

ЎЗБЕКИСТОН РЕСПУБЛИКАСИ ОЛИЙ ВА ЎРТА МАХСУС
ТАЪЛИМ ВАЗИРЛИГИ

ТЕРМИЗ ДАВЛАТ УНИВЕРСИТЕТИ

Э. ТЎРАЕВ, Ш. ЖЎРАЕВ, Й. ТЎРАЕВ

ТЕРМОДИНАМИКА ВА СТАТИСТИК ФИЗИКА

Дарслик

«ШАРҚ» НАШРИЁТ-МАТБАА
АКЦИЯДОРЛИК КОМПАНИЯСИ
БОШ ТАХРИРИЯТИ.
ТОШКЕНТ — 2002

Т а қ р и з ч и:
физика-математика фанлари номзоди,
доцент *Р. МАМАТҚУЛОВ*

М а с њ у л м у ҳ а р р и р:
физика-математика фанлари номзоди, доцент *Б. САДАЕВ*

Тўраев Э. ва бошқ.

Термодинамика ва статистик физика: Дарслик /
Муаллифлар: Э. Тўраев, Ш. Жўраев, И. Тураев; Масъул
муҳаррир: Б. Садаев.— Т.: «Шарқ», 2002.— 128 б.

Сарлавҳада: ЎзР Олий ва урта махсус таълим вазирлиги, Термиз
Давлат университети.

И.И,2 Муаллифдош.

Мазкур дарслик термодинамика ва статистик физика фанининг
асосларини ўз ичига олган булиб, мавзу танлаш ва уларни баён
қилишда Мирзо Улуғбек номидаги Ўзбекистон Миллий Универси-
тети физика факультетининг уқув дастурига амал қилинди. Дарслик-
да асосий эътибор термодинамика ва статистик физика фанининг
физик моҳиятини очишда муҳим ҳодисаларни ёритишда фойдалани-
ладиган услуб ва тушунчаларга қаратилган.

Дарслик Олий ва урта махсус таълим вазирлигининг универси-
тет таълими учун физика ва астрономия мутахассисликлари бўйича
таълим олаётган бакалавр физик, бакалавр астроном талабаларга
мулжалланган.

ББК 22.317я73

© «Шарқ» нашриёт-матбаа акциядорлик компанияси
Бош таҳририяти, 2002 йил.

ТЕРМОДИНАМИКА ВА СТАТИСТИК ФИЗИКА

ТАЯНЧ ТУШУНЧАЛАР:

Термодинамикада:

Термодинамик система, термодинамик ҳолат, термодинамик мувозанат, термодинамик жараён, энергия ва импульснинг сақланиш ва айланиш қонуни, термодинамика ички энергияси, термодинамик иш, иссиқлик миқдори, ҳолат функцияси, ҳолат тенглама, иссиқлик сифими, номувозанатлик...

Статистик физикада:

Статистик қонуниятлар, тақсимотлар, энг катта тақсимотлар, фазо, фазовий фазо, тенг эҳтимолли ячейкалар, айни ва айниган зарралар, фермион ва бозонлар, классик тақсимотлар, квант тақсимоти қонуниятлари, узлуксиз ва дискрет (квантланган) энергия ва улар орасидаги асосий ўтишлар, классик ва квант яқинлашишлар, статистик интеграл (статистик ҳолатлар), эҳтимоллик интеграли, тавсифий ҳарорат (илгариланма айланма ва тебранма ҳаракатлар учун), атомлар иссиқлик ионлашиши, магнитиклар статистикаси, фотон газлар статистикаси, Дебай функцияси ва ҳарорати, микроканоник ва каноник тақсимотлар, тақсимотлар флуктуацияси...

Статистик физикада учта статистик метод қўлланилади:

1. Узлуксиз жараёнлар сатистик тамойили (Больцман, Максвелл, Гиббс тамойиллари).
2. Квант статистикаси (Ферми-Дирак, Бозе-Эйнштейн тамойиллари).
3. Ўзаро таъсирлашувчи зарралар. Гиббс методи.

КИРИШ

Термодинамика фани назарий физиканинг асосий бўлимларидан бири ҳисобланади. У мувозанат ҳолатда бўлган термодинамика системаларининг иссиқлик билан боғланган умумий хусусиятларини, қонуниятларини ва унда ўтаётган жараёнларни текширади ва ўрганади. Бу ерда иккита муҳим нарсдан фойдаланилади:

1. Статистик метод асосида олинган умумий қонуниятлардан, формулалардан, миқдорий ифодалардан ва хулосалардан.

2. Тажриба асосида олинган муҳим натижалардан.

Шунинг учун ҳам термодинамика асосан иссиқликнинг 1-ҳаракат қонунларини ўрганувчи фандир.

Текшириш масаласига қараб, термодинамика 3 қисмга булинади:

1. Физикавий термодинамика.

2. Кимёвий термодинамика.

3. Техникавий термодинамика.

Физикавий термодинамика термодинамиканинг умумий назарий асослари ва аксиомаларини ўрганади. Кимёвий термодинамика кимёвий ва физикавий мувозанатларни текширишда термодинамиканинг назарий асосларидан ва методларидан фойдаланади. Техникавий термодинамика эса иссиқлик ва ишнинг узаро бир-бирига алмашилишини урганишда термодинамиканинг асосий қонунларидан фойдаланади. Техникавий термодинамиканинг асосий мақсади — иссиқлик машиналарининг назариясини ишлаб чиқишдан иборат.

Термодинамикада асосан ун битта тушунча мавжуд:

1. Термодинамик система ёки макроскопик система.

2. Термодинамик система ҳолати.

3. Термодинамик мувозанат.

4. Термодинамик жараён.

5. Ҳарорат.

6. Энергиянинг сақланиш ва айланиш қонуни.
7. Термодинамик система ички энергияси.
8. Термодинамик иш.
9. Иссиқлик миқдори.
10. Ҳолат функцияси.
11. Ҳолат тенгламаси.

Термодинамикада иккита текшириш методи қўлланилади:

1. Доиравий термодинамик жараёнлар методи.
2. Термодинамик потенциаллар методи.

Доиравий жараёнлар методи француз олими Саъди Карно ва немис физиги Клаузиус томонидан ишлаб чиқилган. Термодинамик потенциал методи эса америкалик Гиббсга тегишлидир.

Термодинамиканинг асосида учта қонун ётади:

1. Термодинамиканинг биринчи қонуни — ички энергия тўғрисидаги қонун.
2. Термодинамиканинг иккинчи қонуни — энтропия тўғрисидаги қонун.
3. Термодинамиканинг учинчи қонуни — Нернстнинг иссиқлик теоремаси.

Термодинамика фани юзасидан 14 соат маъруза ва 10 соат амалий машғулот ажратилган.

I. МУВОЗАНАТДАГИ СИСТЕМАЛАР ТЕРМОДИНАМИКАСИ

1.1. ТЕРМОДИНАМИКАДА АСОСИЙ ТУШУНЧАЛАР

1. Макроскопик система

Катта сондаги зарралардан ташкил топган ҳар қандай жисмга макроскопик система дейилади. Макроскопик система улчами ҳар доим атом ва молекула улчамидан катта бўлади.

2. Термодинамик система ҳолати

Макроскопик система ҳолатини макроскопик параметрлар (босим, ҳажм, зичлик, эластиклик, қутбланиш, магнитланиш ва ҳ.к.) аниқлайди. Макроскопик параметрлар ташқи ва ички параметрларга ажралади. Ички параметрлар уз навбатида интенсив ва экстенсив параметрларга ажратилади. Агар параметрлар система массаси ва ундаги зарралар сонига боғлиқ бўлмаса интенсив параметрлар деб, агар масса ва зарралар сонига пропорционал бўлса экстенсив ёки аддитив параметрлар деб юритилади.

3. Термодинамик мувозанат

Агар система параметрлари вақт ўтиши билан ўзгармаса, бундай ҳолат стационар дейилади. Бундан ташқари, система параметрлари вақт бўйича ўзгармас бўлибгина қолмай, қандайдир ташқи манбалар таъсири ҳисобида ҳеч қандай стационар оқимлар бўлмаса, у ҳолда бундай система мувозанат ҳолатда дейилади (ёки термодинамик мувозанат ҳолатда дейилади). Мувозанат ҳолатида системада катта вақт оралиғи юзага келади.

Физика материянинг таркибий кўринишларига мос келувчи ҳаракатнинг энг оддий шаклдаги қонуниятларини ўрганеди. Уларнинг бир ҳолатдан иккинчи ҳолатга айланишида бу ҳаракат шаклларининг умумий ўлчовига энергия деб юритилади. Термодинамик система-лар изоляцияланган ва изоляцияланмаган бўлади. Ташқи жисм билан ўзаро таъсирлашмайдиган (энер-

гия, модда, нурланиш билан) системага изоляцияланган система дейилади.

Изоляцияланган системада термодинамик мувозанат ҳолат мавжуд бўлади. Бу мувозанат ҳолат вақт ўтиши билан юзага келади ва ҳеч вақт уз ҳолича ана шу мувозанат ҳолатдан чиқа олмайди. Бунга термодинамиканинг биринчи ёки асосий постулати деб юритилади. Бу термодинамиканинг биринчи дастлабки фикри термодинамиканинг умумий бошланиши деб ҳам юритилади.

4. Термодинамик жараён

Термодинамик системанинг бир мувозанат ҳолатдан иккинчи мувозанат ҳолатга ўтишига термодинамик жараён деб юритилади.

Термодинамикада иккита жараён фарқ қилинади: 1. Квазистатистик (жараён). 2. Ноквазистатистик (қайтмас) жараён.

5. Температура

Тажриба шуни кўрсатадики, термодинамик мувозанат иссиқлик ҳаракатининг махсус кўриниши сифатида ҳам юзага келади. Агар иккита мувозанатдаги системалар иссиқлик контактга келтирилса, у ҳолда ташқи параметр λ_1 нинг фарқига ёки тенглигига қарамасдан, улар илгаригидек термодинамик мувозанат ҳолатида қолади ёки мувозанат ҳолат уларда бузилади, маълум вақт ўтгандан сўнг иссиқлик алмашилиш (энергия алмашилиши туфайли) жараёнида иккала система бошқа мувозанат ҳолатига ўтади. Бундан ташқари, агар учта мувозанат ҳолатдаги системалар бўлса ва биринчи ҳамда иккинчи системаларнинг ҳар бири учинчи система билан мувозанат ҳолатда бўлса, у ҳолда биринчи ва иккинчи системалар ҳам ўзаро термодинамик мувозанат ҳолатда бўлади (термодинамик мувозанатнинг транзитивлик хусусияти).

Демак, системанинг термодинамик мувозанат ҳолати фақат ташқи параметрлар λ_1 билан аниқланмасдан, системанинг ички ҳолатини характерловчи яна битта катталиқ t билан аниқланади, турли хил мувозанатдаги системаларни иссиқлик контактида, давомийлиги-

ни олганда ҳам энергия алмашиниши натижасида t нинг қиймати бир хил бўлиб қолади. Бу фикр шундай хулосага олиб келадики, агар бошқа бирор жисмдан фойдалансак, термодинамик мувозанат ҳолатининг транзитивлик хоссаси турли хил системаларни туғридан-туғри ўзаро иссиқлик контактига келтирмасдан туриб, t нинг қийматини солиштириш имкониятини беради. Одатда, ана шу катталик t га температура дейилади, мувозанатдаги система ҳолатининг махсус функцияси сифатида температуранинг мавжудлиги тўғрисидаги фикрга термодинамиканинг иккинчи дастлабки фикри деб юритилади. Одатда, бунга «нолинчи бошла-ниш» деб ҳам юритилади.

Температуранинг мавжудлиги тўғрисидаги фикрни қуйидагича таърифлаш мумкин. Биз юқорида курдикки, термодинамик системанинг мувозанат ҳолати ташқи ва ички параметрлар билан характерланади, шу билан бирга ички параметрлар система молекулаларининг ўрнига ва ҳаракатига ҳамда ташқи параметрларининг қийматига боғлиқ бўлади. Температуранинг мавжудлиги тўғрисидаги фикр эса термодинамик мувозанат ҳолати ташқи параметрлар туплами ва температура билан аниқланишини тасдиқлайди. Демак, ички параметрлар система ҳолатини характерламасдан мувозанатдаги системанинг боғланмаган параметрлари бўла олмайди.

Шундай қилиб, системанинг ҳамма мувозанатли ички параметрлари, ташқи параметрлари температуранинг функциясидир (термодинамиканинг иккинчи постулати).

Система энергияси унинг ички параметридир, у вақтда мувозанатда энергия ташқи параметр ва температура функциясидир. Бу функциядан температуранинг энергия ва ташқи параметри орқали ифодалаб, термодинамиканинг иккинчи фикрини қуйидагича таърифлаш мумкин.

Термодинамик мувозанатдаги системада ички параметрлар, ташқи параметрлар билан энергиянинг функциясидир. Термодинамиканинг иккинчи фикри — жисм температурасининг ўзгариши, унинг қайси бир ички параметрининг ўзгариши бўйича аниқлаш имконини беради (турли хил термометрларнинг қурилиши шунга асосланган).

Практикада температуранинг аниқлаш учун модда би-

лан боғланган қандайдир аниқ шкаладан фойдаланишга **тўғри** келади. Термометрик параметр сифатида, одатда, шу модда ҳажмидан фойдаланилади, шкала учун эса Цельсий шкаласи танланади. Температура Кельвин шкаласи буйича ҳам ўлчанади:

$$T = \frac{1}{\alpha} + t = 273,15 + t \quad (1.1.1.)$$

Бу ерда: t — температура, Цельсий шкаласи буйича олинган, α — ҳажм кенгайиш коэффиценти.

6. Энергиянинг сақланиш ва айланиш қонуни

Ҳаракатнинг йўқолмаслиги ва унинг бир ҳаракат формасидан бошқа бир ҳаракат формасига ўтишига сақланиш ва айланиш қонуни дейилади.

Энергиянинг сақланиш ва айланиш қонуни Гесс (1840 йил), Жоул (1840 йил), Майер (1842 йил) ва Гельмгольц (1847 йил) томонидан яратилган. Энергиянинг сақланиш ва айланиш қонуни миқдорий ва сифат кўринишларига эга. Термодинамикада энергиянинг сақланиш ва айланиш қонуни иссиқлик жараёнлари учун тадбиқ қилишда олинган миқдорий ифодаси термодинамика биринчи қонунининг миқдорий ифодасини беради. Умуман ҳаракат шакллариининг умумий ўлчовига энергия дейилади.

7. Термодинамик системанинг ички энергияси

Ҳар қандай термодинамик система катта сондаги зарралардан ташкил топган. Узлуксиз ҳаракатланувчи ва ўзаро таъсирланувчи ана шу зарралар энергиясига термодинамик система энергияси дейилади.

Системанинг тўла энергияси ташқи ва ички энергияга ажралади. Системанинг бир бутун ҳолдаги ҳаракат энергиясига ва ташқи куч майдонидаги потенциал энергиясига ташқи энергия дейилади. Системанинг қолган бўлак энергияларига ички энергия дейилади. Масалан, N та заррадан ташкил топган реал газ ички энергияси E қуйидаги кўринишга эга бўлади:

$$E = \sum_{i=1}^N \frac{P_i^2}{2m} + \sum_{i < j} \sum_{j < N} U([\bar{r}_i - \bar{r}_j]) + U(\bar{r}_i). \quad (1.1.2.)$$

Бу ерда: P_i — i — зарра импульси, $U(r_i - r_j)$ — i ва j — зарраларнинг ўзаро таъсир энергияси, $U(r_i)$ — i — зарранинг тутган урни билан боғланган потенциал энергия.

Ички энергия E система ички параметри бўлиб ҳисобланади. Демак, ички энергия система мувозанат ҳолатида ташқи параметрлар λ_i ва температура T га боғлиқ булади:

$$E = E(\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3, \dots, \lambda_n, T). \quad (1.1.3.)$$

8.9. Термодинамик иш. Иссиқлик миқдори

Термодинамикада «иш» тушунчаси муҳим роль ўйнайди, чунки система ҳолати ўзгаргандагина термодинамик иш бажарилади. Қараладиган система ташқи жисм билан ўзаро таъсирда бўлгандагина система ҳолати ўзгаради ва натижада ишни миқдорий томондан аниқлаш мумкин булади. Ҳақиқатан ҳам, система нолдан фарқли иш бажариши учун у, албатта, ташқи жисмларни силжитиши керак.

Тажриба шуни кўрсатадики, термодинамик система уни ўраб олган муҳит билан ўзаро таъсирида энергия алмашилиши юз беради. Бу ерда энергияни системадан ташқи жисмларга узатиш иккита ҳар хил усулда бўлиши мумкин. Система ташқи параметрларининг ўзгариши билан боғлиқ бўлиши ва бу параметрларнинг ўзгаришсиз боғлиқ бўлиши.

Ташқи параметрларнинг ўзгариши билан боғлиқ бўлган энергия узатишнинг биринчи усулига иш дейилади. Ташқи параметрларнинг ўзгаришсиз, аммо янги термодинамик параметр (энтропия)нинг ўзгариши билан боғлиқ бўлган энергия узатишнинг иккинчи усулига — иссиқлик, энергия узатиш жараёнининг бу усулига — иссиқлик алмашилиши дейилади.

Ташқи параметрларнинг ўзгариши билан системага берилган энергияга иш дейилиб, A ҳарфи билан белгиланади. Ташқи параметрларнинг ўзгаришсиз системага берилган энергияга иссиқлик миқдори дейилиб, δ ҳарфи билан белгиланади.

Бажарилган иш

$$\delta A = \sum_i f_i d\lambda_i, \quad (1.1.4.)$$

формула ёрдамида топилади.

Бу ерда: δA — чексиз кичик бажарилган иш, f — умумлашган куч, λ — умумлашган параметр.

Термодинамикада бажарилган ишнинг ишораси қуйидагича қабул қилинган. Агар система ташқи кучларга қарши иш бажарса — мусбат, агар система устида ташқи кучлар иш бажарса — манфий, ёки система кенгайиш жараёнида бажарилган ишни ифодаловчи юза жараён йўналишини ифодаловчи эгриликдан ўнг томонда ётса — мусбат, агар чап томонда ётса — манфий деб ҳам қабул қилинган. Бу фикрлардан шу нарса келиб чиқадики, система бир ҳолатдан иккинчи ҳолатга ўтганда бажарилган кенгайиш ёки сиқилиш иши ўтиш йўлига қараб, ўзгариб турар экан. Яъни бажарилган ишнинг катталиги ўтиш йўлига боғлиқ бўлади. Бу эса бажарилган иш жараён функцияси бўлишини кўрсатади. Шунинг учун бажарилган иш $\delta A|$ кўринишда, яъни тўлиқмас дифференциал кўринишда ёзилади. Масалан, агар система кенгайиш иши бажарилаётган бўлса $\delta A = pdV|$, агар сиқилиш иши бажарилаётган бўлса $\delta A = -pdV|$ кўринишда ёзилади.

Агар ташқи электр майдон таъсири остида изотроп диэлектрик устида қутбланиш иши бажарилаётган бўлса: $\delta A = \epsilon dP|$ бўлади. Бу ерда ϵ — ташқи электр майдон кучланганлиги, $P|$ — қутбланиш вектори. Агар ташқи магнит майдон магнитик устида магнитлаш кучи бажарилаётган бўлса: $\delta A = HdM|$ бўлади. Бу ерда H — магнит майдон кучланганлиги, $M|$ — магнитланиш вектори.

10. Ҳолат функцияси

Ўзаро боғланмаган микроскопик параметрлар тўплами система ҳолатини аниқлайди. Берилган вақтда система ҳолатини тўла ҳолда аниқловчи системаларга ҳолат функцияси дейилади.

11. Ҳолатнинг термик ва калорик тенгламалари

Термодинамиканинг иккинчи фикридан мувозанатли ички параметрлар ва температуранинг функцияси бўлишидан система ҳолатининг термик ва калорик тенгламаларининг мавжудлигига олиб келади, яъни температурада T ва ташқи параметрлар λ қандайдир мувоза-

натли ички параметр b_i билан боғловчи тенгламага олиб келади:

$$b_i = f(\lambda_1, \dots, \lambda_n, T). \quad (1.1.5.)$$

Агар ички параметр ва ички энергия $E(b_k=E)$ бўлса, у ҳолда тенглама

$$E = E(\lambda_1, \dots, \lambda_n, T) \quad (1.1.6)$$

энергия тенгламаси ёки ҳолатнинг калорик тенгламаси дейилади. Шундай номланишига сабаб, бу тенглама ёрдамида калорияда ифодаланувчи иссиқлик сифими ва бошқа шунга ўхшаган катталикларни топиш мумкин.

Агар ички параметр ва ташқи параметрга λ_i — қўшма бўлган умумлашган куч f_i бўлса, у ҳолда тенглама $f_i=f_i(\lambda_1, \dots, \lambda_n; T)$ ($i = 1, 2, \dots, n$) ҳолатнинг термик тенгламаси деб юритилади. Бундай ном билан юритилишига сабаб бу тенгламалар ёрдамида температуранинг ҳисоблаш мумкин.

Ҳолатнинг термик ва калорик тенгламаларининг умумий сони унинг эркинлик даражаларининг сонига тенг бўлади, яъни система ҳолатини характерловчи боғланмаган параметрлар сонига тенг бўлади.

Агар ҳолатнинг термик ва калорик тенгламалари маълум бўлса, у ҳолда термодинамиканинг боғланишлари ёрдамида системанинг ҳамма термодинамик хусусиятларини аниқлаш мумкин. Термодинамиканинг боғланишларига асосланиб ҳолат тенгламаларини чиқариш мумкин эмас. Улар ёки тажрибадан топилади, ёки статистик физика методи ёрдамида топилади. Бу ҳол эса термодинамика ва статистик физика бир-бирини тўлдиришини ва уларни тамоман ажратиш мумкин эмаслигини кўрсатади.

Мувозанатли системаларнинг хусусиятини ўрганишда термодинамика энг аввал, оддий система иккита параметр билан аниқланувчи бир фазали системалар қаралади.

Оддий система ҳолатининг термик ва калорик тенгламалари мос равишда қуйидаги кўринишни олади:

$$f = f(\lambda_1, T) \quad (1.1.7)$$

$$E = E(\lambda_1, T) \quad (1.1.8)$$

Агар $f=p$ — босим, $\lambda = V$ — система ҳажми булса, у ҳолда система ҳолатининг тенгламалари

$$p=p(V, T) \quad (1.1.9.)$$

$E=E(V, T)$ бўлади.

Идеал газ учун ҳолатнинг термик тенгламаси Клапейрон-Менделеев тенгламаси бўлади (бир моль газ учун)

$$PV=RT \quad (1.1.10)$$

$$PV=VRT, V = \frac{v}{\mu} \text{ моль газ учун;}$$

бу ерда: m — газ массаси, μ — моляр масса.

Ўзгармас температурада идеал газ ички энергиясининг унинг ҳажмига боғлиқ эмаслиги тўғрисида Жоул қонунидан фойдалансак, яъни

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right) = 0. \quad (1.1.11)$$

У ҳолда идеал газ калорик тенгламасини оламиз:

$$dE = \left(\frac{\partial E}{\partial P}\right) dT + \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T dV = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right) dT; E = \int c_v dT + E_0 \quad (1.1.12)$$

Бир атомли идеал газ учун $E=C_v T + E_0$ бўлади.

Идеал, реал газлар учун эмпирик ҳолда ҳолатнинг 150 дан ошиқ термик тенглама аниқланган.

Ван-дер-Ваалс тенгламаси

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT \quad (1.1.13)$$

бу ерда: b — молекуланинг хусусий ҳажми.

$$b = 4V_0 N, \quad V_0 = \frac{4\pi}{3} Z_0^3 \quad (1.1.14)$$

$\frac{d}{V^2}$ — ички босим (1.3) тенгламага реал газлар учун

тузатма киритишни биринчи марта М. В. Ломоносов таклиф қилган (иссиқликнинг табиати тўғрисида молекуляр — кинетик тасаввурга асосланиб).

$$P(V - b) = RTe^{\frac{a}{V}} \quad \text{— Дитериченинг I тенгламаси (1.1.15)}$$

$$\left(P + \frac{a}{V^2} \right) (V - b) = RT \quad \text{— Дитериченинг II тенгламаси (1.1.16)}$$

$$\left(P + \frac{a}{V^2 T} \right) (V - b) = RT \quad \text{— Берглю тенгламаси (1.1.17)}$$

$$PV = RT \left(1 + \frac{B}{V} + \frac{C}{V^2} + \frac{D}{V^3} + \dots \right) \quad (1.6) \quad \text{— ҳолатнинг вириал (1.1.18)}$$

формадаги тенгламаси.

Бу ерда B, C, D... — температура функцияси бўлиб, уларга вириал коэффицентлар деб юритилади.

Биринчи ҳад идеал газга мос келади, қайсики молекулар орасида ўзаро таъсир йўқдир.

Иккинчиси эса молекулар орасидаги жуфт тўқнашишни ҳисобга олади ва ҳ.к.

Реал газларга молекулар орасидаги ўзаро таъсир куч қисқа таъсир характердалигини ҳисобга олиб, Майер ва Боголюбов турли хил методлар ёрдамида ҳолат тенгламасини қуйидагича олади:

$$pV = RT \left(1 + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{B_n}{V^n} \right) \quad (1.1.19)$$

Бу ерда вириал коэффицентлар B_n газ зарралари орасида ўзаро таъсир потенциал орқали ифодаланади. Масалан, агар молекулар орасидаги потенциал U фақат молекулар орасидаги масофа r нинг функцияси бўлса, у ҳолда N та заррадан ташкил топган газнинг иккинчи вириал коэффиенти

$$B(T) = -2\pi N \int_0^{\infty} \left(e^{-\frac{U}{kT}} - 1 \right) r^2 dr. \quad (1.1.20)$$

$B(T)$ ни экспериментда ўлчаб, ўзаро таъсирнинг потенциал функциясининг параметрларини топиш мумкин.

Система ҳолат тенгламаларининг мавжудлигидан урта термик коэффицентлар (кенгайиш, сиқилиш, босим эластиклик) орасида қуйидаги боғланиш борлигини олиш мумкин:

$$\alpha = P_0 \beta \gamma \quad \text{бўлганда} \quad (1.1.21)$$

$$\alpha = \frac{1}{V_0} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P, \beta = -\frac{1}{V_0} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T, \gamma = \frac{1}{V_0} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \quad (1.1.22)$$

Бу ерда: V_0 ва P_0 — O^0 Сда система ҳажми ва босими.

1.2. ИССИҚЛИК СИҒИМИ

Режа

1. Термодинамик ҳарорат.
2. Иссиқлик сиғими.
3. Энергия қойдаси. Термодинамиканинг биринчи қойдаси.
4. Термодинамиканинг I қойдаси тадбиқи.
5. Газларнинг иссиқлик сиғими.

Модданинг иссиқлик сиғими деб (C) жисмга берилган элементар иссиқлик миқдорининг δQ шунга мос келувчи ҳарорат ўзгариши нисбатига (dT) айтилади:

$$C = \frac{\delta Q}{dT} \quad (1.2.1)$$

Иссиқлик сиғими жисмнинг массаси ва кимёвий таркибига боғлиқ. Бундан ташқари, бу миқдор термодинамик ҳолатга иссиқлик бериш жараёнига ҳам боғлиқ. Ўртача иссиқлик сиғими \bar{c} ($T_2 > T_1$ бўлганда) жисм ҳароратини $T_2 - T_1$ гача оширишга сарфланган иссиқлик миқдорига айтилади:

$$C = \frac{Q}{T_2 - T_1} \quad (1.2.2)$$

Иссиқлик сиғими билан ўртача иссиқлик сиғими орасидаги боғланиш:

$$C = \frac{1}{T_2 - T_1} \int_{T_1}^{T_2} C dT \quad (1.2.3)$$

Масса бирлигидаги иссиқлик сиғими солиштирма иссиқлик сиғими дейилади. Бир жинсли модда учун

$c = \frac{C}{M}$, M — жисм массаси. N та газ аралашмаси учун

$C = \sum_{i=1}^N m_i c_i$, c_i , m_i лар солиштирма иссиқлик сифими ва

i — компонент массаси. Атом иссиқлик сифими C_m деб оддий модда килограмм — атоми (грамм-атоми) иссиқлик сифимига айтилади: $C_m = \mu c$, μ — модда моляр оғирлиги.

1 моль газ ички энергияси

$$U = \frac{3}{2} N_A k T \quad (1.2.4)$$

m массали газ учун

$$U = \frac{3}{2} \frac{\mu}{m} N_A k T \quad (1.2.5)$$

Моляр иссиқлик сифими ($V = \text{const}$)

$$C_{\mu, V} = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \frac{3}{2} k N_A = \frac{3}{2} R \approx 3 \frac{\text{кал}}{\text{моль} \cdot \text{град}} \quad (1.2.6)$$

Модда ҳароратини T дан $T+dT$ гача орттиришда сарфланган элементар иссиқлик миқдори қуйидагига тенг булади:

$$\delta Q = C dT \quad (1.2.7)$$

Бир жинсли модда учун

$$\delta Q = M c dT = \frac{M}{\mu} C_{\mu} dT \quad (1.2.8)$$

Оддий кимёвий модда учун:

$$\delta Q = \frac{M}{A} C_p dT \quad (1.2.9)$$

1.3. ЭНЕРГИЯ ҚОИДАСИ. ТЕРМОДИНАМИКАНИНГ БИРИНЧИ ҚОИДАСИ

Макроскопик ҳаракатсиз системалар учун бу қонун иссиқлик жараёнларида энергиянинг сақланиш қонунини ифодалайди:

$$\delta Q = dQ + \delta A \quad (1.3.1)$$

... ташқи кучлар бажарган иш, δQ — системага берилган иссиқлик миқдори, dU — ички энергия ўзгариши.

Агар δQ , dU ва δA лар турли катталикларда ўлчанадиган бўлса, у ҳолда ички энергия ўзгариши:

$$\int_j dU = \int_j \delta Q + \delta A \quad (1.3.2)$$

бу ерда: j — иссиқлик миқдорининг механик эквиваленти: $j=4,18 \text{ ж/кал}=0.427 \text{ кгм/кал}$

$\frac{1}{j} = 0,239 \text{ кал/ж} = 2,34 \text{ кал/кгм}$ — иш бирлигидаги

иссиқлик эквиваленти дейилади.

Системада элементар ўзгариш содир бўлса.

$$\delta Q = dU + \delta A \quad (1.3.3)$$

ёки

$$CdT = dU + \delta A \quad (1.3.4)$$

бу ерда: C — система иссиқлик сифими.

Бунда ташқи кучларга қарши бажарилган иш

$$\delta A = PdV + dA^* \quad (1.3.5)$$

у ҳолда I қоида

$$CdT = dU + PdV + \delta A^* \quad (1.3.6)$$

ёки

$$CdT = dH - Vdp + \delta A^* \quad (1.3.7)$$

H — система энталпияси. Бир компонентли бир фазада модда учун бажарилган иш:

$$\delta A^* = 0, \quad U = f(T, V) \text{ ва } H = f(T, P)$$

У ҳолда:

$$CdT = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + P \right] dV \quad (1.3.8)$$

$$CdT = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P dT + \left[\left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T - V \right] dP \quad (1.3.9)$$

Изохорик жараёнида иссиқлик сифими C_V ($V = \text{const}$)

$$C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v \quad (1.3.10)$$

$P = \text{const}$

$$\begin{aligned} C_p &= \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_F + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + P \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \\ &= C_v + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + P \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_T = 0 \end{aligned} \quad (1.3.11)$$

Идеал газ учун ва $U = M/(T)$, $\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = 0$ ва

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_p = \frac{M}{\mu} \frac{R}{p}$$

M , μ лар — газ массаси ва моляр массаси. E — иссиқлик эффектини биринчи қоида асосида тасвирласак:

$$E = U_1 - U_2 - \int_1^2 p dV = H_1 - H_2 + \int_1^2 V dp \quad (1.3.12)$$

$E_v = -\Delta U = U_1 - U_2$, $E_p = -\Delta H = H_1 - H_2$, яъни ўзгармас ҳажмда ички энергия, ўзгармас босимда энтальпия йўлнинг шаклига эмас, балки бошланғич ва охири нуқталар вазиятига боғлиқ.

Юқоридагиларни ҳисобга олиб I қоидани ёзсак:

$$dU = \delta Q - \delta A = \delta Q - PdV \quad (1.3.13)$$

$dS = \frac{\delta Q}{T}$ энтропия формуласидан $\delta Q = TdS$ ни ҳисоб-

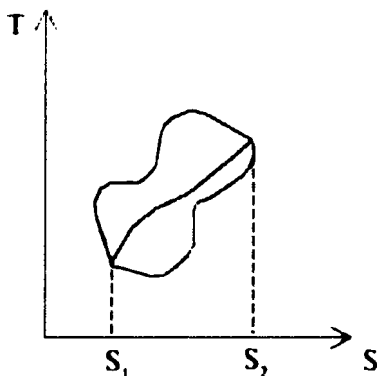
га олиб ички энергияни

$$dU = TdS - PdV \quad (1.3.14)$$

Биринчи қоида энергия қоидаси деб аталади. Ички энергияни ташқи кучлар бажарган иши δA ва система-ни бирон иссиқлик манбаи билан туташтириш орқали ўзгартириш мумкин.

Кейинги формулалар қайтаримли ва қайтаришсиз мувозанатли системалар учун ҳам ўринлидир. Охириги формула ҳарорат, энтропия ва энергия принципларининг ўзаро боғланишини характерлайди. Бу тенглама асосий термодинамик тенглик деб юритилади. Изотер-

мик потенциал $F=U-TS$ дан $TS=U-F$ ифода F — сирт эркин энергияси билан боғланган энергия орасидаги боғланишни билдиради. Изотермик жараёнда ички энергиянинг TS миқдорга камайишини билдиради.



