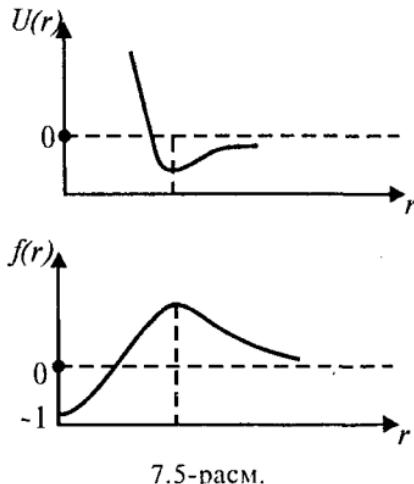
Буларда $B(T)$, $C(T)$, $D(T)$ ва ҳ. к. ни иккинчи, учинчи, түрттинчи ва ҳ. к. вириал коэффициентлар дейилади.

Тарихий мәлумот. 1927 йилда Урселл ўзининг диссертациясида ноидеал газ статистик интегралини гурухларга ажратиб, Ван-дер-Ваальс тенгламасини келтириб чиқарышни күрсатди. Кейинроқ, 1937 йилда Майер, Кан, Уленбек ва бошқалар Урселл назариясини умумлаштирудилар ва ривожлантирудилар. Ҳозирги пайтда сүюқлик ва қаттиқ жисмлар назариясини таҳлил этишда бу гурухларга ажратишдан кенг фойдаланилади.

7.5-масала. Молекулалар орасида жуфтли ўзаро таъсир бўлганда реал газ босими P учун

$$P = n\theta \left\{ 1 + \frac{n}{2} \int_0^{\infty} \left[1 - e^{-U(r)/kT} \right] dr \right\} \quad (1)$$

ифода ўринли эканлигини күрсатинг.



7.5-расм.

Е ч и ш. Масала шартыга кўра

$$U = \sum_{i < j} u_{ij}. \quad (2)$$

Вириал теоремага асосан

$$PV = NkT - \frac{1}{3} < \sum_i \vec{r}_i \frac{\partial U}{\partial r_i} > \quad (3)$$

ёки (2) га асосан

$$PV = NkT - \frac{1}{3} < \sum_{ij} \vec{r}_{ij} \frac{\partial u_{ij}}{\partial r_{ij}} > = NkT - \frac{1}{3} \frac{N(N-1)}{2} < r \frac{\partial U(r)}{\partial r} >. \quad (4)$$

Бунда

$$\begin{aligned} & < r \frac{\partial U(r)}{\partial r} > = \frac{\int \dots \int r_{12} \frac{\partial U}{\partial r_{12}} e^{-\beta U} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \dots d\vec{r}_N}{\int \dots \int e^{-\beta U} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \dots d\vec{r}_N} \approx \\ & \approx \frac{1}{V^N} \int \dots \int r_{12} \frac{\partial U}{\partial r} e^{-\beta U} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \dots d\vec{r}_N \end{aligned} \quad (5)$$

(Махражда $U \approx 0$ деб қабул қилинди). Бу ҳолда (5) ифода

$$< r \frac{\partial U}{\partial r} > \approx \frac{1}{V^2} \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 e^{-\beta U} r_{12} \frac{\partial U}{\partial r} = \frac{1}{V} \int d\vec{r} e^{-\beta U(r)} r \frac{\partial U(r)}{\partial r} \quad (6)$$

$r = |\vec{r}_2 - \vec{r}_1|$. Сферик координаталар тизимиға ўтилса, (6) ифодани қуйидагича ёзиш мумкин:

$$\begin{aligned} & < r \frac{dU}{dr} > = \frac{4\pi}{V} \int r^3 e^{-\beta U(r)} \frac{dU}{dr} dr = \\ & = \frac{4\pi}{V} \left[\theta e^{-\beta U} r^3 \Big|_0^\infty - \left(\int_0^\infty -\theta e^{-\beta U} \cdot 3r^2 dr \right) \right] = \\ & = \frac{4\pi\theta}{V} \left[r^3 e^{-\beta U} \Big|_0^\infty + 3 \int_0^\infty r^2 e^{-\beta U} dr \right] = \\ & = \frac{4\pi\theta}{V} \left[-3 \int_0^\infty r^2 (1 - e^{-\beta U}) dr \right]. \end{aligned} \quad (7)$$

(7) дан фойдаланиб, P учун охирги ифодани оламиз:

$$P = nkT \left[1 + \frac{n}{2} \int_0^\infty (1 - e^{-\beta U}) d\vec{r} \right] \quad (8)$$

$N \approx N - 1$ деб ҳисобланди.

7.6-масала. Газ молекулалари

a) $U(r) = \alpha r^{-n} \quad \alpha > 0, n > 3,$

b) $U(r) = \begin{cases} \infty & r < \alpha, \\ -U_0 = \text{const} < 0 & \alpha < r < b, \\ 0 & r > b \end{cases}$

қонунлар бүйінча үзаро таъсирда бўлсинлар. Иккинчи вириал коэффициент $B(T)$ ни ва Жоуль-Томсон коэффициентини топинг.

Ечиш. Иккинчи вириал коэффициент учун

$$B(T) = -\frac{1}{2} \beta_1 \quad (1)$$

ифода маълум. Бунда

$$\beta_1 = \int d\vec{r} f_{12}(r_{12}) = \int d\vec{r} (e^{-\beta U} - 1). \quad (2)$$

(1) ва (2) дан

$$B(T) = \frac{1}{2} \cdot \int d\vec{r} (1 - e^{-\beta U(r)}). \quad (3)$$

$B(T)$ ни бўлаклаб интеграллайлик:

$$\begin{aligned} B(T) &= \frac{4\pi}{2} \cdot \int r^2 dr (1 - e^{-\beta U}) = \\ &= 2\pi \frac{1}{3} r^3 (1 - e^{-\beta U}) \Big|_0^\infty - \frac{2\pi}{3} \int_0^\infty r^3 \beta \frac{dU}{dr} e^{-\beta U} dr = \\ &= -\frac{2\pi\beta}{3} \int_0^\infty r^3 \frac{dU}{dr} e^{-\beta U} dr. \end{aligned}$$

a) $\frac{dU}{dr} = -\frac{\alpha \cdot n}{r^{n+1}}, B(T) = \frac{2\pi\beta\alpha n}{3} \int r^{-n+2} e^{-\alpha\beta/r^n} dr$ ўзгарувчини

алмаштирайлик:

$$\frac{\alpha\beta}{r^n} = x; -\frac{\alpha\beta n}{r^{n+1}} dr = dx.$$

У ҳолда

$$B(T) = \frac{2\pi}{3} (\alpha\beta)^{3/n} \int_0^\infty x^{\frac{3}{n}} e^{-x} dx = \frac{2\pi}{3} (\alpha\beta)^{3/n} \Gamma\left(\frac{n-3}{3}\right).$$

Гамма функция

$$\Gamma\left(\frac{n-3}{3}\right) = \int_0^\infty x^{\frac{n-3}{3}-1} e^{-x} dx.$$

б) Масала шартидан фойдаланиб, ушбуни ёзамиз

$$B(T) = \frac{1}{2} \left[\int_0^a 4\pi r^2 dr + \int_a^b \left(1 - e^{-\beta U_0}\right) 4\pi r^2 dr + \int_b^\infty 0 \right] = \\ = \frac{1}{2} \frac{4\pi}{3} a^3 + \frac{1}{2} \frac{4\pi}{3} \left(1 - e^{-\beta U_0}\right) \left(b^3 - a^3\right) = \frac{2\pi}{3} \left(b^3 - e^{-\beta U_0} (b^3 - a^3)\right).$$

Жоул-Томсон эфектини күрсатайлик:

Холат тенгламаси иккинчи вириал коэффициент орқали

$$PV \approx NkT(1 + nB(T)) \quad (1)$$

кўринишда ёзилади. Бундан V ни қўйидагича ёзамиз:

$$V = \frac{NkT}{P} + \frac{NkTN}{VP} B(T). \quad (2)$$

Бунда иккинчи ҳадда $NkT = PV$ деб қабул қиласайлик.

$$V = \frac{NkT}{P} + NB(T). \quad (3)$$

Бундан

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{Nk}{P} + N \frac{\partial B(T)}{\partial T}. \quad (4)$$

Жоул-Томсон эфекти

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H = \frac{1}{C_P} \left[T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P - V \right]. \quad (5)$$

(3) ва (4) дан фойдаланиб, (5) ни ёзамиз:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H = \frac{1}{C_P} \left[\frac{NkT}{P} + NT \frac{\partial B}{\partial T} - \frac{NkT}{P} - NB(T) \right] = \\ = \frac{N}{C_P} \left[T \frac{\partial B(T)}{\partial T} - B(T) \right] \quad (6)$$

$B(T)$ нинг ўрнига унинг ифодаларини қўйиб. Жоул-Томсон эфекти аниқланади.

7.7-масала. Гуруҳли интеграл b_3 нинг келтирилмайдиган интеграллар β_1 ва β_2 орқали ифодасини аниқланг, бунда

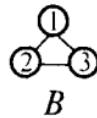
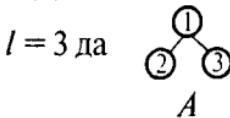
$$\beta_1 = \frac{1}{V} \int d\vec{r} f_{12}(r), \quad (1)$$

$$\beta_2 = \frac{1}{2V} \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 f_{12} f_{13} f_{23}. \quad (2)$$

Е ч и ш. Умумий ифода

$$b_l = \frac{1}{l!V} \int \cdots \int \sum \left(\prod_{ij} f_{ij} \right) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \dots d\vec{r}_l,$$

$$b_3 = \frac{1}{6V} \iiint \left(\prod_{ij} f_{ij} \right) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 d\vec{r}_3 = \\ = \frac{1}{6V} \iiint [f_{12}f_{13} + f_{12}f_{23} + f_{13}f_{23} + f_{12}f_{13}f_{23} + f_{31}f_{21}f_{31}] d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 d\vec{r}_3;$$



Интеграллар остидаги A диаграммата 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,

$$b_3 = \frac{1}{6} (3\beta_1^2 + 2\beta_2) = \frac{1}{2} \beta_1^2 + \frac{1}{3} \beta_2,$$

$$\beta_k = \frac{1}{k!V} \int \cdots \int \sum_{k+1 \geq l \geq j \geq 1} \prod_{ij} f_{ij} d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_{k+1}.$$

b ва β орасидаги боғланишни аввал (исботсиз) келтирилган.

7.8-масала. Жуфт ўзаро таъсир бўлганда иккинчи вириал коэффициент $B(T)$ нинг ифодасини аниқланг.

Е ч и ш. Вириал теорема асосида босимнинг ифодаси

$$P = nkT \left[1 + 2n \int_0^\infty \pi r^2 \left(1 - e^{-\beta U(r)} \right) dr \right] \quad (1)$$

еканлиги аниқланган (7.5-масалага қ.). Иккинчи томондан босимнинг вириал коэффициентлар орқали ифодаси

$$P = nkT(1 + nB(T) + n^2C(T) + \dots) \quad (2)$$

кўринишга эга. (1) ва (2) ни солиштириб, $B(T)$ ни топамиз:

$$B(T) = 2\pi \int_0^{\infty} r^2 \left(1 - e^{-\beta U(r)}\right) dr = \frac{1}{2} \int \left(1 - e^{-\beta U(r)}\right) d\vec{r} = \\ = -\frac{1}{2} \int f_{12} d\vec{r} - \frac{1}{2} \beta_1. \quad (3)$$

7.9-масала. Ван-дер-Ваальс тенгламаси учун иккинчи вириал коэффициент $B(T)$ ни аниқланг. Тенгламадаги тузатмалар a ва b ни таҳлил қилинг.

Е ч и ш. Ван-дер-Ваальс тенгламаси

$$P = \frac{NkT}{V-b} - \frac{a}{V^2}. \quad (1)$$

$b \ll V$ шарт бажарилсин. У ҳолда

$$P = \frac{NkT}{V(1-b/V)} - \frac{a}{V^2} \approx \frac{NkT}{V} \left(1 + \frac{b}{V}\right) - \frac{a}{V^2} = \frac{NkT}{V} + \frac{1}{V^2} [NkTb - a]. \quad (2)$$

Иккинчи томондан

$$PV \approx NkT(1 + nB(T)). \quad (3)$$

(2) ва (3) ни солиштирсак:

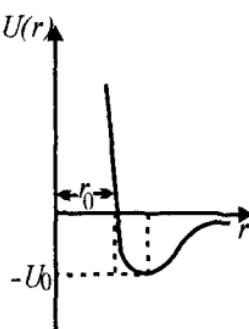
$$nB(T) = \frac{b}{V} - \frac{a}{NkTV}, \\ NB(T) = b - \frac{a}{NkT}, \quad (4)$$

$$B(T) = 2\pi \int_0^{\infty} r^2 \left(1 - e^{-\beta U(r)}\right) dr. \quad (5)$$

Молекулалар орасидаги потенциал характеристи 7.6-расмда күрсатилган. Бунда r_0 — зарра радиуси. U_0 — потенциалнинг минимум қиймати.

7.6 расмдан күринадики, кичик масофаларда r камайиши билан $U(r)$ кескин ортиб боради, яъни итариш кучи бу соҳада $(0,2r_0)$ да устунлик қиласди; $(0,2r_0)$ 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-



7.6-расм.

тишиш күчларининг устунылиги соҳасидир ва $r \rightarrow \infty$ бўлганда $U(r) \rightarrow 0$ бўлади.

U_0 — минимал қиймат атомларнинг "барқарор" ҳолатига мос келади. Одатда, $U_0 \approx kT_{kp}$; бунда T_{kp} қаралаётган модданинг критик температураси. Ўқорида айтилганларга қараб (5) интегрални икки соҳада қаралгани маъқул, яъни

$$B(T) = 2\pi \left[\int_0^{2r_0} r^2 \left(1 - e^{-\beta U(r)} \right) dr + \int_{2r_0}^{\infty} r^2 \left(1 - e^{-\beta U(r)} \right) dr \right]. \quad (6)$$

r нинг $(0, 2r_0)$ оралиқдаги қийматида $U(r) > 0$ жуда катта бўлгани туфайли

$$1 - e^{-\beta U(r)}$$

ифодада $e^{-\beta U(r)}$ бирга нисбатан жуда кичик бўлгани учун, уни ҳисобга олмаслик мумкин:

$$2\pi \int_0^{2r_0} r^2 \left(1 - e^{-\beta U(r)} \right) dr \approx 2\pi \int_0^{2r_0} r^2 dr = 4 \cdot \frac{4\pi}{3} r_0^3 = 4 \cdot \vartheta_0 = \sigma.$$

$\sigma = 4\vartheta_0$, 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

$$2\pi \int_{2r_0}^{\infty} r^2 \left(1 - e^{+\beta |U(r)|} \right) dr \approx -2\pi \int_{2r_0}^{\infty} r^2 |U| \beta dr = -\beta \alpha, \quad (9)$$

$$\alpha = 2\pi \int_{2r_0}^{\infty} r^2 |U(r)| dr. \quad (10)$$

(8), (9) ва (10) ифодаларни назарда тутиб, (5) ни

$$B(T) = \sigma - \frac{\alpha}{kT} \quad (11)$$

кўринишда ёзамиз.

(4) ва (11) ифодаларни солиштириб, ушбуни топамиз:

$$N\sigma - \frac{N\alpha}{kT} = b - \frac{a}{NkT} \quad (12)$$

ёки бундан

$$b = N\sigma = 4N\vartheta_0; \quad a = N^2\alpha = 2\pi N^2 \int_{2r_0}^{\infty} r^2 |U(r)| dr. \quad (13)$$

(13) ни Ван-дер-Ваальс тенгламалариға қўямиз:

$$(P + n^2\alpha)(V - N\sigma) = RT, \quad n = N/V. \quad (14)$$

σ — итариш кучи, α — тортиш кучи билан боғлиқ мусбат тузатмалар.

$$P_{\text{реал}} + n^2\alpha = P_{\text{ид}},$$

$$V_{\text{идиш}} - N\sigma = V_{\text{эрк. кажм.}}$$

(11) дан кўринадики, $T = T_i$ бўлганда, $B(T) = 0$ бўлади, яъни шу температурада $B(T)$ ўз ишорасини ўзгартади, бунда

$$T_i = \frac{\alpha}{k\sigma}. \quad (15)$$

(11) ифодадан кўринадики, $T > T_i$ бўлганда $B(T)$ ифодасида итаришиш кучлари устунлик қиласди; $T < T_i$ бўлганда, тортишиш кучлари устунлик қиласди. T_i температурани — инверсия температураси дейилади.

7.10-масала. Аввалги масаладаги инверсия температураси Жоуль-Томсон эффицидаги инверсия температурасига тенг эканлиги исбот қилинсин.

Ечиш. Жоул-Томсон эффици учун

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_H = \left(T \frac{\partial B}{\partial T} - B \right) \quad (1)$$

еканлиги аниқланган эди.

Жоуль-Томсон эффици нолга тенг бўлган температура T_i

$$T_i \left. \frac{\partial B(T)}{\partial T} \right|_{T=T_i} - B(T_i) = 0 \quad (2)$$

тенгламани қаноатлантиради. Аввалги масалада

$$B = \sigma - \frac{\alpha}{kT} \quad (3)$$

еканлигини назарда тутиб, (2) тенгламани қайта ёзамиш:

$$T_i \left(\frac{\alpha}{kT_i^2} \right) - \sigma + \frac{\alpha}{kT_i} = \frac{\alpha}{kT_i} - \sigma + \frac{\alpha}{kT_i} = 0$$

$$\frac{2\alpha}{kT_i} = \sigma, \quad T_i = \frac{2\alpha}{k\sigma}.$$

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 (зайф) 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 \vec{H} таъсирида парамагнит кристаллнинг магнитланиш вектори

$$\vec{M} = \chi \vec{H}$$

ифода билан аниқланади, бунда $\chi > 0$ магнит қабул қилувчанлик.

Парамагнит моддаларнинг атомлари, молекулалари ташқи магнит майдон бўлмагандага ҳам хусусий магнит моментларга эга бўладилар. Шундай атомлар жумласига тоқ сондаги электронларга эга бўлган ва демак тўла спинлари нолга teng бўлмаган атомлар, ҳамда $3d$, $4d$, $5d$ ва $4f$, $5f$ электрон ҳолатлари тўлмаган атомлар, жумладан ишқорий металлар атомлари киради. Кўпгина магнитларнинг қабул қилувчанлиги температурага боғлиқ бўлади. 1895 йилда П. Кюри шундай парамагнитларнинг қабул қилувчанлиги

$$\chi = \frac{C}{T} \quad (1)$$

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 қўйидагича:

$$M = - \left(\frac{\partial F}{\partial H} \right)_T . \quad (2)$$

Қўйидаги боғланиш ҳам мавжуд:

$$F = -NkT \ln Z , \quad (3)$$

бунда статистик йигинди

$$Z = \sum_i e^{-\beta E_i} \quad (4)$$

бўлиб, E_i — i нчи сатҳнинг энергияси. Ташқи майдон \vec{H} даги μ магнит моментли зарранинг потенциал энергияси

$$U = - \left(\vec{\mu} \cdot \vec{H} \right) = -\mu H \cos \theta , \quad (5)$$

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 йигинди ўрнига бурчаклар бўйича интегралларни ёзамиз:

$$Z = \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi d\theta e^{\frac{\mu H \cos \theta}{kT}} \sin \theta d\theta . \quad (6)$$

Белгилашлар киритайлик:

$$a = \frac{\mu H}{kT}, \quad x = \cos \theta, \quad dx = d \cos \theta, \quad (7)$$

$$Z = -2\pi \int_{-1}^1 e^{ax} d \cos \theta = -2\pi \int_{-1}^1 e^{ax} dx = \frac{2\pi}{a} (e^a - e^{-a}) = \frac{4\pi}{a} \operatorname{sh} a. \quad (8)$$

(8) ни (3) га қўямиз:

$$F = -NkT \ln \frac{4\pi}{a} \operatorname{sh} a \quad (9)$$

Энди (2) га асосан магнитланиш M ни топамиз:

$$M = - \left(\frac{\partial F}{\partial H} \right)_T = NkT \frac{a}{sha} \frac{\partial}{\partial a} \left(\frac{sha}{a} \right) \frac{\partial a}{\partial H} = \frac{a \mu sh a}{sha} \frac{N}{a} \left[ctha - \frac{1}{a} \right] = N \mu L(a), \quad (10)$$

бунда $L(a)$ — Ланжевен функцияси

$$L(a) = ctha - \frac{1}{a}. \quad (11)$$

Шундай қилиб, магнитланиш вектори учун

$$M = N \mu L(a) \quad (12)$$

натижани оламиз. Хусусий ҳолларни қарайлик.