1-расм.

Системага берилган иссиқлик миқдори, расмда кўрсатилгандек, TS координат системасида тасвирланса, жадвалда ҳосил бўлган юзага тенг бўлади. $T(S)$ Буни аналитик усулда ифодаласак:

$$Q = \int_{S_1}^{S_2} TdS \quad (1.3.15)$$

Бу ерда — $\delta Q=TdS$ миқдор расмдаги йўлнинг бошланғич ва охириги нуқталари вазиятига боғлиқ бўлмай, балки контур бўйича олинган интегралга боғлиқ бўлади. Шу сабабли, бу интеграл остидаги ифода тўлиқ дифференциал эмас. δQ — ички энергиянинг қандайдир миқдорга ортишини ёки камайишини билдиради ва dQ эса — элементар иссиқлик миқдоридан фарқ қилади.

Турли изо-жараёнларда бажарилган иш сингари системага берилган ёки ундан олинган иссиқлик миқдорини аниқлаймиз:

Изотермик жараён:

$$Q_T = \int_{S_1}^{S_2} TdS = T(S_2 - S_1) \quad (1.3.16)$$

Энтропия ва Бойль-Мариот қонунларидан фойдаланиб:

$$S - S_0 = \frac{R}{\gamma - 1} \ln \left(\frac{P V^\gamma}{P_0 V_0^\gamma} \right), P_1 V_1 = P_0 V_0 \quad (1.3.17)$$

Ҳосил бўлади:

$$Q_1 = \frac{RT}{\gamma - 1} \ln \left(\frac{P_2 V_2^\gamma}{P_0 V_0^\gamma} \right) = RT \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right) \quad (1.3.18)$$

Изобарик жараён: $P = \text{const}$ $dS = \frac{P \gamma dV}{(\gamma - 1)V}$ ва

$$Q_p = \frac{P \gamma}{\gamma - 1} \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = \frac{P \gamma}{\gamma - 1} \int_{V_1}^{V_2} dV = \frac{P \gamma}{\gamma - 1} (V_2 - V_1) = \frac{P \gamma}{\gamma - 1} (T_2 - T_1) \quad (1.3.19)$$

Изохорик жараён: (4.6) формуладан

$$V = \text{const} \quad tdS = \frac{PdP}{(\gamma - 1)P} \quad \text{ва}$$

$$Q_v = \frac{R}{\gamma - 1} \int_{P_1}^{P_2} \frac{T dP}{P} = \frac{V}{\gamma - 1} (P_2 - P_1) = \frac{R(T_2 - T_1)}{\gamma - 1} \quad (1.3.20)$$

Адиабатик жараён: $Q_s = 0$

1.4. ГАЗНИНГ ИССИҚЛИК СИҒИМИ

Газнинг ҳароратини 1° ошириш учун сарфланадиган иссиқлик миқдори иссиқлик сиғими дейилади:

$$C = \frac{\delta Q}{\delta T} \quad (1.4.1)$$

Иссиқлик сиғими ҳам иссиқлик миқдори сингари жараён функциясидир. Бу функция газнинг исиш шартига боғлиқ: адиабатик жараёнда: $\delta Q = 0$, $C_s = 0$

Изохорик жараён: $\delta Q = T dS$ га асосан

$$C_v = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_v, \quad C_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p \quad (1.4.2)$$

C_v, C_p ни ҳисоблаймиз. $T = \frac{PV}{R} + 0$ (4.5) дан T бўйича дифференциаллаб энтропияни топсак:

$$S - S_0 = \frac{R}{\gamma - 1} \ln \left[\frac{(T - \theta)V^{\gamma-1}}{(T_0 - \theta)V_0^{\gamma-1}} \right] = \frac{R}{\gamma - 1} \ln \left[\frac{(T - \theta)^\gamma P^{\gamma-1}}{(T_0 - \theta)^\gamma P_0^{\gamma-1}} \right]$$

Бир марта $V = \text{const}$ деб, иккинчи марта $P = \text{const}$ деб (8.2) топамиз:

$$C_v = \frac{P}{\gamma - 1} \cdot \frac{V}{T - \theta}, \quad C_p = \frac{R\lambda T}{(\gamma - 1)(T - \theta)} \quad (1.4.3)$$

$\theta = 0$ бўлса, C_v ва C_p лар узгармас бўлади.

$$C_v = \frac{R}{\gamma - 1}, \quad C_p = \frac{R\lambda}{\gamma - 1} \quad (1.4.4)$$

Бундан

$$\frac{C_p}{C_v} = \gamma \quad (1.4.5)$$

$$C_p - C_v = R \quad (1.4.6)$$

(1.4.6) Майер тенгламаси деб юритилади.

1.5. БИРИНЧИ ҚОИДАНИНГ ИЗОЖАРАЁНЛАРГА ТАТБИҚИ

1. Изохорик жараён: $V = \text{const}$ $A = 0$

$$\delta Q = dU = C_v dT; \quad Q = C_v(T_2 - T_1) \quad (1.5.1)$$

Бу I қоида кўриниши.

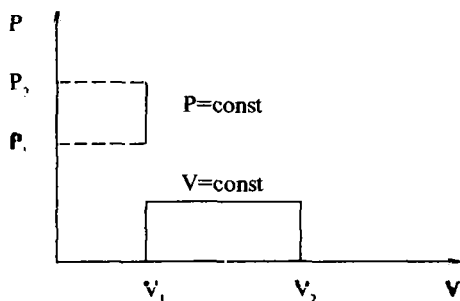
2. Изобарик жараён: $P = \text{const}$

$$\delta Q = dU + PdV = C_v dT + PdV = C_p dT$$

Иш тенг бўлади: $PdV = RdT$

$$\delta Q = C_v dT + PdV = (C_v + R)dT = C_p dT$$

$$C_v + R = C_p \quad (1.5.2)$$



2-расм.

Изобарик жараёнда иссиқлик миқдори: $R \approx A$

$$Q = C_p(T_2 - T_1); W = A = P(V_2 - V_1) \quad (1.5.3)$$

$$Q = H_2 - H_1$$

иссиқлик миқдори энтальпия ўзгаришига тенг.

3. $T = \text{const}$ изотермик жараёнда I қоида қуйидагича аниқланади:

$$\delta Q = C_v dT + P dV \quad (1.5.4)$$

$$dT = 0; \quad \delta Q = P dV = dW \quad (1.5.5)$$

Бунда $Q = W$

$$Q = W = RT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = RT \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (1.5.6)$$

4. Адиабатик жараён: $\delta Q = 0$

$$C_v dT + P dV = 0; R dT = P dV + V dP \quad (1.5.7)$$

$$-C_p P dV = C_v V dP, \quad C_p - C_v = R, \quad \gamma = \frac{C_p}{C_v}$$

$$-\gamma \frac{dV}{V} = \frac{dP}{P} \quad (1.5.8)$$

ни интеграллаб,

$$\ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^\gamma = \ln \left(\frac{P_2}{P_1} \right) \text{ дан} \quad (1.5.9)$$

$P_1 V_1^\gamma = P_2 V_2^\gamma = \text{const}$ (1.5.10) Пуассон тенгламаси келиб чиқди. Қаттиқ ва суюқ жисмлар учун:

$$C_p - C_v = R = 8,313 \text{ ж} = 2 \text{ кал}; \quad (1.5.11)$$

$$\text{Газ атомлари учун: } \frac{5}{2} R = 20,785 \frac{\text{Ж}}{\text{моль}}$$

Дьюланг Пти аниқлашича, $C_p = 6,4$ кал/г. атм. гр = 26,7 ж/г. атом. гр.

5. I қойданинг электромагнит майдонга, электр ҳодисаларга татбиқи.

Гельмгольц «Кучларнинг сақланиши» номли асарида I қойда электр ва электромагнит ҳодисаларга тадбиқини баён этган.

Электр ва магнит ҳодисалари учун татбиқи: ток кучи I , t — вақтда ўтказгич орқали ўтса, dt — вақтда ўтказгич исийди — ички энергияси узгаради: $dU = \epsilon I dt$ (9.11) ϵ манба э.ю.к.

$$\text{Ажралган иссиқлик: } dQ = IR dt = dW \quad (1.5.12)$$

$$\text{Ички энергия } dU = dQ + dW \quad (1.5.13)$$

$$\text{Иккинчи томондан } \epsilon I dt = IR dt + dW \quad (1.5.14)$$

dW — магнит майдон энергияси. Ўтказгич магнит майдонига киритилганда ўзаро таъсир энергияси: $dW = Id\Phi$, $d\Phi$ — магнит оқими.

Энергия сақланиш қонунига асосан:

$$\epsilon I dt = IR dt + Id\Phi \quad (1.5.15)$$

Мос равишда э.ю.к., ток кучи ва индукцион э.ю.к тенг:

$$\epsilon = IR + \frac{d\Phi}{dt}; \quad I = \frac{\epsilon - \frac{d\Phi}{dt}}{R} \quad \epsilon_i = - \frac{d\Phi}{dt} \quad (1.5.16)$$

1.6. ТЕРМОДИНАМИКАНИНГ ИККИНЧИ ҚОЙДАСИ. КЛАУЗИУС ТАЪРИФИ. ЭНТРОПИЯ ЎЗГАРИШИНИНГ СИСТЕМА ИССИҚЛИГИГА БОҒЛИҚЛИГИ

Статистик физикада энтропия учун

$$S = K \ln W_t \quad (1.6.1)$$

Функция хизмат қилади. $K = 1,38 \cdot 10^{-23} \frac{\text{Ж}}{\text{К}^\circ}$; W_t — термодинамик эҳтимоллик. S — энтропия. Ёпиқ система

$$\text{энтропияси } S = K \ln \Omega(E, \lambda) \quad (1.6.2)$$

энергия ва ташқи параметрларга боғлиқ — квант ҳолатлар сони $\Omega(E, \lambda)$ энергия эҳтимоллиги билан квант ҳолатлар сони орасидаги боғланиш:

$$W(\epsilon_i) = \frac{\Omega(\epsilon_i) e^{-\epsilon_i / \theta}}{\sum_r \Omega(\epsilon_r) e^{-\epsilon_r / \theta}} = \frac{1}{Z} \cdot e^{-\epsilon_i / \theta} d\Omega(\epsilon_i) \quad (1.6.3)$$

Буни каноник тақсимот деб аталади.

Система энтропияси каноник тақсимотнинг ўртача қийматига тенг:

$$S = K \ln \Omega(E, \lambda) \quad (1.6.4)$$

Ҳолат эҳтимоллиги ўртача қиймати $E \approx U$ бўлса, у ҳолда энтропия:

$$S = K \ln \Omega(E, \lambda) \quad (1.6.5)$$

Энтропия ўзгариши эса:

$$dS = k \left[\left(\frac{\partial \ln \Omega}{\partial U} \right) dU + \left(\frac{\partial \ln \Omega}{\partial \lambda} \right) d\lambda \right] \quad (1.6.6)$$

$\frac{1}{\theta} = \frac{dk}{dE}$ эканлигини ҳисобга олиб белгиласак,

$\frac{\partial \ln \Omega(E, \lambda)}{\partial E} = \frac{1}{\theta}$ Бунда λ — ташқи параметр, θ — статистик ҳарорат.

(1.6.6) даги ифодани энди содда кўринишда ёзсак:

$$dS = \frac{k}{\theta} dU + \frac{k}{\theta} \lambda d\lambda \quad (1.6.6)$$

Бунда

$$\lambda = \theta \left(\frac{\partial \ln \Omega}{\partial E} \right) \quad (1.6.9)$$

(1.6.6)дан

$$dU = \frac{\theta}{k} dS - \lambda d\lambda \quad (1.6.10)$$

λ — параметр орқали вужудга келган натижавий куч

$$\lambda : (dU = \delta Q - \delta A) \quad (1.6.11)$$

$$\frac{\theta}{k} dS = \delta Q \quad \text{ёки} \quad dS = \frac{k\delta Q}{\theta} \quad (1.6.12)$$

$$\theta = kT$$

$$\text{у ҳолда} \quad dS = \frac{\delta Q}{T} \quad (1.6.13)$$

(1.6.13) формула феноменологик термодинамикада энтропия тенгламаси бўлиб, шу орқали энтропияга таъриф ҳам берилди, яъни системага берилган иссиқлик миқдори система энтропиясини ўзгартишга сарфланади. Ёпиқ контур бўйича энтропия ўзгариши интегралли

$$\oint dS = 0 \quad (1.6.14)$$

$$\oint \frac{dQ}{T} = 0 \quad (10.15)$$

Шу сабабли энтропия ўсиши — тулиқ дифференциал экан.

Мувозанатсиз жараёнларда энтропия ортиши қонуни

Микроҳолат термодинамик эҳтимоллиги W_T ; микроҳолат квант ҳолатлар сони Ω орасидаги боғланиш

$$W_T = \Omega \quad (1.6.16)$$

Мувозанатсиз системани жуда кичик системаларга бўламиз

$$\tau \ll \Delta t \ll \tau_0$$

Системага релаксация вақти τ , системани кузатиш вақти Δt , умумий система релаксация вақти τ_0 .

$$S = \sum_i S_i \quad (1.6.17)$$

Термодинамик эҳтимоллик

$$W_T = \prod_i (W_T)_i; \quad S_e = K \ln(W_T)_e \quad (1.6.18)$$

$$S = k \ln \Omega \quad (1.6.19) \text{ кичик система энтропияси.}$$

Мувозанатли система энтропияси

$$S = K \ln W_T = K \ln \Omega \quad (1.6.20)$$

Квант ҳолатлар сони

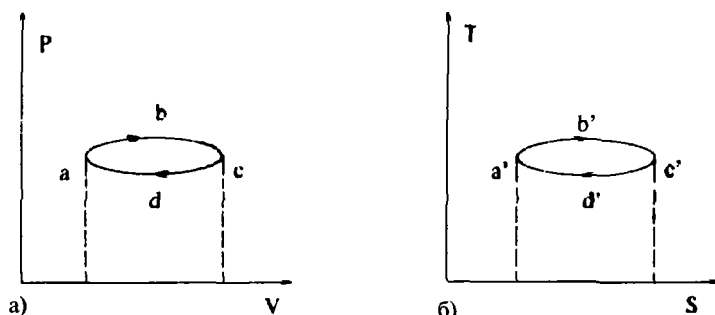
$$\Omega = \prod_i \Omega_i \quad (1.6.21)$$

Ёпиқ системада: $S_M > S_{M-1}, S_M$ — мувозанатли ва S_{M-1} — мувозанатсиз система энтропиясидан ортиқ булади.

1.7. АЙЛАНМА ЖАРАЁНЛАР. С. КАРНО ЦИКЛИ

PV координат системасида қайтаримли мувозанатли жараённи (3-расм, а) кўриб ўтайлик. Айтайлик, графикда тасвирланганидек, газ ҳолати соат стрелкаси йўналишида айланма циклда ҳаракатлансин.

$$A = \int_{V_1}^{V_2} P dV \quad (1.7.1)$$



3-расм.

Бажарилган ишга асосан циклининг abc қисмида газ кенгайиши содир бўлади ва мусбат иш бажарилади, унинг қиймати abc эгри чизиқ ўраб олган юзага тенг бўлади. cda йўналишда тескари йўналишда газ сиқилади, ташқи кучлар таъсирида манфий иш бажарилади ва унинг қиймати abc чизиғи ҳосил қилган юза абсолют қийматига тенг бўлади. abc йўналишдаги бажарилган иш билан cda йўналишдаги ишлар фарқи abcda ёпиқ контур, юзига фарқ қилади. 3-расм б)да TS координат системасида a'b'c'd'a' контур юзаси орқали тасвирлан-

ган. а'б'с' қисмда $dS = \frac{\delta Q}{T}$ га асосан энтропия ортади —

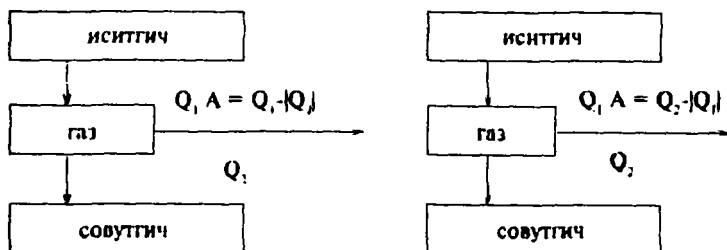
газга иссиқлик берилади — унинг қиймати а'б'с' эгрилик юзи орқали аниқланади, с'd'a' қисмида газ энтропияси камаяди, иссиқлик газдан олинади ва унинг абсолют қиймати с'd'a' эгри сирт юзасига тенг. Бу иккала қарама-қарши йўналишдаги ишлар фарқи а'б'с'd'a' контур юзи орқали аниқланади, энергия қайдасига кўра

$$\phi \delta Q = \phi dU + \phi \delta A \quad (1.7.2)$$

ички энергия газ ҳолат функцияси $\phi dU=0$, у ҳолда

$$Q = A \quad (1.7.3)$$

Шундай қилиб, PV, TS текисликларда циклар юзи бир-бирига тенг бўлади. Шундай қилиб, 3-расм, а, б, да тасвирланган нуқтанинг соат стрелкаси йўналишдаги ҳаракатидаги ҳар қандай иссиқлик машинасининг иссиқлик узатишдаги бажарилган ишини характерлайди.



Иссиқлик машинаси фойдали иши коэффициентини (ФИК)

$$\eta = \frac{A}{Q_1} = \frac{Q_1 - |Q_2|}{Q_1} \quad (1.7.4)$$

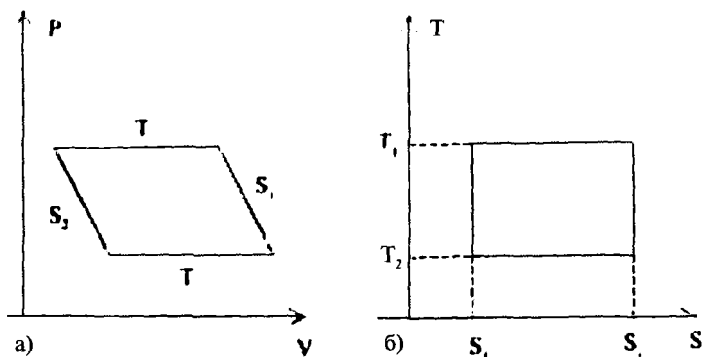
Карно цикли PV, TS текисликларда тасвирланишини кўриб ўтайлик.

Қайтаримли Карно цикли учун ФИК $Q_T = T (S_2 - S_1)$ га асосан

$$Q_1 = T_1(S_2 - S_1), \quad Q_2 = T_2(S_1 - S_2)$$

Бундан

$$\eta = \frac{A}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}; \quad Q_1 > 0, \quad Q_2 < 0 \quad (1.7.5)$$

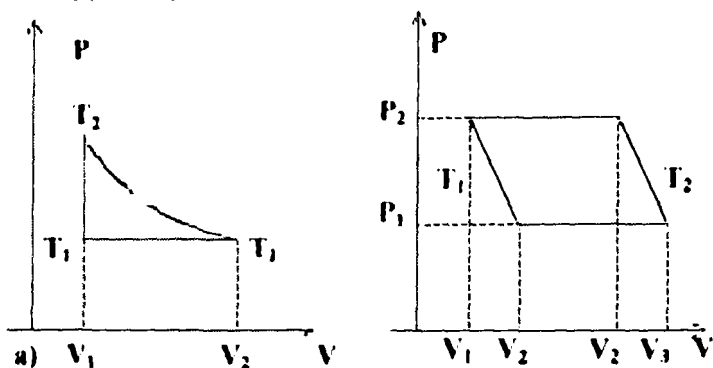


4-расм.

1. (1.7.3)га асосан Карно цикли ФИК ишчи модда турига боғлиқ эмас.

2. Карно цикли ФИК иситгич ва совутгич ҳароратлари нисбатига боғлиқ. T_2/T_1 кичик бўлса, Карно ФИК шунча катта бўлади.

3. Карно ФИК $\eta < 1$ бўлади. $T_2 \rightarrow T_1$ да $T_2 \approx T_1$ бўлганда $\eta = 1$ бўлади $T_2 \rightarrow T_2$; иккинчи тартибли абадий двигател кўриш мумкин эмас.



5-расм.

5-расмда тасвирланган а, б цикллари учун газ ишчи модда сифатида қаралиб:

1. Цикл барча қисмлари учун иссиқлик миқдори ва бажарилган ишни топинг.

2. $Q = A$ эканлигини исботланг.

3. Цикл ФИК ни топинг.

Жавоби: Цикл, а)

$$2. \quad Q = A = C_v (T_2 - T_1) - C_p T_1 \left[\left(\frac{T_2}{T_1} \right)^{\frac{\gamma}{\gamma-1}} - 1 \right] \quad (1.7.6)$$

$$3. \quad \eta = 1 - \gamma \frac{\left(\frac{T_2}{T_1} \right)^{\frac{1}{\gamma}} - 1}{\left(\frac{T_2}{T_1} \right) - 1} \quad (1.7.7)$$

Цикл, б)

$$2. \quad Q = A = R (T_2 - T_1) \ln (V_3/V_2) \quad (1.7.8)$$

$$3. \quad \eta = \frac{R(T_2 - T_1) \ln(V_3/V_2)}{C_p (T_2 - T_1) + RT_2 \ln(V_3/V_2)} \quad (1.7.9)$$

Синов саволлари

1. Энергия принципи асосида I, II термодинамик қоидаларни тушунтириш.

2. Қайтар ва қайтмас жараёнлар, мувозанатли ва номувозанат система.

3. Температура қоидасининг моҳияти.

4. Термодинамик иш.

5. Ички энергиянинг физик моҳияти.

6. Ички энергия билан энтальпия боғлиниши.

7. Боғлиниш энергияси характеристикаси.

8. $F = U - TS$ нинг моҳияти.

9. Изожараёнларда бажарилган иш.

10. Изожараёнларда иссиқлик миқдори.

11. Энтропия қоидаси. II қоида.

1.8. ТЕРМОДИНАМИКА АКСИОМАТИКАСИ. ИХТИЁРИЙ ТЕРМОДИНАМИК СИСТЕМАДА ЭНТРОПИЯ ТУШУНЧАСИНИ УМУМЛАШТИРИШ. НЕРНСТ ҚОИДАСИ. ТЕРМОДИНАМИКАНИНГ УЧИНЧИ ҚОИДАСИ

1. Термодинамик аксиомалар асосан классик термодинамикани баён этишда кенг қулланилади. Шу аксиомалар асосида термодинамик қоидалар, қонунлар мантиқий баён этилади. Бунинг учун қуйидагича постулатлардан фундаментал ғояларни баён этишда фойдаланилади:

1⁰. Термодинамиканинг ноли қоидаси температура мавжудлиги ҳақидаги постулатдир. Бу постулат логик жиҳатдан термодинамикада муҳим ҳисоблансада, кўпчилик китобларда ундан фойдаланилмаган.

2⁰. Термодинамиканинг биринчи қоидаси — энергия сақланиш қонунининг иссиқлик жараёнларига тадбиқидир:

$$dU = \delta Q - \delta A \quad (1.8.1)$$

3⁰. Термодинамика иккинчи қоидаси — совуқ жисмдан иссиқ жисмга иссиқликни ўтказиб бўлмаслигига — қайтмас термодинамик жараёнларни эквивалент тарзда турлича таърифларда баён этилишини баён этади. У турлича талқинларда изоҳланади: Карно цикли, Кельвин таърифида, Оствальд формуласи орқали, Клаузиус постулатлари орқали:

а) система устида бирон ўзгариш қилмай туриб, паст ҳароратли жисмдан юқори ҳароратли жисмга иссиқликни ўтказиб бўлмайди;

б) ҳеч қандай ўзгаришсиз жисм иссиқлигини ишга айлантириб булмайди (океан суви иссиқлиги);

в) иккинчи тартибли абадий двигател ясаб бўлмайди.

Бу эквивалент таърифларни мувозанатли система-лар учун — ҳолат функциялари энтропия учун иссиқлик миқдори билан боғлиқ муносабатни энтропия орқали:

$$\delta Q = TdS \quad (1.8.2)$$

I ва II қоидани умумлаштириб ёзсак:

$$dU = TdS - PdV \quad (1.8.3)$$

Ифоданинг ўнг томони — тўлиқ дифференциаллик шароитига кўра

$$\frac{\partial(T, S)}{\partial(P, V)} = \frac{\partial(P, V)}{\partial(V, S)} \quad (1.8.4)$$

$$\partial(P, V) / \partial(V, S) \neq 0$$

Абсолют ҳарорат ва абсолют энтропия калибровка-си қуйидагича бўлган термодинамик система мавжуд:

$$\frac{\partial(P, V)}{\partial(T, S)} = 1 \text{ га асосан}$$

$$\frac{\partial(T, S)}{\partial(V, S)} = \frac{\partial(P, V)}{\partial(V, S)} \quad \text{дан} \quad \frac{\partial(T, S)}{\partial(P, V)} = 1 \quad (1.8.5)$$

(1.8.5) ифода калибровка шартини билдиради. Умумлашган қоида:

$$dU = TdS - PdV \quad (1.8.6)$$

Ўнг томони тўлиқ дифференциалланган адиабатик жараён учун — $PdV = \delta A$ адиабатик потенциал U ички энергияга тенг бўлади:

$$dU = \delta Q - \delta A = \delta Q - PdV \quad (1.3.1)$$

$$\delta Q = TdS \quad (1.3.2)$$

$$\frac{\partial(T, S)}{\partial(P, V)} = 1 \quad (1.8.7)$$

I Фараз қилайлик, бирлашган системадан δQ иссиқлик миқдори кичик системаларга δQ_1 , δQ_2 миқдорда ҳар бирига берилсин.

$$\delta Q = \delta Q_1 + \delta Q_2 \quad (1.8.8)$$

Адиабатик жараёнда $\delta Q = 0$, $d\sigma = 0$ кичик миқдорда иссиқлик берилганда δQ , δQ_1 , δQ_2 , пропорционал бўлади, шартни энтропияга; $d\sigma$, $d\sigma_1$, $d\sigma_2$, бу коэффициентлар ҳолат параметрларига боғлиқ бўлиб, мусбат қийматга эга.

$$\delta Q_1 = f_1(\tau, \sigma_1, x_1)d\sigma_1, \quad \delta Q_2 = f_2(\tau, \sigma_2, x_2)d\sigma_2, \quad (1.8.9)$$

$$\delta Q = f(\tau, \sigma, x)d\sigma$$

(1.8.8) ни (1.8.9) га қўйиб:

$$\delta Q = \frac{f_1(\tau, \sigma_1, x_1)}{f(\tau, \sigma, x_1, x_2)} d\sigma_1 + \frac{f_2(\tau, \sigma_2, x_2)}{f(\tau, \sigma, x_1, x_2)} d\sigma_2 \quad (1.8.10)$$

бу ерда: x_i параметр τ ва σ_i боғлиқ эмаслигидан:

1^o. σ фақат σ_1 , σ_2 нинг функцияси $\sigma = \sigma(\sigma_1, \sigma_2)$

2^o. f_1 , f_2 , f коэффициентлар температура ва энтропия шартига боғлиқ, x_1 , x_2 га боғлиқ эмас

$$f_1 = f_1(\tau, \sigma_1), f_2 = f_2(\tau, \sigma_2), f = f(\tau, \sigma) \quad (1.8.11)$$

3⁰. $f_1(\tau, \sigma_1) / f(\tau, \sigma_1)$ ва $f_2(\tau, \sigma_2) / f(\tau, \sigma_1)$ нисбат τ га боғлиқ эмас. Охирги хоссадан келиб чиқади:

$$\frac{\partial}{\partial \tau} \left(\frac{f_i}{f} \right) = \frac{\frac{\partial f_i}{\partial \tau} f - f_i \frac{\partial f}{\partial \tau}}{f^2} = 0, (i = 1, 2) \quad (1.8.12)$$

Бундан топамиз

$$\frac{\partial}{\partial \tau} (\ln f_i) = \frac{\partial}{\partial \tau} (\ln f) = \Omega(\tau)$$

(бунда $\ln f_i$, σ_2 га боғлиқ эмас, $\ln f_2$ эса σ_1 га). У ҳолда

$$f_1(-\tau, \sigma_1) = \Psi(\tau) F_1(\sigma_1), \quad f_2(\tau, \sigma_2) = \Psi(\tau) F_2(\sigma_2) \quad (1.8.13)$$

$$f(\tau, \sigma) = \Psi(\tau) F(\sigma)$$

Бунда $\Psi(\tau) = \exp[\int \Omega(\tau) dx]$ бу τ ҳароратнинг ҳосилавий функцияси. (1.8.13) ни (1.8.10) га қўйиб топамиз

$$F(\sigma) d\sigma = F_1(\sigma_1) d\sigma_1 + F_2(\sigma_2) d\sigma_2 \quad (1.8.14)$$

Энди абсолют энтропияни $S = \int F(\sigma) d\sigma$ ва абсолют температурани $T = \Psi(\tau)$ формула орқали топамиз. Бунинг учун (1.8.9) ва (1.8.13) формуладан топамиз $\delta Q / N = dS$.

Бу II қонданинг одатдаги формуласи (1.8.14) эса абсолют энтропияни билдиради:

$$dS = dS_1 + dS_2, \quad S = S_1 + S_2 \quad (1.8.15)$$

(1.8.3) формула орқали абсолют ҳарорат ва абсолют энтропиянинг қанчалик аниқлик даражасини кўриб ўтайлик. Айтайлик, иккитадан абсолют температура ва энтропия мавжуд бўлсин. У ҳолда (1.8.3) га асосан:

$$\delta Q = T_1 dS_1 = T_2 dS_2 \quad \text{ёки} \quad \frac{T_2(\tau)}{T_1(\tau)} = \frac{dS_1(\sigma)}{dS_2(\sigma)} \quad (1.8.16)$$

(1.8.16) нинг чап томони фақатгина τ га, ўнг томони σ га боғлиқ бўлиб, ҳар иккала томони ҳам доимий сонга тенг.

$$T_2(\tau) = a T_1(\tau);$$

$$dS_1(\sigma) = \frac{1}{a} dS_2(\sigma); \quad dS_2(\sigma) = \frac{1}{\sigma} S_1(\sigma) + b \quad (1.8.17)$$

Абсолют температура абсолют энтропия аниқлик даражасини оширишда ҳар иккаласининг ҳам «булиниш даражасини» a ва a^1 деб бир хил белгилашга тўғри келади.

III. Ихтиёрий термодинамик системалар учун энтропия тушунчасини I ва II қоиданинг умумлашган ҳолатидан фойдаланиб умумлаштиришимиз мумкин. $dS = \delta Q/T$ формуладан фойдаланиб ҳар қандай система энтропия шкаласини даражалаш мумкин.

III ҚОИДА — НЕРНСТ ҚОИДАСИ

Бу қоида кимёвий термодинамикага тегишли бўлганлиги сабабли термодинамика рамкасида айрим тажрибалар натижаларини умумлаштирилган ҳолда постулатлар тарзида баён этиш ва уни исботлаш имкониятига эга эмас.

Нернст қоидасини статистик физика нуқтаи назаридан квантомеханик тасаввурлар асосида исботлаш мумкин. Ҳозир эса, фақатгина Нернст қоидаси таърифи ва унинг термодинамик оқибатлари билан чекланамиз.

Нернст қоидаси — III термодинамик қоида: абсолют ҳарорат $T = 0$ бўлганда ҳар қандай термодинамик системанинг энтропияси ўзгармас бўлиб биронта ўзгарувчан параметрлар: босим, ҳажм, майдон кучланганлиги сингариларга боғлиқ эмас. Кўп ҳолларда бу доимий қиймат нолга тенг. Шу сабабли Нернст қоидаси кўп ҳолларда $S_{T=0} = 0$ деб таърифланади. Лекин бу формула универсал характерга эга эмас.

Нернст қоидасидан қатор муҳим хулосалар келиб чиқади:

1⁰. Ҳар қандай иссиқлик сифими $T=0$ да нолга тенг. Ҳақиқатан ҳам ҳарорат нолга интилганда энтропия қуйидагича ифодаланиши мумкин:

$$S(T) = S(0) + A(x)T^* \quad (I)$$

$S(0)$ ўзгармас миқдор ҳеч қандай ўзгарувчан параметрга боғлиқ эмас, x параметр иссиқлик сифими ҳисоблашда қўлланиладиган ўзгармас (V , P , S ва бошқалар).

$C_x(T) = nA(x)T^*$ формулага асосан, бундан $C_x(0) = 0$

2°. $T = 0$ бўлганда ҳам кенгайиш коэффициенти

$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = 0$ бўлади. Ҳақиқатан ҳам асосий термодина-

мик тенглик: $\frac{\partial(T,S)}{\partial(P,V)} = 1$ дан ҳосил қиламиз:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{\partial(V,P)}{\partial(T,P)} = \frac{\partial(S,T)}{\partial(T,P)} = -\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T \xrightarrow{T \rightarrow 0} 0 \quad (\text{II})$$

Чунки, $T = 0$ бўлганда энтропия босимга боғлиқ бўлмайди.

3°. $T = 0$ бўлса босимнинг термик коэффициенти нолга тенг бўлади:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{\partial(P,V)}{\partial(T,V)} = \frac{\partial(T,S)}{\partial(T,P)} = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \xrightarrow{T \rightarrow 0} 0 \quad (\text{III})$$

4. Абсолют нолга эришиб бўлмайди.