а) $a = \frac{\mu H}{kT} \rightarrow \infty$, яъни H ниҳоятда катта бўлсин. Бу ҳолда

$$L(\infty) \rightarrow 1, (ctha \rightarrow 1, 1/a \rightarrow 0)$$

Демак, бу ҳолда

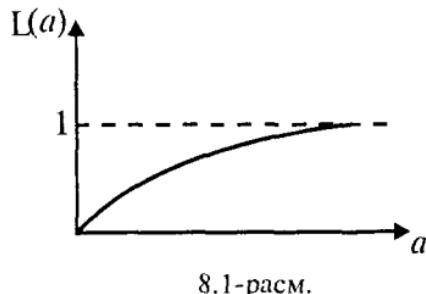
$$M_\infty = N \mu. \quad (13)$$

Ҳамма атомларнинг магнит моментлари магнит майдонга параллел йўналиб, тўйиниш қийматини қабул қиласди; бу ҳодиса осон тушунилади (8.1-расм).

б) $a = \mu H/kT \ll 1$ 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:

$$\begin{aligned} ctha &= \frac{e^a + e^{-a}}{e^a - e^{-a}} = \frac{1 + a + \frac{a^2}{2} + 1 - a + \frac{a^2}{2}}{1 + a + \frac{a^2}{2} + \frac{a^3}{6} - 1 + a - \frac{a^2}{2} + \frac{a^3}{6}} \approx \\ &\approx \frac{2 + a^2}{a \left(2 + \frac{a^2}{3} \right)} = \frac{1}{a} + \frac{\frac{2}{3} a^2}{a \left(2 + \frac{a^2}{2} \right)} \approx \frac{1}{a} + \frac{a}{3}. \end{aligned} \quad (14)$$



8.1-расм.

Демак,

$$L(a) \approx \frac{1}{a} + \frac{a}{3} - \frac{1}{a} = \frac{a}{3} = \frac{\mu}{3kT} H,$$

$$M = \frac{N\mu^2}{3kT} H = \chi H. \quad (15)$$

Бунда магнит қабул қилувчанлық

$$\chi = \frac{N\mu^2}{3kT} = \frac{C}{T}, \quad (16)$$

$$C = \frac{N\mu^2}{3k}. \quad (17)$$

(16) ифодани **Кюри қонуни** дейилади, ундаги C — Кюри доимий сидир.

Паст температураларда парамагнитнинг магнитланиши (12) ифода билан тавсифланади. Бир моль парамагнитнинг магнит қабул қилувчанлигини баҳолайлик. $N \sim 10^{23}$ моль; $\mu \sim 10^{-20}$ эрг с^{-1} ; $T \sim 300 K$; $\chi \sim 10^{-4} \text{ см}^3/\text{моль}$.

8.3-§. ПАРАМАГНЕТИЗМИНИНГ БРИЛЛЮЭН НАЗАРИЯСИ

Зарра (атом, молекуланинг тўла магнит моменти (орбитал магнит ва спин (хусусий) магнит моментлари йиғиндиси) фазода магнит квант сонлар $m_j = -j - (j - 1), \dots, 0, 1, 2, \dots, j - 1$, j лар билан аниқланувчи $2j + 1$ квантланган ориентацияларни (вазиятларни) қабул қиласи (j — тўла квант сон). Магнит момент μ нинг ташқи магнит майдон H йўналишидаги OZ ўқига проекцияси

$$\mu_z = g_j m_j \mu_B \quad (18)$$

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 $U = -(\vec{\mu} \cdot \vec{H})$ учун ёзамиш:

$$U_{mj} = -\mu H \cos \theta_j = -\mu_z H = -g_j m_j \mu_B H. \quad (19)$$

Бу ҳолда статистик йиғинди

$$Z = \sum_{m_j=-j}^{+j} e^{g_j \beta m_j \mu_B H}, \quad \beta = 1/kT \quad (20)$$

ифода билан аниқланади.

Белгилаш киритайлик:

$$\alpha = g_j \beta \mu_B H. \quad (21)$$

Бу ҳолда геометрик прогрессия йиғиндиси Z қуидаги аниқланади:

$$Z = \sum_{m_j=-j}^{+j} e^{m_j \alpha} = \frac{e^{-j\alpha} [e^{(2j+1)\alpha} - 1]}{e^{\alpha} - 1}. \quad (22)$$

(22) да биринчи ҳад $e^{-j\alpha}$ ва ҳадлар сони $(2j + 1)$ эканлиги назарда тутилди. (22) ни ўзгартириб ёзайлик:

$$\begin{aligned} Z &= \frac{e^{-\alpha/2-j\alpha} [e^{(2j+1)\alpha} - 1]}{e^{\alpha/2} - e^{-\alpha/2}} = \frac{\left[e^{-2j\alpha+\alpha-\frac{\alpha}{2}-j\alpha} - e^{-\left(j+\frac{1}{2}\right)\alpha} \right]}{2sh\alpha/2} = \\ &= \frac{1}{2sh\alpha/2} \left[e^{\left(j+\frac{1}{2}\right)\alpha} - e^{-\left(j+\frac{1}{2}\right)\alpha} \right] = \frac{sh\left(j+\frac{1}{2}\right)\alpha}{sh\frac{\alpha}{2}}. \end{aligned} \quad (23)$$

(23) ни назарда тутиб, эркин энергия ифодасини ёзамиз:

$$F = -NkT \ln \frac{sh\left(j+\frac{1}{2}\right)\alpha}{sh\frac{\alpha}{2}}. \quad (24)$$

(24) асосида магнитланиш вектори M ни аниқлаймиз:

$$\begin{aligned} M &= -\frac{\partial F}{\partial H} = NkT \cdot \frac{sh\frac{\alpha}{2}}{sh\left(j+\frac{1}{2}\right)\alpha} \times \\ &\times \frac{\left(j+\frac{1}{2}\right)ch\left(j+\frac{1}{2}\right)\alpha \cdot sh\frac{\alpha}{2} - \frac{1}{2}ch\frac{\alpha}{2} \cdot sh\left(j+\frac{1}{2}\right)\alpha}{sh^2\frac{\alpha}{2}} \cdot \frac{\partial \alpha}{\partial H}; \\ \frac{\partial \alpha}{\partial H} &= \frac{g_j \mu_B}{kT}. \end{aligned}$$

Демак, M учун ушбу ифода келиб чиқади:

$$M = Ng_j \mu_B \left[\left(j + \frac{1}{2}\right) cth\left(j + \frac{1}{2}\right)\alpha - \frac{1}{2} cth\frac{\alpha}{2} \right] \quad (25)$$

ёки ихчам шаклда

$$M = Ng_j \mu_B j B_j(a), \quad a = j\alpha = \frac{jg_j \mu_B H}{kT}; \quad (26)$$

бунда

$$B_j(a) = \frac{2j+1}{2j} \operatorname{cth} \frac{2j+1}{2j} a - \frac{1}{2j} \operatorname{cth} \frac{a}{2j} \quad (27)$$

Бриллюэн функциясидир.

Түйинишдан узоқ ҳолларда $x \ll 1$ деб қараб,

$$\operatorname{cth} x \approx \frac{1}{x} + \frac{x}{3}$$

такрибий қийматдан фойдаланиб,

$$B_j(a) \approx \frac{a}{3} \frac{j+1}{j} \quad (28)$$

ифодани оламиз (8-1-масалага к.). Буни эътиборга олиб магнитланиш учун

$$M = N \frac{g_j^2 \mu_B^2 j(j+1)}{3kT} H = \chi_j H \quad (29)$$

ифодани оламиз. Бундан қуйидаги ифода келиб чиқади:

$$\chi_j = \frac{Ng_j^2 \mu_B^2 j(j+1)}{3kT}. \quad (30)$$

(16) ва (30) ларни солиштириб кўрамизки, $a \ll 1$ бўлганда (түйинишдан 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:

$$\mu_j^2 = g_j^2 \mu_B^2 j(j+1). \quad (31)$$

Агар $a \ll 1$ шарт бажарилмаса, яъни a катта бўлса (кучли магнит майдон H ва температура T паст бўлганда), квант назарияси формуласи (26) Ланжевен назарияси натижасидан муҳим фарқ қиласи. Квант назарияси түйиниш соҳасига яқин соҳаларда тажрибадан олинган натижаларни яхши тавсифлайди. Масалан, $H = 5000$ Э ва $T = 1,3$ К бўлганда, 99,5% га қадар түйиниш кузатилган (Ланжевен назариясидаги M_{max} нинг $H = 22000$ Э да ва $T = 1,3$ К да Камерлинг-Оннес томонидан 1923 йилда 84% гача қиймати олинган. Демак, Ланжевен назариясидаги M_{max} ҳақиқий (реал) түйинишдан анча фарқли. Тажриба сульфат гадолинит учун ўтказилган. Кейинги параграфда бир нечта моделларни кўрамиз.

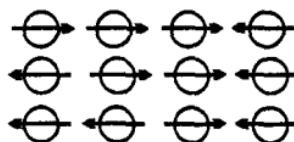
8.4-§. ЎЗАРО МУВОФИҚЛАШГАН МОЛЕКУЛЯР МАЙДОН

Тизимдаги бирор заррани қарайлик. Бу заррага унинг атрофидаги бошқа зарралар таъсир кўрсатади. Қаралаётган заррага таъсир қилаётган зарраларнинг ҳар хил ҳолатларига боғлиқ бўлган мураккаб қучни маълум ўртача майдон — молекуляр майдон билан аппроксимациялаймиз¹, 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 таъсири 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 σ_j ўзгарувчан ($j = 1, 2, \dots, N$; N — атомлар сони) ва +1 ёки -1 қийматни қабул қиласди.



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 сўз — катталикни маълум ёки соддароқ бошқа катталик билан ифодалаш.

Бу ҳолда спинларнинг ўзаро таъсир энергияси қуйидаги ифода билан аниқланади;

$$U_{\text{пот}} = \sum_{ij} J \sigma_i \sigma_j; \quad (32)$$

бунда бир-бири билан ўзаро таъсирлашувчи жуфтли қўшнилар бўйича йиғиштирилади.

Агар $J > 0$ бўлса, (32) дан $U_{\text{пот}}$ минимум бўлиши учун σ_i 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 алмашининг ўзаро таъсир энергияси J манфий бўлса, спинларнинг антипараллелик ҳолати барқарорроқ бўлади. Демак, агар етарли даражадаги паст температурада спинларнинг навбат-ма-навбат ҳар хил йўналишлари содир бўлса, бундай жойлашишлар натижасида кристаллнинг тўла магнитланиши нолга teng бўлади. Бундай кристаллар парамагнитлардир. Албатта бундай парамагнетиклар одатдаги парамагнетиклардан ўзларининг маҳсус 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 флюктуацияланувчи майдондир. Лекин бу майдонни ўзаро мувофиқлашган яқинлашишга (моделга) асосан маълум ўртacha 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 ($M = 0$), ўртacha молекуляр майдон H' ни нолга teng деб қабул қилинади, яъни $H' = 0$. Шунга асосан, умумий ҳолда молекуляр майдон H' ни магнитланиш M га пропорционал деб қабул қилиб,

$$H' = qM \quad (33)$$

күринишда ёзиш мумкин, бунда q — молекуляр майдон доимий-сидир.

Статистик физика усули асосида кристаллнинг магнитланиши M ни аниқлайлик.

Фараз қиласы, $1/2$ спинга эга бўлган зарра μ магнит моментга эга бўлсин. Бундай зарра магнит майдонга кири-тилса, унинг энергия сатҳи зарра магнит моментининг майдонга параллел (μ) ёки антипараллел ($-\mu$) жойланишлари-га қараб икки

$$-\mu H, +\mu H$$

энергетик сатҳга бўлинадилар (8.3-расм).

Тизим N та заррадан иборат бўлсин. H ташқи майдонда-ги бу тизимнинг магнитланиши M ни аниқлайлик. Спинлар ўзаро таъсирида бўлмаса, ҳар бир спинни алоҳида қарашиб мумкин (идеал ҳол). Бу ҳолда битта спин учун статистик йи-финди.

$$Z_1 = \sum_i e^{-\beta \mu H} = e^{\beta \mu H} + e^{-\beta \mu H} = 2ch(\beta \mu H) \quad (34)$$

ифода билан аниқланади. Спинлар ўзаро таъсирида бўлмаган ҳолда N та спинлар тизимининг статистик йиғиндиси, маълумки,

$$Z_N = Z_1^N = [2ch\beta \mu H]^N. \quad (35)$$

Бундан эркин энергия учун қуидагини топамиз:

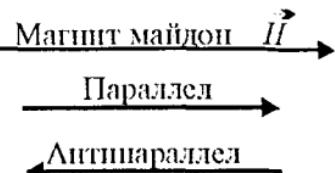
$$F_N = -NkT \ln [2ch\beta \mu H]. \quad (36)$$

$M = -(\partial F / \partial H)_T$ ифодадан фойдаланиб магнитланиш учун қуидагини оламиз:

$$\begin{aligned} M &= \frac{\partial}{\partial H} [NkT \ln (2ch\beta \mu H)] = NkT \frac{2}{2ch\beta \mu H} \mu \beta (e^{-\beta \mu H} - e^{\beta \mu H}) = \\ &= N\mu \frac{e^{\beta \mu H} - e^{-\beta \mu H}}{e^{-\beta \mu H} + e^{\beta \mu H}} = N\mu th\beta \mu H, \quad \beta = 1/kT. \end{aligned} \quad (37)$$

(37) да ферромагнитнинг магнитланиши учун H нинг ўрнига $H_{\text{эфф}}$ ни қўйиб, қуидагини ёзамиз:

$$M = N\mu th\beta \mu H_{\text{эфф}} = N\mu th\beta \mu (H + qM) \quad (38)$$



8.3-расм.

ёки

$$\frac{H'}{q} = N\mu h\beta\mu(H + H'). \quad (39)$$

(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 паастга 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 паастга йўналган спинлар сонининг қисми. Буларнинг фарқи кристаллнинг магнитланиш даражасини аниқлайди. Тўла магнитланиш, албатта, $M_\infty = N\mu$ га тенг эканлиги равшан. Шу сабабли

$$\frac{\overline{Z_+}}{Z} - \frac{\overline{Z_-}}{Z} = \frac{M}{M_\infty}, \quad M_\infty = N\mu \quad (40)$$

ёки

$$\overline{z_+} - \overline{z_-} = Z \frac{M}{M_\infty} \quad (41)$$

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 $J(\overline{Z}_+ - \overline{Z}_-)$ га тенглигидан

$$\mu H' = J(\overline{Z}_+ - \overline{Z}_-) = J \frac{zM}{M_\infty} \quad (42)$$

ифодани ёзиш мумкин. Бундан $H' = qM$ эканлигини назарда тутиб,

$$q = \frac{ZJ}{\mu M_\infty} \quad (43)$$

ифодани оламиз. (43) ни (38) га қўямиз:

$$\frac{M}{M_\infty} = th\left(\beta\mu H + \beta ZJ \frac{M}{M_\infty}\right). \quad (44)$$

Шундай қилиб, ўзаро мувофиқлашган яқинлашув усули асосида кристаллнинг магнитланиши M ни (M/M_∞ ни) аниқладик. Агар ташқи майдон $H = 0$ бўлса, (44) ифодадан

$$\frac{M}{M_\infty} = th\beta ZJ \frac{M}{M_\infty} \quad (45)$$

тенгликни оламиз. (45) асосида берилган температурада кристаллнинг ўз-ўзидан (спонтан) магнитланиши \bar{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 $\mu_B = eh / 2m_e c$ — 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 $\vec{s}_1, \vec{s}_2, \dots, \vec{s}_z$ бўлсин. \vec{s}_0 спинга боғлиқ энергия қисми

$$U = -2J\vec{s}_0 \cdot \sum_{m=1}^z \vec{s}_m - g\mu_B \bar{H}\vec{s}_0 \quad (46)$$

ифода билан аниқланади; бунда \bar{H} — ташқи майдон. Молекуляр майдон яқинлашувидаги (моделида) \vec{s}_0 нинг атрофидаги спинлар $\sum_m \vec{s}_m$ ни уларнинг ўртачаси $\langle \vec{s} \rangle$ билан алмаштириш мумкин:

$$U \approx -2J_z\vec{s}_0 \cdot \langle \vec{s} \rangle - g\mu_B \bar{H}\vec{s}_0 = -g\mu_B (\bar{H} + q\bar{M}) \cdot \vec{s}_0, \quad (47)$$

бунда магнитланиш

$$\bar{M} = ng\mu_B \langle \vec{s} \rangle; \quad (48)$$

n — кристаллнинг бирлик ҳажмидаги спинлар сони, q катталик

$$q = \frac{2zJ}{ng^2\mu_B^2} \quad (49)$$

молекуляр майдон доимийси.

Магнит майдон \bar{H} нинг йўналиши OZ йўналишда деб олсак, унинг фақат OZ компонентаси нолдан фарқли бўлади. Бу ҳолда магнитланиш вектори \bar{M} нинг ўртача қиймати учун қўйидагини ёзишимиз мумкин:

$$\bar{M} = n g \mu_B \frac{\sum_{m=-s}^{+s} m \exp\{\beta g \mu_B (H + qM)m\}}{\sum_{m=-s}^{+s} \exp\{\beta g \mu_B (H + qM)m\}}. \quad (50)$$

$\bar{M} = n g \mu_B \bar{s}$ даги \bar{s} ўртача статистик йиғинди ифодаси орқали ёзилди. Бу ифодада, температура етарли даражада юқори бўлиб,

$$\beta g \mu_B H' \ll 1$$

шарт бажарилганда экспоненциал функцияни қаторга ёйиб, H' иштирок этган биринчи ҳад билан чегараланилса, (50) ни қуидагича ёзиш мумкин:

$$\begin{aligned} M &= n(g\mu_B)^2 \beta(H + qM) \sum_{m=-s}^{+s} \frac{m^2}{(2s+1)} + \dots = \\ &= n(g\mu_B)^2 \beta(H + qM) \frac{(2s+1)s(s+1)}{3(2s+1)} = \\ &= \frac{n\beta(g\mu_B)^2}{3} s(s+1)(H + qM) + \dots \end{aligned}$$

ёки

$$M \left(1 - \frac{2}{3} \frac{zJs(s+1)}{kT} \right) = \frac{n(g\mu_B)^2}{3kT} s(s+1) H. \quad (51)$$

Бундан

$$M = \frac{n}{3} \frac{(g\mu_B)^2 s(s+1)}{k(T-T_c)} H = \chi H; \quad (52)$$

$$\chi = \frac{n(g\mu_B)^2 s(s+1)}{3k(T-T_c)}, \quad (53)$$

$$T_c = \frac{2zJs(s+1)}{3k}. \quad (54)$$

(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 кўрина-дикӣ, $1/\chi$ билан T орасида чизиқли боғланиш мавжуд. Таж-рибада кўпгина реал кристалларда T_c атрофидаги қийматларда бу чизиқли қонундан четланиш кузатилади. (8.4-расмда Ni никель учун тажрибадан олинган натижалар пункттир чизиқ билан келтирилган: бунда T_c ни парамагнитнинг Кюри температураси, T_c ни ферромагнитнинг Кюри температураси дейилади (к. [4].)