Нернст теоремасини кўп ҳолларда қуйидаги сабабга кўра абсолют нолга эришиб бўлмаслиги ҳақидаги қоида ҳам аташади. Карно циклини кўз олдимизга келтирсак, совутгич $T_2 = 0$ ҳароратга эга бўлса, бундай қайтаримли машинанинг тўлиқ энтропия ўзгариши циклда изотермик ўзгаришига тенг бўлар эди $T = T_1$:

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_1} \frac{\delta Q}{T_1} = \frac{Q}{T_1} \quad (\text{IV})$$

Изотермик совушда бир қисмда $T = T_2 = 0$ изоэнтропия содир бўлади $S = 0$, қолган икки жараён изотермик ҳисобланади. Циклда тўла изоэнтропия ўзгариши қуйидагича ифодаланади:

$$\Delta S = \oint dS = 0 \quad (\text{V})$$

Бунинг қаршиликка учраши ($Q \neq 0$) нолли изотерманинг ишончсизлигини билдиради. $T = 0$ қайсики бир вақтнинг ўзида изоэнтропия (адиабата) ҳам ҳисобланади. $S = 0$, ёки $S = \text{const}$. Маълумки, Карно цикли $T_2 = 0$ температура ва охири юза билан умуман TS -текислигида тасвирланиши мумкин эмас. Ҳақиқатан ҳам изотерма — изоэнтропия $T = 0$, $S = 0$ TS — текислиги бошланғич нуқтасида бузилади — айнийди. Карно циклини тасвирловчи тўғри бурчак ҳам температура ўқида

бузилади. Ишотланган бу ҳақиқат $T = 0$ исталганча яқин интилишини таъқиқламайди.

1.9. ЭНТРОПИЯ ВА УНИНГ ХОССАЛАРИ. КАРАТЕОДОРИ ҚОИДАСИ

Энтропия ҳам ички энергия сингари ҳолат параметрлари функцияси ҳисобланади, системанинг дастлабки ва охириги ҳолатларига боғлиқ бўлади, аммо йўлнинг шаклига боғлиқ эмас. Айрим ҳолларда энтропияни термодинамик ҳолатлар мустақил параметрлари (P , V , T , S) сифатида ва ҳолат параметрлари сингари қаралади. Қайтаримли жараёнда: $\frac{\delta Q}{T} = 0$ S — энтропия олинган ёки берилган иссиқлик миқдорига $\pm \delta Q$ га боғлиқ бўлади. Агар δQ иссиқлик қабул қилса, $+S$ энтропия ортади, агар δQ иссиқлик берса-чиқарса, S — энтропия камаяди. $\delta Q = 0$ бўлса, $S = const$ изоэнтропия деб аталади. Энтропия ўлчами (S) ноаниқ ўзгармас ўлчами билан мос тушади. Бу ўлчашнинг бошланғич шартлари аниқ булмаган ноаниқ ўзгармас катталик. Қайтаримли жараёнлар учун I—II термодинамик қоидаларни бирлаштириб ёзсак:

$$\text{ёки} \quad \delta Q = TdS = dU + PdV \quad (1.9.1)$$

$$TdS = U + \sum A_i da_i \quad (1.9.2)$$

мустақил ўзгарувчан параметрлар U , V ; $\delta Q = TdS$.
У ҳолда (1.9.1)ни T га бўламиз:

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{1}{T} PdV \quad (1.9.3)$$

Бунда энтропия ўзгариши dS — тўлиқ дифференциал.

S ҳолат функцияси $\frac{1}{T}$ интеграл кўпайтмада абсолют ҳарорат иштирок этади. 1 моль идеал газ энтропиясининг а (P_1 , V_1); в (P_2 , V_2) нуқталардаги ўзгаришини кўриб ўтайлик. — dS :

а) термодинамик жараёни а → в йўналишда кичик ҳолатларда — яқин нуқталарда ҳисоблаш ишларини бажарамиз (3-расм);

а) жараён $a \rightarrow c \rightarrow c \rightarrow b$ йўналишда изотермик ва изохорик ҳолат узгаришларида содир бўлсин (6-расм). Ҳолат энтропияси $a \rightarrow c$ — изохорик жараён учун

$$dS_{ac} = \frac{\delta Q_{ac}}{T} = \frac{C_V dT}{T} \quad (1.9.4)$$

энтропия $c \rightarrow b$ изотермада:

$$dS_{cb} = \frac{\delta Q_{cb}}{T} = \frac{PdV}{T} = \frac{RTdV}{VT} = R \frac{C_V dT}{T} \quad (1.9.5)$$

энтропиянинг $a \rightarrow b$ в циклда умумий узгариши

$$dS_{ab} = dS_{ac} + dS_{cb} = \frac{C_V dT}{T} + \frac{PdV}{V} \quad (1.9.6)$$

Энтропиянинг умумий қиймати dS_{ab} — ўтиш йўли формасига боғлиқ эмас. Шу сабабли бу қиймат тўлиқ дифференциал деб аталади.

$$S = C_V \int \frac{dT}{T} + R \int \frac{dV}{V} + const = C_V \ln T + R \ln V + const \quad (1.9.7)$$

ёки

$$S = C_V \ln T + R \ln V + const \quad (1.9.7')$$

$const$ — ноаниқ узгармас миқдор. (1.9.7') тенглама Клапейрон тенграмаси деб юритилади. Уни ҳолат параметрларини ҳисобга олган ҳолда икки марта қўллаб энтропия узгаришини топамиз:

$$\frac{S_a = C_V \ln T_a + R \ln V_a + const}{S_b = C_V \ln T_b + R \ln V_b + const} \quad (1.9.8)$$

$$\Delta S = S_b - S_a = C_V \ln \left(\frac{T_b}{T_a} \right) + R \ln \left(\frac{V_b}{V_a} \right)$$

Клапейрон тенграмасини қўллаб (1.9.7) дан V ҳажми чиқариб, энтропияни $S(P, T)$ ҳолат функцияси сифатида қарасак:

$$S = C_p \ln T - R \ln P + const \quad (1.9.9)$$

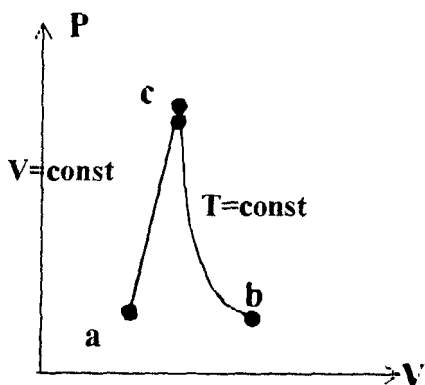
Бунда

$$C_p = C_V + R \quad (1.9.10)$$

2. Энтропия диаграммалари (T, S) — сарфланган иссиқлик миқдорини ҳисоблашда қўлланилишини кўриб ўтайлик. Термодинамик жараён 7-расмда кўрсатилган-

дек, $av \rightarrow a'v'$ йўналишда содир бўлсин. Унга (ava_1v_1) миқдорда иссиқлик сарфлансин $a \rightarrow v$ қисмга:

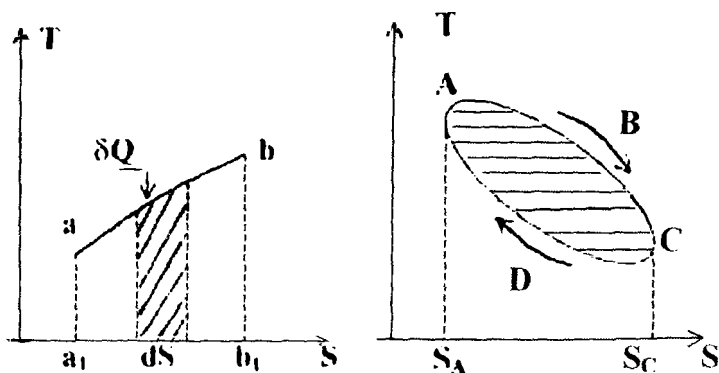
$$Q_{ab} = \int_a^b T dS \quad (1.9.11)$$



6-расм

Бундан ташқари (TS) — диаграммада бир термодинамик цикл бажарилганда сарфланган иссиқлик миқдори (7-расм)

$$Q_{ABC} = \int_{s_1}^{s_2} T dS \quad (1.9.12)$$



7-расм.

Шакл юзасига тенг; ($ADCS_C S_A$) билан

$$Q_{CDA} = \int_{SC}^{DA} TdS \quad (1.9.13)$$

(ABCD) юза фарқи — бир циклда бажарилган ишга тенг бўлади. Турли ҳолатдаги газларни (T, S) координаталарда ифодаласак:

а) изотермик жараён $T = const$ (T, S) координата системасида тўғри чизиқни ифодалайди.

б) адиабата тенгламаси $S = const$ ордината ўқига параллел бўлади (4-расм).

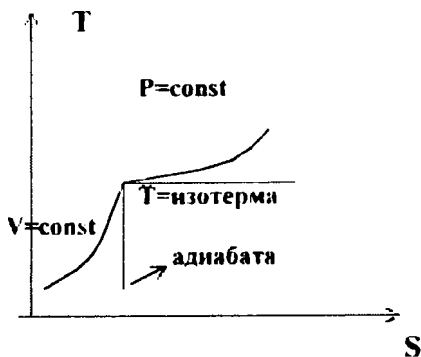
Изобара ва изохора тенгламаларини (T, S) координаталари учун ёзамиз:

$$S = C_V \ln T + R \ln V + const \quad (1.9.14)$$

$$S = C_V dT + const \text{ дан}$$

$$T = K_0 e^{S/C_V} \quad (1.9.15)$$

изохорик жараёнда ҳарорат экспоненциал қонун асосида ўзгаради.



8-расм

в) $P = const$. Изобарик жараёнда Клапейрон тенгламасини идеал газ учун (T, S) координаталарида ёзамиз:

$$S = C_V \ln T + R = C_P \ln T + const \quad (1.9.16)$$

$$S = (C_V + R) \ln T + const = C_P \ln T + const \quad (1.9.17)$$

(1.9.17) дан $T = K_0 e^{S/C_P}$ (1.9.18) $C_P > C_V$; Адиабатик жараённи, анализ кўрсатадики, II қоидага янгича таъ-

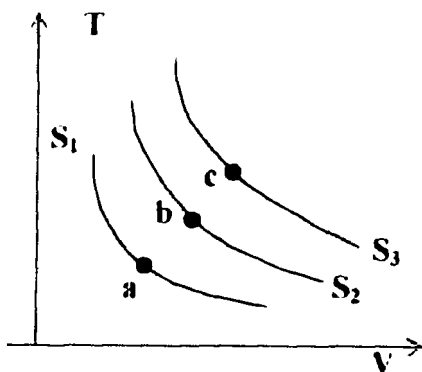
риф бериш мумкин. Бу Каратеодори (1909 й.) томонидан тавсия этилади. Адиабатик ҳолатни ҳосил қилиб бўлмайди, деган қонидани тавсия этади.

$$dS = \frac{\delta Q}{T} = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right) dT + \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + P \right] dV = 0 \quad (1.9.18)$$

Адиабата учун $\delta Q = 0$ (1.9.18) тенглама Пфаффа тенгламасига айланади:

$$\frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right) dT + \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + P \right] dV = 0 \quad (1.9.19)$$

$dS = 0$, S — энтропия ҳолат функцияси ҳисобланади. (T, S) $S = \text{const}$ $S = S(T, V) = \text{const}$ (1.9.20). (1.9.20) ифода адиабата тенгламаси деб аталади. S_1, S_2, S_3 изоэнтропик ҳолат берилган. а, в, с ундаги мос нуқталар. S_1 ҳолатдан S_2 ҳолатга адиабатик ўзгариш йўли билан ўтиб бўлмайди. Яъни адиабатик жараён ўзгариши орқали а нуқтадан в нуқтага, ундан с нуқтага ўтиб булмайди.



9-расм

1.10. НЕРНСТ ТЕОРЕМАСИ (КВАНТ ҲОЛАТЛАРИ АСОСИДА)

Маълумки, квант ҳолатлар учун Гиббснинг катта каноник тақсимооти мувозанатли ансамбл учун квант ҳолатлар эҳтимоллиги

$$\omega_n = \exp \frac{F - E_n}{KT} \quad (1.10.1)$$

$$\Omega_{n,N} = \exp \frac{\Omega - E_{n,N} + \mu N}{KT} \quad (1.10.2)$$

$T \rightarrow 0$ энг кичик энергетик квант ҳолатни билдиради. Статистик оғирлик бир бирликка интилади. $T = 0$ (амалда буни олиб бўлмайди). Система энтропияси — унинг статистик оғирлиги логарифми — нолга тенг бўлади. Бу хулоса квант статистикасидан келиб чиқади (дискретлик) ва Нернст теоремаси ёки термодинамика III қонунисидан ўз ифодасини топган. Шу асосда $T \rightarrow 0$ турли термодинамик катталиклар характерини аниқлаш имконини беради.

$$\left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_V = C_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \quad (1.10.3)$$

$$\left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_P = C_P = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P \quad (1.10.4)$$

(1.10.3), (1.10.4) формуладан: $T = 0$ бўлганда

$$C_P = C_V = 0 \quad (1.10.5)$$

Бундан ташқари $S_{T=0}$, $\left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T = 0$. У ҳолда $\left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_P = - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$ дан $\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$ бўлади. $T = 0$ бўлса. Шунга ўхшаш

тарзда $(\partial S / \partial V)_T = 0$,

$$dF = -SdT - PdV \quad (1.10.6)$$

муносабатдан

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \quad (1.10.7)$$

энди $T = 0$ да

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = 0 \quad (1.10.8)$$

Одатда, энтропия $S \rightarrow 0$, $T \rightarrow 0$ ҳарорат нолга интилганда даражали қонуният билан аниқланади:

$$T = aT^n \quad (1.10.9)$$

Босим ёки газ функцияси (а), қандайдир параметр (n); $T \rightarrow 0$ бўлганда C_p , C_v термодинамик катталиклар маълум даражада нолдан фарқли бўлади. Шундай қилиб: $C_p - C_m = T^{n+1}$; ёки

$$(C_p - C_v)/C_p = T^{n+1}, T \rightarrow 0 \quad (1.10.10)$$

Нернст теоремаси интеграл доимийси қийматини топиш имконини беради.

$$(dQ/dT)_p = C_p = T(\partial S/\partial T)_p \quad (1.10.11) \text{ ни}$$

$P = \text{const}$. T бўйича интеграллаб эга бўламиз:

$S = \int_0^T \frac{C_p}{T} dT$. Бунда ҳеч қандай (1.10.12) интеграл доимийси йўқ, иштирок этмайди. $C_p = \left(\frac{\partial W}{\partial T} \right)_p$ ни босим

ўзгармас бўлганда T бўйича интеграллаб топамиз:

$$W = W_0 + \int_0^T dTC_p \quad (1.10.12)$$

Бунда W_0 — энтропиянинг $T = 0$ бўлгандаги қиймати. Бу ифодани (W) ва энтропияни (S) (1.10.12) $G = W - TS$ формулага қўйиб эга бўламиз:

$$G = W_0 + \int_0^T C_p dT - T \int_0^T C_p \frac{dT}{T} \quad (1.10.13)$$

G — Гиббс термодинамик потенциали ёки Гиббс энергияси табиий ўзгарувчилар T ва P нинг характеристик функциясидир. Бунда интеграл доимийси $S_{T=0}$ дан қутулдик, лекин янги W_0 — параметр — энтропиянинг $T \rightarrow 0$ даги қиймати унинг урнини олди.

1.11. ТЕРМОДИНАМИК КАТТАЛИКЛАРНИНГ ЗАРРАЛАР СОНИГА БОҒЛИҚЛИГИ

Модда миқдорига боғлиқ термодинамик катталиклар: F , Ω , W , $G \rightarrow$ бир жинсли системада — экстенсив \rightarrow модда миқдорига пропорционал характерга эга. Экстенсив катталик — экстенсив катталикка нисбатан биринчи даражали бир жинсли функция булиши керак. f — экстенсив функция, u , $x \dots x_n$ — экстенсив ўзгарувчан параметрлар. U ҳолда тенглик бажарилиши керак.

$$f(y, ax, \dots, ax_n) = af(x, \dots, x_n) \quad (1.11.1)$$

а — ихтиёрий сон. (1.11.1) ни $x_n (S = 1, \dots, n)$ бўйича дифференциаллаб эга бўламиз:

$$\partial f(y, ax, \dots, ax_n) / \partial(ax_n) = \partial f(y, x, \dots, x_n) / \partial x_n \quad (1.11.2)$$

$\partial f(y, ax, \dots, ax_n) / \partial(ax_n)$ ноли тартибли бир жинсли функция. (1.11.1) ни а бўйича дифференциаллаб ва (1.11.2) ни ҳисобга олиб эга бўламиз:

$$\sum_{S=1}^n \left[\partial f(y, x_1, \dots, x_n) / \partial x_n \right] x_n = f(y, x_1, \dots, x_n) \quad (1.11.3)$$

Энди (1.11.1) ва (1.11.3) ифодалар қандай термодинамик функцияларни ифодалашини кўриб ўтайлик. Умуман система турли нав зарралардан ташкил топган бўлиши мумкин. Мустақил компонентлар сони деганда — мувозанат ҳолатда система ихтиёрий модда миқдоридан ташкил топган бўлиши мумкин. Кимёвий айланиш туфайли тўлиқ нав сонидан кам бўлиши мумкин. Умумлашган термодинамик муносабат (I, II қоидалар) кўп компонентли ҳолатлар учун μdN ва $N d\mu$ ни $\sum \mu_i dN_i$ ва $\sum N_i d\mu_i$ (i — тартиб номери, μ , N — уларнинг кимёвий потенциали ва зарралар сони)ларга алмаштириб:

$$dU = TdS - PdV + \sum \mu_i dN_i \quad (1.11.4)$$

Бу асосий термодинамик ҳолатни характерлайди ва $U(S, V, \{N_i\})$ дифференциал формада характеристик функция ҳисобланади — унинг барча табиий параметрлари экстенсив (x_m) ҳисобланади ва асосий рол ўйнайди. Интенсив ўзгарувчи (y) функция аргументлари орасида йўқ. У ҳолда (1.11.1) дан келиб чиқади:

$$U(S, V, \{N\}) = \frac{1}{a} U(aS, aV, \{aN\})$$

Агар $a = 1/N$, бунда $N = \sum N_i = 1$ зарралар тўлиқ сони бирга тенг бўлса,

$$U(S, V, \{N\}) = NU(S/N, V/N, \{N_i/N\})$$

i нав зарра концентрацияси, $T = (\partial U / \partial S)_{V, \{N_i\}}$ интенсив катталиқ, — бир жинсли функция (нолли тартибли)

$$T(S, V, \{N_i\}) = T(aS, aV, \{aN_i\})$$

Қолган интенсив катталиқлар ҳам шу тариқа аниқланади. Бир компонентли система учун:

$$U = TS - PV + \sum \mu_i N_i \quad (1.11.5)$$

(1.11.5) ни дифференциаллаб в а(1.11.4) ни айириб Гиббс-Дюгель муносабатини ҳосил қиламиз:

$$SdT = VdP + \sum N_i d\mu_i = 0 \quad (1.11.6)$$

Бу интенсив ўзгарувчилар: T , P , μ_i орасидаги боғланишни характерлайди. $DT = 0$ деб (1.11.6) дан бир компонентли ҳол учун:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial \mu_i} \right)_T = n \quad (1.11.7)$$

Бу эса, изотермик квазистационар жараён учун $\mu \rightarrow p \rightarrow \mu$ ўтиш имконини билдиради.

Маълумки, эркин энергия $F = U - TS$ дан (1.11.4) шундай кўринишни олади:

$$dF = -SdT - PdV + \sum \mu_i dN_i \quad (1.11.8)$$

Бу характеристик функция дифференциалини аниқлайди.

$F(T, V, \{N_i\})$ — унинг экстенсив ўзгарувчилари $\{x_n\}$ ҳисобланади. $V, \{N_i\}$, интенсив ўзгарувчилари эса, u, T ҳисобланади. (1.11.1) га кўра:

$$F(T, V, \{N_i\}) = \frac{1}{a} F(T, aV, \{aN_i\})$$

(1.11.8) га асосан (1.11.3) ни ёзамиз:

$$F = -PV + \sum \mu_i N_i \quad (1.11.9)$$

Бу эса (1.11.5) нинг бошқа бир кўриниши ҳисобланади. Қолган экстенсив характеристик функциялар ҳам шу тарзда аниқланади:

$$\Omega = U - TS - \sum \mu_i N_i, \quad W = U + PV, \quad G = U - TS + PV$$

Бу функциялар учун (1.11.5) шундай кўринишга эга:

$$\Omega = -PV \quad (1.11.10)$$

$$W = TS + \sum \mu_i N_i \quad (1.11.11)$$

$$G = \sum \mu_i N_i \quad (1.11.12)$$

Бир компонентли ҳолат учун:

$$G = \mu N \quad (1.11.13)$$

Кимёвий потенциал бир заррага мос келувчи термодинамик потенциалга тенг.

(1.11.5), (1.11.8), (1.11.10), (1.11.11), (1.11.12)лар статистик термодинамика аппарати деб аталади. Бу кўп компонентли системалар учун ўринли. Катта системалар учун ўринли бўлган экстенсив-интенсив тушунчалар кичик системаларда ўз хусусиятини йўқотади.

1.12. ТЕРМОДИНАМИК КОЭФФИЦИЕНТЛАР. ПОЛИТРОПИК ЖАРАЁНЛАР. ИЧКИ ЭНЕРГИЯ ВА ҲАЖМ

$T = \text{const}$ бўлганда ички энергия $U(S, V)$ ва сирт эркин энергияси $F(T, V)$ орқали аниқланади. Ички энергия учун

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right) = \frac{\partial(U, T)}{\partial(V, T)}$$

S, V ўзгарувчиларга ўтсак:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V &= \frac{\partial(U, T) \partial(S, V)}{\partial(S, V) \partial(V, T)} = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \left[\left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S - \right. \\ &\quad \left. \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S \left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_S \right] = -P - T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S \end{aligned} \quad (1.12.1')$$

Бунда

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_S = - \left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_V \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = - \frac{T}{C_V} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \quad (1.12.1) \text{ га}$$

Асосан: (1.12.1') ни ёзамиз

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = T \left[\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V - \frac{P}{T} \right] \quad (1.12.2)$$

Ифоданинг ўнг томонини, агар газ ҳолати аниқ бўлса, топиш мумкин. $PV = RT$ тенгламадан фойдаланиб,

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = 0 \quad (1.12.3)$$

$U = U(T)$, $U(T)$ боғланишни топиш учун, биланмизки, узгармас ҳажмда

$$dU_V = \delta Q_V = C_V dT, \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = C_V$$

Шу сабабли идеал газ учун ички энергия

$$U(T) = \int C_V(T) dT$$

Газ бажарган иш $U(T) = C_V T + \text{const}$ (1.12.3) да молекуляр физика нуқтаи назаридан масофадан молекуларнинг ўзаро таъсири идеал газда эътиборга олинмайди.

($E_n=0$) Шу сабабли газ ички энергияси ўзгаришига таъсир қилмайди. $E_k = \text{const}$. $T = \text{const}$ $C = \text{const}$ жараён, иссиқлик сифимининг ўзгармас — политропик жараёнига эга буламиз.

$$\delta Q = cdT, \quad dU = C_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV \quad (1.12.4) \text{ ва}$$

$$dU = \delta Q - \delta A = \delta Q - PdV$$

(1.12.2) формулага асосан

$$CdT = C_V dT + T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V dV$$

Бундан,

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \frac{C - C_V}{T(\partial P / \partial T)_V} \quad (1.12.5)$$

Агар термик ҳолат тенгламалари $P = p(T, V)$ аниқ бўлса, (1.12.5)ни интеграллаб политропик ҳолат тенгламаларини $T, V; PV; PT$ параметрлар бўйича ҳосил қиламиз:

1) $P = RT/V, C_V = \text{const}$ бўлганда (1.12.5) тенглама қуйидагича кўринишни олади:

$$\frac{\partial T}{T} + (x-1) \frac{dP}{V} = 0 \quad (1.12.6)$$

Бунда x - политропик кўрсаткичи дейилади ва $x = \frac{C_p - C}{C_p - C}$. (1.12.6) ни интеграллаб (T, V) ўзгарувчилар учун политропик тенгламасини оламиз: $TV^{x-1} = \text{const}$. Шунингдек, ҳолат тенгламасидан (P, V) параметрлар учун политропик тенгламани ёзамиз: $PV^x = \text{const}$. Шунингдек, (P, T) ўзгарувчилар учун: $P^x T^x = \text{const}$.

Политропик жараёнларнинг айрим хусусий ҳолларини кўриб утаемиз:

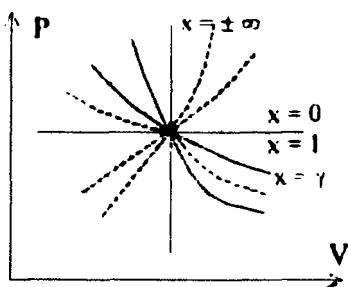
Изобарик жараёни: $C = C_p$, $x = 0$ булса, натижа ҳосил бўлади — $P = \text{const}$, $V/I^p = \text{const}$ — Гей-Люссак қонуни ҳосил бўлади.

Изотермик жараёни: Бу ҳолда $C = \pm \infty$, $x = 1$ дан эга бўламиз: $T = \text{const}$, $PV = \text{const}$ — Бойл — Мариотта қонуни.

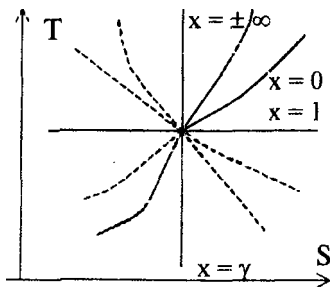
Адиабатик жараёни: Бу ҳолда $C = 0$, $x = \gamma = \frac{C_p}{C_v}$ га бўламиз: $TV^{\gamma-1} = \text{const}$; $P^{1/\gamma}/T^{\gamma} = \text{const}$, $PV^{\gamma} = \text{const}$ Пуассон қонуни.

Изохорик жараёни: Бунда $C = C_v$; $x \rightarrow \pm \infty$, политроп тенгламасини x^{-1} га кўтариб, чегара қийматлари эга бўламиз: $V = \text{const}$, $P/T = \text{const}$ — Шарль қонуни. Аниқ бўладики, политроп даражасидан

$$C = \frac{C_p - xC_v}{1 - x} \quad (1.12.7)$$



10-расм.



11-расм.

PV текисликда C — политроп кўрсаткичи — $-\infty < x < 1$; $\gamma < x < \infty$ ва $1 < x < \gamma$ интервалда ўзгаради. $C > 0$; $C < 0$ қийматларда манфий қийматлар бурчаклар ичкарасида ётади (10-расм). (PV — координаталарда) — изотерма, адиабата ҳосил буладиган нуқта атрофида ётади. Системага $C = 0$ иссиқлик берилмайди, $T = \text{const}$ газга иссиқлик берилади, у ишни компенсациялайди. $U = U(T)$; $T = \text{const}$, $dU = 0$, $\delta Q = \delta A$. Маълум ораликда политроп газ кенгайишда

$$0 < \delta Q < \delta A \text{ ва } dU = \delta Q - \delta A = C_p dT < 0$$

Демак, $dT < 0$ ва $C = \delta Q / \delta T < 0$.

Политроп тенгламасини TS текислигида топамиз: TS — текисликда политроп коэффициенти $(\partial T/\partial S) = T/C$ ни интеграллаб

$$T = T_0 e^{S/C} = T_0 \exp[(x-1)S^C / (x-\gamma)R]$$

$T_0 = \text{const}$, (1.12.7) дан фойдаландик. С учун $C_V = R/(\gamma-1)$ нинг графиги 17-расмда тасвирланган хусусий ҳолда $x = 0$, $x = 1$, $x = \gamma$, $x \rightarrow \pm \infty$, $1 < x < \gamma$. Манфий политроп манфий иссиқлик сифими мос келади.

$$C = T(\partial S / \partial T)_C$$

Масала: а) ўзгарувчан параметрлар (T, V) , $\phi(T, V) = 0$;

б) ўзгарувчи T , P , $\phi(T, P) = 0$ бўлганда термик идеал газ иссиқлик сифимини шу жараёнлар учун аниқланг.

Ечим: а) $C_\phi = C_V - T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \frac{\phi' T}{\phi' V}$, идеал газ

$$C_\phi = C_V - (P_{\phi' T}) / \phi' V$$

$$C_\phi = C_P + T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \frac{\phi' T}{\phi' P}; \quad C_\phi = C_P + (V_{\phi' T / \phi' P})$$

1.13. МУВОЗАНАТДАГИ ТИЗИМЛАР ТЕРМОДИНАМИКАСИ

Режа:

1. Термодинамиканинг асосий қонунлари ва услублари.
2. Термодинамиканинг асосий тушунчалари.
3. Термодинамик ҳолат.

Мувозанат ҳолатда бўлган ҳар қандай макроскопик жисм термодинамик система деб аталади. Термодинамик ҳолатни аниқлайдиган асосий параметрлар турлича бўлиши мумкин. Масалан, суюқлик ва газларнинг ҳолати шундай параметрлар: P (босим), V (ҳажм), T (ҳарорат); — суюқлик пуфаги қатламида — α (сирт таранглик коэффициент), σ — (пленка юзаси), T (абсолют ҳарорат), l (стержен ҳолати узунлиги), σ (кесим юзи), f (чузувчи куч), E —Юнг модели орқали аниқланади.

Агар ташқаридан бирорта таъсир булмаса, система-нинг исталган нуқталарида параметрлар ўзгаришсиз қолади. Бундай система — мувозанатли система дейилади. Агар системада мувозанатлик таъминланмаган булса, унда макроскопик параметрлар градиенти мавжуд булади. Босим, зичлик, ҳарорат, майдон потенциали, ... — бундай ҳол мувозанатсиз ҳолат дейилади. Мувозанатсиз термодинамик ҳолатдан мувозанатли термодинамик ҳолатга утиш жараёни релаксация жараёни дейилади. Шу жараён содир булиш вақти — релаксация вақти дейилади. Мувозанат ҳолатга қайтиш жараёнидаги релаксация вақти, максимал вақти, ўртача вақти, тулиқ вақти — ҳар бир параметр учун характерли бўлиб термодинамика чегарасида аниқлаш имкони бўлмайди, чунки жараёнда молекула ва атомлар, электронлар томонидан — энергия, масса, импульс, магнит моменти, нурланиш энергияси сингари параметрлар кўчиши содир бўлади. Шу сабабли релаксация вақти масаласи билан физикавий кинетика ва бошқа бўлимлар шуғулланади. Термодинамикадан релаксация тезлигига нисбатан камроқ тезликда кечадиган жараёнлар ўрганилади. Унда параметрлар узгариши бири-биридан жуда кам фарқ қилади, мувозанат ҳолатга жуда яқин бўлади. Бундай етарлича секин жараёнлар мувозанатли ёки квазистационар деб аталади. Шу нарса аниқки, барча реал жараёнлар мувозанатсиз бўлиб, фақатгина қай вақтлардадир, кам ёки кўпроқ даражада мувозанатли вазиятга яқинлашади. Шуниси аниқки, мувозанатли жараёнда барча параметрлар градиенти нолга тенг булади. Бундан маълумки, симметрия кучлари бир-бирига тескари йўналган булиб йиғиндиси нолга тенг, тўғри ва тескари йўналишга сарфланган вақт орқали аниқланади. Мувозанатли термодинамик жараёнда тўғри ва тескари йўналишда вақтни эътиборга олган ҳолда худди шу ҳолатлар такрорланса, бундай мувозанатли жараён қайтаримли деб аталади.

1.14. МУВОЗАНАТЛИ КЛАССИК ВА КВАНТ СИСТЕМА СТАТИСТИКАСИ

1. Статистик йиғинди

Мувозанатли статистик механикада статистик йиғинди маълум бир ансамбл орқали ҳисобланади. Термодинамик системанинг хоссаларини белгиловчи статистик сумма энг кўп тарқалган икки усул каноник ва катта каноник усул орқали аниқланади. Каноник ансамблда N та заррадан ташкил топган квант система учун статистик йиғинди Q_N қуйидагича бўлади:

$$Q = Q_N = \sum_n \exp(-\beta E_n) \quad (1.14.1)$$

Бунда: $\beta = 1/KT$ -Гиббс тақсимоги параметри, E_n — система квант ҳолатлар энергияси, n — квант ҳолатлар учун N та бир хил зарралар учун классик система статистик йиғинди.

$$Q_N = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3N}} \frac{1}{N!} \int \Gamma \exp[-\beta H(P, q)] d\Gamma \quad (1.14.2)$$

Бунда $H(P, q)$ — фазовий фазо учун Гамильтон функцияси, $1/(2\pi\hbar)^{3N}$ — Гейзенберг аниқлиги бўлиб, фазовий фазанинг элементар ҳажмида жойлашган зарралар учун ўринлидир. $1/N!$ Квант айни зарралар учун кўпайтма статистик йиғинди билан F эркин энергия орасида боғланиш каноник ансамбл учун

$$F = -kT \ln QZ \quad (1.14.3)$$

Катта каноник ансамбл учун статистик сумма L

$$Z = \sum_{N=0}^{\infty} \sum_n \exp[\beta(\mu N - E_{e,N})] \quad (1.14.4)$$

Бунда μ — кимёвий потенциал, $E_{e,N}$ система энергияси термодинамик потенциал билан статистик йиғинди орасидаги боғланиш

$$\Omega = -kT \ln Z, \quad (1.14.5)$$

билан аниқланади.