Агар

$$C = \frac{n(g\mu_B)^2 s(s+1)}{3k} \quad (55)$$

деб белгиласак, χ нинг ифодаси

$$\chi = \frac{C}{T - T_c} \quad (56)$$

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.

Ечиш. Атом магнит моментининг магнит майдон H йўналишида-ги проекцияси $g\mu_B m$ дискрет қийматлардан ихтиёрий бирини қабул қилиши мумкин; бунда m магнит квант сони j , $j = 1, \dots, (j-1), -j$ қийматлар қабул қиласди.

Бирлик ҳажмдаги ферромагнитнинг H майдондаги энергияси

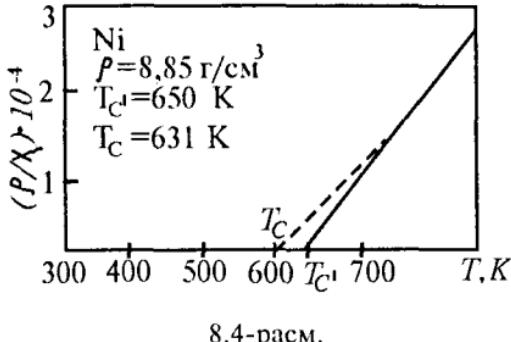
$$U = -MH = -g\mu_B H \sum_{i=1}^n m_i \quad (1)$$

кўринишда аниқланади, бунда m_i — i -зарранинг магнит квант сони, M эса n та зарранинг тўла магнит моменти. Бундай тизимнинг статистик йиғиндиси

$$Z = \sum_{m_1=-j}^{+j} \dots \sum_{m_n=-j}^{+j} \exp(\beta MN) = \prod_{j=1}^n \sum_{m_j=-j}^{+j} \exp(\beta \mu_B g H m_j) = \\ = \left\{ \frac{\operatorname{sh} \left(\beta g \mu_B H \frac{2j+1}{2} \right)}{\operatorname{sh} \left(\frac{1}{2} \beta g \mu_B H \right)} \right\}, \quad \beta = 1/kT. \quad (2)$$

Бу ерда қуйидаги муносабатдан фойдаланилди:

$$\sum_{k=-n}^{k=n} x^n = x^{-n} \sum_{l=0}^{2n} x^l = \frac{x^{2n+1}-1}{x^n(x-1)} = \frac{x^{\frac{n+1}{2}}-1}{x^{\frac{1}{2}}-x^{-\frac{1}{2}}} x^{-\frac{n+1}{2}}.$$



8.4-расм.

Термодинамик муносабат

$$\bar{M} = \theta \frac{\partial \ln Z}{\partial H} = \theta \frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial H} \quad (3)$$

асосида ўртача магнитланиш \bar{M} ни топамиз:

$$\begin{aligned} \frac{\partial Z}{\partial H} &= \frac{\partial}{\partial H} \left(\frac{shxH}{shyH} \right)^n ; \quad x = \beta g \mu_B \frac{2j+1}{2}, \quad y = \frac{1}{2} \beta g \mu_B . \\ \frac{\partial Z}{\partial H} &= n \frac{shyH}{shxH} \cdot Z \left[\frac{-yshxH \cdot chyH}{sh^2 yH} + \frac{xchxH}{shyH} \right] = \\ &= nZ \left[-ycthyH + xcthxH \right] = nZ \cdot \beta g \mu_B j \\ &\left[\frac{2j+1}{2j} cthxH - \frac{1}{2j} cthyH \right]. \end{aligned} \quad (4)$$

(4) ни (3) га қўйсак,

$$\bar{M} = ng\mu_B j \left\{ \frac{2j+1}{2j} cthxH - \frac{1}{2j} cthyH \right\};$$

куйидагича белгилаш киритайлик:

$$\bar{M} = ng\mu_B S_z = ng\mu_B j B_j(a), \quad (5)$$

бунда

$$B_j(a) = \frac{2j+1}{2j} cth \frac{2j+1}{2j} a - \frac{1}{2j} cth \frac{a}{2j}. \quad (6)$$

$$a = \beta g \mu_B j H$$

Бриллюэн функциясидир.

$a \ll 1$ бўлганда, температура юқори ва H майдон кучсиз бўлганда Бриллюэн функцияси B ни қаторга ёйиб, H нинг биринчи даражаси билан чекланиш мумкин.

$cthy$ да агар у кичик бўлса, қаторга ёйиб қуйидаги ифодани оламиз:

$$cthy \approx \frac{1}{y} + \frac{y}{3}. \quad (7)$$

Бу тақрибий ифодадан фойдаланиб Бриллюэн функцияси ни ёзамиз:

$$\begin{aligned} B(a) &= \frac{2j+1}{2j} cth \frac{2j+1}{2j} a - \frac{1}{2} cth \frac{a}{2j} \approx \\ &\approx \frac{2j+1}{2j} \left(\frac{2j}{a(2j+1)} + \frac{2j+1}{3 \cdot 2j} a \right) - \frac{1}{2j} \left(\frac{2j}{a} + \frac{a}{3 \cdot 2j} \right) = \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= \left(\frac{1}{a} + \frac{(2j+1)^2 a}{3(2j)^2} \right) - \frac{1}{a} - \frac{a}{3(2j)^2} = \\
&= \frac{a}{3} \frac{1}{(2j)^2} \left[(2j+1)^2 - 1 \right] = \frac{a}{3(2j)^2} 4j(j+1) = \frac{j+1}{3j} \cdot a. \quad (8)
\end{aligned}$$

Бу ҳолда магнитланиш \bar{M} учун асосий матндаги (29) ифодани оламиз:

$$\bar{M} = ng\mu_B j \cdot B_j(a) = ng\mu_B j \cdot \frac{j+1}{3j} \beta g\mu_B j H = n \frac{j(j+1)(g\mu_B)^2}{3kT} H. \quad (9)$$

Бундан

$$\frac{\partial \bar{M}}{\partial H} = \chi, \quad (10)$$

$$\chi = n \frac{j(j+1)(g\mu_B)^2}{3kT} = \frac{C}{T}, \quad (11)$$

$$C = n \frac{j(j+1)(g\mu_B)^2}{3k}. \quad (12)$$

Изокхлар. 1. Агар $j = 1/2$ бўлса,

$$\begin{aligned}
B_{1/2}(x) &= 2 \frac{e^{2x} + e^{-2x}}{e^{2x} - e^{-2x}} - \frac{e^x + e^{-x}}{e^x - e^{-x}} = \frac{2e^{2x} + 2e^{-2x} - e^{2x} - e^{-2x} - 2}{e^{2x} - e^{-2x}} = \\
&= \frac{e^{2x} + e^{-2x} - 2}{e^{2x} - e^{-2x}} = \frac{e^x + e^{-x}}{e^x - e^{-x}},
\end{aligned}$$

$$B_{1/2}(a) = th a. \quad (13)$$

Бу ҳолда

$$\chi = n \frac{(g\mu_B)^2}{4kT}. \quad (14)$$

2. Агар $j \rightarrow \infty$ бўлса, $gu_B j = \mu_0$ деб қабул қилсак,

$$\begin{aligned}
B_\infty(a) &= \frac{2j+1}{2j} cth \frac{2j+1}{2j} a - \frac{1}{2j} cth \frac{a}{2j} \approx \\
&\approx cth a - \frac{1}{2j} \frac{e^{\frac{a}{2j}} + e^{-\frac{a}{2j}}}{e^{\frac{a}{2j}} - e^{-\frac{a}{2j}}} = cth a - \frac{1}{2j} \frac{1 + \frac{a}{2j} + 1 - \frac{a}{2j}}{1 + \frac{a}{2j} - 1 + \frac{a}{2j}} = \\
&= cth a - \frac{1}{2j} \frac{2j}{a} = cth a - \frac{1}{a} = L(a). \quad (15)
\end{aligned}$$

Бу ҳолда магнитланиш

$$\bar{M} = n\mu_B L \left(\frac{\mu_0 H}{kT} \right), \chi = \frac{n\mu_0^2}{3kT}. \quad (16)$$

3. Эркин электрон учун $g = 2, j = 1/2$. Умумий ҳолда ферромагнитлар учун H ни $H_{\text{эфф}} = H + qM$ билан алмаштириб (5) ни қайта ёзамиз:

$$\bar{M} = ng\mu_B \vec{S}_z = ng\mu_B S B_s [\beta g\mu_B S (H + qM)]. \quad (17)$$

Эслатма. $\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e c}$ — Бор магнетони, g — Ланде фактори. Эркин электрон учун $s = 1/2, g = 2; L(x)$ — Ланже-вен функцияси.

8.7-§. АНТИФЕРРОМАГНЕТИЗМ

Антиферромагнит кристаллнинг ҳар бир атоми S спинга эга бўлсин. Ферромагнетикнинг Гейзенберг моделидан антиферромагнетикнинг фарқи шундаки, бу ҳолда $2|J|\vec{s}_i \cdot \vec{s}_j$ 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 модельи дейилади. a панжарачанинг молекуляр майдони $-q_2 M_a - q_1 M_b$, b панжарачанинг молекуляр майдони $-q_2 M_b - q_1 M_a$ га тенг бўлсин; бунда M_a ва M_b лар a ва b панжарачаларнинг магнитланишлари, q_1 ва q_2 уларнинг магнитланиш доимийлари. Бу ҳолда магнитланишлар учун

$$\bar{M}_a = \frac{1}{2} ng\mu_B \vec{S}_a, \quad \bar{M}_b = \frac{1}{2} ng\mu_B \vec{S}_b \quad (57)$$

ифодаларни ёзиш мумкин.