Статистик йиғинди турли ансамбллар учун Лаплас-Меллин алмаштириши орқали аниқланади. Масалан, ҳолат зичлиги микроканоник ансамбл статистик йиғиндисини ҳисобланади ва статистик йиғинди Q_N билан қуйидагича боғланишга эга:

$$Q = \int_n \rho(E) \exp(-\beta E_n) dE \quad (1.14.6)$$

у ҳолда

$$\rho(E) = \frac{1}{2\pi i} \int_{\sigma-i\infty}^{\sigma+i\infty} Q(\beta) \exp(\beta E) \delta\beta \quad (1.14.7)$$

Каноник ансамбл учун (1.14.4)ни $L = \sum_{N=0}^{\infty} \exp(\beta\mu N) Q_N$ кўринишда ёзамиз. (1.14.7) формула Лапласнинг дискрет алмаштирилиши деб аталиши мумкин. Тест масалалари ечишда ўртача қиймат характеристикасидан эмас, балки статистик сумма қийматидан, яъни микроскопик аналогидан фойдаланиш мақсадга мувофиқ. Термодинамик макроскопик системада статистик суммани ички энергия учун

$$U = \langle E \rangle = - \left[\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Q \right]_T = E \quad (1.14.8)$$

Катта каноник ансамблда зарралар учун ўртача сони $\langle N \rangle$

$$\langle N \rangle = - \frac{1}{\beta} \left[\frac{\partial}{\partial \mu} \ln Z \right]_{T, \beta} \quad (1.14.9)$$

2. Тақсимот функцияси

Каноник ансамблда квант тақсимот функцияси (зичлик оператори)

$\hat{\rho} = \frac{1}{a} \exp \left[-\frac{H}{KT} \right]$ (1.14.8) билан аниқланади. H система

Гамильтон оператори, Q — унинг статистик йиғиндиси

$$Q = S_p \exp(-\hat{H} / KT). \quad (1.14.10)$$

Физикавий катталиклар ўртача қиймати

$$\hat{A} \langle \hat{A} \rangle = Sp(p\hat{A}) (Sp p = 1) \quad (1.14.10) \text{ бўлади.}$$

Масалан, энергетик ҳолатлар учун тақсимот функцияси ва ўртача қийматни аниқлаш формулалари:

$$\sigma_n = \frac{1}{Q} \exp \left[-\frac{E_n}{KT} \right]; \quad (1.14.11)$$

$$\langle \hat{A} \rangle = \frac{1}{Q} \sum A(E_n) \exp \left[-\frac{E_n}{KT} \right] \quad (1.14.12)$$

Бунда $A(E_n)$ — A операторининг диагонал матрицаси (1.14.11) ва (1.14.12) формулалар классик ўхшашлиги куйидагича

$$\omega = \frac{1}{Q} \exp\left[-\frac{E_n}{KT}\right] \quad (1.14.13)$$

$$\langle A \rangle = \int dE \rho(E) \omega(E) A(E) \quad (1.14.14)$$

$\rho(E)$ — энергетик ҳолат зичлиги.

Классик системаларда тақсимот функцияси умумлашган импульслар ва координата учун Гамильтон функцияси орқали ифодаланади:

$$H(r, p) = \sum_{i=1}^N \frac{P_i^2}{2m} + U(r) \quad (1.14.15)$$

Потенциал энергия $U(r)$ фақатгина зарралар координатлари орқали аниқланади:

$$\rho(r, p) = (2\pi\hbar)^{3N} n(r) \prod_{i=1}^N t(p_i) \quad (1.14.16)$$

Бунда координаталар бўйича тақсимот функцияси

$$n(r) = 1/Z \exp[-U(r)/KT] \quad (1.14.17)$$

Z -конфигурацион интеграл

$$Z = \frac{1}{N!} \int dr \exp\left[-\frac{U(r)}{KT}\right] \quad (1.14.18)$$

Бир қийматли функция учун импульслар бўйича тақсимот

$$f(p) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \cdot \exp\left[-\frac{p^2}{2mKT}\right] \quad (1.14.19)$$

$f(p)$ функция учта функциядан ташкил топганлигини ҳисобга олиб:

$$f(p) = f(P_x)f(P_y)f(P_z); \quad f(P_x) = \frac{1}{(2\pi m)^{1/2}} \cdot \exp\left[-\frac{P_x^2}{2mKT}\right]$$

Келтирилган функциялар орқали физикавий катталикларнинг фақатгина умумлашган координаталар ва импульсларга боғлиқ бўлган ўртача қийматлари $\langle A \rangle = \int dr n(r)$ (1.14.10) ва $\langle B \rangle = \int dp f(p) B(p)$ (1.14.11) формулалар орқали аниқланади.

Системадаги зарраларнинг ташқи майдон билан ўзаро боғланиш энергияси $U(r) = \sum_{i=1}^N U_i(r)$ (1.14.12) га тенг. $n(r)$ функция импульслар бўйича тақсимот функциясига ўхшашдир. Айрим зарралар учун тақсимот функ-

циясига ўхшашдир. Айрим зарралар учун тақсимот функцияси $n(r) = \prod_{i=1}^N n(r_i)$ (1.14.13)

Нормаллаш шarti $\int dm(r) = 1$ (1.14.14) булади.

Термодинамик катталиклар ўртача қийматини аниқлашда тақсимот функцияларидан фойдаланишни тест масалалари тузиш ва ечиш мисолида куриб ўтайлик.

Тест масалаларини ечиш намуналари:

Масала. Каноник ансамблда статистик суммадан фойдаланиб, бир атомли идеал газ учун ҳолат ички энергиясини ва иссиқлик сифими тенгламаларини аниқланг.

А) Бир атомли N заррالي идеал газ учун Гамильтон функциясини белгиланг.

$$\text{А. } H(q, p) = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} \quad \text{Б. } H(q, p) = \frac{p_i^2}{2m} \quad \text{В. } H = \frac{p}{2m}$$

$$\text{Г. } H = \frac{p_i^2}{m} \quad \text{Д. } H = \frac{p}{3m}$$

Б) Сирт эркин энергиясини аниқланг

$$\text{А. } F = -KTN \left(\ln \frac{V}{N} + \frac{3}{2} KT + B \right) \quad \text{Б. } F = -KTN$$

$$\text{В. } F = -KTN \ln \frac{V}{N} \quad \text{Г. } F = -KTN \frac{3}{2} KT$$

$$\text{Д. } F = -KTN \frac{3}{2} \ln T$$

В) Иссиқлик сифимини белгиланг.

$$\text{А. } C_v = C_p - R \quad \text{Б. } C_v = \frac{3}{2} \ln KN \quad \text{В. } C_v = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)$$

$$\text{Г. } C_v = \frac{2}{3} KN \quad \text{Д. } C_v = KN$$

Д) Босимни аниқланг.

$$\text{А. } P = - \left[\frac{\partial F}{\partial V} \right], \quad \text{Б. } C_v = \frac{2}{3} KN \quad \text{В. } P = \frac{KTN}{V}$$

$$\text{Г. } P = KTN \frac{1}{V} \quad \text{Д. } P = KTN \frac{1}{V/N}$$

II. ТЕРМОДИНАМИКАНИНГ ИККИНЧИ ҚОИДАСИ

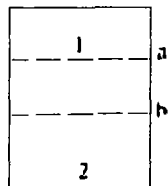
2.1. ГАЗЛАР ДИФФУЗИЯСИДА ЭНТРОПИЯНИНГ ОРТИШИ. ГИББС ПАРАДОКСИ

1. Энергиянинг термодинамик таърифи.
2. Гиббс парадокси.

1. Айтайлик, 1 ва 2 идеал газлар қаттиқ адиабатик деворли берк идишга қамалган ва бунда идишнинг ҳажми V ўзгаришсиз қолади. Бошланғич моментда газлар бир-биридан ўтказмайдиган тўсиқ билан ажратилган ва T умумий температурага эга. Сўнгра тўсиқ олинади ва газлар аралашшидан иборат қайтмас жараён бошланади. Ниҳоят, бу жараён тўхтади ва система мувозанат ҳолатга ўтиб, бу ҳолатда ҳар иккала газ текис аралашган бўлади. Охириги ҳолатда температура дастлабки ҳолатдаги сингари бўлади, чунки система изоляцияланган, газлар эса идеал газлардир. Газлар аралашганидан кейин температура қандай ўзгаради?

Энтропиянинг термодинамик таърифида масала системани бошланғич ҳолатдан охириги ҳолатга ўтказувчи жараён учун $\int \frac{\delta Q}{T}$ интегрални ҳисоблашга келтирилади. Бу жараён ҳар қандай жараён бўлиши, бироқ албатта квазистатик жараён бўлиши керак. Аслида тўсиқни олгандан кейин рўй берадиган аралаштириш жараёни ярамайди, чунки у квазистатик эмас. Бироқ принцип жиҳатидан иккала газни квазистатик аралаштириш мумкин, бироқ бунинг учун газлар айний газлар бўлмаслиги керак. Буни қуйидагича амалга ошириш мумкин.

Айтайлик, газларни бошланғич ҳолатда алоҳида сақловчи тўсиқ икки идеал ярим ўтказувчан а ва б тўсиқлардан иборат бўлиб, улар бир-бирига қўшилган бўлсин (12-расм), а тўсиқ 1 газни ҳеч қандай ҳалақитсиз ўтказадди, бироқ 2 газни ўтказмайди. Идеал ярим ўтказувчан тўсиқлар аслида мавжуд эмас, бироқ улар фикрий экспериментларда йўл қўйиладиган мулоҳазаларда қўлланилиши мумкин. б ва а тўсиқлардан иборат мураккаб тўсиқ 1 газни ҳам, 2 газ-



12-расм.

ни ҳам ўтказмаслиги равшан. Системанинг адиабатик изоляциясини бузиб, уни температураси доимий сақланадиган ва T га тенг булган термостат билан иссиқлик контактига келтирамиз. Сўнгра v тўсиқни суриш билан 1 газни бошланғич V_1 , ҳажмдан охири V_2 ҳажмгача квазистатик кенгайишга мажбур қиламиз. Бундай кенгайтиришга 1 газ иш бажаради ва температурани доимий сақлаш учун унга иссиқлик бериш керак. Температура доимий қолгани учун энтропиянинг ортиши қуйидагига тенг бўлади:

$$\Delta_1 S = v_1 R \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (2.1.1)$$

бу ерда v_1 — биринчи газнинг моллари сони. Бунда 2 газнинг ҳолати ўзгармайди.

Энди худди шундай йўл билан ярим ўтказувчан а тўсиқни сурамиз ва 2 газни квазистатик равишда кенгайиб бутун идишни эгаллашига мажбур қиламиз. Бунда 1 газнинг ҳолати ўзгармайди. 2 газнинг энтропияси эса қуйидаги орттирмани олади:

$$\Delta_2 S = v_2 R \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (2.1.2)$$

бу ерда v_2 — 2 газнинг моллари сони. V_2 эса унинг бошланғич ҳажми.

Натижада система юқорида биз таҳлил қилган реал аралашуш ҳолатига айний бўлган охириги ҳолатга келади. Бунда система энтропиясининг ортиши қуйидагига тенг бўлади:

$$\Delta S = R \left(v_1 \ln \frac{V_2}{V_1} + v_2 \ln \frac{V_2}{V_1} \right) \quad (2.1.3)$$

$V_1 < V_2$ ва $V_2 < V_1$ бўлгани учун бу энтропия ортиши мусбат бўлади. Энтропия ортди.

2. (2.1.1) формула парадоксал хулосага олиб келади, бу хулоса Гиббс (1839—1903) парадокси деб аталади. 1 ва 2 газлар айний деб фараз қилайлик. У ҳолда (2.1.3) формулага кўра, энтропиянинг ΔS ортиши аввалгидек қолади. Масалан, агар тўсиқ v моль миқдордаги айни бир газни икки қисмга бўлса, у ҳолда

$$V_1 = v_2 = \frac{1}{2} v, \quad V_1 = V_2 = \frac{1}{2} V$$

бўлади ва (2.1.3) формула қуйидагини беради:

$$\Delta S = \nu R \ln 2$$

Бироқ системанинг охириги ҳолати дастлабки ҳолатидан ҳеч қандай фарқ қилмайди. Энтропия ортди, системанинг ҳолати эса ўзгармади. Гиббс парадокси шундан иборат.

Гиббс парадоксини тушуниш учун шу нарсани қайд қилиш керакки, (2.1.3) формулани аралашадиган 1 ва 2 газларнинг бир-биридан анча фарқ қиладиган ҳол учун исбот қилдик. Айний булган газлар учун бизнинг мулоҳазамиз ўринли бўлмайди. 1 газ учун ўтказувчан ёки ўтказмайдиган тўсиқлар унинг билан айний бўлган 2 газ учун ҳам шундай бўлади. Принцип жиҳатидан айрим газларни юқорида баён қилган квазистатик усул билан аралаштириш мумкин эмас.

Айнан бир хил газлар учун $\Delta S=0$ ва (2.1.3) формулани қўллаб бўлмайди. Бироқ бу формулани аралашадиган газларнинг атомлари ёки молекулалари фарқ қиладиган ҳолларда, гарчи бундай фарқ ҳар қанча кичик бўлса ҳам, фойдаланиш мумкин. Назарий жиҳатдан шундай чегаравий ўтиш мавжудки, бундай ўтишда бир газ атомларининг хоссалари иккинчи газ атомларининг хоссаларига чексиз яқинлашади. Ана шундай чегаравий ўтишда ҳам энтропиянинг ортиши сақланиши керак эди. Эйнштейн (1879—1955) бунда табиат ҳодисаларини классик баён қилишга хос бўлган қийинчиликлар мавжудлигини кўрди. Квант механикасида бундай қийинчилик бўлмайди, бу ерда физик системаларнинг ҳолатлари дискретдир. Хусусан, турли типдаги атомларнинг сони чекли ва шунинг учун бир атомнинг хоссалари иккинчи атомнинг хоссаларига узлуксиз ўтадиган бундай чегаравий ўтишни амалга ошириб бўлмайди.

2.2. ТЕРМОДИНАМИКАНИНГ ИККИНЧИ ҚОИДАСИНИ ТУРЛИ ХИЛ ТУШУНИШ

«Термодинамиканинг иккинчи қоидаси» термини физикада юз йиллардан ортиқ вақт мобайнида қўлланилиб келади. Бироқ шу вақтгача ҳам турли муаллифлар бу терминга турли мазмун бериб келдилар. Гарчи, бу масала соф терминологик масала бўлса ҳам, бир оз тўхтаб ўтиш фойдадан холи эмас.

Термодинамиканинг иккинчи қоидаси термини асосида унинг асосий постулати: Томсон-Планк постулати, Клаузиус постулати ёки бу постулатларга эквивалент бўлган қоидаларни тушунган муаллифлар мантиқийроқ иш қилган бўладилар.

Бошқа муаллифлар эса термодинамиканинг иккинчи қоидаси мазмунини асосий постулатнинг натижаси бўлган икки қоидага келтириб қўядилар: яъни

- 1) система ҳолатининг функцияси бўлган S энтропиянинг мавжудлигига;
- 2) энтропиянинг ортиш принципига келтириб қўядилар.

Т. А. Афанасьев-Эренфест (1876—1964) биринчи марта қайд қилиб ўтганидек, бу икки қоида бир-бирига мантиқий боғлиқ эмасдир. Ҳақиқатан ҳам, S функциянинг мавжудлиги асосий постулатнинг ифодаланишида акс этган табиий жараёнларнинг қайтмаслигига мутлақо боғлиқ эмас. Бу нарса шундан ҳам кўринадики, S энтропиянинг мавжудлигига асос қилиб бевосита аксинча постулатни, масалан, шундай: «Ягона натижаси иссиқлик резервуарининг механик иш ҳисобига иссиқлик олишдан иборат айланма жараён мумкин эмас», — постулатни олиш ҳам мумкин эди. Энтропия ортишининг тасдиғи эса айнан асосий постулатнинг узига таянади, унга тескари бўлган қоидага эмас. Агар асосий постулатга аксинча бўлган фикр тўғри бўлганда эди, адиабатик изоляцияланган системанинг энтропияси ортмаган, балки камайган бўлар эди.

Ниҳоят, купчилик муаллифлар Афанасьев-Эренфест мисолига кўра термодинамиканинг иккинчи қоидаси деб, фақат асосий постулатнинг битта натижасини тушунади, яъни энтропия система ҳолатининг функцияси сифатида мавжудлигини тушунадилар. Бундай тушунишнинг асоси сифатида шу нарса кўрсатиладики, термодинамиканинг иккинчи қонунидан чиқариладиган тенглик характеридаги барча муносабатларда энтропиянинг фақат битта хоссаси — унинг чексиз кичик орттирмаси тўла дифференциал эканлиги хоссасидан фойдаланилади.

2.3. ТЕРМОДИНАМИК ФУНКЦИЯЛАР

Режа

1. Термодинамиканинг иссиқлик функцияси.
2. Гиббс-Гельмгольц тенгламалари.
3. Максвелл муносабатлари.

Энтропия билан бирга у билан боғлиқ бўлган кўплаб ҳолат функцияларидан фойдаланиш мумкин. Уларнинг энг асосийларини топамиз. Агар жараён квазистатик булса, у ҳолда $\delta Q = TdS$. Бундай жараён учун термодинамиканинг биринчи қонуний тенгламаси

$$\delta Q = dU + PdV \quad (2.3.1)$$

ни шундай кўринишда ёзиш мумкин:

$$dU = TdS - PdV \quad (2.3.2)$$

Агар $H = U + PV$ энтальпия киритилса, у ҳолда U ни йўқотиш ва қуйидагини ҳосил қилиш мумкин:

$$dH = TdS + VdP \quad (2.3.3)$$

$TdS = \delta Q$ бўлгани учун доимий босимда $dH = \delta Q$ бўлади.

Бундан шу нарса кўринадики: *энтальпия шундай ҳолат функциясидирки, унинг квазистатик жараён доимий босимдаги орттирмаси системанинг олган иссиқлик миқдори Q ни беради.* Шу сабабли энтальпия иссиқлик функцияси ёки иссиқлик ушлаш деб аталади.

Термодинамикада икки ҳолат функцияси алоҳида муҳим аҳамиятга эгадир: Гельмгольц томонидан киритилган U эркин энергия ва Гиббс томонидан киритилган Φ *термодинамик потенциалдир.* Бу ҳолат функциялари қуйидагича ифодаланади.

$$\Psi = U - TS \quad (2.3.4)$$

$$\Phi = \Psi + PV = U - TS + PV \quad (2.3.5)$$

Уларнинг дифференциаллари учун қуйидаги ифодаларни олиш мумкин:

$$d\Psi = -SdT - PdV \quad (2.3.6)$$

$$d\Phi = -SdT - VdP \quad (2.3.7)$$

Изотермик жараёнда $dT = 0$ ва шунинг учун

$$d\Psi = -PdV = -\delta A$$

Бундан $A = \Psi_1 - \Psi_2$. Бинобарин, эркин энергия системанинг шундай ҳолат функциясидирки, унинг квазистатик изотермик жараёнда камайиши системанинг бажарган ишини беради.

(2.3.2), (2.3.3), (2.3.6) ва (2.3.7) муносабатлар шундай фикрга олиб келади: U ички энергияни S ва V аргументларнинг функцияси, H энтальпияни S ва P нинг функцияси, эркин энергияни T ва V нинг функцияси, Ψ — термодинамик потенциални T ва P нинг функцияси сифатида қараш керак.

$$\begin{aligned} U &= U(S, V); & H &= H(S, P) \\ \Psi &= \Psi(T, V); & \Phi &= \Phi(T, P) \end{aligned} \quad (2.3.8)$$

Бу кўринишдаги муносабатлар модда ҳолатнинг канолик тенгламалари деб аталади. Бу тенгламаларни термодинамикага Гиббс киритган. Ҳолат канолик тенгламаси, улар (2.3.8) даги тўртта шаклдан қайси бири кўринишида олинишидан қатъи назар, модданинг термик ва калорик хоссалари ҳақида тўлиқ маълумотга эга бўлади.

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S dV$$

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_P dS + \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_S dP$$

$$d\Psi = \left(\frac{\partial \Psi}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial \Psi}{\partial V} \right)_T dV$$

$$d\Phi = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial \Phi}{\partial P} \right)_T dP$$

Бу муносабатларни (2.3.2), (2.3.3), (2.3.6) ва (2.3.7) муносабатлар билан таққослашдан қуйидагилар келиб чиқади:

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V, \quad P = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S \quad (2.3.9)$$

$$T = \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_P, \quad P = \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_S \quad (2.3.10)$$

$$S = \left(\frac{\partial \Psi}{\partial T} \right)_V, \quad P = \left(\frac{\partial \Psi}{\partial V} \right)_T \quad (2.3.11)$$

$$S = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial T} \right)_P, \quad P = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial V} \right)_T \quad (2.3.12)$$

Ψ ва Φ функцияларнинг таърифидан $U = \Psi + TS$, $H = A + TS$ эканлиги келиб чиқади.

$$U = \Psi - T \left(\frac{\partial \Psi}{\partial T} \right)_V \quad (2.3.13)$$

$$H = \Phi - T \left(\frac{\partial \Phi}{\partial T} \right)_P \quad (2.3.14)$$

Бу тенгламалар Гиббс-Гельмгольц тенгламалари деб аталади.

Агар $U = U [S, V]$ функция маълум бўлса, у ҳолда бу функцияни S ва V бўйича дифференциаллаш йўли билан системанинг температураси ва босимини аниқлаш, яъни унинг термик хоссалари ҳақида тўлиқ маълумот олиш мумкин бўлади.

Энди иккинчи марта дифференциаллаш йўли билан (2.3.9) дан қуйидагини топамиз:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S = \frac{\partial^2}{\partial S \partial V}, \quad \left(\frac{\partial P}{\partial S} \right)_V = \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial S}$$

Бундан дифференциаллаш тартибини ўзгартириш ҳақидаги анализдан маълум бўлган теорема асосида қуйидагини келтириб чиқарамиз:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial M} \right)_S = - \left(\frac{\partial P}{\partial S} \right)_M \quad (2.3.15)$$

Худди шундай йўл билан қуйидагиларни ёзамиз:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_S = - \left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_P \quad (2.3.16)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = - \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \quad (2.3.17)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T = - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad (2.3.18)$$

Бу ва бунга ўхшаш муносабатлар ўзаролик муносабатлари ёки Максвелл муносабатлари деб аталади. Бу муносабатлардан система термодинамик мувозанат ҳолатини **характерловчи** катталиклар орасидаги турли муносабатларни чиқариш учун фойдаланилади. Бундай метод термодинамик функциялар методи ёки термодинамик потенциаллар методи деб аталади.

2.4. ТЕРМОДИНАМИК ФУНКЦИЯЛАР МЕТОДИ ҲАҚИДА УМУМИЙ МУЛОҲАЗАЛАР

Режа

1. Термодинамик функциялар методи.
2. Термодинамик мисоллар.
3. Масала ечиш намуналари.

Термодинамик функциялар методи шунга асосланганки, агар системанинг термодинамик мувозанатдаги ҳолатини **характерловчи** бирор f катталик бошқа x ва y катталикларнинг функцияси бўлса, унинг дифференциали эса қуйидаги

$$df = X(x, y)dx + Y(x, y)dy$$

кўринишда берилган бўлса, x ҳолда

$$X = \left(\frac{\partial f}{\partial x} \right)_y, \quad Y = \left(\frac{\partial f}{\partial y} \right)_x,$$

ва бинобарин,

$$\left(\frac{\partial Y}{\partial x} \right)_y = \left(\frac{\partial X}{\partial y} \right)_x \quad (2.4.1)$$

(2.4.1) типдаги муносабатлардан турли термодинамик тенгликлар келтириб чиқарилади. (19) ва (20) муносабатлар ҳудди шу йўл билан келтириб чиқарилган эди.

Бу методни қўллашда $Xdx + Ydy$ ифода қандайдир чексиз кичик катталик бўлмай, балки $J(x, y)$ ҳолат функциясининг дифференциали эканига ишонч ҳосил қилиш керак. Акс ҳолда, хато хулосаларга келиш мумкин. Ана шундай нотўғри мулоҳазалар юритишга хос бир мисол келтирайлик. δQ элементар иссиқлик миқдорини бирор $Q = Q(T, P)$ функциясининг дифференциали деб қарай бошладик. Термодинамиканинг биринчи қонунига мувофиқ бу дифференциал қуйидагига тенг:

$$dQ = dU + PdV = dH - VdP \quad (2.4.2)$$

ёки

$$dQ = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P dT + \left[\left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T - V \right] dP \quad (2.4.3)$$

Бу ифодага (1) муносабатни қўллаб, қуйидагини оламиз:

$$\frac{\partial^2 H}{\partial T \partial P} = \frac{\partial}{\partial T} \left[\left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T - V \right] \quad (2.4.4)$$

бундан

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = 0$$

Бундан шундай хулоса чиқарамиз: жисмларнинг ис-
сиқликдан кенгайиши мумкин эмас. Бундай хулоса,
маълумки, тажрибага зид келади. Зиддиятнинг келиб
чиқишига сабаб шуки, бдQ катталики эса бу функ-
циянинг дифференциали деб нотўғри талқин қилдик.
Аслида бундай функция йўқ. Китобхонни бундай хато-
лардан сақлаш учун чексиз кичик катталикларни ҳолат
функцияларининг тўлиқ дифференциаллари бўлмаган
ҳолларда δ белги билан белгиладик. D белги эса фақат
тўлиқ дифференциаллар бўлган чексиз кичик катта-
ликлар учун сақланди.

Хулоса қилиб, термодинамик функциялар методи-
нинг қўлланишига доир яна бир неча мисоллар келти-
рамиз:

1. Физик жihatдан бир жинсли ва изотроп бўлган
модданинг ҳар томонлама сиқиш адиабатик ва изотер-
мик модуллари K_s ва K_T , орасидаги боғланишни топай-
лик. Бу модулларнинг таърифи мувофиқ

$$K_s = -V \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_S, \quad K_T = -V \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T, \quad (2.4.5)$$

$\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_S$, ҳосилани ўзгартирамиз. P, V, T катталиклар

ҳолат тенгламалари билан боғланган. Бундан ташқари,
кўрилатган ҳолда улар орасида жараённинг адиабат-
тиклигини ифодаловчи яна битта муносабат бор. Адиабатик
жараёнда P, V, T, S ўзгарувчилар улардан бир-
ларининг функциялари сифатида қаралиши мумкин.
Мустақил ўзгарувчи сифатида T температурани ола-
миз.

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_S \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S \quad (2.4.6)$$

Ҳолат тенгламаси бўлгани учун P , T , S катталиклар орасида ҳар қандай ҳолатда ҳам функционал боғланиш мавжуд бўлади. T , V , S катталиклар учун ҳам худди шуни айтиш мумкин. Шунинг учун

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_S = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P, \quad \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \quad (2.4.7)$$

ва сўнгра

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S = \left[\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V\right] \cdot \left[\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T\right] \quad (2.4.8)$$

Ўнг қисмини қуйидаги

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V = \frac{T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P}{T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V} = \frac{\left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_P}{\left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_V} = \frac{C_P}{C_V} \quad (2.4.9)$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \quad (2.4.10)$$

муносабатлар ёрдамида ўзгартирамиз. Натижада қуйидагини оламиз:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S = \gamma \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T$$

ёки

$$K_V = \alpha K_T \quad (2.4.11)$$

бу ерда $\gamma = C_P/C_V$. Шундай қилиб, ҳар томонлама сиқиб адиабатик модули изотермик модулдан γ марта катта.

2. Яна иссиқлик сифимлари C_P - C_V айирмаси учун формулани чиқарамиз. Энтропия ва иссиқлик сифимининг таърифидан

$$C_P = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P \quad (2.4.12)$$

Энтропия S ни температура ва ҳажмнинг функцияси деб қараш мумкин:

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV \quad (2.4.13)$$

Бундан

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_r = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_v + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_r = \frac{C_v}{T} + \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_r \quad (2.4.14)$$

Шундай қилиб,

$$C_p - C_v = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_r \quad (2.4.15)$$

Яна батафсил исботларда тўхталмай, бир қанча фойдали термодинамик муносабатларни келтираимиз:

$$\left(\frac{\partial C_v}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2}\right)_V \quad (2.4.16)$$

$$\left(\frac{\partial C_p}{\partial P}\right)_T = -T \left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_P \quad (2.4.17)$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T - P \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P - P \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \quad (2.4.18)$$

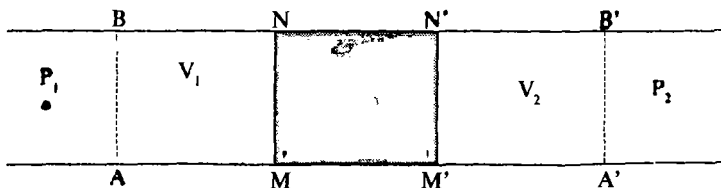
$$\left(\frac{\partial H}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T + V \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V + V \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \quad (2.4.19)$$

2.5. ЖОУЛЬ-ТОМСОН ЭФФЕКТИНИНГ ТЕРМОДИНАМИК НАЗАРИЯСИ

Режа

1. Жоуль-Томсон дифференциал эффекти.
2. Жоуль-Томсон интеграл эффекти.
3. Жоуль-Томсон эффектига доир масалалар.

Жоуль-Томсон эффекти билан биз танишмиз. Энди бу ҳодисанинг термодинамик назариясини кўрамиз. Жоуль-Томсон тажрибасида пўкакнинг турли икки томонида босимлар фарқи ΔP жуда кам бўлсин (13-расм).



13-расм.

Бу босимлар фарқига мос температуралар фарқи ΔT тажрибада улчанади. Назариянинг вазифаси шундан иборатки, ΔP ни ва газнинг ҳолат тенгламасини билган ҳолда ΔT ни ҳисоблаш керак. Пўкак орқали ўтишда газнинг энтальпияси H узгармайди: $\Delta H \approx 0$. Юқори тартибдаги кичик катталикларни ҳисобга олмасак, шундай ёзиш мумкин:

$$\Delta H = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P \Delta T + \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T \Delta P = 0 \quad (2.5.1)$$

$\frac{\partial H}{\partial T} = C_p$ бўлгани учун бундан

$$\left(\frac{\Delta T}{\Delta P} \right)_H = \frac{T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P - V}{C_p} \quad (2.5.2)$$

Чап томондаги H белгиси, ҳамма вақтдагидек, жараён давомида H энтальпиянинг ўзгармаслигини кўрсатади.

Агар газ идеал газ бўлса, у $V = \frac{RT}{P} \cdot T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = V$

ҳолда ва шунинг учун $\Delta T = 0$. Шундай қилиб, *идеал газ учун Жоуль-Томсон эффекти ўринли бўлмайди*. Бироқ реал газлар учун, умуман айтганда, ёки исиш, ёки совуш рўй беради.

Газнинг пўкак орқали стационар оқишида реал газ температурасининг пасайиши ёки кўтарилиши Жоуль-Томсон дифференциал эффекти деб аталади. Дифференциал эффект деб аташ билан (2.5.2) формулага кирувчи ΔT ва ΔP катталиклар жуда кичик ва уларни

$\left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_H$ хусусий ҳосила билан алмаштириш мумкин эканлиги таъкидланади. Жоуль-Томсон дифференциал эффекти билан бирга Жоуль-Томсон интеграл эффекти ҳам бор. Бу ҳолда оқаятган газ билан ўтаётган газ босимлари фарқи катта (одатда, ўнлаб ва ҳатто юзлаб атмосфера) бўлади. Температуранинг ўзгаришлари ҳам катта бўлади. Шунинг учун интеграл эффект техникада паст температуралар олиш учун қўлланилади.

Интеграл эффект газни дросселлаш, яъни уни икки томонида катта босимлар фарқи сақланадиган вентил орқали ўтказиш йули билан амалга оширилади. Газни дросселлаш мувозанатли жараён эмас. Бироқ газнинг

бошланғич ва охирги ҳолатлари мувозанат ҳолатлар бўлади. Бу ҳолатлар энтальпия ва босимни бериш йўли билан тула аниқланади. Температура ўзгаришларини ҳисоблашда реал жараёни доимий энтальпияда бўладиган квазистатик жараён билан алмаштириш мумкин, яъни Жоуль-Томсон интеграл эффекти дифференциал узлуксиз кетма-кетлигидан иборат деб фарз қилиш мумкин. Шундай йўл билан қуйидаги ифодани оламыз:

$$T_2 - T_1 = \int_{P_1}^{P_2} \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_J dP = \int_{P_1}^{P_2} \frac{T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P - V}{C_P} dP \quad (2.5.3)$$

Реал жараёни квазистатик жараён билан алмаштириш фақат охирги ҳолатда газ параметрларини ҳисоблаш учунгина ярайди. Натижа ҳар иккала жараён айнан бўлгани учун эмас, балки ҳар иккала жараён ҳам ягона охирги ҳолатга олиб келгани учун тўғри чиқади.

М а с а л а л а р

1. Жоуль-Томсон жараёнида газнинг энтропияси ортишини кўрсатинг.

Ечилиши. Газ энтропиясининг ўзгаришларини ҳисоблаш учун реал Жоуль-Томсон жараёнини системани худди шу охирги ҳолатга олиб келувчи квазистатик изэнтальпия жараёни билан алмаштирамиз. Бундай жараён учун $dT = TdS + VdP = 0$ ва шунинг учун

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_J = -\frac{V}{T} < 0 \text{ Жоуль-Томсон жараёнида босимнинг}$$

пасайишини назарга олиб, бундан S энтропия ортади деб хулоса чиқарамиз.

2. Қаттиқ адиабатик деворли идиш қаттиқ адиабатик тўсиқ билан икки қисмга бўлинган. Тўсиқнинг бир томонида газ, иккинчи томонида вакуум бор. Тўсиқ олингандан кейин идишда қарор топадиган температура учун умумий термодинамик формулани аниқланг. Олинган формулани идеал газга қўлланг ва бу ҳолда температура ўзгариши содир бўлмаслигини кўрсатинг.

Ечилиши. Газ устида иш бажарилмагани ва иссиқлик келтирилмагани учун тўсиқ олингандан ва мувозанат қарор топгандан кейин газнинг ички энергияси

узгармайди. Газ томонидан амалга ошаётган реал жараён мувозанатсиз ва жуда мураккабдир. Бироқ, бошланғич ва охириги ҳолатлар мувозанат ҳолатлардир, мувозанат ҳолатдаги газнинг температураси эса икки параметр билан аниқланади, бу параметрлар учун ички энергия ва газнинг ҳажмини олиш қулай. Температуранинг узгаришини ҳисоблашда, реал жараённи ҳисоблашда доимий ички энергиядаги квазистатик жараён билан алмаштириш мумкин. Бундай жараён учун

$$T_2 - T_1 = \int_{V_1}^{V_2} \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_U dV \quad (2.5.4)$$

Бу интегралга кирувчи хусусий ҳосилани ҳисоблаш учун қуйидаги

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV$$

дифференциални нолга тенг деб олиш керак.

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_U = \frac{P - T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V}{C_V} \quad (2.5.5)$$

охириги ниҳоясида

$$T_2 - T_1 = \int_{V_1}^{V_2} \frac{P - T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V}{C_V} dV \quad (2.5.6)$$

Идеал газ учун бу формула $T_2 - T_1 = 0$ ни беради.

2.6. ЛЕ-ШАТЕЛЬЕ-БРОУН ПРИНЦИПИ ВА ТЕРМОДИНАМИК МУВОЗАНАТНИНГ БАРҚАРОРЛИГИ

Бу принцип системанинг ташқи таъсири туфайли барқарор мувозанат ҳолатидан чиқарилганида, унда жараённинг содир булиш йўналишини кўрсатади. Ле-Шателье-Браун принципи термодинамиканинг иккинчи қонуни сингари ҳамма ҳодисаларни қамраб олмайди. Хусусан, бу принцип системанинг табиати ҳақида ҳеч қандай миқдорий хулосаларга олиб келмайди. Ле-Шателье-Браун принципининг қулланишига зарур шарт-система ташқи таъсир туфайли чиқариладиган мувозанат барқарорлигининг мавжудлигидир. Бу принцип

системани янада барқарор ҳолатга ўтказувчи жараёнларга, масалан, портлашларга қулланилмайди. Ле-Шателье принципи Ленцнинг (1804—1865) индукцион токнинг йўналишини аниқлаб берувчи машҳур ва ҳаммага маълум бўлган электродинамик қондасининг умумлашмаси сифатида ифодаланган.

Бу қондада шундай дейилади: Агар система барқарор мувозанатда бўлса, у ҳолда бу системада унга ташқи таъсир туфайли ёки бошқа бирламчи жараён туфайли вужудга келган ҳар қандай жараён ҳамма вақт шундай йўналганки, у ташқи таъсир ёки бирламчи жараён туфайли бўладиган узгаришларни йўқ қилишга интилади.

Икки x ва y дан ташқари барча эркин параметрларни маҳкамлаб қўйлик, бу икки параметрнинг эса ўзгаришига имкон берамиз. У ҳолда f функция фақат x ва y аргументнинг функцияси бўлиши мумкин. Равшанки, мувозанат вазиятида бу функция ҳам худди барча эркин параметрларнинг функцияси $f(x, y, z, \dots)$ сингари минимал бўлиши мумкин. Шунинг учун бу вазиятда унинг биринчи даражали хусусий ҳосилалари нолга айланиши керак. Бу хусусий ҳосилаларни $X(x, y)$ ва $Y(x, y)$ билан белгилаб, мувозанат ҳолат учун қуйидагича ёзишимиз мумкин:

$$\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y \equiv X(x, y) = 0, \quad \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x \equiv Y(x, y) = 0 \quad (2.6.1)$$

X ва Y катталиклар системада таъсир қилаётган умумлашган кучларни билдиради. Бунда хусусий ҳосилаларнинг хоссаларига кўра шундай тенглик ўринли бўлади:

$$\left(\frac{\partial X}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial Y}{\partial x}\right)_y \quad (2.6.2)$$

Бу тенглик x ва y ихтиёрий қийматларида ўринли бўлади.

(2.6.1) муносабатлар мувозанатнинг зарурий шартларидир. Бироқ бу муносабатлар бажарилганида мувозанат барқарор бўлиши ҳам мумкин. Бу муносабатлар максимум нуқтасида ҳам ўринли бўлиши мумкин. Барқарорликнинг шarti f функциянинг минимум бўлишидир.

Бинобарин, мувозанат нуқтасида қуйидаги иккинчи дифференциал

$$d^2 f = \frac{\partial^2 f}{\partial x^2} dx^2 + 2 \frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y} dx dy + \frac{\partial^2 f}{\partial y^2} dy^2 = \left(\frac{\partial X}{\partial y} \right)_x dx^2 + 2 \left(\frac{\partial X}{\partial y} \right)_x dx dy + \left(\frac{\partial Y}{\partial x} \right)_y dy^2$$

dx ва dy аргументлар орттирмалари ҳар қандай чексиз кичик бўлганида ҳам мусбат бўлиши керак. Бунинг учун мувозанат вазиятида қуйидаги шартлар бажарилиши керак:

$$\left(\frac{\partial X}{\partial x} \right)_x > 0 \quad (2.6.3)$$

$$\left(\frac{\partial Y}{\partial x} \right)_x > 0 \left[\left(\frac{\partial X}{\partial x} \right)_x, \left(\frac{\partial X}{\partial y} \right)_x \right] > 0 \quad (2.6.4)$$

Бу учта шарт мустақил эмас. Биринчи икки шартнинг ҳар бири бошқасининг ва охириги шартнинг натижасидир. Учинчи шарт шундай кўринишга келади:

$$\left(\frac{\partial Y}{\partial y} \right)_{x=0} \geq 0 \quad (2.6.5)$$

Худди шунга ўхшаш

$$\left(\frac{\partial X}{\partial x} \right)_{y=0} \geq 0 \quad (2.6.6)$$

Барқарор мувозанат ҳолатида қуйидаги олтита ҳосиланинг ишоралари мос келади:

$$\left(\frac{\partial X}{\partial y} \right)_x, - \left(\frac{\partial X}{\partial y} \right)_{x=0}, - \left(\frac{\partial X}{\partial y} \right)_x, \left(\frac{\partial Y}{\partial x} \right)_y, \left(\frac{\partial X}{\partial y} \right)_x, - \left(\frac{\partial Y}{\partial x} \right)_{y=0}, - \left(\frac{\partial Y}{\partial x} \right)_x \quad (2.6.7)$$

(2.6.1) мувозанатнинг зарурий шартлари $T-T_0=0$; $P-P_0=0$ бўлишини талаб қилади. Мувозанат бўлганида жисмнинг температураси ва босими атроф-муҳитнинг температураси ва босимига тенг бўлади.

(2.6.3), (2.6.4), (2.6.5) ва (2.6.6) тенгсизликлар қуйидагиларга ўтади:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_V > 0, \left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_P > 0 \quad (2.6.8)$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_n < 0 \qquad \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T < 0 \quad (2.6.9)$$

Охирги икки тенгсизликнинг физик маъноси равшан. Бу тенгсизликлар жисмнинг ҳажми босимнинг адиабатик ортишида ҳам, изотермик ортишида ҳам камайишини кўрсатади.

$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$ ва $\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V$ ларнинг ишораларининг мос келиши физик жиҳатдан қуйидагини билдиради. Агар жисмнинг кенгайиш коэффициентини мусбат бўлса, у ҳолда адиабатик сиқилишда унинг температураси кўтарилади. Агар кенгайиш коэффициенти манфий бўлса, у ҳолда адиабатик сиқилишда унинг температураси пасаяди.

Худди шунга ўхшаш, агар босим термик коэффициентини мусбат $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V > 0$ бўлса, у ҳолда адиабатик кенгайишда жисмнинг температураси пасаяди, адиабатик сиқилишда эса кўтарилади.

2.7. ТЕРМОДИНАМИКА ҚОНУНЛАРИ АМАЛИЙ ТАДБИҚИ. ВАН-ДЕР-ВААЛЬС ГАЗЛАРИ ТЕРМОДИНАМИКАСИ

Маълумки, реал газлар идеал газлардан молекулалар узаро таъсир кучини ва молекулалар ўлчамларининг ҳисобга олиниши билан фарқ қилади. Реал газлар идеал газ ҳолат тенгламасига юқори ҳарорат ва кичик зичликларда бўйсунди ($PV=RT$). Бу борада реал газ ҳолатини характерлаш учун газ босими ва ҳажмига ўзгартиш киритиб, маълум даражада эмпирик характерга эга бўлган ВАН-ДЕР-ВААЛЬС тенгламасидан фойдаланиш ўринли. Термик идеал газга биринчи тузатма ($P=RT/V$) молекулаларнинг узаро итариш кучларининг мавжудлигидан келиб чиқади. Молекулалар таъсир диаметрига эгасфера билан ($d_0=2 r_0$) ўраб олинган бўлиб, молекула диаметридан — ҳажмидан саккиз марта ортиқ бўлади.

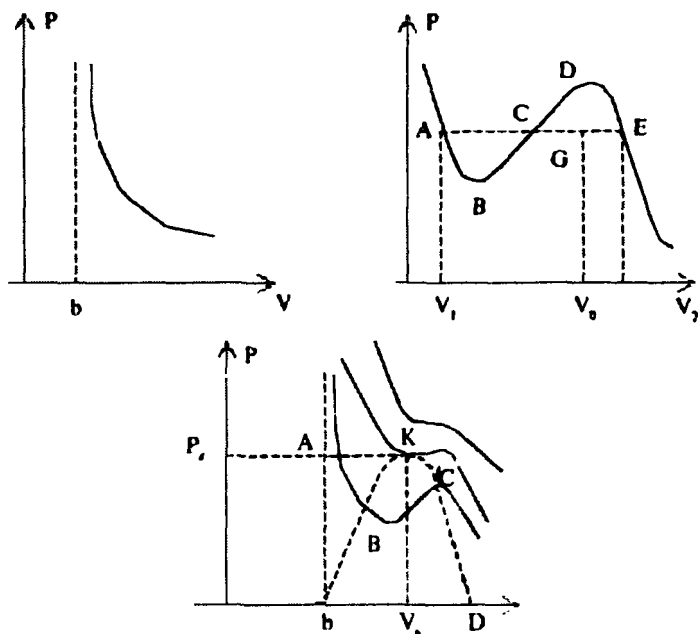
$$4 \cdot \frac{4}{3} \pi r_0^3 = 4V_0 \quad (2.7.1)$$

Шу сабабли идеал газ ҳажмига V -в ўзгариш киритиш-га тўғри келади. $B=N_A \cdot 4V_0$

1 киломол реал газ учун Клаузиус тенгламасини ҳосил қиламиз:

$$P = RT / (V - b) \quad (2.7.2)$$

Бу тенгламанинг Клапейрон тенгламасидан фарқи шундаки ($P=RT/V$), ҳатто $P \rightarrow \infty$ да ҳам газ ҳажми нолга эмас, балки, охириги қиймат b га интилади (14-расм).



14-расм.

Иккинчи тузатма молекулалар ўзаро тортишиш кучига асосланган. Идиш деворига яқин масофада юпқа қатламда молекулаларга идиш девори яқинида бошқа молекулалар томонидан ҳаракатдаги молекулани тормозловчи куч таъсир қилади ва зарранинг идиш деворига ўрилиш кучини секинлаштиради, тўқнашув таъсир кучини ҳам пасайтиради.

Бу куч молекулалар билан ўзаро таъсир доирасида r_0 — радиусли масофада содир бўлади. Ундан тшқари масофаларда ўзаро таъсир компенсацияланади. Шулар-

ни ҳисобга олиб, Клаузиус тенгламасидаги босимга тузатма киритиб уни катталаштиришга тўғри келади. Босимга тузатма $\Delta P = (N_A/V)^2/V^2$ га тенг. Ҳар бир молекулага таъсир куч идиш деворига уриладиган вақт бирлигидаги тўқнашув N_A/V га пропорционал бўлади, натижада тенгламага эга бўламиз:

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2} \quad (2.7.3)$$

еки

$$\left(P + \frac{a}{V^2} \right) (V - b) = RT \quad (2.7.4)$$

1 киломоль реал газ учун Ван-дер-Ваальс тенгламаси.

Бунда a , b лар газ навига боғлиқ бўлган ўзгармас миқдор. Берилган босимда P , T ҳажми ҳисоблаш учун (2.3) дан учинчи даражали тенглама ҳосил бўлади.

$$V^3 - \left(b + \frac{RT}{P} \right) V^2 + \frac{a}{P} V - \frac{ab}{P} = 0 \quad (2.7.5)$$

Критик ҳолатлар учун

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_K = 0, \quad \left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2} \right)_K = 0, \quad (2.7.6)$$

P_K , V_K , T_K критик параметрлар (2.7.4) ва (2.7.5) формулалардан бу учала параметрни ҳам аниқлаш мумкин. Критик параметрларни ҳисобга олиб (2.7.6) формулани ёзамиз:

$$(V - V_K)^3 = V^3 - 3V_K V^2 + 3V_K^2 V - V_K^3 \quad (2.7.7)$$

Бу критик ҳолатга яқин жараён учун ўринли (2.7.5) билан (2.7.7) формула коэффициентларини тенглаштириб қуйидаги тенгламани оламиз:

$$V_K^3 = \frac{ab}{P_K}, \quad 3V_K^2 = \frac{a}{P_K}, \quad 3V_K = \frac{RT_K}{P_K}$$

Бундан

$$T_K = \frac{8a}{27Rb}, \quad R_K = \frac{a}{27b^2}, \quad V_K = 3b \quad (2.7.8)$$

Ўлчамсиз келтирилган параметрларни киритамиз:

$$P = P/P_K, \quad V = V/V_K, \quad T = T/T_K$$

У ҳолда Ван-дер-Ваальс тенгламаси (2.8) кўринишга эга:

$$\left(P + \frac{3}{V^2} \right) (3V - 1) = 8T \quad (2.7.9)$$

Бу мослаштирилган ҳолатлар тенгламаси дейилади. Бу Ван-дер-Ваальс одатдаги тенгламасига нисбатан тажрибага кўпроқ мос келади.

Реал газ фазовий ўтишлари статистик физикада кейинги бобларда ўрганилади. Энди Ван-дер-Ваальс 1 газлари термодинамик функцияларини, жумладан, унинг энтропиясини куриб ўтайлик.

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S \left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_T = -1 \quad (2.7.10)$$

Мустақил бўлиб қолган 9 тасини шулар орқали ифодалаш мумкин. (2.7.10) формулага асосан

$$\left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_T = \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_V \quad (2.7.11)$$

Бундан, (2.7.3)га асосан

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T dV = \frac{C_V}{T} dT + \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V dV \quad (2.7.12)$$

$$dS = \frac{C_V}{T} dT + \frac{R}{V-b} dV \quad (2.7.13)$$

C_V Ван-дер-Ваальс газиди ҳажмга боғлиқ эмас: $C_V = C_V(T)$.

(2.7.13) даги dT , dV ҳар иккаласи ҳам тўлиқ дифференциал, шу сабабли уни интеграллаб қуйидаги тенгламани ҳосил қиламиз:

$$S = \int \frac{C_V(T)}{T} dT + R \ln(V-b) + const \quad (2.7.14)$$

$C = const$

катта ҳарорат интервалида

$$S - S_0 = C_V \ln \left(\frac{T}{T_0} \right) + R \ln \left(\frac{V-b}{V_0-b} \right) \quad (2.7.15)$$

Ван-дер-Ваальс тенгламаси ёрдамида P , V параметрларга ўтсак, энтропия учун иккита қийматни аниқлаймиз:

$$S - S_0 = C_V \ln \left[\left(P + \frac{a}{V^2} \right) / \left(P_0 + \frac{a}{V_0^2} \right) \right] + C_P \ln [(V_0 - b)/(V - b)] \quad (2.7.16)$$

$$S - S_0 = C_v \ln(T/T_0) - R \ln \left[\left(P + \frac{a}{V^2} \right) / \left(P_0 + \frac{a}{V_0^2} \right) \right] \quad (2.7.17)$$

Бундан ёки (2.7.15) дан ҳажми (V) чиқариб, энтропияни (S)=S(P,T) функция сифатида тасвирлаш учинчи даражали тенгламани (2.7.5) ечиш катта қийинчиликларга олиб келади.

2. Ван-дер-Ваальс газ ички энергиясини (2.7.3) ва (2.7.13) орқали аниқлаймиз:

$$dU = TdS - PdV = C_v dT + \frac{a}{V^2} dV \quad (2.7.18)$$

интеграллаб топамиз.

$$U = \int C_v(T) dT - \frac{a}{V} + const \quad (2.7.19)$$

$C_v = const$ бўлса,

$$U - U_0 = C_v(T - T_0) - \frac{a}{V} + \frac{a}{V_0} \quad (2.7.20)$$

(2.7.20) дан T ни чиқариб $U=U(S, V)$ функция сифатида ёзамиз:

$$U - U_0 = C_v T_0 \left[e^{\frac{S-S_0}{C_v}} \left(\frac{V-b}{V_0-b} \right)^{R/C_v} - 1 \right] - \frac{a}{V} + \frac{a}{V_0} \quad (2.7.21)$$

3. Ван-дер-Ваальс газлари учун $C_p - C_v$ ни ҳисоблаймиз:

$$C_p - C_v = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = -T \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad (2.7.22)$$

(2.7.22) га асосан

$$C_p - C_v = R \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V / \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_P \quad (2.7.23)$$

(2.7.3) дан мос қийматларни топиб ёзамиз:

$$C_p - C_v = R \left(P + \frac{a}{V^2} \right) / \left(P - \frac{a}{V^2} + \frac{2ab}{V^3} \right) \quad (2.7.24)$$

Бунда $a/V^2 \ll P$, $b \ll V$ деб, кичик даражали қийматларни ҳисобга олиб топамиз.

$$C_p - C_v \approx R \left(1 + \frac{2a}{PV^2} \right) \approx R \left(1 + \frac{2a}{RPV} \right) \quad (2.7.25)$$

4. Адиабатик кенгайишда босимга боғлиқ ҳолда ҳарорат узгаришини топамиз.

$$\begin{aligned} \text{га асосан} \quad \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_S &= \frac{\partial(T,S)}{\partial(P,S)} = \dots = \frac{T}{C_p} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \\ \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_S &= \frac{T}{C_p} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \frac{RT}{C_p \left(P - \frac{a}{V^2} + \frac{2ab}{V^3} \right)} = \frac{RT}{PC_p} \left(1 + \frac{a}{PV^2} \right) \end{aligned} \quad (2.7.26)$$

тенгламанинг ўнг томони мусбат $(dT/dP)_S > 0$ ва босим камайиши билан (газ кенгайишида) унинг ҳарорати пасаяди — бу ҳол идеал газга нисбатан жуда кучли кечади.

5. Реал газларга тегишли ҳолат тенгламасига доир хулосаларни исботсиз келтириб ўтамиз:

Дитеричининг биринчи тенгламаси

$$P(V - b) = RTe^{-a/RTV} \quad (2.7.27)$$

Дитеричининг иккинчи тенгламаси

$$\left(P + \frac{a}{V^2} \right) (V - b) = RT \quad (2.7.28)$$

Бертло тенгламаси (2.7.29)

$$\left(P + \frac{a}{V^2 T} \right) (V - b) = RT \quad (2.7.29)$$

Камерлинг-Оннес тенгламаси (вириал қатор)

$$PV = RT \left(1 + \frac{A_2}{V} + \frac{A_3}{V^2} + \frac{A_4}{V^3} + \dots \right) \quad (2.7.30)$$

A_1 катталик вириал-коэффициент, V ҳажм

$$A_1 = b_1 + \frac{b_2}{T} + \frac{b_3}{T^2} + \dots \quad (2.7.31)$$

МАСАЛА ЕЧИШ НАМУНАЛАРИ

1. Ван-дер-Ваальс газ эркин энергиясини топинг.

Жавоби:

$$F - F_0 = C_V(T - T_0) - C_V T \ln \left(\frac{T}{T_0} \right) - RT \ln \frac{V - b}{V_0 - b}$$

2. Ван-дер-Ваальс газ изотермик $V_1 \rightarrow V_2$ кенгайиш-да бажарилган ишни топинг.

Жавоби:

$$A_T = RT \ln \frac{V_2 - b}{V_1 - b} + \frac{a}{V_2} - \frac{a}{V_1}$$

3. Қуйидагича қонуниятларга мос келадиган газлар учун критик параметрларни ва ўлчамсиз ўзгарувчилар P , V , T аниқлансин:

а) Дитеричи биринчи қонуни;

б) Дитеричи иккинчи қонуни;

в) Берто тенгламаси.

Жавоби:

а) $P_K = \frac{a}{4b^2 e^2}$; $V_K = 2b$; $T_K = \frac{a}{4Rb}$;

$$P = \frac{T}{2V-1} \exp \frac{2(VT-1)}{VT}$$

б) $P_K = \frac{a}{2^{16/3} b^{5/3}}$; $V_K = 4b$; $T_K = \frac{15}{2^{16/3}} \cdot \frac{a}{Rb^{2/3}}$;

$$P = \frac{15T}{4V-1} - \frac{4}{V^{5/3}}$$

в) $P_K = \left(\frac{a}{216b^3} \right)^{1/2}$; $V_K = 3b$; $T_K = \left(\frac{8a}{27Rb} \right)^{1/2}$;

$$P = \frac{8T}{3V-1} - \frac{3}{V^2 T}$$

III. МОДДА МОЛЕКУЛЯР-КИНЕТИК НАЗАРИЯСИНИНГ ЭНГ СОДДА МАСАЛАЛАРИ

3.1. ФОТОН ГАЗИНИНГ БОСИМИ

Газ зарраларининг тезликлари ёруғлик тезлигига таққослаш мумкин булган газ релятивистик газ деб аталади. Ер шароитларида бундай тезлик фақат фотон газларида бўлиши, яъни мумкин бўлган барча йўналишларда хаотик ҳаракатланувчи фотонлардан иборат булган газлардагина бўлиши мумкин. Фотон гази ҳамма вақт релятивистик газдир, чунки фотонлар ҳамма вақт ёруғлик тезлигида ҳаракатланади.

Деворлари ихтиёрий материалдан қилинган ва доимий температурада сақланадиган ичи бўш идиш бор деб фараз қилайлик. Деворлар фотонларни нурлантиради ва ютади, бунинг натижасида бу бушлиқда фотон гази ҳосил бўлади. Ҳар бир фотон деворда ютилса, ёки ундан қайтса, у деворга бирор импульс беради. Фотон нурланганида эса девор қандайдир туртки олади. Бу процесслар натижасида фотон газининг бушлиқ деворларига босим юзага келади. Фотоннинг энергияси унинг импульси билан $P=\epsilon/C$. Муносабат билан боғланган, фотоннинг тезлиги $v=C$, бу ерда c — ёруғлик тезлиги. Шунинг учун $PV=\frac{1}{3} N\langle vp \rangle$ формула қуйидагини беради:

$$PV = \frac{1}{3} \langle N\epsilon \rangle = \frac{1}{3} \bar{E} \quad (3.1.1)$$

бу ерда: N — бушлиқдаги (кавакдаги) фотонларнинг умумий сони E — бутун фотон газининг ўртача энергияси. Фотон газининг босими кавакдаги нурланиш энергияси зичлигининг учдан бирига тенг.

Молекулалар пайдо бўла олмайдиган ва йўқ бўлмайдиган одатдаги газдан фарқли равишда бушлиқ (кавак)даги фотонлар сони N доимий бўлмаган катталиқдир. Фотонлар кавак деворларидан нурланиши ва ундан ютилиши мумкин. Шунинг учун кавакдаги нурланишнинг ўртача энергияси учун $E=N\epsilon$ деб ёзиш мумкин эмас, балки $E=\langle N\epsilon \rangle$ деб ёзиш керак. (3.1.1) формулада шундай қилинган. $1/3$ коэффициентининг келиб чиқишига сабаб шуки, кавакдаги нурланиш изотроп деб фараз қилинди. Нурланиш энергияси частоталар спектри бўйича қандай тақсимлангани ҳеч қандай роль ўйнамайди. Нурланишнинг изотроп бўлишигина

аҳамиятга эга. Агар нурланиш изотроп булмаса, у ҳолда (3.1.1) формула уз кўринишини сақлайди, бироқ $1/3$ коэффициент бошқа коэффициент билан алмашади. Масалан, агар нурланиш деворга нормал тушса ва ундан нормал қайтса, $PV=E$ бўлади.

(3.1.1) формула иссиқлик нурланиши назариясида муҳим роль уйнайди.

3.2. КИНЕТИК ЭНЕРГИЯНИНГ ЭРКИНЛИК ДАРАЖАЛАРИ БЎЙЛАБ ТЕКИС ТАҚСИМЛАНИШИ

Поршеннинг молекуляр тузилиши ҳисобга олинмаса, бир эркинлик даражасига эга булган механик система деб олиш мумкин, унинг вазияти битта x координата билан аниқланади. Молекула ва унинг ички тузилиши назарда тутилмаса, учта илгариланма эркинлик даражасига эга — унинг фазодаги вазиятини учта x , y , z координаталар билан бериш мумкин. Иссиқлик ҳаракатининг хаотиклиги туфайли молекула тезлигининг барча йўналишлари тенг эҳтимоллидир. Молекуланинг X , Y , Z координата ўқлари бўйлаб ҳаракатининг кинетик энергияси ўртача олганда бирдайдир.

Шундай қилиб, иссиқлик мувозанати ҳолатида молекуланинг бир илгариланма эркинлик даражасига ва поршеннинг ҳар бир илгариланма эркинлик даражасига айна бирдай ўртача кинетик энергия тўғри келади. Молекуланинг тўлиқ кинетик энергияси $\theta=2/3\epsilon_{\text{илт}}$ формулага мувофиқ $\epsilon_{\text{илт}}=3/2\theta=3/2KT$ га тенг эканини қайд қилиб, ана шу ҳар бир эркинлик даражасига тўғри келадиган ўртача кинетик энергияни топиш мумкин. Бу энергия молекуланинг барча учала эркинлик даражаси бўйлаб текис тақсимланади. Шунинг учун молекуланинг битта илгариланма эркинлик даражасига ўртача кинетик энергия тўғри келади: $\epsilon_{\text{кин}}=1/2\theta=1/2 KT$. Молекула учта илгариланма эркинлик даражасига эга бўлгани учун $1/2m_i\langle v_i^2 \rangle > 3/2KT$ ва шунинг учун

$$\frac{1}{2M} \sum m_i^2 \langle v_i^2 \rangle \gg 3/2KT \frac{\sum m_i}{M} = 3/2KT$$

бу

$$\frac{1}{2} M \langle v^2 \rangle \gg \frac{3}{2} KT \quad (3.2.1)$$

ни беради. Шундай қилиб, макроскопик жисм массалар марказининг илгариланма ҳаракатига ўртача битта молекуланинг илгариланма ҳаракатига тўғри келадиган ўша $3/2 KT$ энергия тўғри келади. Бу жиҳатдан ҳар

қандай макроскопик жисм ўзини улкан молекула каби тутади.

Классик системаларга қулланиладиган асосий теорема шундан иборатки, иссиқлик мувозанати ҳолатида ҳар бир эркинлик даражасига ўртача айна бирдай кинетик энергия тўғри келади. Бу ҳолида кинетик энергиянинг эркинлик даражалари бўйича текис тақсимланиши теоремаси деб аталади. Хусусий ҳоллар учун унинг дастлабки исботлари Максвелл ва Больцман томонидан берилган эди. Биз бу ерда шунини таъкидлаш билан чекланамизки, исботнинг асосида классик механика қонунларининг атом-молекуляр системаларига қулланилиши ҳақидаги фараз ётади, бунда шунингдек, статистик физикани аксиоматик термодинамика билан боғлаш учун қабул қилиш зарур бўлган эҳтимоллик характердаги битта умумий фараз (бу фараз эргодик гипотеза деб аталади) қабул қилинади.

Иссиқлик мувозанатида атом-молекуляр системанинг бир эркинлик даражасига тўғри келадиган ўртача кинетик энергия $1/2 kT$ га тенг. Агар кўриляётган система худди шу температурадаги бир атомли газ билан иссиқлик контактида бўлади деб олинса, бунга осон ишонч ҳосил қилиш мумкин. Газ учун бу энергия $1/2 kT$ га тенг бўлгани учун текис тақсимланиш теоремасига мувофиқ кўриляётган системанинг исталган эркинлик даражаси учун ҳам шундай бўлади.

3.3. ИССИҚЛИК СИҒИМЛАРИ КЛАССИК НАЗАРИЯСИНИНГ ЎТАРЛИ ЭМАСЛИГИ. КВАНТ НАЗАРИЯСИ ҲАҚИДА ТУШУНЧА (СИФАТ ЖИҲАТИДАН ҚАРАШ)

Классик назария жисмлар иссиқлик сиғимининг температурага боғлиқлигини тушунтирмайди. 79-бетдаги жадвалда мисол тариқасида газсимон водороднинг турли температуралардаги моляр иссиқлик сиғимлари келтирилган.

Иссиқлик сиғимининг температурага боғлиқ бўлишини катта тебраниш амплитудаларида тебранма эркинлик даражаларининг ногармониклиги билан тушунтиришга ҳаракат қилиш мумкин. Масалан, водород молекуласи бўлган ҳолда атомларнинг ўзаро таъсири уларнинг VU ўқи бўйлаб тебранишларига олиб келади (15-расм). Ногармоник тебранишлар учун бир эркинлик даражасига тўғри келадиган ўртача кинетик энергия

Т, К	С, кал/(К. моль)	Т, К	С, кал/(К. моль)
35	2,98	1200	5,49
100	3,10	1600	5,76
290	4,90	1800	5,92
600	5,08	2000	6,06
800	5,22	2500	6,06
1000	5,36		

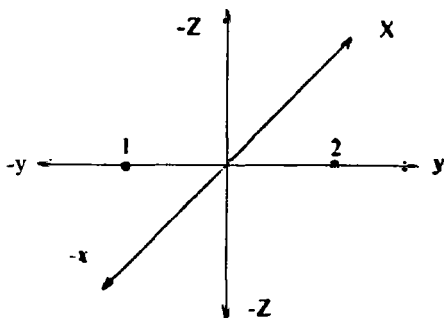
тегишли ўртача потенциал энергияга тенг бўлмайди. Бу энергиялар орасидаги муносабат тебранишлар амплитудасига, яъни охир ниҳоясида газ температурасига боғлиқ булади. Юқори температураларда тебранишларни назарга олиш ҳисобни аниқлаштиради, чунки тебраниш эркинлик даражаси билан боғлиқ булган иссиқлик сифими температура узгариши билан ўзгаради. Бироқ бу мулоҳазалар классик назариянинг тажрибага мос келмаслиги ниҳоятда кескин булган паст температураларда ўз кучини йўқотади. Паст температураларда, классик назария тасаввурларига кўра, тебранишлар амплитудалари кичик булади ва шунинг учун тебранишларнинг ўзи гармоник деб ҳисобланиши мумкин. Бу ҳолда C_v иссиқлик сифими учун унинг экспериментал қиймати бўлмиш 3 кал/(К моль) ўрнига биз 7 кал/(К моль) қийматни оламиз. Тажрибанинг кўрсатишича, 100 К дан паст температурада водород ўзини худди бир атомли газ каби тутар экан. Бунинг устига ҳам айтиш керакки, абсолют нолга яқинлашганда барча жисмларнинг C_v ва C_p иссиқлик сифимлари нолга интилиши экспериментал аниқланган далилдир.

Классик назария изчил эмас. Кинетик энергиянинг тенг тақсимланиши ҳақидаги теоремага кўра барча эркинлик даражалари тенг ҳуқуқли. Шунинг учун эркинлик даражаларининг табиатини назарга олмай, уларнинг тула сонини ҳисоблаш талаб қилинади. Лекин классик назария қандайдир номаълум сабабларга кўра баъзи эркинлик даражаларини ҳисобга олади, баъзиларини эса ташлаб юборади. Масалан, бир атомли газ атомини классик назария учта эркинлик даражасига эга бўлган моддий нуқта деб қарайди ва шу билан тажрибага мувофиқ келади. Бироқ атом нуқта эмас. Агар уни қаттиқ жисм деб қабул қилсак, олти эркинлик даражасига — учта илгариланма ва учта айланма эркинлик даражасига эга булади. Бир атомли газнинг C_v

назарий иссиқлик сифими 6 кал/ (К моль) гача ортади. Атом, шунингдек, қаттиқ жисм ҳам эмас, лекин ички структурага эга. Эркинлик даражаларининг сони олти-тадан анча кўп. Шунинг учун изчил қаралганда бир атомли газнинг S иссиқлик сифими классик назарияга кура 6 кал/ (К моль) дан анча катта бўлиши керак эди, бу эса далилларга зид келади.

Тажриба далиллари қуйидаги хулосага олиб келади: ҳодисалар ҳамма вақт шундай содир бўладики, иссиқлик сифимига барча эркинлик даражалари эмас, фақат баъзилари самарали ҳисса қўшади. Температура пасайганда баъзи эркинлик даражалари кам самарали бўлиб қолади, ва ниҳоят, батамом ўйиндан чиқади. Ана шундай эркинлик даражалари «қотиб қолган» эркинлик даражалари деб юритилади.

Баён қилинган мулоҳазалар фақат гармоник осцилляторнинг тебранишлари ва қаттиқ молекулаларнинг айланишларигагина тегишли бўлмасдан, ҳар қандай квант системаларига ҳам тегишлидир. Бу фикрлар энергетик сатҳларнинг дискретлиги энергиянинг эркинлик даражалари бўйлаб тенг тақсимланиши ҳақидаги классик теорема билан мос келмаслигини кўрсатади. Фақат иссиқлик ҳаракатининг ўртача энергияси kT юқори энергетик сатҳлар билан энг қуйи энергетик сатҳ орасидаги фарқлардан жуда катта бўлган ҳолдагина кўплаб энергетик сатҳлар уйғонади. Бундай шартда сатҳларнинг дискретлиги аҳамиятга молик бўлмайди, бунда атом системаси узини энергия узлуксиз узгарадиган классик система сингари тутади. Бундан температура қанча юқори бўлса, энергиянинг эркинлик даражалари бўйича текис тақсимланиши ҳақидаги классик теорема шунчалик тўғри бўлавериши келиб чиқади.