Бунда n — бирлик ҳажмдаги атомлар сони. Кристалл панжарачаларидаги молекуляр майдонни қўйидагича ёзамиз:

$$\bar{H}'_a = \bar{H} - q_2 \bar{M}_a - q_1 \bar{M}_b, \quad \bar{H}'_b = \bar{H} - q_2 \bar{M}_b - q_1 \bar{M}_a. \quad (58)$$

Панжарачалар магнитланишлари учун қуйидагича ифодаларни ёзиш мүмкін

$$\begin{aligned}\vec{M}_a &= \frac{1}{2} n g \mu_B \vec{S}_a = \frac{n}{2} \frac{(g\mu_B)^2}{3kT} S(S+1) \vec{H}'_a = \\ &= \frac{C}{2T} (\vec{H} - q_2 \vec{M}_a - q_1 \vec{M}_b);\end{aligned}\quad (59)$$

$$\begin{aligned}\vec{M}_b &= \frac{1}{2} n g \mu_B \vec{S}_b = \frac{n}{2} \frac{(g\mu_B)^2}{3kT} S(S+1) \vec{H}'_b = \\ &= \frac{C}{2T} (\vec{H} - q_2 \vec{M}_b - q_1 \vec{M}_a);\end{aligned}\quad (60)$$

$$C = n(g\mu_B)^2 \frac{S(S+1)}{3k}. \quad (61)$$

(59) ва (60) асосида кристаллнинг тўла магнитланиш вектори

$$\vec{M} = \vec{M}_a + \vec{M}_b$$

ифодасини аниқлаймиз, яъни

$$\vec{M} = \frac{C}{T} \vec{H} - \frac{C}{2T} (q_1 + q_2) (\vec{M}_a + \vec{M}_b) = \frac{C}{T} \vec{H} - \frac{C}{2T} (q_1 + q_2) \vec{M}.$$

Бундан

$$\vec{M} = \frac{(C/T)\vec{H}}{1 + (C/2T)(q_1 + q_2)} = \frac{C}{T + \theta} \vec{H}; \quad (62)$$

бунда қуйидаги белгилашлар киритилган:

$$\theta = \frac{C}{2} (q_1 + q_2); \quad q_1 = \frac{2Z_1|J_1|}{(1/2)n g^2 \mu_B^2}; \quad q_2 = \frac{2Z_2|J_2|}{(1/2)n g^2 \mu_B^2}. \quad (63)$$

Z_1, Z_2 биринчи ва иккинчи панжарачалардаги яқин қўшилар 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 кўрсатдик, антиферромагнитнинг қабул қилувчанлиги χ Кюри қонуни C/T га нисбатан кичик; бунда спинлар антипараллел йўналишга интиладилар.

Тарихий маълумот: Антиферромагнитлар панжарачаларидаги атомларнинг спинлари шундай тартибда йўналганди, 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 (1933 йил) айтган эдилар.

8.2-масала. Антиферромагнитнинг Ван Флек модели асосида Нёел температурасини аниқланг.

Е ч и ш. Бизга маълумки, критик температура T_N дан кичик температурада антиферромагнит кристалл икки панжарачага эга бўлиб, улар ўз-ўзидан (спонтан) магнитланишлар \vec{M}_a ва \vec{M}_b га эга бўладилар. Бу магнитланишлар мосравишида молекуляр майдон \vec{H}'_a ва \vec{H}'_b га параллел йўналгандирлар $\vec{M}_a \parallel \vec{H}'_a$, $\vec{M}_b \parallel \vec{H}'_b$:

$$\vec{H}'_a = \vec{H} - q_2 \vec{M}_a - q_1 \vec{M}_b, \quad \vec{H}'_b = \vec{H} - q_2 \vec{M}_b - q_1 \vec{M}_a. \quad (1)$$

Магнитланишлар учун

$$\vec{M}_a = \frac{1}{2} n g \mu_B S B_s (\beta g \mu_B S \vec{H}'_a); \quad (2)$$

$$\vec{M}_b = \frac{1}{2} n g \mu_B S B_s (\beta g \mu_B S \vec{H}'_b);$$

муносабатлар ўринли. Агар ташқи майдон бўлмаса (яъни $H = 0$), магнитланишлар \vec{M}_a ва \vec{M}_b антипараллел бўлади ва қуйидаги қийматларни қабул қиласди:

$$\begin{cases} \vec{M}_a = -\frac{1}{2} n g \mu_B S B_s [\beta g \mu_B S (q_2 M_a + q_1 M_b)], \\ \vec{M}_b = -\frac{1}{2} n g \mu_B S B_s [\beta g \mu_B S (q_1 M_a + q_2 M_b)]. \end{cases} \quad (3)$$

(3) ифодада магнитланиш M ни етарлича кичик деб (яъни x ни кичик деб қабул қилиб) $B(x)$ функцияларни қаторга ёямиз;

$$\begin{cases} M_a \approx -\frac{C}{2T} (q_2 M_a + q_1 M_b) + \gamma (q_2 M_a + q_1 M_b)^3, \\ M_b \approx -\frac{C}{2T} (q_1 M_a + q_2 M_b) + \gamma (q_1 M_a + q_2 M_b)^3, \end{cases} \quad (4)$$

бунда C ва γ мусбат доимийлар (қ. [4] V боб, 2-масала).

Ташқи магнит майдон бўлмаганда антиферромагнитлар учун

$$M_a = -M_b = M' \quad (5)$$

(Агар $M_a \neq -M_b$ бўлса, бундай кристалларни ферритлар дейилади). (5) ни (4) га қўйсак,

$$M' \left[1 - \frac{C}{2T} (q_1 - q_2) \right] = -\gamma (q_1 - q_2) M'^3. \quad (6)$$

Агар

$$q_1 - q_2 > 0 \quad (7)$$

шарт бажарилса, (6) тенгламадан унинг ҳар икки томонидаги M' нинг олдидағи 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

$$T_N = \frac{C}{2} (q_1 - q_2) \quad (8)$$

Нёл 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

$$W = \frac{N!}{N_+! N_-!} \quad (64)$$

ифода билан аниқланади. Стирлинг формуласи $N! \approx N^N e^{-N}$ дан фойдаланиб, (64) ни

$$W = \frac{N^N}{N_-^{N_-} \cdot N_+^{N_+}} \quad (65)$$

қўринишда ёзиш мумкин. Бундай тизимнинг энтропияси S ни (65) асосида

$$\begin{aligned} S &= +\ln W = - \left[N_+ \ln \frac{N_+}{N} + N_- \ln \frac{N_-}{N} \right] = \\ &= -N \left[\frac{1}{2} (1+x) \ln \frac{1}{2} (1+x) + \frac{1}{2} (1-x) \ln \frac{1}{2} (1-x) \right] \end{aligned} \quad (66)$$

кўринишда ёзамиз. Бунда

$$\frac{N_+}{N} = \frac{1}{2}(1+x), \quad \frac{N_-}{N} = \frac{1}{2}(1-x). \quad (67)$$

Кристаллда $\frac{1}{2}ZN$ жуфтли қўшни спинлар мавжуд. Булар ичида N_{++} жуфт "++", N_{--} жуфт "--" ва N_{+-} жуфт "+ -" типдаги жуфтлар мавжуд. Бу ҳолда ўзаро таъсир энергияси (қ. Изинг модели, (32) ифода)

$$E = + \sum J\sigma_i\sigma_j = -J(N_{++} + N_{--} - N_{+-}). \quad (68)$$

Умуман N_{++} , N_{--} , N_{+-} берилган N_+ ва N_- ларда ҳар хил қийматлар қабул қилиши мумкин. Уларнинг ўртача қийматини қўйидагича аниқлайлик:

$$\begin{cases} \overline{N_{++}} = \frac{1}{2}ZN_+P_+ = \frac{1}{2}ZN_+\frac{N_+}{N} = \frac{1}{8}ZN(1+x)^2; \\ \overline{N_{+-}} = ZN_+P_- = ZN\frac{N_+}{N}\frac{N_-}{N} = \frac{1}{4}ZN(1-x^2); \\ \overline{N_{--}} = \frac{1}{2}ZN_-P_- = \frac{1}{2}ZN\left(\frac{N_-}{N}\right)^2 = \frac{1}{8}ZN(1-x)^2. \end{cases} \quad (69)$$

$P_+ = \frac{N_+}{N}$, $P_- = \frac{N_-}{N}$ 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

$$E = -J \left[\frac{ZN}{8} (1 + 2x + x^2 + 1 - 2x + x^2 - 2 + 2x^2) \right] = -\frac{1}{2}ZJNx^2 \quad (70)$$

ифодани оламиз.

(66) ва (70) ни эътиборга олиб эркин энергия F ни аниқлаймиз:

$$F = E - TS = -\frac{1}{2}ZJNx^2 + NkT \left\{ \frac{1}{2}(1+x)\ln\frac{1}{2}(1+x) + \frac{1}{2}(1-x)\ln\frac{1}{2}(1-x) \right\}. \quad (71)$$

Мувозанат ҳолат (энг катта эҳтимолли ҳолат) даги x ни $(\partial F / \partial X) = 0$ шартдан топилади:

$$ZNJx = \frac{1}{2} NkT \left[\ln \frac{1}{2}(1+x) + \frac{1}{2} - \ln \frac{1}{2}(1-x) - \frac{1}{2} \right] = \\ = \frac{1}{2} NkT \ln \frac{1+x}{1-x}. \quad (72)$$

Буни

$$\beta ZJx = \frac{1}{2} \ln \frac{1+x}{1-x} \quad (73)$$

кўринишда ёзамиш. Буни яна

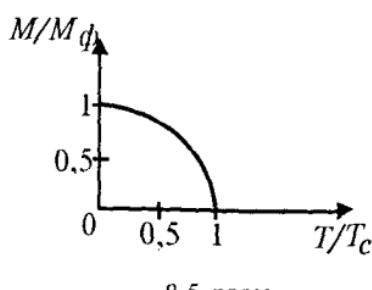
$$e^{2\beta ZJx} = \frac{1+x}{1-x};$$

кўринишда ёзиш мумкин. Бундан

$$x = \frac{e^{2\beta Zx} - 1}{e^{2\beta Zx} + 1} = th(\beta zJx), \\ x = th(\beta zJx). \quad (74)$$

Шундай қилиб, Брэгг-Вильямс усули билан олинган бу ифода молекуляр майдон учун олинган (45) ифода билан бир хил.