15-расм.

Газда ўқларнинг мусбат ва манфий йўналишлари мутлақо эквивалент. Шунинг учун $\varphi(v_x) = \varphi(-v_x)$ бўлиши керак. Демак, φ функция фақат v_x тезликнинг модулига ёки худди шунинг ўзи, квадратига боғлиқ бўлиши мумкин. Худди шунингдек, газ изотроп бўлгани туфайли f функция фақат тула тезликнинг квадратига боғлиқ бўлиши мумкин, лекин унинг йўналишига эмас. Тезликларнинг квадратлари ўрнига аргументлар сифатида тегишли кинетик энергияларни олиш мумкин:

$$\epsilon_x = (1/2)mv_x^2, \quad \epsilon_y = (1/2)mv_y^2, \quad \epsilon_z = (1/2)mv_z^2,$$

$$\epsilon = (1/2)mv^2 = \epsilon_x + \epsilon_y + \epsilon_z$$

Янги аргументларга ўтишда функцияларнинг ўзини аввалги φ ва f ҳарфлар билан белгилашга шартлашамиз, лекин булар аналитик жиҳатдан батамом бошқа функциялардир. (4.2.1) тенглама

$$\varphi(\epsilon_x)\varphi(\epsilon_y)\varphi(\epsilon_z) = f(\epsilon_x + \epsilon_y + \epsilon_z) \quad (4.2.2)$$

кўринишда ёзилади, шу билан бирга бу тенглама ϵ_x , ϵ_y , ϵ_z , аргументларнинг қийматлари қандай (мусбат) бўлмасин, тўғри бўлаверади.

(4.2.2) функционал тенглама φ функциянинг ва u билан бирга f функциянинг ҳам кўринишини аниқлайди. Ҳақиқатан ҳам, ϵ_x , ϵ_y , ϵ_z , аргументларнинг шундай икки шартни қаноатлантирувчи ўзгаришларини кўрамиз: 1) $\epsilon_z = const$ 2) $\epsilon_x + \epsilon_y = const$. Бундай шартларда (4.2.2) тенглама тўғрилигича қолади. Ундан

$$\epsilon_x + \epsilon_y = const$$

шартда

$$\varphi(\epsilon_x)\varphi(\epsilon_y) = const$$

бўлиши келиб чиқади. Биринчи муносабатни логарифмлаб ва сўнгра дифференциаллаб:

$$d\epsilon_x + d\epsilon_y = 0$$

шартда

$$\frac{\varphi'(\epsilon_x)}{\varphi(\epsilon_x)} d\epsilon_x + \frac{\varphi'(\epsilon_y)}{\varphi(\epsilon_y)} d\epsilon_y = 0$$

тенграмани оламиз. Бундан

$$\varphi'(\epsilon_x) = \varphi(\epsilon_x)$$

$$\varphi(\epsilon_x) = \varphi(\epsilon_y)$$

Буни келтириб чиқаришда ϵ_x ва ϵ_y аргументларнинг ўзгариши $\epsilon_x + \epsilon_y = C = const$ шарт билан боғлиқ, деб фараз

қилинади. Бироқ, S доимийнинг у билан бирга ϵ_x ва ϵ_y аргументларнинг қийматлари ҳам ҳар қандай бўлиши мумкин. Шунинг учун $\epsilon_x + \epsilon_y = const$ шарт ϵ_x ва ϵ_y аргументлар қабул қилиши мумкин бўлган қийматларга амалда ҳеч қандай чекланиш қўймайди. Демак, юқоридаги муносабатда ϵ_x ва ϵ_y мустақил ҳолда ҳар қандай қийматлар қабул қилиши мумкин. Бироқ бу муносабатда чапда фақат ϵ_x , ўнгда фақат ϵ_y турибди. Улар орасида тенглик бўлиши учун фақат $\phi(\epsilon_x)/\phi(\epsilon_y)$ ва нисбатлар айни бир доимийга тенг бўлиши керак. Бу доимийни α — деб белгилаб, қуйидагини оламиз:

$$\frac{\phi'(\epsilon_x)}{\phi(\epsilon_x)} = \frac{\phi'(\epsilon_y)}{\phi(\epsilon_y)} = -\alpha \quad (4.2.3)$$

ёки

$$\frac{d\phi(\epsilon_x)}{\phi(\epsilon_x)} = -\alpha d\epsilon_x \quad (4.2.3a)$$

Интеграллашдан шундай муносабат келиб чиқади:

$$\phi(\epsilon_x) = A_1 e^{-\alpha \epsilon_x}, \quad \phi(\epsilon_y) = A_1 e^{-\alpha \epsilon_y}, \quad \phi(\epsilon_z) = A_1 e^{-\alpha \epsilon_z}, \quad (4.2.4)$$

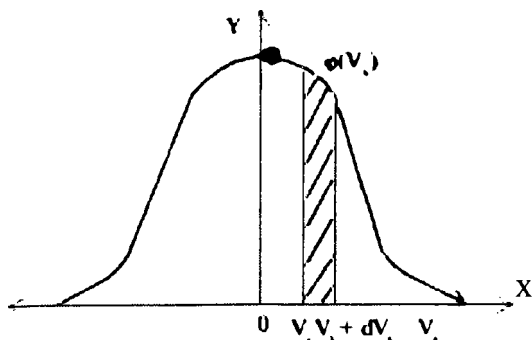
бу ерда A_1 — янги доимий, унинг қийматини қуйида аниқлаймиз. а доимийга келганда у мусбат бўлиши керак, акс ҳолда ϵ_x кинетик энергиянинг чексиз ортишида $\phi(\epsilon_x)$ чексиз ортган бўлар эди, бундай бўлиши эса физик жиҳатдан мумкин эмас.

(4.2.4) дан тақсимот функцияси $f(\epsilon) = f(\epsilon_x + \epsilon_y + \epsilon_z)$ учун $f(\epsilon_x) = A e^{-\alpha \epsilon}$ ни оламиз, бунда $A = A_1^3$. Ниҳоятда соддалиги билан ажралиб турган бу формула максвеллча тезликлар тақсимооти қонунини билдиради. Унинг кўринишини янада ниҳоясига етказиш учун A ва α доимийларни аниқлаш керак. Бунинг учун f функциядан эмас, ϕ функциядан бошлаган осон. ϕ функция V_x тезликка боғлиқ ҳолда — 16-расмда тасвирланган. У Гаусс хатолар эгри чизигига айнийдир. Расмда штрихланган элементар қатлам юзи молекула тезлигининг x ташкил этувчисининг ($V_x, V_x + dV_x$) интервал ичида ётиш эҳтимоллигини, унинг N га кўпайтирилгани эса худди шу интервалдаги тезликка эга бўлган молекулаларнинг эҳтимолий сонини билдиради. $\phi(V_x)$ функция қуйидаги

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \phi(V_x) dV_x \equiv A_1 \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{\alpha m^2}{2} V_x^2} dV_x = 1 \quad (4.2.5)$$

шарт билан нормаллаштирилиши керак. — ∞ дан $+\infty$

чегарагача интеграллаш газда чексиз тезликли молекулалар мавжудлигини билдирмайди.



16-расм.

Интеграллаш ўзгарувчиси сифатида $\xi = \sqrt{(dm/2)V}$ ни киритамиз. У ҳолда (4.2.5) шарт шундай кўринишга келади:

$$A_1 \sqrt{\frac{2}{\alpha m}} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\xi^2} d\xi = 1 \quad (4.2.6)$$

Бу ифодага кирувчи интеграл Пуассон интеграл деб аталади. Математик анализ курсларида

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\xi^2} d\xi = \sqrt{\pi} \quad (4.2.7)$$

эканлиги исбот қилинади. Бу натижадан фойдаланиб, қуйидагини келтириб чиқарамиз:

$$A_1 \sqrt{\frac{m\alpha}{2\pi}} \quad (4.2.8)$$

Масала фақат биргина доимийни ҳисоблашга келтирилди. Бунинг учун шуни қайд қиламизки, x ўқи бўйлаб иссиқлик ҳаракатининг ўртача $\langle \epsilon_x \rangle$ кинетик энергияси ϕ тақсимот функцияси орқали

$$\langle \epsilon_x \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \epsilon_x \phi(\epsilon_x) dV_x$$

муносабат ёки янада батафсилроқ

$$\langle \epsilon_x \rangle = A_1 \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{mV_x^2}{2} e^{-\frac{\alpha m V_x^2}{2}} dV_x$$

муносабат орқали боғланган. Аввалги интеграллаш узгарувчиси ξ ни киритамиз. У ҳолда қуйидагини оламиз:

$$\langle \epsilon_x \rangle = \frac{A_1}{\alpha} \sqrt{\frac{2}{\alpha m}} \int_{-\infty}^{\infty} \xi^2 e^{-\xi^2} d\xi$$

Бўлаклар интеграллаш билан

$$\int_{-\infty}^{\infty} \xi^2 e^{-\xi^2} d\xi = -\frac{1}{2} [\xi e^{-\xi^2}]_{-\infty}^{\infty} + \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\xi^2} d\xi$$

бўлишини топамиз. Унг тондаги биринчи қўшилувчи нолга айланади, чунки $\xi \rightarrow \infty$ да $e^{-\xi^2}$ кўрсаткич функция нолга ξ нинг ҳар қандай даражасидан кўра тезроқ интилади. Натижада

$$\langle \epsilon_x \rangle = \frac{A_1}{2\alpha} \sqrt{\frac{2}{\alpha m}} \int_{-\infty}^{\infty} \xi^2 e^{-\xi^2} d\xi$$

ни оламиз ёки (4.2.6) ни назарга олсак, $\langle \epsilon_x \rangle = 1/2 \alpha$ келиб чиқади. (Бу натижани олиш учун Пуассон интеграл (4.2.7) керак бўлмаганини қайд қилиб ўтамиз.) Бироқ кинетик энергиянинг таърифиға мувофиқ

$$\langle \epsilon_x \rangle = \frac{1}{2} \theta = \frac{1}{2} kT$$

Бу эса қуйидагини беради:

$$\alpha = \frac{1}{kT} \quad (4.2.9)$$

$$A_1 = \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}} \quad A = \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \quad (4.2.10)$$

Натижада $\varphi(V_x)$ ва $f(V)$ тақсимот функциялари учун қуйидаги охириги муносабатларни оламиз:

$$\varphi(V_x) = \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{1/2} e^{-mV_x^2/2kT} \quad (4.2.11)$$

$$f(V) = \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-mV^2/2kT} \quad (4.2.12)$$

ёки янада батафсилроқ

$$\varphi(V_x) = \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{1/2} e^{-m^2/2kT} \quad (4.2.13)$$

$$f(V) = \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-mv^2/2kT} \quad (4.2.14)$$

Бу муносабатлар тезликларнинг Максвеллча тақсимотини ифодаловчи охирги формулалардир. Бу формула фақат газлардагина эмас, шунингдек, суюқликлар ва қаттиқ жисмларга ҳам ҳаракатни классик усулда тавсифлаш мумкин булган барча ҳолларда қулланилади.

4.3. МАКСВЕЛЛИ-БОЛЬЦМАН ТАҚСИМОТИ ҚОНУНИ

Агар ϵ_p — молекуланинг куч майдонидаги потенциал энергияси бўлса, у ҳолда $m(gdr)=d\epsilon_p$, шунинг учун

$$kTd \ln(n/n_0) = -d\epsilon_p \quad (4.3.1)$$

(4.3.1) кўринишидаги муносабатда куч майдонининг бир жинслилиги ва физик табиатидан бирор белги қолгани йўқ. Уни интеграллаб, қуйидаги муносабатни оламиз:

$$n = n_0 e^{-\epsilon_p/kT} \quad (4.3.2)$$

Бу муҳим муносабат Больцман тақсимоти қонуни ёки содда қилиб, Больцман тақсимоти деб аталади.

Бир жинсли оғирлик майдони татбиқан агар газнинг p концентрациясидан P босимига ўтсак, (4.3.2) формула шундай кўриниш олади:

$$P = P_0 e^{-\mu gz/kT} \quad (4.3.3)$$

бу ерда μ — газнинг молекуляр оғирлиги, R — универсал газ доимийси. Бу биз механикада кўриб ўтган барометрик формуладир.

Больцман тақсимотининг биз юқорида келтириб чиқарган ифодаси соф гидростатик бўлиб, биз унда газнинг молекуляр структурасини назарда тутмай, уни туташ муҳит деб қарадик.

Қараётган группамизнинг $A_0 B_0$ юздан AB юз орқали ҳар секунда ўтаётган молекулалари сони $dN_0 = dS_0 v_0 dn_0$ га тенг бўлади, бу ерда $dS_0 - A_0 B_0$ юзнинг юзаси. Худди шу траектория бўйлаб тескари йўналишда AB юздан $A_0 B_0$ юз орқали ўтаётган молекулалар сони $dN = dS v dn$ бўлади, бу ерда $dN - dS v dn$ бўлади, бу ерда $dS - AB$ юзнинг юзаси, шартга мувофиқ у dS_0 га тенг, шунингдек, $dn = n f(v) d\Omega v^2 dv$. Агар ҳолат қарор топган бўлса, у ҳолда батафсил мувозанат принципи $dN = dN_0$, яъни

$$dn = v_0 dn_0 \quad (4.3.4)$$

бўлишини талаб қилади. Юқоридаги ёки пастга ҳаракатланганда молекула тезлигининг катталиги ва йўналиши ўзгармади. Шу туфайли қаралаётган группа молекулаларининг траекторияларига ўтказилган уринмалар йўналишини чегаралаган жисмоний бурчакнинг катталиги ҳам ўзгаради. Бироқ таъсир қилаётган куч A_0 A йўналишга параллел бўлгани учун молекула тезлигининг шу йўналишга перпендикуляр бўлган катталиги ўзгаришсиз қолади. Тезликнинг фақат бўйлама ташкил этувчисигина, яъни A_0 A га параллел бўлган тезлик ўзгаради. Бундан бевосита молекулалар дастасидаги жисмоний бурчакнинг ўзгариши

$$d\Omega = \frac{const}{V^2} \quad (4.3.5)$$

қонун бўйича ўзгариши ва шунинг учун

$$^2\Omega d = V_0^2 d\Omega_0 \quad (4.3.6)$$

булиши келиб чиқади. Сўнгра энергиянинг сақланиш қонунига кўра

$$\frac{mv^2}{2} + \epsilon_p = \frac{mv_0^2}{2}, \quad (4.3.7)$$

бунда молекуланинг A_0 B_0 юз сатҳидаги потенциал энергияси нолга тенг қабул қилинади. V тезликини A_0 B_0 ва AB юзларнинг доимий вазиятида (яъни доимий ϵ_p да) ўзгартириб қуйидагини ҳосил қиламиз:

$$dv = v_0 dv_0 \quad (4.3.8)$$

Энди (4.3.4) га dn df dn_0 нинг ифодаларини кўямиз. У ҳолда (4.3.6) ва (4.3.8)ларни назарга олган ҳолда қуйидагини топамиз:

$$nf(v) = n_0 f(v_0) \quad (4.3.9)$$

Агар аргумент сифатида молекуланинг кинетик энергияси олинса, у ҳолда бу муносабатни шундай ёзиш мумкин:

$$nf(\epsilon_p) = n_0 f(\epsilon) \quad (4.3.10)$$

бу ерда $\epsilon = (1/2)mv_0^2$ — молекуланинг тўла энергияси:
 $\epsilon = \epsilon_k + \epsilon_p$.

4.4. БОЛЬЦМАН ТАҚСИМОТИ ВА ПЛАНЕТАЛАРНИНГ АТМОСФЕРАСИ

Больцман тақсимоти қонунини газ атмосфераси билан уралган яғналанган планетага татбиқ қилайлик. Газ атмосферасини изотермик деб ҳисоблаймиз. Бундан ташқари, барча молекулалар бирдай, деб фараз қиламиз. Бундай фараз бизнинг мулоҳазаларимизни умумийликда маҳрум қилмайди, чунки атмосферанинг таркибига кирувчи ҳар бир газ (агар у идеал газ сифатида қаралса) ўзини бошқа газлардан мустақил тутати. Атмосферанинг массаси планетанинг массасидан назарга олмаслик даражада кичик деб ҳисоблаймиз. У ҳолда молекуланинг планетанинг тортишиш майдонидаги потенциал энергияси — $G M m / r$ га тенг бўлади. Планета марказидан масофадаги молекулалар концентрацияси n учун Больцман қонуни қуйидаги ифодани беради:

$$G M m / k T r \quad (4.4.1)$$

бу ерда: M — планетанинг массаси, G — гравитацион доимий.

Агар (4.4.1) формула планетадан исталган масофаларда ҳам қўлланиши мумкин бўлганида эди, у ҳолда чексизликда концентрациянинг қиймати учун чекли n , яъни $n = n_0$ олинган бўлар эди. Бироқ бу мумкин эмас, чунки планета атмосферасидаги молекулаларнинг умумий миқдори чекли, уни ўраб турган фазонинг ҳажми эса чексиз катта. Мувоzanат бўлиши учун $n_0 = 0$, яъни атмосфера йўқ бўлиши керак.

4.5. ЭНТРОПИЯ ВА ЭҲТИМОЛЛИК

Бинобарин, P_1 ва P_2 эҳтимолликларнинг қийматлари қандай бўлишидан қатъи назар

$$f(P_1 P_2) = f(P_1) + f(P_2) \quad (4.5.1)$$

бўлиши керак.

(4.5.1) функционал тенгламани ечиш учун, фараз қилайлик, P_1 ва P_2 ўзгарувчилар шундай ўзгарадики, уларнинг $P_1 P_2$ кўпайтмалари доимий қолади, шу билан бирга, доимийнинг қиймати унинг ўзгариши мумкин бўлган соҳада ҳар қандай бўлиши мумкин. (4.5.1) тенгламадан агар $f(P_1) + f(P_2) = const$ бўлса, $P_1 P_2 = const$

эканлиги келиб чиқади. Бундан дифференциаллаш би-

$$df(P_1) = -df(P_2)$$

булишини топамиз, бунинг учун $-\frac{dP_1}{P_1} = -\frac{dP_2}{P_2}$ шарт бажарилиши керак.

$$\text{Хадма-ҳад бўлиш қуйидаги } P_1 \frac{df(P)}{P_1} = P_2 \frac{df(P)}{dP_2}$$

муносабатга олиб келади. Чапда фақат P_1 аргументнинг функцияси, ўнгда эса худди шу функция, бироқ P_2 аргументнинг функцияси турибди. P_1 ва P_2 аргументларнинг узларининг қийматлари улар узгариши мумкин бўлган соҳада ҳар қандай булиши мумкин. Бу деган сўз, $P = df(P)/dP$ функция P аргументнинг ўзгариши билан ўзгармайди, яъни доимийдир демакдир. Бу доимий универсал, яъни ҳамма жисмлар учун ягона бўлиши керак, чунки $f(P)$ функциянинг ўзи универсал. Бу доимий k билан белгилаб, шундай муносабатга келамиз: $P df/dP = k$

$$\text{еки} \quad df = k \frac{dP}{P}$$

$$\text{бундан} \quad f(P) = k \ln P + C$$

Интеграллаш доимийси C нолга тенг бўлиши керак, ҳақиқатан ҳам, топилган ечимни дастлабки (4.5.1) тенгламага қўйиш шундай муносабатга олиб келади:

$$k \ln(P_1 P_2) + C = (k \ln P_1 + C) + (k \ln P_2 + C)$$

бундан $C=0$.

Шундай қилиб,

$$S = k \ln P \quad (4.5.2)$$

Энди k доимийнинг сон қийматини аниқлаш қолади. Бунинг учун мустақил усуллар билан икки катталик — қандайдир бир системанинг икки ихтиёрий ҳолатлардаги энтропиялари фарқи ва шу ҳолатларда унинг эҳтимолликлари нисбатининг логарифминини топиш ва сўнгра уларни таққослаш етарлидир. Энг осони идеал газдан фойдаланишдир. Айтайлик, V_1 ва V_2 газ молининг бошланғич ва охириги ҳолатдаги ҳажмлари бўлсин, уларнинг температуралари бирдай деб олинади. Эҳтимолликлар нисбатини формулага дастлаб $V=V_1$,

сўнгра эса $V=V_2$ ни қўйиш билан олинади. Шундай йўл билан топамиз:

$$S_2 - S_1 = k \ln \frac{P_2}{P_1} = kN \ln \frac{V_2}{V_1}$$

Худди шу катталиқ учун термодинамик формуладан қўйидаги муносабатни оламиз:

$$S_2 - S_1 = R \ln \frac{V_2}{V_1}$$

Ҳар иккала ифодани таққослаш қўйидагини беради:

$$k = \frac{R}{N} \quad (4.5.3)$$

яъни k — Больцман доимийсидир. Энтропия ва эҳтимоллик орасидаги фундаментал муносабат (4.5.2) Больцман томонидан аниқланган ва Больцман формуласи деб аталади. (4.5.2) формуланинг биз келтирган чиқарилиши Планк (1858—1947) томонидан берилган. Планк фундаментал доимий k ни ҳам киритди.

4.6. ФЕРМИ-ДИРАК ВА БОЗЕ-ЭЙНШТЕЙН СТАТИСТИКАСИ

Ферми-Дирак ва Бозе-Эйнштейн тақсимотларини келтириб чиқаришга ўтамиз. Биз ўзгармас ҳажмли қаттиқ, газ утмайдиган адиабатик деворли идишга солинган, фермионлар ва бозонлардан иборат идеал газни назарда тутамиз. Аввал газнинг макроҳолатини қандай характерлаш кераклигини ҳал қилиш керак. Бу мақсадда зарранинг барча квант ҳолатларини юпқа энергетик қатламларга ажратамиз. Ҳар бир қатлам зарра энергиясининг бирдай ёки жуда яқин қийматларига эга бўлган квант ҳолатлардан иборат бўлади. i — қатламдаги квант ҳолатларининг энергияси ($\epsilon_i, \epsilon_i + \delta\epsilon_i$) интервал орасида бўлади. $\delta\epsilon_i$ қатламларнинг кенглигини аниқ қайд қилишнинг зарурати йўқ. $\delta\epsilon_i \ll \epsilon_i$ шартнинг бажарилишини талаб қилишнинг ўзи етарлидир. Бундан ташқари, энергетик қатламдаги квант ҳолатлари Z_i нинг сони катта булиши керак. Газнинг макроҳолати ҳар бир энергетик қатламдаги N_i зарралар сонини бериш билан характерланади. Зарраларнинг қатламда ҳар қандай ўрин алмашилиши ва микро- ва макроҳолатини ўзгартирмайди.

Энди газнинг N_i сонлари қайд қилинган қаралаётган макроҳолатини амалга оширадиган микроҳолатлари сонини аниқлайлик, яъни бу макроҳолатнинг G статистик оғирлигини аниқлайлик. i — қатламнинг Z_i квант ҳолатлари бўйлаб N_i зарраларни тақсимлаш мумкин бўлган усуллар сони фермионлар ва бозонлар учун мос равишда

$$G_i = \frac{Z_i}{N_i!(d - N_i)!} \quad \text{ёки} \quad G_i = \frac{(Z_i + N_i - 1)}{N_i!(Z_i - 1)!}$$

бўлади. Барча G_i ларни бир-бирига кўпайтириб бутун газнинг қаралаётган макроҳолатининг статистик оғирлигини топамиз. Шундай қилиб, фермионлар учун бу статистик оғирлик

$$G_i = \prod_i \frac{Z_i}{N_i!(d - N_i)!} \quad (4.6.1)$$

бозонлар учун эса

$$G_i = \prod_i \frac{(Z_i + N_i - 1)!}{N_i!(Z_i - 1)!} \quad (4.6.2)$$

бўлади. Масала шундан иборатки, (4.6.1) ва (4.6.2) ифодаларни қўшимча шартларда максимумга айлантирадиган энг эҳтимолли тақсимоатларни топиш керак. Фақат Z_i эмас, балки барча N_i лар ҳам катта деб фараз қилиб, Больцман статистикасидагидек иш тутамиз. Стирлинг формуласини қўллаб, фермионлар ва бозонлардан иборат газнинг энтропиясини топамиз:

$$S_\phi = -k \sum_i [N_i \ln N_i + (Z_i - N_i) \ln (Z_i - N_i)] + const \quad (4.6.3)$$

$$S_\delta = -k \sum_i [(Z_i + N_i - 1) \ln (Z_i + N_i - 1) - N_i] + const \quad (4.6.4)$$

Максимум шартидан қуйидагиларни топамиз:

$$\sum \ln \frac{N_i}{Z_i - N_i} dN_i = 0 \quad (\text{фермионлар учун}),$$

$$\sum \ln \frac{N_i}{Z_i - N_{n-i}} dN_i = 0 \quad (\text{бозонлар учун}).$$

Бу муносабатлар биринчи муносабатидан фақат $\ln N_i$ нинг ўрнига уларда $\ln N_i / Z_i - N_i$ нинг туриши билан

фарқ қилади. Шунинг учун туғридан-туғри қуйидагиларни ёзиш мумкин:

$$\frac{N_i}{Z_i - N_i} = A e^{-\epsilon_i} \quad (\text{фермионлар учун}) \quad (4.6.5)$$

$$\frac{N_i}{Z_i + N_i} = A e^{-\alpha \epsilon_i} \quad (\text{бозонлар учун}) \quad (4.6.6)$$

Шу билан бирга охириги формулада биз $Z_i + N_i$ га нисбатан бирни назарга олмадик. α доимий худди Больцман статистикасидаги термодинамик мулоҳазаларнинг узидан топилади. Бир квант ҳолатига туғри келадиган зарраларнинг ўртача сони бу ерда N_i/Z_i га тенг бўлади, яъни

$$n = 1 [e^{(\epsilon_i - \mu)/kT} + 1] \quad (\text{фермионлар учун}) \quad (4.6.7)$$

$$n_i = e^{(\mu - \epsilon_i)/kT} = \text{const} \cdot e^{-\epsilon_i/kT} \quad (\text{бозонлар учун}) \quad (4.6.8)$$

Бу ерда янги доимий μ киритилган, бу доимий A доимий билан $A = e^{\mu/kT}$. Муносабат орқали боғланган. Бу Ферми-Дирак ва Бозе-Эйнштейн тақсимотидир.

Агар $n_i \ll 1$ бўлса, у ҳолда (4.6.7) ва (4.6.8) формулаларнинг махражларида бирларни назарга олмаслик мумкин, у ҳолда бу формулалар шунда бўлади:

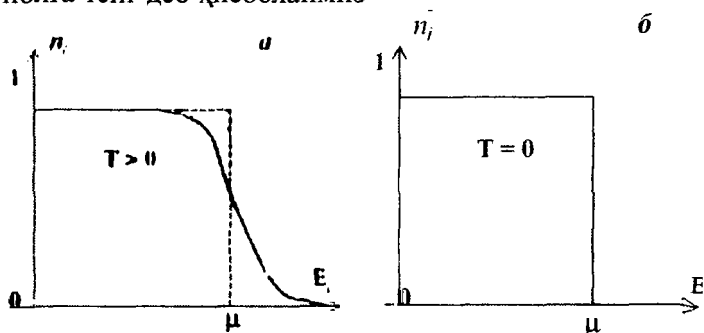
$$n_i = e^{(\mu - \epsilon_i)/kT} = \text{const} \cdot e^{-\epsilon_i/kT} \quad (4.6.9)$$

яъни бу Больцман тақсимотининг ўзи. Бинобарин, Больцман тақсимоти билан квант ячейкаларининг «тўлдириш сонлари» кичик бўлганида, яъни $n_i \ll 1$ бўлган шартда фойдаланиш мумкин экан. Ферми-Дирак ва Бозе-Эйнштейн статистикасининг Больцман статистикасига ўтишини шундай тушуниш керакки, $n_i \ll 1$ шарт бажарилганда (4.6.7) ва (4.6.8) формулалар Больцман формуласи (4.6.9) га ўтади. Статистик оғирликларнинг ўзи эмас, балки уларнинг логарифмлари, аниқроғи энтропиянинг тегишли ортишини аниқловчи турли ҳолатлардаги статистик оғирликлар логарифмларининг айирмаси реал маънога эга.

μ доимий қуйидаги нормалаш шартидан аниқланади:

$$\sum Z_i n_i = \sum Z_i \left[\frac{e^{(\epsilon_i - \mu)}}{e^{kT}} + 1 \right] = N \quad (4.6.10)$$

Унинг ташқи параметрлар: (бизнинг ҳолда V ҳажмига) газнинг T температураси ва зарарлар сони N га боғлиқ бўлиши равшан. μ доимий газнинг кимёвий потенциали деб аталади. μ кимёвий потенциал худди ϵ_i энергия аниқланган аддитив доимий аниқлигида аниқланади. Энг пастки энергия сатҳининг ϵ_i энергиясини нолга тенг деб ҳисоблаймиз



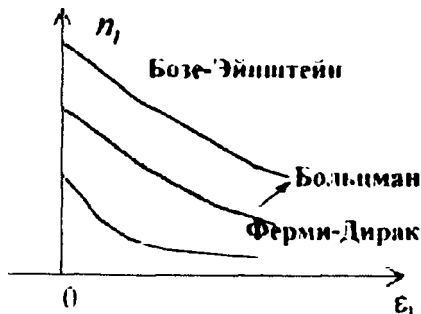
17-расм.

17-расмда туташ эгри чизик билан $\mu > 0$ бўлганида Ферми-Дирак тақсимооти тасвирланган. Агар $T=0$ бўлса, у ҳолда

$$n_i \rightarrow \begin{cases} \epsilon_i < \mu & \text{бўлганида } 1 \\ \epsilon_i = \mu & \text{бўлганида } 1/2 \\ \epsilon_i > \mu & \text{бўлганида } 0 \end{cases}$$

бўлади.

Бу деган сўз, $T=0$ бўлганида ферми-газ зарралари энергиялари $\epsilon_i < \mu$ бўлган барча квант ҳолатларни тўлдирди. Юқорироқ энергияга эга бўлган квант ҳолатлари



18-расм.

тулган эмас. $T=0$ булганда ферми-газ түлик айниган ҳолда бўлади деб гапирилади. Бундай тақсимотга тўғри келадиган эгри чизиқ тўғри бурчакка айланиб қолади (17, б-расм). Худди шу расмнинг узида Больцман газ иёки бозе-газларнинг тақсимланишини тасвирлашнинг маъноси йўқ, чунки бу газлар учун $\mu < 0$ бўлади. Ферми-Дирак, Бозе-Эйнштейн ва Больцман тақсимотларининг таққосланиши алоҳида 18-расмда кўрсатилган.

4.7. КИМЁВИЙ ПОТЕНЦИАЛНИНГ ТЕРМОДИНАМИК МАЪНОСИ

Зарраларнинг сони ўзгарувчан булган системаларнинг термодинамикасига оид баъзи умумий муносабатлардан бошлаймиз. Агар системадаги зарралар сони N ўзгариши мумкин бўлса, у ҳолда системадаги зарралар сонининг ўзгариши ҳисобига газ ички энергиясининг ўзгаришини назарга олувчи $\mu^* dN$ ҳадни киритиш керак.

$$dU = TdS - PdV + \mu^* dN \quad (4.7.1)$$

μ^* катталик термодинамикада кимёвий потенциал деб аталади. Бу таърифдан қуйидаги келиб чиқади:

$$\mu^* = \left(\frac{\partial U}{\partial N} \right)_{V,S} = \left(\frac{\partial \Psi}{\partial N} \right)_{V,\nu} = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial N} \right)_{T,P} = \left(\frac{\partial I}{\partial N} \right)_{P,S} \quad (4.7.2)$$

Барча термодинамик катталикларни интенсив ва экстенсив катталикларга бўлиш мумкин. Интенсив катталиклар, шундай катталикларки, улар фақат жисмнинг ички ҳолатларига боғлиқ бўлиб, уларнинг улчамларига боғлиқ бўлмайди. Интенсив катталикларга температура ва босим мисол бўлади. Экстенсив катталиклар шундай катталикларки, улар системанинг ички ҳолати ўзгармаган ҳолда массасининг ўзгаришига пропорционал бўлади. Термодинамик потенциал Φ дан бошлайлик. Зарралари сони ўзгарувчан системалар учун у T , P ва N нинг функциясидир, яъни $\Phi = (T, P, N)$. T ва P ни доимий сақлаган ҳолда зарралар сонини α марта орттирамиз. Бунда Φ худди шунча марта ортади ва шунинг учун $\alpha\Phi = \Phi(T, P, \alpha N)$. Энди α ни шундай танлаймизки, бунда $\alpha N = 1$ бўлсин, яъни $\alpha = 1/N$. У ҳолда

$$\Phi = N\Phi(T, P, 1) \quad (4.7.3)$$

Бундан

$$\mu^* = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial N} \right)_{T, P} = \Phi(T, P, 1) \quad (4.7.4)$$

Шундай қилиб, μ^* кимёвий потенциал битта заррага нисбатан олинган термодинамик потенциал деб талқин қилиниши мумкин.

Бошқа термодинамик функциялар орқали кимёвий потенциал бундай содда талқин қилиниши мумкин эмас. Масалан, эркин энергия учун $\Psi = \Psi(T, VN)$ деб ёзиш мумкин. N ни α марта орттирганимизда фақат Ψ эмас, шунингдек, V ҳам шунча марта ортади, яъни $\alpha\Psi = \Psi(T, \alpha V, \alpha N)$. Яна $\alpha = 1/N$ деб олиб, қуйидагини ҳосил қиламиз:

$$\Psi = N\Psi\left(T, \frac{V}{N}, 1\right) \quad (4.7.5)$$

Зарралар сони N фақат кўпайтирувчи сифатида эмас, шунингдек, функция белгиси остида ҳам

$$\Psi = \left(T, \frac{V}{N}, 1\right) \text{ турибди. Шунинг учун}$$

$$\mu^* = \left(\frac{\partial \Psi}{\partial N} \right)_{T, V} \neq \Psi\left(T, \frac{V}{N}, 1\right) \quad (4.7.6)$$

μ^* ни термодинамик аниқланиши бир қийматли эмас. U ва S катталиклар ихтиёрий аддитив доимийлар U_0 ва S_0 аниқлигида топилган, бинобарин, Ψ ва Φ лар $U_0 - S_0$ T чизиқли функция аниқлигида топилган.

Ферми-Дирак ва Бозе-Эйнштейн статистикасига ўтиб, биз энтропиянинг (4.7.3) ва (4.7.4) ифодаларидан фойдаланамиз. Шунинг учун энтропиянинг орттирмаси учун қуйидагини оламиз:

$$dS = -k \sum_i \ln \frac{N_i}{Z_i - N_i} dN_i \quad (4.7.7)$$

Мувозанат ҳолатида муносабат ўринли бўлади ва бу муносабатдан $\ln \frac{N_i}{Z_i - N_i} = \frac{\mu - \epsilon_i}{kT}$ (чунки $A = e^{\mu/kT}$) эканлиги келиб чиқади. Шундай қилиб,

$$dS = -k \sum_i \frac{\mu - \epsilon_i}{kT} dN_i \quad (4.7.8)$$

$\sum_i \epsilon_i dN_i$ йиғинди ички энергия dU нинг орттирмасини

беради. Бундан ташқари $\Sigma dN = d\Sigma N = dN$. Натижада қуйидагини оламиз: $TdS = -\mu dN + dU$ ёки $d\Psi = \mu dN$

Бундан

$$\mu^* = \left(\frac{\partial \Psi}{\partial N} \right)_{T,V} = \mu \quad (4.7.9)$$

Бозе-Эйнштейн статистикасида ҳам шу нарса ўринлидир. Шундай қилиб, биз (4.7.4) ва (4.7.9) тақсимотларда μ катталиқ термодинамик маънода талқин қилинган кимёвий потенциал эканлигини исботладик.

4.8. НЕРНСТ ТЕОРЕМАСИ

1906 йилда термодинамика Нернст (1864—1941) томонидан эмпирик йўл билан кашф қилинган янги фундаментал қонун билан бойиди. Бу қонун Нернстнинг иссиқлик теоремаси деб ном олган. Нернст теоремаси термодинамиканинг бошқа қонунларидан манتيқий равишда келтириб чиқарилиши мумкин эмас, шунинг учун у купинча термодинамиканинг учинчи қонуни деб юритилади. Биз теореманинг дастлаб Нернст томонидан берилган ифодаси тўғрисида тўхтамаймиз. Бу кўринишда теорема фақат тарихий аҳамиятга эгадир. Биз теореманинг ҳозирги, асосан Планк томонидан берилган кенгайтирилган таърифини кўрамиз.

Нернст теоремасининг мазмуни икки таърифдан иборат бўлади. Биринчи таъриф чекли чегарага (лимитга) интилади. Шунинг учун жисмнинг абсолют ноль температурадаги энтропияси ҳақида гапириш мумкин. Бу фикрнинг маънога эга эканлиги агар энтропиянинг термодинамик таърифига мурожаат қилинса равшан бўлиб қолади:

$$S - S_0 = \int_{T_0}^T \frac{\delta Q}{T} \quad (4.8.1)$$

(интегралнинг системани бошланғич (нолинчи) ҳолатдан охирги ҳолатга квазистатик равишда ўтказувчи ихтиёрий йўл буйича олинишини таъкидлаб ўтамиз). Интеграл остидаги ифодада T температура махражда турибди. Шунинг учун интегралнинг $T \rightarrow 0$ да яқинлашиши ёки яқинлашмаслиги равшан бўлмайди. Ҳаммаси δQ нинг абсолют ноль яқинидаги табиатига боғлиқ бўлади. Нернст теоремасининг биринчи қисми-

да интеграл яқинлашади, деб тасдиқлашдан иборат-дир.

Нернст теоремасининг иккинчи қисми температу-раларнинг абсолют нолида системани бир мувозанат ҳолатдан иккинчи мувозанат ҳолатга ўтказувчи барча жараёнлар энтропия узгармаган ҳолда содир бўлади деб тасдиқлайди. Бу фикрдан шу нарса келиб чиқади-ки, $T \rightarrow 0$ да (4.8.1) интеграл интиладиган лимит сис-теманинг қандай охириги ҳолатда эканлигига боғлиқ булмайди.

Ҳар иккала қисмини бирлаштириб, Нернст теоре-масини шундай таърифлаш мумкин. Абсолют нолга яқинлашишда энтропия орттирмаси $S - S_0$ система ҳолатини характерловчи барча параметрларнинг (мас-алан, ҳажми, босими, агрегат ҳолати ва ҳ.) қабул қила-диган қийматларига боғлиқ булмайдиган аниқ муайян лимитга интилади. Нернст теоремаси шундай таъриф-ланиши мумкин. Абсолют нолга яқинлашишда сиссте-манинг абсолют энтропиясини ҳам, бунда сисстема-нинг ҳолатини характерловчи барча параметрларнинг қандай қийматлар қабул қилишидан қатъи назар, аб-солют нолга интилади.

Теореманинг биринчи қисмидан шу нарса келиб чиқадики, абсолют нолга яқинлашишда барча жисм-ларнинг C_p ва C_v иссиқлик сифимлари нолга интилади. Ҳақиқатан ҳам, фараз қилайлик, босим ўзгармас бўлсин. У ҳолда $\delta Q = C_p(T')dT'$

Нернст теоремаси қуйидаги

$$\int_0^T \frac{\delta Q}{T'} = \int_0^T \frac{C_p(T')}{T'} dT' \quad (4.8.2)$$

интегралнинг яқинлашишини талаб қилади. Бироқ, агар $T=0$ да C_p иссиқлик сифими нолга айланмаганда бун-дай бўлиши мумкин эмас эди. Акс ҳолда шундай $0 \leq T' \leq T$ температура интервалини топиш мумкин булар эдики, бу интервалда C_p ҳамма жойда нолдан фарқли булар ва, бинобарин, ишорасини сақлаган булар эди. Айтай-лик, C — бу интервалда C_p катталик модулининг ми-нимал қиймати булсин. У ҳолда ҳозирги интеграл мо-дули жиҳатидан қуйидаги

$$\int_0^T \frac{C}{T'} dT' = \int_0^T \frac{dT'}{T'} \quad (4.8.3)$$

интегралдан кичик бўлмас эди, бу интеграл эса логарифмик узоқлашади. Бинобарин, дастлабки $\int_T^C \frac{dT}{T} =$

$$= C \int_0^1 \frac{dT}{T} \quad \text{интеграл ҳам узоқлашадиган булиши лозим}$$

эди, бу эса Нернст теоремасига зиддир. Биз дуч келган зиддият бизнинг S_p тўғрисида айтган фикримизни тасдиқлайди. S , иссиқлик сифими ҳам худди шундай табиатда бўлиши шунга ўхшаб исбот қилинади.

Энди Нернст теоремасининг иккинчи қисмидан келиб чиқадиган натижаларга мурожаат қилайлик. Бунинг учун қуйидаги термодинамик муносабатлардан фойдаланамиз:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T = - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = - \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_N \quad (4.8.4)$$

Нернст теоремасидан абсолют нолда бу муносабатларнинг чап қисмларининг нолга айланиши келиб чиқади. Демак, ўнг томонлари ҳам нолга айланиши керак ва шунинг учун

$$\frac{1}{V_0} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \rightarrow 0, \quad \frac{1}{V_0} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_N \rightarrow 0 \quad (4.8.5)$$

Бу деган сўз, абсолют нолга яқинлашишда барча жисмларнинг иссиқликдан кенгайиш коэффициенти ва босим термик коэффициенти нолга интилиши керак.

4.9. ИССИҚЛИК СИФИМЛАРИ УЧУН ЭЙНШТЕЙН КВАНТ НАЗАРИЯСИ

Термодинамик мувозанат ҳолатида битта молекулага тўғри келадиган ўртача энергия қуйидаги ифода билан аниқланади:

$$\varepsilon = \frac{1}{N} \sum N_i \varepsilon_i = N_0 \sum q_i e^{-\alpha \varepsilon_i} = N$$

Нормалаш шартидан фойдаланилса, қуйидагини олиш мумкин:

$$\bar{\varepsilon} = \frac{\sum \varepsilon_i q_i e^{-\alpha \varepsilon_i}}{\sum q_i e^{-\alpha \varepsilon_i}} \quad (4.9.1)$$

ёки

$$\varepsilon = - \frac{1}{Z} \frac{dZ}{d\alpha} = - \frac{d}{d\alpha} (\ln Z) \quad (4.9.1a)$$

бу ерда

$$Z = \sum q_i r^{-\epsilon_i} = \sum q_i e^{-\epsilon_i/kT} \quad (4.9.2)$$

белгилаш қабул қилинди. (4.9.2) ифода статистик йиғинди ёки ҳолатлар йиғиндиси деб аталади ва статистик тадқиқотларда муҳим роль ўйнайди.

Мисол тариқасида бир ўлчовли гармоник осцилляторларни кўрайлик. Гармоник осцилляторларнинг энергия сатҳлари қуйидаги формула билан аниқланади:

$$\epsilon_i = (i + 1/2)h\nu \quad (4.9.3)$$

Ҳолатлар йиғиндиси учун қуйидаги муносабатни оламиз:

$$Z = e^{-\frac{h\nu}{2}} \sum_{i=0}^{\infty} e^{i\alpha h\nu} = \frac{e^{-\frac{h\nu}{2}}}{1 - e^{-\alpha h\nu}}$$

Осцилляторнинг ўртача энергияси учун эса

$$\epsilon = -\frac{d}{d\alpha} (\ln Z) = \frac{h\nu}{2} + \frac{h\nu}{e^{h\nu/kT} - 1} \quad (4.9.4)$$

ифода келиб чиқади. Охириги қўшилувчида биз а ни $1/(kT)$ билан алмаштирдик. $h\nu/2$ қўшилувчи гармоник осцилляторнинг ноль энергиясидир. У температурага боғлиқ эмас ва иссиқлик ҳаракатига ҳеч қандай алоқаси йўқ. Жисмларнинг иссиқлик сифимлари назариясида уни ташлаб юбориш мумкин. Агар шундай қилсак, бу ифоданинг кўриниши қуйидагича бўлади:

$$\epsilon = h\nu / [e^{h\nu/kT} - 1] \quad (4.9.5)$$

Бу формулани биринчи 1900 йилда Планк ўзининг иссиқлик нурланиши назариясига доир тадқиқотларида чиқарган эди. $h\nu \leq kT$ бўлганида, яъни юқори температураларда $e^{h\nu/kT} \approx 1 + h\nu/kT$ бўлади. Бундай яқинлашишда (4.9.5) формула классик формула

$$\epsilon = kT \quad (4.9.6)$$

га айланади. Шундай натижа бериши равшан, чунки $kT \gg h\nu$ бўлганда жуда кўп энергетик сатҳлар уйғонган бўлиб, уларнинг дискретлиги аҳамиятсиз бўлиб қолади.

Бир мольнинг ички энергияси қуйидагича ифодланади:

$$U = 3N\epsilon = 3U h\nu / [e^{h\nu/kT} - 1] \quad (4.9.7)$$

бу ерда N — Авогадро сони. Бундан қаттиқ жисмларнинг кристалл панжаралари атом иссиқлик сифими учун шундай ифодани оламиз:

$$C_v = \frac{dU}{dT} = \frac{3R \left(\frac{h\nu}{kT} \right)^2}{\left(e^{h\nu/kT} - 1 \right)} \quad (4.9.8)$$

Бу Эйнштейн формуласидир. Юқори температураларда $\frac{h\nu}{kT} \ll 1$ бўлганида бу формула классик формула

$C_v = 3R$ га ўтади. Бошқа чегаравий ҳол, яъни паст температураларда $\frac{h\nu}{kT} \gg 1$ бўлганида махраждаги бирни назарга олмаслик мумкин ва қуйидаги ифодани ҳосил қилиш мумкин:

$$C_v = 3R \left(\frac{h\nu}{kT} \right)^2 e^{-h\nu/kT} \quad (4.9.9)$$

$T \rightarrow 0$ да (4.9.9) ифодалар нолга интилади, Нернстнинг иссиқлик теоремаси ҳам шуни талаб қилар эди.

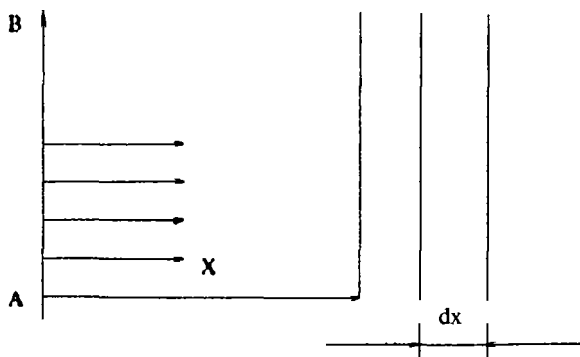
V. ГАЗЛАРДА КЎЧИШ ҲОДИСАЛАРИ

5.1. МОЛЕКУЛАЛАРНИНГ ЭРКИН ЮГУРИШ ЙЎЛИ БЎЙИЧА ТАҚСИМОТИ

Газда молекулаларнинг параллел дастаси тарқалмоқда, деб фараз қилайлик. Бу даста бошқа газ молекулаларидан ташкил топган ташқи даста бўлиши мумкин. Лекин даста ўша газнинг молекулаларидан ташкил топган бўлиши ҳам мумкин. Масалан, бирор вақт давомида газда маълум бир йўналишли тезликка эга бўлган молекулалар белгиланган деб тасаввур қилиш мумкин. J_0 — дастанинг ўзига перпендикуляр бўлган АВ текисликни кесиб ўтаётганидаги интенсивлиги булсин (19-расм). Ўша дастанинг АВ текисликдан x масофадаги J интенсивлигини топайлик. Қалинлиги dx , кўндаланг кесим юзи $S=1$ бўлган чексиз юпқа газ қатламини олайлик. Ундаги газ молекулалари сони: $nSdx$. Эффе́ктив кесимнинг таърифига мувофиқ, газнинг бир молекуласи билан тўқнашиш оқибатида дастадан чиқиб кетган зарраларнинг ўртача сони $J\sigma$ га тенг, $n dx$ молекулалар билан тўқнашиш оқибатида эса дастадан чиқиб кетган зарралар ўртача сони

$dN = J\sigma n dx = \frac{J}{\lambda} dx$, dx қатламидан ўтгандан сўнг даста интенсивлиги dN миқдор қадар камаяди, шунинг учун

$$dJ = -\frac{J}{\lambda} dx \quad (5.1.1)$$



19-расм.

Бу ифодани интеграллаш қуйидагини беради:

$$J = J_0 e^{-x/\lambda} \quad (5.1.2)$$

Сочилиш туфайли дастанинг интенсивлиги экспоненциал равишда камаяди. Шу билан боғлиқ равишда $1/\lambda$ ни сочилиш коэффициенти дейилади. (5.1.1) формулага мувофиқ, dx/λ катталиқ dx йўлда сочилиш эҳтимоллигини, $1/\lambda$ эса бирлик узунликда сочилиш эҳтимоллигини аниқлайди.

(5.1.2) формулани қуйидагича талқин қилиш ҳам мумкин. Агар N_0 катталиқ АВ юз орқали ўтган зарралар сони бўлса, у ҳолда x масофани тўқнашишсиз ўтган зарралар сони қуйидаги ифода билан аниқланади:

$$N = N_0 e^{-x/\lambda} \quad (5.1.3)$$

($x, x+dz$) қатламда тўқнашишга дуч келган зарралар сони: $|dN| = \frac{1}{\lambda} N_0 e^{-x/\lambda} dx$.

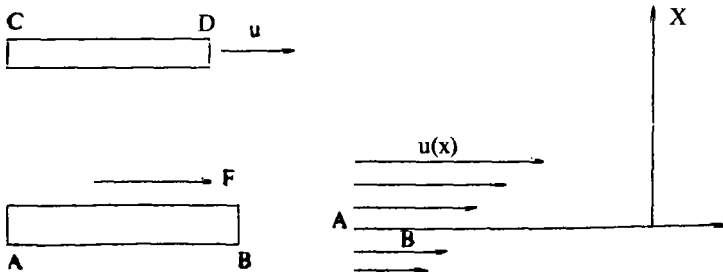
Зарралар тўқнашишсиз ўтган ўртача йўл:

$$x = \frac{1}{N_0} \int x dN = \frac{1}{\lambda} \int_0^{\infty} x e^{-x/\lambda} dx = \lambda \quad (5.1.4)$$

У, худди кутилганидек, эркин югуриш узунлиги λ билан мос тушади.

5.2. ГАЗЛАРНИНГ ИЧКИ ИШҚАЛАНИШИ ВА ИССИҚЛИК ЎТКАЗУВЧАНЛИГИ

Газларда ички ишқаланишнинг мавжудлиги қуйидаги мисолда намоиш қилинади. Иккита параллел АВ ва СД пластинкалар орасида ҳаво, газ бор (20-расм).



20-расм.

СД пластинка ҳаракат қилганида АВ пластинкага таъсир қилувчи ва ҳаракат томонига йўналган куч пайдо бўлади. Бу куч ички ишқаланиш кучининг ўзидир.

Молекуляр тузилиш нуқтани назаридан ички ишқаланиш кучларининг келиб чиқиши қуйидаги тарзда тушунтирилади. Агар газ тинч турса, у ҳолда унинг молекулалари тезликларининг барча йўналишлари тенг эҳтимолли бўлар эди. Ҳар бир молекуланинг уртача тезлиги ва уртача ҳаракат миқдори нолга тенг булар эди. Газнинг тартибли ҳаракати мавжуд бўлганида молекуланинг ўртача тезлиги нолга эмас, балки $u=u[x]$ га тенг. Бу тезлик қаралаётган молекула эга буладиган $g=mu$ ҳаракат миқдори билан боғлиқ. Уни тартибли ҳаракат миқдори дейишга шартлашамиз. АВ текисликдан юқоридаги молекулалар унинг остидаги молекулалардан кўра каттароқ, тартибли ҳаракат миқдорига эга бўлади. АВ текислик юқорисидаги фазодан унинг остидаги фазога ўтган молекулалар АВ текислик остидаги фазода ўзи тўқнашган молекулаларга уз тартибли ҳаракат миқдорининг бир қисмини беради. Бу қуйидагича намоён бўлади: АВ текислик остидаги газга u тезлик томонига йўналган куч таъсир қилади. Худди шундай, секинроқ молекулалар «пастки» фазодан «юқориги» фазога утиб, тўқнашишларда АВ текислик устидаги молекулалардан тартибли ҳаракат миқдорининг бир қисмини тортиб олади. Натижада юқориги фазодаги газга u тезликка қарши йўналишда тормозловчи куч таъсир қилади. Бу кучлар ички ишқаланиш кучлари бўлади.

Ички ишқаланишнинг вужудга келишини тушунтириш учун қуйидаги ўхшатиш фойдалидир. Икки темир йўл платформаси параллел рельслар бўйича бир оз фарқланувчи тезликлар билан ҳаракат қилмоқда. Платформалардаги юкчилар ўз платформасидан қўшни платформага қум солинган қоғларни ташламоқдалар. Равшанки, бунинг оқибатида тезроқ ҳаракатланаётган платформа тормозланади, секинроқ ҳаракатланаётгани эса тезлашади.

Энди ички ишқаланиш ҳодисасини миқдорий жиҳатдан текшираемиз. АВ текисликда бирлик S юзни оламиз (21-расм). Координаталар бошини ҳам шу текисликда жойлаймиз. Ҳар секундда газ молекулалари шу S юз орқали олиб ўтадиган ҳаракат миқдорини ҳисоблаймиз. S юзни бирлик вақтда юқоридан пастга кесиб

ўтувчи молекулалар сони $z=1/6$ nv формула билан аниқланади, яъни қуйидагига тенг: $N_0=1/6$ nv . Бу молекулаларнинг N таси S юз олдида тўқнашишсиз x йул ўтган бўлсин. N сон $N = N_0 e^{-\nu\lambda}$ формуладан аниқланади. Бу формуладан x ва $x + dx$ орасидаги қатламда охириги тўқнашишга дуч келган молекулалар сони

$$dN = \frac{1}{\lambda} N_0 e^{-\frac{x}{\lambda}} dx = \frac{nv}{6\lambda} e^{-\frac{x}{\lambda}} dx \quad (5.2.1)$$

га тенг эканлигини топамиз. Бу қатламда тўқнашишда молекула $g(x)$ ҳаракат миқдори олади ва тўқнашишсиз ҳаракатланиб, бу ҳаракат миқдорини S юз орқали олиб ўтади. Барча N_0 молекулаларнинг S юз орқали бирлик вақтда олиб ўтган ҳаракат миқдори

$$G_+ = \int g(x) dN \quad (5.2.2)$$

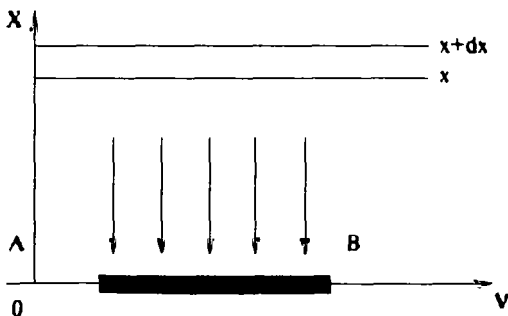
интеграл орқали аниқланади. Эркин югуриш узунлиги масофасида u тезлик кам ўзгаргани туфайли $g(x)$ функцияни x нинг даражалари бўйича қаторга ёйиш, бу қаторнинг чизикли ҳади билан чекланиш мумкин, яъни $g(x)=g_0 e^{-x/\lambda}$. Бу яқинлашишда:

$$G = g \int dN + \frac{nv}{6\lambda} \frac{dg}{dx} \int_0^{\infty} e^{-\frac{x}{\lambda}} x dx$$

Интегралларни ҳисоблаб чиқиб, қуйидагини топамиз:

$$G_+ = \frac{1}{6} nv g_0 + \frac{1}{6} nv \lambda \frac{dg}{dx} \quad (5.2.3)$$

Бу ифодани $G_+ = 1/6$ $nv g(\lambda)$ кўринишда ёзиш мумкинлигини таъкидлаймиз. Бундан кўринишича, G_+ ни ҳисоблашда, гўё S юзга томон учиб бораётган барча молекулалар бу юздан λ масофада охириги марта тўқнаш-



21-расм.

ган ва кейин ўнг томон тўқнашишсиз ҳаракат қилган деб мулоҳаза юритиш мумкин. Молекулалар охириги тўқнашишларда дуч келган S юздан $\pm\lambda$ масофадаги n концентрациянинг қийматини олиш керак деб ҳисоблаш кўпол хато бўлар эди. Ҳисоблашнинг бундай усулини фақат кўчирилувчи g миқдорга нисбатан қўллаш мумкин, лекин n концентрацияга нисбатан мумкин эмас.

(5.2.3) га ўхшаш, пастдан юқорига учиб борувчи молекулалар шу йўналишда

$$G = \frac{1}{6} n v g_0 - \frac{1}{6} n v \lambda \frac{dg}{d\lambda} \quad (5.2.3a)$$

ҳаракат миқдори олиб ўтади деб тасдиқлаш мумкин. S юз орқали X ўқнинг мусбат йўналишида (пастдан юқорига) ҳар секундда олиб ўтиладиган тўла ҳаракат миқдори (5.3) ни (5.2.3a) дан айириш билан топилади. У қуйидагига тенг:

$$G = -\frac{1}{3} n v \lambda \frac{dg}{dx} = -\frac{1}{3} n m v \lambda \frac{dU}{dx} \quad (5.2.4)$$

Бу кўчиш АВ текислик бўйлаб таъсир қилувчи

$$\tau_n = \eta \frac{du}{dx} \quad (5.2.5)$$

қовушоқлик тангенциал кучланиш кўринишида намоён бўлади, бунда

$$\eta = 1/3 m n v \lambda \quad (5.2.6)$$

Биз фақат ички ишқаланишнинг Ньютон қонунини ҳосил қилиб қолмай, балки ички ишқаланиш μ коэффициенти учун ҳам ифода топдик.

Худди шундай тарзда иссиқлик ўтказувчанлик ҳодисасини ҳам текшириш мумкин. Бу ерда ҳаракат миқдори кўчиши ўрнига гап энергия кўчиши ҳақида кетади. Иссиқлик сифимлар классик назарияси ўринли бўлган температуралар соҳасида молекула энергияси температурага пропорционал ва $E=mc$, T кўринишда ифодаланиши мумкин, бунда cv газнинг ҳажми доимий бўлгандаги иссиқлик сифими. Газ X ўқига перпендикуляр бўлган икки ўтказувчан текисликлар орасида жойлашган ва бу текисликларнинг T_1 ва T_2 температураси ўзгармас бўлсин. У ҳолда, худди шунга ўхшаш ҳолда ҳаракат миқдори узатилиши қандай рўй берган бўлса, худди шундай тарзда иссиқлик узатилиши юз беради.

Иссиқлик оқимини ҳисоблаш учун (5.2.4) формуладан (унда g импульсни $E = mc_v T$ энергияга алмаштириб) фойдаланиш мумкин. Бу ҳолда

$$q = -\frac{1}{3} n m v \lambda c_v \frac{dT}{dx} \quad (5.2.7)$$

ҳосил бўлади. Бу формуладан газнинг иссиқлик ўтказувчанлик коэффициенти ифодасини оламиз:

$$x = \frac{1}{3} n m v c_v \lambda \quad (5.2.8)$$

5.3. ГАЗЛАРДА ДИФФУЗИЯ

«Нишонланган» молекулаларнинг n_1 ва «нишонланмаган» молекулаларнинг n_2 концентрациялари труба ўқи йўналишида ўзгаради деб фараз қиламиз. Бу ўқни X координата ўқи деб қабул қиламиз. Агар зарраларнинг $n = n_1(x) + n_2(x)$ умумий концентрацияси ва газ температураси ўзгармас қолаверса, у ҳолда босим ҳам бутун газ ҳажмида ўзгармас бўлади. Шунинг учун газда макроскопик ҳаракат пайдо бўлмайди ва молекулалар аралashi фақат диффузия ҳисобига бўлиши мумкин. 1 газ молекулалари ва 2 газ молекулалари қарама-қарши йўналишларда — каттароқ концентрацияли жойлардан кичикроқ концентрацияли жойларга томон — диффузияланади. Ҳодисани миқдорий тавсифлаш учун диффузион оқим тушунчасини киритамиз. Γ диффузион оқим деб, концентрация градиентига тик йўналган бирлик юз орқали бирлик вақтда диффузияланиб ўтувчи мазкур тип молекулалар сонига айтилади. Диффузия назариясининг вазифаси диффузион оқимларни ҳисоблашдан иборат.

Диффузия вақтида иккала газнинг Γ_1 ва Γ_2 оқимларини ҳисоблаш учун (5.2.4) формуладан фойдаланиш мумкин. Бу ҳолда g «кўчириладиган катталик» ролини газлар нисбий концентрациялари $c_1 \approx n_1/n$ ва $c_2 \approx n_2/n$ ўйнайди. Уларни (5.2.4) формулага қўйиб, биринчи газ диффузион оқими ифодасини топамиз:

$$\Gamma_1 = -\frac{1}{3} n \bar{v} \lambda \frac{dc_1}{dx} = -\frac{1}{3} \int \bar{v} \lambda \frac{dn_1}{dx} \quad (5.3.1)$$

Иккинчи газ учун ҳам шундай ифода ёзамиз. Шундай қилиб,

$$\Gamma_1 = -Dn \frac{dc_1}{dx}, \quad \Gamma_2 = -Dn \frac{dc_2}{dx}, \quad (5.3.1a)$$

Тўла концентрация $n=n_1+n_2$ ўзгармас қолгани учун, (5.3.1a) формулаларни

$$\Gamma_1 = -Dn \frac{dn_1}{dx}, \quad \Gamma_2 = -Dn \frac{dn_2}{dx} \quad (5.3.2)$$

кўринишда ёзиш ҳам мумкин. Лекин, агар n катталиқ ўзгармас бўлмаса, балки бирор сабаб (масалан, куч майдони ёки температура градиенти) таъсирида фазода ўзгарадиган бўлса, у ҳолда (5.3.2) формулалар яроқсиз бўлиб қолади. Бундай ҳолларда умумий (5.3.1a) формулалардан фойдаланиш керак.

$n=n_1+n_2$ тўла концентрациянинг ўзгармаслигидан

$\frac{dn_1}{dx} + \frac{dn_2}{dx} = 0$, бинобарин, $\Gamma_1 = -\Gamma_2$ эканлиги келиб чиқади. Иккала газ диффузион оқимлари катталиги бўйича бир хил, аммо қарама-қарши йўналган.

(5.3.1a) формулалар диффузион оқимнинг концентрация градиентига пропорционал эканлигини кўрсатади. Бу — Фик қонуни. D катталиқ диффузия коэффициентини дейилади. Ўздиффузия ҳолида

$$D = 1/3v\lambda \quad (5.3.3)$$

ифода билан аниқланади.

VI. ФАЗАВИЙ МУВОЗАНАТ ВА ФАЗАВИЙ ЎЗГАРИШЛАР

6.1. ФАЗАЛАР ВА ФАЗАВИЙ ЎЗГАРИШЛАР

1. Моддада системанинг бошқа қисмларидан ажралиш чегараси билан ажралган, бинобарин, системадан механик йул билан чиқариб олиниши мумкин булган, физик жиҳатдан бир жинсли макроскопик қисми фаза дейилади. Масалан, ёпиқ идишда бирор массали сув бўлиб, унинг устида ҳаво билан сув буғи аралашмаси бор деб фараз қилайлик. Бу система икки фазали система дейилади. У икки фазадан: суюқ (сув) ва газсимон (ҳаво билан буғ аралашмаси) фазалардан иборат. Агар ҳаво бўлмаганида эди, у ҳолда ҳам системада икки фаза: суюқ (сув) ва газсимон (сув буғи) фазалари бўлар эди. Сувга муз парчаларини ташлаймиз. Система уч фазали системага айланади ва қаттиқ (муз), суюқ (сув) ва газсимон (ҳаво билан сув буғи аралашмаси) фазалардан таркиб топган бўлади. Сувга бирор миқдорда спирт қушамиз. Фазалар сони узгармайди, чунки сув билан спирт аралашиб физик жиҳатдан бир жинсли суюқлик ҳосил қилади. Аммо сувга симоб қушилса, симоб сув билан аралашмайди ва икки суюқ фазали (симоб ва сув) система ҳосил булади. Газсимон фаза илгаридек битта бўлади; у ҳаво билан сув буғи ва симоб буғи аралашмасидан иборат бўлади. Сувга ош тузи парчалари ташланса, икки қаттиқ фазали (муз ва қаттиқ ош тузи) система ҳосил бўлади. Фазалар сонини ҳисоблаганда у ёки бу фазанинг яхлит бир жисм бўлиши ёки бир-биридан ажралган бир неча қисмлардан иборат бўлишининг аҳамияти йўқ. Масалан, ҳаводаги туман томчилари (ҳаво билан сув буғи аралашмаси) иборат икки фазали системани ташкил қилади. Системада бир неча қаттиқ ёки суюқ фазалар бўлиши мумкин. Лекин унинг таркибида биттадан ортиқ газсимон фаза бўлмайди, чунки барча газлар ўзаро аралашиб кетади.

2. Фазалар ҳақидаги таълимотнинг энг муҳим масаласи — икки ёки бир неча фазадан таркиб топган системанинг мувозанатда бўлиш шарт-шароитини аниқлашдир. Мувозанат ўз ичига механик ва иссиқлик мувозанатларини олади. Иссиқлик мувозанати бўлиши учун

системанинг барча фазалари бир хил температурага эга бўлиши зарур. Механик мувозанатнинг зарурий шарты бир-бирига тегишувчи фазалар чегараларининг ҳар икки томонида босимларнинг тенг бўлишидир. Дарвоқе, охирги шарт фақат ажралиш чегаралари ясси бўлган ҳолдагина қатъий туғридир. Эгри чегаралар ҳолида бу шарт сирт таранглик кучлари таъсири билан бузилади. Масалан, суюқлик ва унинг буғи ажралиш чегарасида мувозанат ҳолатида $P_2 - P_1 = \sigma K$ босимлар фарқи мавжуд бўлади, бунда $K = \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}$ — бу сиртнинг ўртача эгрилиги. Аввал биз фазаларнинг ажралиш чегаралари ё ясси, ё уларнинг эгрилиги кичик деб фараз қилиб, уларнинг эгрилигини эътиборга олмаймиз. Эгриликнинг таъсири алоҳида ҳисобга олинади.