Холосалар. Ферромагнетизм, тизимдаги ўзаро таъсир мавжудлиги туфайли, унда маълум тартиблилик бўлишини кўрсатувчи типик мисолларданdir. Бунда температура пасая боргани сари тартиблилик даражаси кучая боради. Температура нолга тент 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 (сақданиш) 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 температура-лар $T < T_c$ да энергия U устунлик қилгани туфайли тартибилик қобилияти таъминланади. Бу фазавий ўтиш тартибилик-тартибисизлик ўтишдан иборат.

Паст температураларда кристалл тартибли бўлади. Икки хил атомларнинг тартибли ҳолатида атомлар тартибли жойлашадилар (идеал кристалл панжарачаларида гидай). Бу ҳолда тартибилик параметри x қўйидагича аниқланади (Умумий ҳолда тартибилик параметрини танлаш, аниқлаш муҳим масала!).

Абсолют нол температурадаги тартибли икки панжара-чалар a ва b ларни қарайлик. Температура нолдан фарқли бўлганда a панжарачадаги атомлар b га ва аксинча b панжа-рачадаги атомлар a га ўтиши мумкин ва абсолют тартибилик бузилади. Бу ҳолда A ва B атомларнинг панжарачаларда-ги тақсимотини қўйидагича тавсифлаш мумкин:

$$\left[\frac{A}{a} \right] = \frac{N}{4}(1+x); \quad \left[\frac{B}{a} \right] = \frac{N}{4}(1-x); \quad \left[\frac{A}{b} \right] = \\ = \frac{N}{4}(1-x); \quad \left[\frac{B}{b} \right] = \frac{N}{4}(1+x), \quad (75)$$

$\left[\frac{A}{a} \right]$ — A атомларнинг a панжарачадаги сони; N — панжара-даги тугунлар сони; $N/2$ — панжарачадаги тугунлар сони. $x = 1$ ёки $x = -1$ бўлганда идеал тартибилик юз беради; $x = 0$ эса тўла тартибисизликка мос келади.

Умуман айтганда, кўп ҳолларда фазавий ўтишларни қандайдир тартибли-тартибисиз ўтишлар деб қараш мумкин. Аммо тизимнинг тартибли ҳолатини тавсифлаш учун қандай па-раметрни олиш ёки танлаш осон ечиладиган масалалардан эмас.

8.9-§. ДЕБАЙ — ХЮККЕЛЬ НАЗАРИЯСИ

Кулон ўзаро таъсири зарралардан иборат тизимнинг ха-рактерли томони, унинг ўзаро таъсири радиуси катталиги, майдоннинг (кучнинг) узоққа таъсири этувчанилигидир. Бунда майдон потенциали масофа бўйича $1/r$ қонун асосида се-кин ўзгариб боради. Аммо бундай масалаларни қарашда ҳам ўртача молекуляр майдон тушунчасини киритиш мумкин бўлади.

Классик тизим учун фазонинг r нуқтасидаги заряд зичлиги $\rho(\vec{r})$ ни

$$\rho(r) = \sum_i \overline{e_i \delta(\vec{r} - \vec{r}_i)} = \sum_s e_s n_{0s} e^{-e_s \varphi(r)/kT} \quad (76)$$

кўринишда ёзиш мумкин; бунда s — зарранинг сортини кўрсатади; n_{0s} — майдон $\varphi = 0$ бўлгандағи s сортли зарралар сони

$$n_s(r) = n_{0s} \exp[-e_s \varphi(r)/kT] \quad (77)$$

— Больцман тақсимоти; $n_s(r)$ сон T температурадаги, r нуқтадаги s сортли зарралар сони. $\varphi(r)$ потенциал Пуассон тенгламаси асосида аниқланади:

$$\Delta \varphi(\vec{r}) = -4\pi \rho(\vec{r}). \quad (78)$$

(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 $\Psi(\vec{r})$ ни (76) ва (78) асосида аниқланади:

$$\Delta \Psi(\vec{r}) = -\frac{4\pi}{\varepsilon} \sum_i e_i n_{0i} e^{-e_i \Psi(\vec{r})/kT}. \quad (79)$$

Фараз қиласлий, тизим электрнейтрал бўлсин:

$$\sum_i n_i e_i = 0 \quad (80)$$

ва $e\Psi(r) \ll kT$ 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

$$\Delta \Psi(r) = \chi^2 \Psi(r); \chi^2 = \frac{4\pi}{\varepsilon kT} \sum_i n_i e_i^2. \quad (81)$$

$r \rightarrow \infty$ да $\psi(\infty) = 0$ шартни қаноатлантирувчи (81) тенгламанинг ечими

$$\psi(r) = A e^{-\chi r}/r \quad (82)$$

ифодадан иборат.

$\chi = 0$ бўлганда, (82) ифодадан нуқтавий электр заряднинг Кулон майдонини оламиз. Эритмада маълум ион атро-

фида 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 $e^{-\chi r}$ нинг мавжудлиги кўрсатади. Потенциал (82) ни

$$\Psi(r) = A \frac{e^{-r/r_d}}{r} \quad (83)$$

кўринишда ёзамиз, бунда

$$r_d = 1/\chi. \quad (84)$$

Кулон майдонининг экранланишини характерловчи бу радиус r_d ни Дебай-Хюкель радиуси дейилади (У 1923 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, зарядларнинг фазо бўйича тақсимланиши ўзгаради. (Буни биз плазмада флуктуация туфайли заряд тўпланиши деб талқин этишимиз мумкин). Электронлар тақсимотини қуидаги икки ҳолда аниқланг: 1) Температура жуда юқори ва электронлар айнимаган, 2) Температура ОК га тенг, электронлар тўла айниганди.

И з о ҳ. Масалани чизиқди яқинлашувда ҳал этилсин.

Е ч и ш. Нуқтавий Ze заряд киритилган нуқтани координата боши деб қабул қиласлик. Бу заряд киритилиши туфайли ҳосил бўлган электростатик майдон ва зарраларнинг тақсимоти, масаланинг шартига асосан, сферик симметрик характеристерга эга бўлади.

Мусбат зарядлар en_0 билан ва манфий зарядлар (электронлар) $-|e|n$ билан аниқлансан. Электростатик майдон $\varphi(r)$ Пуассон тенгламасидан аниқланади:

$$\Delta\varphi(r) = \frac{4\pi e}{\epsilon} (n_- - n_+) \quad (1)$$

ва майдон $\varphi(r)$

$$\varphi(r) \sim \frac{Ze}{r}, \quad r \rightarrow 0,$$

$$\varphi(r) \sim 0, \quad r \rightarrow \infty.$$

чегаравий шартларни қаноатлантиради.

I. Масаланинг шартига асосан

$$n_- = n_0 e^{+e\varphi(r)/kT}, \quad n_+ = n_0 e^{-\frac{Ze\varphi(r)}{kT}}.$$

Бунда $\varphi = 0$ да мусбат ва манфий зарралар сони n_0 . Бу ҳолда (1) тенглама

$$\Delta\varphi(r) = \frac{4\pi e}{\varepsilon} \left(e^{\frac{e\varphi}{kT}} - e^{-\frac{Ze\varphi}{kT}} \right)_{n_0} \quad (2)$$

кўринишга келади. Бу ночизиқли тенгламани, $Ze\varphi \ll kT$ шарт бажарилади деб, чизиқли ҳолга келтирамиз:

$$\Delta\varphi(r) = \frac{4\pi e}{\varepsilon} [1 + Z] \frac{e\varphi}{kT} n_0 \quad (3)$$

ёки

$$\Delta\varphi(r) = \chi 2\varphi(r), \quad (4)$$

$$\chi^2 = \frac{4\pi e^2 n_0}{\varepsilon k T} (1 + z). \quad (5)$$

(4) нинг ечими

$$\varphi(r) = A \frac{e^{-r/r_D}}{r} \quad (6)$$

$$r_D = 1/\chi \quad (7)$$

эканлигини биламиз. Масала шартидан $\varphi(0) \sim \frac{A}{r} = \frac{Ze}{r}$ ва демак

$$\varphi(r) = \frac{Ze}{r} e^{-r/r_D} \dots \quad (8)$$

ифодани оламиз. (1) ва (4) тенгликлардан

$$\frac{4\pi e}{\varepsilon} (n_- - n_+) = \chi^2 \varphi$$

ифодани оламиз. Бундан эса электронлар тақсимотини топамиз

$$n_e(r) = n_+ + \frac{\chi^2 \varepsilon Z}{4\pi r} e^{-r/r_D}. \quad (9)$$

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 топилиади. Бунда бирлик ҳажмдаги ҳолатлар сони

$$n(r) = 2 \cdot \frac{4\pi}{3h^3} p^3(r). \quad (10)$$

Бунда 2 сони спинларнинг икки йўналишининг эътиборга олинганилиги туфайли киритилди.

Энергиянинг максимал қиймати ($T = 0$ K даги Ферми энергияси) доимийдир, яъни,

$$\frac{1}{2m} p^2(r) - e\varphi = \frac{1}{2m} p^2(\infty). \quad (11)$$

$n(\infty)$ даги қийматни n_0 деб қабул қиласиз. У ҳолда (10) дан

$$n_0 = \frac{8\pi}{3h^3} p_\infty^3; \quad P_\infty = \frac{\hbar}{2} \left(\frac{3n_0}{\pi} \right)^{1/3}. \quad (12)$$

(11) дан

$$p(r) = \left[p_\infty^2 + 2me\varphi \right]^{1/2} \quad (13)$$

(13) ни (10) га қўйсак,

$$n(r) = \frac{8\pi}{3h^3} \left[p_\infty^2 + 2me\varphi(r) \right]^{3/2} = \frac{8\pi}{3h^3} p_\infty^3 \left[1 + \frac{2me\varphi(r)}{p_\infty^2} \right]^{3/2} \quad (14)$$

Фараз қилайлик.

$$\frac{2me\varphi(r)}{p_\infty^2} \ll 1. \quad (15)$$

(15) шарт бажарилганда (14) да ўнг томонни қаторга ёйсак,

$$n(r) = \frac{8\pi}{3h^3} p_\infty^3 \left[1 + \frac{3}{2} \frac{2me}{p_\infty^2} \varphi(r) + \dots \right] \approx n_0 \left(1 + \frac{3me}{p_\infty^2} \varphi(r) \right); \quad (16)$$

$$n(r) = n_0 + \frac{4\pi me}{h^2} \left(\frac{3n_0}{\pi} \right)^{1/3} \varphi(r). \quad (17)$$

(17) ни (1) га қўйсак ва $n_- - n_+ = n(r) - n_0$ эканлигини эътиборга олсак,

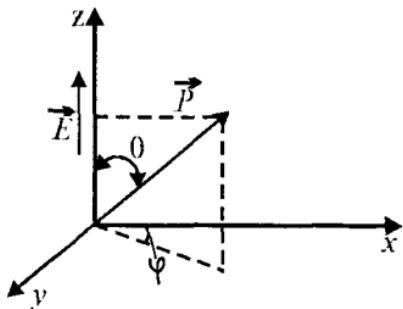
$$\Delta\varphi = \frac{(4\pi e)^2 m}{h^2 \epsilon} \left(\frac{3n_0}{\pi} \right)^{1/3} \varphi(r) = \chi_\phi^2 \varphi(r) \quad (18)$$

$$\chi_\phi^2 = \left(\frac{4\pi e}{h} \right)^2 \left(\frac{3n}{\pi} \right)^{1/3} \frac{m}{\epsilon}; \quad r_\phi = 1 / \chi_\phi. \quad (19)$$

(18) тенгламадаги $\varphi(r) = \frac{Ze}{r} e^{-r/r}$ нинг қийматини (17) га қўйиб, электронлар тақсимоти $n(r)$ ни топамиз:

$$n(r) = n_0 + \frac{\epsilon Z \chi_\phi^2}{4\pi} \frac{e^{-r/r_\phi}}{r}. \quad (20)$$

Из о χ , χ ни экранлаш константаси дейилади. Уни Дебай томонидан 1923 йили киритилган. $1/\chi$ ни эса Дебай пардалаш радиуси дейилади; $1/\chi_\phi$ — Фермы-Томас пардалаш доимийси; $1/\chi_\phi = r_\phi$ — Ферми-Томас пардалаш радиуси.



8.4-масала. \vec{E} күчланиши ташқи электр майдондаги электр дипол \vec{p} нинг ўртаса энергияси \bar{U} ни аниқланг.

Ечиш. Ташқи электр майдондаги диполнинг потенциал энергияси $U = -PE\cos(\vec{P}, \vec{E}) = -PE\cos\theta$ (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

$$dW = \text{conste}^{-\frac{U}{kT}} d\Omega = \text{conste}^{+\alpha \cos\theta} d\Omega \quad (1)$$

билин аниқланади; бунда $d\Omega = \sin\theta d\theta d\phi$, $\alpha = \frac{PE}{kT}$ белгилаш киритилди.

(1) асосида энергия $U = -PE \cos \theta$ нинг ўртаса қийматини топайлик:

$$\bar{U} = -\alpha kT \frac{\int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi \cos\theta e^{\alpha \cos\theta} \sin\theta d\theta}{\int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi e^{\alpha \cos\theta} \sin\theta d\theta} = -\alpha kT \frac{\int_0^\pi \cos\theta e^{\alpha \cos\theta} \sin\theta d\theta}{\int_0^\pi e^{\alpha \cos\theta} \sin\theta d\theta},$$

ўзгарувчини алмаштирайлик, $a \cos \theta = x$; у ҳолда

$$\begin{aligned} \bar{U} &= -kT \frac{\int_{-a}^a x e^x dx}{\int_a^{-a} e^x dx} = -kT \frac{-ae^{-a} - ae^a - a(e^{-a} - a^a)}{e^{-a} - a^a} = \\ &= -kT \left[a \frac{e^a + e^{-a}}{e^a - a^{-a}} - 1 \right] = kT[1 - a \operatorname{ctha}] = -akT \left[\operatorname{ctha} - \frac{1}{a} \right] = \\ &= -akTL(a) = -PEL(a); \quad L(a) = \operatorname{ctha} - \frac{1}{a}. \end{aligned}$$

8.6-расм.

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. Айзеншиц 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

Сүз боши	3
I боб. Статистик физиканинг асосий тушунчалари ва тамойиллари	5
Кириш	5
1.1-§. Тизим ва унинг ҳолати	6
1.2-§. Қайтар ва қайтмас жараёнлар	8
1.3-§. Тизимнинг динамик микроскопик ҳолатлари	10
1.4-§. Тизимнинг динамик параметри ва унинг қийматлари	11
1.5-§. Динамик катталикларни вақт бўйича ўртачалаш	12
1.6-§. Статистик микроҳолат. Статистик ансамбл	14
1.7-§. Микроҳолатлар бўйича ўртачалаш	17
1.8-§. Микроҳолатлар ва уларнинг эҳтимолликлари	19
1.9-§. Микроҳолатлар эҳтимолликлари тақсимоти	20
1.10-§. Энтропия	24
1.11-§. Энтропиянинг ҳоссалари	28
Мисоллар ва масалалар	34
II боб. Эҳтимолликлар назариясидан маълумот	46
2.1-§. Кириш. Асосий тушунчалар	46
2.2-§. Дискрет тақсимотлар	51
2.3-§. Узлуксиз тақсимот функциялари	56
III боб. Мувозанатдаги тизим микроҳолатлари тақсимоти	62
3.1-§. Кириш	62
3.2-§. Яккаланган тизим. Микроканоник тақсимот	65
3.3-§. Берк тизим. Каноник тақсимот	67
3.4-§. Очиқ тизим. Катта каноник тақсимот	73
3.5-§. Берк тизим энергияси қийматларининг тақсимоти	79
3.6-§. Гамма — тақсимотга оид мисоллар	82
3.7-§. Статистик энтропия ва каноник тақсимот	87
3.8-§. Статистик энтропия. Микроканоник тақсимот	90
3.9-§. Статистик интеграл. Ҳолатлар зичлиги	94
3.10-§. Максвеллинг тақсимот қонуни	99
3.11-§. Чизиқди гармоник осциллятор координатаси ва импульси қийматлари эҳтимолликлари тақсимоти	109
3.12-§. Умумлашган координата ва умумлашган импульс квадратик флюктуациялари орасидаги муносабат	115
IV боб. Термодинамик муносабатлар	117
4.1-§. Статистик термодинамиканинг асосий муносабати	117
4.2-§. Термодинамика пинг биринчи қонуни	119
4.3-§. Иссиклик сифими	123
4.4-§. Ҳолат тенгламалари	125
4.5-§. Политропик жараёнлар ва уларнинг тенгламалари	131
4.6-§. Товушнинг тарқалиш тезлиги	142
4.7-§. Энтропия. Термодинамиканинг иккинчи қонуни	159
4.8-§. Сакур-Тетрод тенгламаси. Гибbs парадокси	169
4.9-§. Больцман формуласи	173

4.10-§. Термодинамик функциялар	177
4.11-§. Кимёвий потенциал	185
4.12-§. Паст температурадарни олиш усуллари	187
4.13-§. Ле Шателье-Браун тамойили	196
4.14-§. Нернест теоремаси. Термодинамикинг учини қонуни	197
 V боб. Фазалар мувозанати ва фазавий ўтишлар	207
5.1-§. Термодинамик мувозанат шартлари	207
5.2-§. Гомоген тизимнинг мувозанат шарти	211
5.3-§. Гетероген тизимнинг мувозанат шарти. Фазалар қоидаси	214
5.4-§. Икки фазанинг мувозанати. Учлайма нұқта	217
5.5-§. Фазавий ўтишлар	218
5.6-§. Биринчи тур фазавий ўтиш. Клапейрон-Клаузиус тенгламаси	220
5.7-§. Критик ҳолат	221
5.8-§. Янги фазанинг пайдо бўлиши	230
5.9-§. Иккинчи тур фазавий ўтишлар	232
 VI боб. Классик статистика. Идеал газ	234
6.1-§. Кириш	234
6.2-§. Классик статистика	237
6.3-§. Классик тизимда энергиянинг эркинлик даражалари бўйича тенг тақсимланиши	238
6.4-§. Максвелл тақсимот қонуни ва унинг татбиқи	242
6.5-§. Максвелл-Больцман тақсимот қонуни	276
6.6-§. Газ зарраларининг куч майдонидаги тақсимоти. Барометрик формула	278
6.7-§. Идеал газ статистик интеграли	279
6.8-§. Молекулаларнинг тўқишишлари сони	283
6.9-§. Квант осциллятор	286
6.10-§. Квант ротатор	289
6.11-§. Идеал газларнинг иссиқлик сифими	290
 VII боб	296
7.1-§. Кириш	296
7.2-§. Жуфт ўзаро таъсир потенциали	298
7.3-§. Жуфт корреляция ва унинг тенгламаси	299
7.4-§. Конфигурацион интеграл	302
7.5-§. Кўп заррали тақсимот функцияси	311
7.6-§. Конфигурацион интегрални гурухларга ажратиш	313
 VIII боб. Кучли ўзаро таъсирли тизимлар	323
8.1-§. Кириш	323
8.2-§. Парамагнетизмнинг Ланжевен назарияси	323
8.3-§. Парамагнетизмнинг Бриллюэн назарияси	326
8.4-§. Ўзаро мувофиқлашган молекуляр майдон	329
8.5-§. Изинг модели	329
8.6-§. Гейзенберг модели	333
8.7-§. Антиферромагнетизм	338
8.8-§. Брэгг-Вилльямс усули	341
8.9-§. Дебай-Хюккель назарияси	344