6.2. КИМЁВИЙ БИР ЖИНСЛИ БЎЛГАН МОДДАНИНГ ФАЗАВИЙ МУВОЗАНАТ ШАРТИ

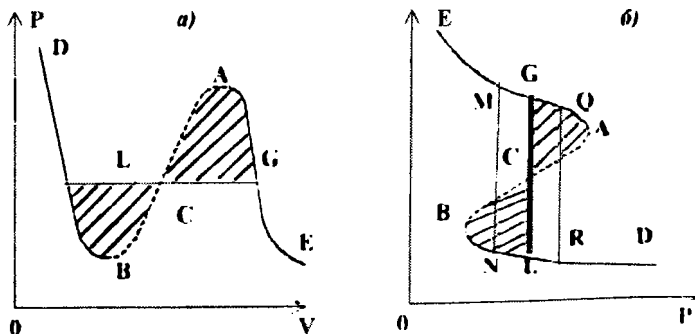
1. Бу бобда биз фақат кимёвий жиҳатдан бир жинсли бўлган моддаларнинг фазавий ўзгаришларини текшираемиз. Бир-бирига айлана оладиган 1 ва 2 фазалардан иборат системани қараймиз. m_1 — биринчи фазанинг, m_2 — иккинчи фазанинг массаси бўлсин. Модданинг бу фазалардаги солиштира термодинамик потенциалларини ϕ_1 ва ϕ_2 орқали белгилаймиз. Бутун системанинг термодинамик потенциали $\Phi = m_1\phi_1 + m_2\phi_2$ кўринишда ифодаланади. Системанинг босими ва температураси ўзгармас бўлсин. У ҳолда фазавий ўзгаришлар вақтида ϕ_1 ва ϕ_2 катталиклар ўзгармайди, чунки улар фақат температура ва босимнинг бир қийматли функцияларидир. Тушунарлики, модданинг $m = m_1 + m_2$ тўла массаси ҳам ўзгармайди. Фақат m_1 ва m_2 массалар ўзгариши мумкин. Бу ўзгаришлар ϕ термодинамик потенциал қаралаётган шароитда мумкин бўлган энг кичик қиймат оладиган йўналишда юз бериши керак. Агар $\phi_1 < \phi_2$ бўлса, у ҳолда 1 фазанинг 2 фазага ҳар қандай айланиши Φ нинг камайиши билан биргаликда содир бўлади. Бутун 1 фаза турғунроқ 2 фазага ўтгунча бу айланиш давом этади. У ҳолда система бир фазали бўлиб қолади, унинг термодинамик потенциали эса $m\phi_2$ минимал қийматга эришади. Аксинча, агар $\phi_1 > \phi_2$ бўлса, у ҳолда 2 фаза 1 фазага айланади. Фақат

$$\varphi_1(P, T) \approx \varphi_2(P, T) \quad (6.2.1)$$

шарт бажарилганидагина фазалар бир-бири билан мувозанатда булади. Демак, фазалар мувозанати шарти уларнинг солиштирма термодинамик потенциаллари тенг бўлишидир.

Жисмнинг U энергияси ва S энтропияси ихтиёрий аддитив доимийлар катталигига тартибдаги аниқлик билан аниқланади. Шунинг учун, $\Phi = U - TS + PV$ ва унинг солиштирма $\varphi(P, T)$ қиймати температуранинг ихтиёрий чизиқли функцияси қийматига аниқлик билан аниқланади. Шу туфайли пайдо буладиган бир қийматлимаслик (6.2.1) шартдан чиқариб ташланиши керак. Бунинг учун, $d\varphi = -sdT + VdP$ ифодани биргина бошланғич ҳолат асосида интеграллаш йули билан $\varphi_1(P, T)$ ва $\varphi_2(P, T)$ солиштирма термодинамик потенциалларни аниқлаш тўғрисида келишиб олиш етарли. (6.2.1) шартнинг маъноси қуйидагича: ҳар қандай фазавий ўзгаришларда солиштирма термодинамик потенциал катталиги ўзгармасдир. Демак, модда ҳолатининг барча ўзгаришлари вақтида унинг солиштирма термодинамик потенциали ҳамма вақт узлуксиз ўзгаради. Бу жиҳатдан у бошқа физик катталиклардан — солиштирма ҳажм, солиштирма энтропия ва иссиқлик сиқими, электр ва магнит киритувчанлик, электр ўтказувчанлик ва ҳоказолардан фарқ қилади, бу катталиклар фазавий ўзгаришлар вақтида, қоидага кўра, сакрашсимон ўзгаради.

3. (6.2.1) шартни суюқликнинг бугга айланиши ва аксинча, бугнинг суюқликка айланиши жараёнларига татбиқ этамиз. Ван-дер-Ваальс тенгламасига бўйсунан-



22-расм.

диган модданинг критик температурадан пастдаги бир-бир изотермасини оламиз (22-расм). Изотерманинг йўғон чизилган EG ва LD тармоқлари модданинг турғун ҳолатларини — газсимон ва суюқ ҳолатларини тасвирлайди. GA қисм — ўта тўйинган буғга, LB қисм — ўта исиган суюқликка мос келади. Улар ингичка туташ чизиқлар билан тасвирланган. Нуқталари модданинг абсолют турғунмас ҳолатларини тасвирлайдиган ACB тармоқ пунктир чизиқ билан кўрсатилган LCG йўғон горизонтал участка икки фазали ҳолатдаги модданинг изотермасини тасвирлайди. Бу ишни тўлароқ, (6.2.1) шарт ёрдамида ҳам қилиш мумкин. Модда ҳолатини тасвирловчи нуқта изотерма бўйлаб кўчиб борганида, температура узгармас ($dT = 0$) булганлиги туфайли, солиштирма термодинамик потенциал ўзгариши учун ушбуни ёзиш мумкин:

$$d\phi = VdP, \quad \phi = \int VdP \quad (6.2.2)$$

6.3. УЧЛАНМА НУҚТАЛАР. ҲОЛАТ ДИАГРАММАЛАРИ

1. Энди кимёвий бир жинсли модданинг бир-бири билан мувозанатда турган учта фазаси бор деб фараз қилайлик. Қаттиқ фаза, суюқлик ва унинг буғидан иборат система бунга мисол була олади. Мувозанат булиши учун учта шарт бажарилиши зарур:

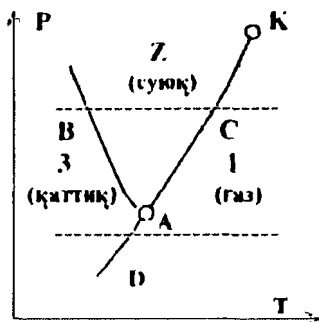
$$\varphi_1(P, T) = \varphi_2(P, T)$$

$$\varphi_2(P, T) = \varphi_3(P, T)$$

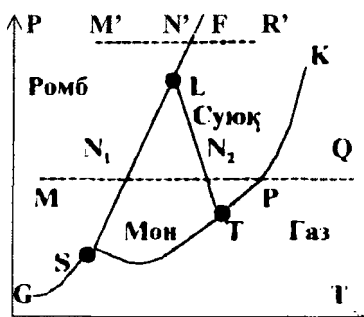
$$\varphi_3(P, T) = \varphi_1(P, T)$$

Биринчи шарт — суюқлик ва унинг буғи орасидаги, иккинчи шарт — суюқлик ва қаттиқ фаза орасидаги, учинчи шарт — қаттиқ фаза ва буғ орасидаги мувозанат шартларидир. Бу уч шарт бир-биридан мустақил эмас. Уларнинг ҳар бири қолган иккитасининг натижасидир (1). Системанинг биринчи тенгламаси газ ва суюқлик орасида мувозанат эгри чизигини, яъни 1—2 буғланиш эгри чизигини текисликда тасвирлайди (23-расм). Иккинчи тенглама қаттиқ ва суюқ фазалар орасида 2—3 мувозанат эгри чизигини тасвирлайди. У эриш эгри чизиги дейилади. Эриш эгри чизиги ва буғланиш эгри чизиги учланма нуқта деб аталадиган А нуқтада

кесишади. 3—1 сублимация эгри чизиги, яъни қаттиқ ва газсимон фазалар орасида мувозанат эгри чизиги ҳам учланма нуқтадан ўтиши керак. Бу бевосита (1) нинг учинчи тенгламасидан келиб чиқади. Демак, учала фаза, умуман айтганда, фақат бир нуқтада, худди учланма нуқтада, яъни температура ва босимнинг аниқ маълум қийматларидагина бир-бири билан мувозанатда бўлиши мумкин.



23-расм.



24-расм.

Учланма нуқтада 3—1 сублимация эгри чизиги 1—2 буғланиш эгри 1—2 чизигига нисбатан тикроқ кўтарилади. Ҳақиқатда, бу эгри чизикларнинг оғмалиги

$$\frac{dP_{12}}{dT} = \frac{q_{12}}{T(V_1 - V_2)}, \quad \frac{dP_{13}}{dT} = \frac{q_{13}}{T(V_1 - V_3)}$$

Клапейрон-Клаузиус тенгламаларидан аниқланади. Бу ифодаларнинг махражлари деярли ўзаро тенг, чунки суюқ ва қаттиқ фазаларнинг солиштирма ҳажмларини эътиборга олмаслик мумкин. Бундан ташқари, термодинамиканинг биринчи бош қонунига асосан, учланма нуқтада $q_{13} = q_{12} + q_{23}$. Демак, $q_{13} > q_{12}$, шунинг учун эса $\frac{dP_{13}}{dT} > \frac{dP_{12}}{dT}$.

Сув учун учланма нуқта нормал атмосфера босимида эриш нуқтасидан 0,008° қадар юқорида туради. Учланма нуқтада босим тахминан 4,58 мм сим. уст. ни ташкил этади. Сувнинг учланма нуқтаси Кельвин термодинамик абсолют температуралар шкаласини тузишда, шунингдек, Цельсий амалий халқаро температуралар шкаласини тузишда асосий репер нуқта бўлиб хизмат қилади.

2. Буғланиш, эриш ва сублимация эгри чизиклари РТ текисликни 1, 2, 3 соҳага бўлади. (23-расм). 1-соҳадаги ҳар бир нуқтага модданинг газсимон ҳолати, 2-соҳага — суюқ ҳолати, 3-соҳага қаттиқ ҳолати мос келади. Кўрсатилган уч мувозанат эгри чизиклари жойлашган РТ текислик ҳолат диаграммаси дейилади. Ҳолат диаграммаси у ёки бу жараён вақтида қандай фазавий ўзгаришлар юз бериши тўғрисида хулоса чиқариш имконини беради. Масалан, ўзгармас босимда иситилмоқда деб фараз қилайлик. Ҳолат диаграммасида бундай жараён горизонтал тўғри чизик билан тасвирланади. Агар бу тўғри чизик учланма нуқтадан юқорида, лекин критик нуқтадан пастда ўтса, бу ҳолда у В нуқтада эриш эгри чизигини, С нуқтада эса буғланиш эгри чизигини кесиб ўтади. Демак, қаттиқ жисмни исита борганда у аввал эрийди (В нуқта), кейин эса суюқлик буғланади (С нуқта). Агар мазкур тўғри чизик учланма нуқтадан пастда ўтса, бу ҳолда у фақат сублимация эгри чизигини бирор D нуқтада кесиб ўтади, бу нуқтада қаттиқ жисмнинг бевосита газсимон ҳолатга ўтиши юз беради. Оралиқ ҳолат бўлмайди.

3. Энди кимёвий бир жинсли модданинг тўрт ва ундан ортиқроқ сондаги фазалари бир вақтда мавжуд бўлиши мумкинлиги ҳақидаги масалани қўяйлик. Мувозанат бўлиши учун (1) тинидаги олтига тенглама

$$\varphi_1(P, T) = \varphi_3(P, T)$$

$$\varphi_2(P, T) = \varphi_2(P, T)$$

$$\varphi_3(P, T) = \varphi_1(P, T)$$

ўринли бўлиши керак, улардан фақат учтаси эса мустақил бўлади. Бу масала геометрик жиҳатдан кўринишидаги тенгламалар билан ифодаланадиган учта фаза мувозанати эгри чизигининг умумий кесишиш нуқтасини топишга келтирилади. Лекин учта эгри чизик, умуман айтганда, бир нуқтада эмас, балки уч нуқтада кесишади. Бир нуқтада кесишиши истисно ҳол бўлиб, уни амалда ҳисобга олмаса ҳам бўлади. Бунинг физик маъноси қуйидагича: кимёвий бир жинсли модданинг тўрт ва ундан ортиқ сондаги фазалари ҳеч қандай босим ва температурада ўзаро мувозанатда тура олмайди. Бир-бири билан мувозанатда тура оладиган фазаларнинг максимал сони учдан ортиқ бўла олмайди.

Ҳолат диаграммасида температура ва босимнинг қандай қийматларида модданинг қандай мувозанатли ҳолатларда тура олиши ҳамда у ёки бу жараён давомида модданинг қачон ва қандай фазавий ўзгаришларга дуч келиши яққол кўришиб турибди. Мисол тариқасида 24-расмда олтингугуртнинг соддалаштирилган ҳолат диаграммаси тасвирланган. Олтингугурт икки хил кристалл модификацияда — моноклин ва ромбик модификацияда мавжуд бўлиши мумкин. Шу боисдан ҳолат диаграммасида учта учланма нуқта бор: булар S, T, L нуқталардир. Моноклин модификация соҳаси STL учбурчак билан чегараланган. Ромбик модификация соҳаси GSLF эгри чизиқдан юқорида ётади. Уй температураси ва нормал босимда, олтингугурт ромбик кристалларини олиб, босимни ўзгармас сақлаб, уларни қиздиради. Бу жараённи MN_1N_2Q горизонтал тўғри чизиқ тасвирлайди. Бу тўғри чизиқ икки хил кристалл модификация мувозанати эгри чизигини кесиб ўтган N_1 нуқтада ромбик кристалллар моноклин кристаллларга айланади (атмосфера босимида N_1 нуқтага $95,5^0$ C температура мос келади). N_2 нуқтада ($119,2^0$ C температурада) моноклин кристалллар эрийди. P нуқтада ($444,60^0$ C температурада) суюқ олтингугурт қайнайди. Моддани совитганда бу ўзгаришлар тескари тартибда юз беради. Агар ромбик кристаллларни L учланма нуқтадагидан (1200 амт) юқори босимдаги M' ҳолатда олинса, у ҳолда $M'M'$ изобара L нуқтадан юқорида ўтади. Шунинг учун ромбик кристаллларнинг моноклин кристаллларга айланиши юз бермайди. Ромбик кристалллар N' нуқтада тўғридан-тўғри эрийди.

6.4. ИККИНЧИ ТУР ФАЗАВИЙ ЎЗГАРИШЛАР

1. Ҳар бир фазавий ўзгариш модда хоссаларини хактерловчи қандайдир катталикларнинг сакрашсимон ўзгариши билан бирга кузатилади. ϕ (T, P) солиштирма термодинамик потенциал ҳар қандай ўзгаришларда ҳам узлуксиз ўзгаради. Бироқ, унинг ҳосилалари узилиши (сакраб ўзгариши) мумкин. ϕ (T, P) функциянинг биринчи ҳосилалари сакрашсимон ўзгарадиган бўлган фазавий ўзгаришларни биринчи тур фазавий ўзгаришлар дейилади. Ўша функциянинг биринчи ҳосилалари узлуксизлигича қоладиган, аммо иккинчи ҳосил-

лалари сакрашсимон ўзгарадиган фазавий ўзгаришларни иккинчи тур фазавий ўзгаришлар дейилади.

Аввал биринчи тур фазавий ўзгаришларни қарайлик.

$$S = - \left(\frac{\partial \varphi}{\partial T} \right)_P, \quad V = - \left(\frac{\partial \varphi}{\partial P} \right)_T \quad (6.4.1)$$

булгани учун бундай ўзгаришларни s солиштирма энтропиянинг, ёки V солиштирма ҳажмнинг, ёки бир вақтда бу иккала катталиқнинг сакрашсимон ўзгариши характерлайди. Солиштирма энтропиянинг сакрашсимон ўзгариши фазавий ўзгаришларнинг иссиқлик ажралиши ёки ютилиши (масалан, эриш, буғланиш ёки сублимация иссиқлиги) билан биргаликда юз беришни билдиради. Модданинг бирлик массасини 1-ҳолатдан 2-ҳолатга квазистатик равишда ўтказиш учун унга бериш керак бўлган q иссиқлик миқдори:

$$q = T(S_2 - S_1) \quad (6.4.2)$$

ифода орқали аниқланади. Биз ҳозиргача қараб чиққан барча фазавий ўзгаришлар (эриш, сублимация, кристалланиш) иссиқлик ажралиши ёки ютилиши билан биргаликда боради. Шунинг учун эса улар биринчи тур фазавий ўзгаришларга мансубдир.

Энди иккинчи тур фазавий ўзгаришларни қарайлик. (6.4.1) формулалардан бундай ўзгаришларда s ва v катталиқлар узлуксиз бўлиб қолавериши келиб чиқади. Бу шуни билдиради: иккинчи тур фазавий ўзгаришларда иссиқлик ажралмайди ёки ютилмайди, шунингдек, модданинг солиштирма ҳажми ўзгармайди. Иккинчи тур фазавий ўзгаришларда солиштирма термодинамик потенциалнинг барча ёки баъзи иккинчиси ҳосилалари узилишига эга бўлади. Ҳар бир фаза учун бу ҳодисалар узлуксиздир ва қуйидаги кўринишда ифодаланиши мумкин:

$$\left(\frac{\partial^2 \varphi}{\partial T^2} \right)_P = - \left(\frac{\partial \varphi}{\partial T} \right)_{PP} = - \frac{C_P}{T}$$

$$\frac{\partial^2 \varphi}{\partial T \partial P} = \frac{\partial^2 \varphi}{\partial P \partial T} = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P, \quad \frac{\partial^2 \varphi}{\partial P^2} = \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$$

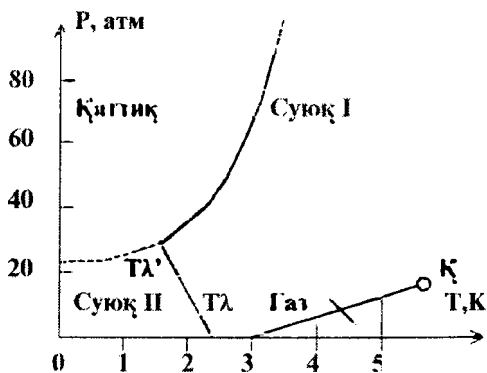
Улар фақат иккинчи тур фазавий ўзгаришларда узилишга эга бўлади. Бу формулалардан кўриниб туриши-

ча, иккинчи тур фазавий ўзгаришлар модданинг қуйидаги: 1) C_p солиштирма иссиқлик сифими,

2) $\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)$ иссиқликдан кенгайиш коэффициентини,

3) $\gamma = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)$ изотермик сиқилиш коэффициентидан иборат уч катталикдан бири ёки бир нечасининг сакрашсимон ўзгариши билан биргаликда юз беради.

2. Иккинчи тур фазавий ўзгаришларга ажойиб мисол — оддий суюқ гелийнинг (у гелий I дейилади) гелий II дейиладиган бошқа суюқ модификацияга айланиши бўлади. Гелийнинг ҳолат диаграммаси 1-расмда келтирилган. Гелий газсимон, қаттиқ фазаларда, I ва II икки суюқ модификацияларда мавжуд бўлиши мумкин. Гелий ҳолат диаграммасининг характерли хусусияти — унда сублимация эгри чизигининг йўқлигидир. Агар суюқ гелий I совитилса, бу ҳолда λ — нуқта дейиладиган тамомила аниқ (ташқи босимга боғлиқ бўлган) температурада у иккинчи тур фазавий ўзгаришга дучор бўлиб, суюқ гелий II га айланади. Бу суюқ модификация абсолют ноль температура суюқлигича қолаверади. Фақат гелий шундай хоссага эга. Барча бошқа моддалар абсолют ноль температурада фақат қаттиқ ҳолатда тура олади.



25-расм.

3. Клапейрон-Клаузиус тенгламаси иккинчи тур фазавий ўзгаришлар ҳолида ўз маъносини йўқотади. Бундай ўзгаришлар учун

$$\frac{dP}{dT} = \frac{q}{T(V_1 - V_2)} \quad (6.4.3)$$

тенгламанинг ўнг томонида сурат ва махраж нолга айланади ва у 0/0 аниқмаслик кўринишини олади. Иккинчи тур фазавий ўзгаришлар ҳолида Клапейрон-Клаузиус тенгласини Эренфест (1880—1933) муносабатлари билан алмаштириш керак. Бу муносабатларни келтириб чиқаришга ўтамиз.

Эренфест муносабатлари — иккинчи тур фазавий ўзгаришларда s солиштирма энтропиянинг ва v солиштирма ҳажмнинг узлуксизлиги натижаларидир. Агар қандайдир фазанинг s солиштирма энтропияси температура ва босим функцияси тарзида қаралса, бу ҳолда унинг дифференциали учун қуйидаги ифодани ёзиш мумкин:

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T dP$$

ёки

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P = \frac{C_P}{T}, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T = - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad (6.4.4)$$

муносабатлардан фойдалансак, у ҳолда

$$dS = \left(\frac{C_P}{T} \right) dT - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dP \quad (6.4.5)$$

Бу муносабатни ҳар бир фаза учун ёзамиз:

$$dS_1 = \left(\frac{C_{1P}}{T} \right) dT - \left(\frac{\partial V_1}{\partial T} \right)_P dP$$

Мувозанат эгри чизигида T , P ва $(T + dT, P + dP)$ нуқталарни оламиз. У ҳолда dP/dT катталиқ бу эгри чизиқ оғмалигини аниқлайди. Бундан ташқари, иккинчи тур фазавий ўзгаришларда солиштирма энтропиянинг бўлиши туфайли $ds_1 = ds_2$ бўлади. Бундан

$$(C_{2P} - C_{1P}) \frac{\partial T}{T} \left[\left(\frac{\partial V_2}{\partial T} \right)_P - \left(\frac{\partial V_1}{\partial T} \right)_P \right] dP$$

ёки қисқача

$$\Delta C_P = T \Delta \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \frac{d'P}{d'T} \quad (6.4.6)$$

бунда Δc_p ва $\Delta \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)$ — фазавий ўзгаришларда c_p ва $\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$ катталикларнинг сакрашсимон ўзгаришларини билдиради. (6.4.6) муносабат — Эренфестнинг биринчи муносабатидир.

Эренфестнинг иккинчи муносабати худди шундай йўл билан ҳосил қилинади. Фақат бунда s солиштирма энтропияни температура ва солиштирма ҳажм функцияси тарзида қараш керак. Бу муносабат

$$\Delta C_V = -T \Delta \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \frac{\partial V}{dT} \quad (6.4.7)$$

кўринишда бўлади.

Эренфестнинг учинчи муносабати V ва P нинг функцияси тарзида қараладиган солиштирма энтропиянинг узлуксиз бўлиши шартидан ҳосил қилинади. Шундай йўл билан

$$\Delta \left(\frac{dV}{dT} \right)_P = \Delta \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \frac{\partial V}{dT} \quad (6.4.8)$$

учинчи муносабатни топамиз. Ниҳоят, Эренфестнинг тўртинчи муносабати T ва P нинг функцияси тарзида қараладиган V солиштирма ҳажмнинг узлуксизлик шартидан ҳосил қилинади. У қуйидаги кўринишга эга:

$$\Delta \left(\frac{dV}{dT} \right)_P = -\Delta \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \frac{\partial P}{dT} \quad (6.4.9)$$

Тушунарлики, (6.4.7), (6.4.8) ва (6.4.9) формулаларда dv/dT , dv/dP , dP/dT ҳосилалар мос мувозанат эгри чизиқлари бўйлаб олинади.

Аммо шуни айтиш керакки, Эренфестнинг юқорида келтирилган фазавий ўзгаришлар классификацияси ва унга асосланган термодинамик назариянинг қўлланилиши соҳаси чегараланган.

МАСАЛАЛАР ЕЧИШГА ДОИР МИСОЛЛАР

1-мисол. $m = 10^{-18}$ г массали чанг заррачаси ҳавода муаллақ турибди. Ҳаво қатламининг чанг заррачаларининг концентрацияси 1% дан кўпга фарқ қилмайдиган қалинлиги аниқлансин. Бутун ҳажмда ҳавонинг ҳарорати T бир хил ва 300 К га тенг.

Ечиш. Чанг заррачаларининг мувозанатли тақсимоотида уларнинг концентрацияси фақатгина тик йўналган ўқ билан мос келувчи f нинг координатасига боғлиқ бўлади. Бу ҳолда чанг заррачаларининг тақсимооти га Больцман формуласини қўллаш мумкин:

$$N = n_0 e^{U/(kT)} \quad (1)$$

Оғирлик кучининг бир жинсли майдонида $U = mgz$ булганлигидан,

$$n = n_0 e^{-mgz/(kT)} \quad (2)$$

Масаланинг шартига кўра, концентрациянинг Δh баландлик бўйича ўзгариши n га нисбатан кам ($\Delta h/n = 0,01$), шунинг учун ҳам концентрациянинг ўзгариши Δn ни унча катта булмаган хатолик билан дифференциал dn га алмаштириш мумкин.

(2) ифодани z бўйича дифференциаллаб, қуйидагини оламиз:

$$dn = -n_0 (mg/(kT)) e^{-mgz/(kT)} dz$$

$$N_0 e^{-mgz/(kT)} = n \text{ эканлигидан,}$$

$$dn = -(mg/(kT)) n dz.$$

Бундан бизни қизиқтирувчи координата ўзгаришини топамиз:

$$dz = \frac{kT}{mg} \frac{dn}{n}$$

Манфий ишора координатанинг мусбат ўзгариши ($dz > 0$) нисбий концентрациянинг камайишига ($dn < 0$) мос келишини кўрсатади. Манфий ишорани ташлаб юборамиз (мазкур ҳолда у аҳамиятга эга эмас) ва dz , dn дифференциалларни Δz , Δn чекли орттирмалар билан алмаштирамиз:

$$\Delta z = \frac{kT}{mg} \frac{\Delta n}{n}$$

Бу формулага катталикларнинг $\Delta n/n = 0,01$, $k =$

$1.38 \cdot 10^{-23}$ Ж/К, $T = 300\text{К}$, $m = 10^{-21}$ кг, $g = 9,81$ м/с²
қийматларини қўямиз ва ҳисоблаб, натижани топамиз:

$$\Delta z = 4,23 \text{ мм.}$$

Олинган натижадан кўриниб турибдики, ҳатто шундай кичик чанг заррачаларининг ($m=10^{-18}$ г) концентрацияси ҳам баландлик узгариши билан жуда тез узгарар экан.

2-мисол. Идишда модда миқдори $\nu=1,2$ моль булган газ сақланади. Бу газни идеал газ сифатида қараб, тезликлари ν энг катта эҳтимолий тезлик ν_0 нинг $0,001$ қисмидан кам бўлган молекулалар сони ΔN аниқлансин.

Ечиш. Масалани ечиш учун молекулаларнинг нисбий тезликлар ($u = \nu/\nu_0$) бўйича тақсимотидан фойдаланиш қулай. Нисбий тезликлари u дан $u+\Delta u$ гача ораликда жойлашган молекулаларнинг сони

$$dN(u) = (4N/\sqrt{\pi})e^{-u^2} u^2 du$$

формула билан аниқланади; бу ерда N — молекулаларнинг тўлиқ сони.

Масаланинг шартига кўра, бизни қизиқтирадиган молекулаларнинг максимал тезлиги $\nu_{\max} = 0,001 \nu$, бундан $u_{\max} = \nu_{\max}/\nu_0 = 0,001$. u нинг бундай қийматлари учун (1) ифодани жиддий қисқартириш мумкин. Чиндан ҳам $u \ll 1$ учун $e^{-u^2} \approx 1-u^2$ ни оламиз. $u = (0,001)^2 = 10^{-6}$ қийматни бирга нисбатан эътиборга олмай, (1) ифодани

$$dN(u) = (dN/\sqrt{\pi})u^2 du \quad (2)$$

қуринишда ёзамиз. Бу ифодани u бўйича 0 дан u_{\max} гача чегарада интеграллаб, қуйидагини оламиз:

$$\Delta N = (4N/\sqrt{\pi}) \int_0^{u_{\max}} u^2 du = (4N/\sqrt{\pi}) \left(u^3/3 \Big|_0^{u_{\max}} \right)$$

$$\text{ёки } \Delta N = (4N/3\sqrt{\pi}) u_{\max}^3 \quad (3)$$

(3) даги молекулалар сони N ни модда миқдори ва Авогадро доимийси орқали ифодалаб, ҳисоблаш формуласини топамиз:

$$\Delta N = \left(4v N_A / 3\sqrt{\pi} \right) u_{\max}^3 \quad (4)$$

v , N_A катталикларнинг қийматларини (4) га қўйиб ҳисобласак:

$$\Delta N = \frac{4 \cdot 1,2 \cdot 6,02 \cdot 10^{23}}{3 \cdot 1,77} \cdot (10^{-3})^3 \text{ та молекула} = 5,44 \cdot 10^{14} \text{ та}$$

молекула.

3-мисол. Молекулаларнинг импульслар бўйича тақсимот функцияси $f(p)$ ни билган ҳолда импульс квадратининг уртача қиймати $\langle p^2 \rangle$ аниқлансин.

Ечиш. Импульс квадратининг ўртача қиймати $\langle p^2 \rangle$ ни ўртача қийматни ҳисоблашнинг умумий қоида­сига биноан аниқлаш мумкин:

$$\langle p^2 \rangle = \frac{\int_0^{\infty} p^2 f(p) dp}{\int_0^{\infty} f(p) dp} \quad (1)$$

Молекулаларнинг импульслар бўйича тақсимот функцияси

$$f(p) = 4\pi \left(1/2\pi m k T \right)^{3/2} e^{-p^2 / (2mkT)} p^2 \quad (2)$$

қуринишга эга. Бу ∞ тақсимот функцияси аллақачон бирга нормаллаштирилган, яъни $\int f(p) dp = 1$. Нормаллаштиришни ҳисобга олиб, (1) формулани бошқачароқ кўринишда ёзамиз:

$$\langle p^2 \rangle = \int_0^{\infty} p^2 f(p) dp \quad (3)$$

$f(p)$ нинг (2) формула бўйича ифодасини (3) форму­лага қўямиз ва p га боғлиқ бўлмаган катталикларни интеграл белгисидан ташқарига чиқарамиз:

$$\langle p^2 \rangle = 4\pi \left(1/2\pi m k T \right)^{3/2} \int_0^{\infty} p^4 e^{-p^2 / (2mkT)} dp$$

Бу интегрални, $a = 1/2mkT$ деб қўйиб, жадвал ин­тегрални кўринишига келтириш мумкин:

$$\int_0^{\infty} x^4 e^{-ax} dx = 3/8 \sqrt{\pi a^{-5/2}}$$

Бизнинг ҳолимизда бу қуйидагини беради:

$$\langle p^2 \rangle = 4\pi \left(1/2\pi m k T \right)^{3/2} \cdot 3/8 \sqrt{\pi \left(1/2mkT \right)^{-5/2}}$$

соддалаштириш ва қисқартиришлардан кейин қуйида-
гини топамиз:

$$\langle p^2 \rangle = 3mkT$$

4-мисол. Карбонат ангидрид гази молекуласи эркин югуриш йўлининг ўртача узунлиги $\langle l \rangle$ нормал шароитда 40 нм га тенг. Молекуланинг ўртача арифметик тезлиги $\langle v \rangle$ ва 1 с давомида молекулага урилишлар сони f аниқлансин.

Ечиш. Молекуланинг ўртача арифметик тезлиги

$$\langle v \rangle = \sqrt{8RT / \pi M}$$

формула бўйича аниқланади, бунда M — модданинг моляр массаси.

Сон қийматларни қўйиб, ҳисобласак,

$$\langle v \rangle = 362 \text{ м/с}$$

1 с да молекула тўқнашишларининг ўртача сони $\langle z \rangle$ молекуланинг ўртача тезлиги $\langle v \rangle$ нинг эркин югуриш йўлининг ўртача узунлиги $\langle l \rangle$ га нисбати билан аниқланади:

$$\langle z \rangle = \langle v \rangle / \langle l \rangle$$

Бу формулага $\langle v \rangle = 362 \text{ м/с}$, $\langle l \rangle = 40 \text{ нм} = 4 \cdot 10^{-8} \text{ м}$ қийматларни қўйиб қуйидагини оламиз:

$$\langle z \rangle = 9,05 \cdot 10^9 \text{ с}^{-1}$$

5-мисол. Узунликлари $l = 10 \text{ см}$ дан бўлган иккита юпқа деворли коаксиал цилиндрлар умумий ўқлари атрофида эркин айланишади. Катта цилиндрнинг радиуси $R = 5 \text{ см}$. Цилиндрлар орасида улчами $d = 2 \text{ мм}$ бўлган тирқиш бор. Иккала цилиндр ҳам нормал шароитда ҳавода турибди. Ички цилиндрни ўзгармас $n = 20 \text{ с}^{-1}$ частота билан айлантирилди. Ташқи цилиндр тормозланган. Бўшатилаганидан қанча вақт ўтганидан кейин ташқи цилиндр $n = 1 \text{ с}^{-1}$ айланиш частотасига эга бўлиши аниқлансин. Ҳисоблашларда цилиндрлар нисбий тезликларининг ўзгариши инобатга олинмасин. Ташқи цилиндрнинг массаси $m = 100 \text{ г}$.

Ечиш. Ички цилиндр айланганда ҳаво қатлами унинг орқасидан эргашади ва айланма ҳаракатда қатнаша бошлайди. Амалда бу цилиндр сирти ёнидаги ҳаво қатлами вақт ўтиши билан цилиндр сиртидаги нуқталар тезлигидек, яъни $v = 2\pi n_1(R-d)$ чизиқли тезликни олади. $d \ll R$ эканлигидан, қўйидагини тахминан ёзиш мумкин:

$$v \approx 2\pi n_1 R \quad (1)$$

Ички ишқаланиш натижасида импульс моменти газнинг қўшни қатламларига ва пировардида ташқи цилиндрга узатилади. t вақт оралиғида ташқи цилиндр $L = pR$ импульс моментини олади, бунда p ташқи цилиндр Δt вақтда олган импульс. Бундан

$$p = L/R \quad (2)$$

Бошқа томондан

$$p = \eta (dv/dz) S \Delta t \quad (3)$$

бу ерда η — динамик қовушоқлик, dv/dz — тезлик градиенти, S — цилиндр сиртининг юзаси ($S = 2\pi R$)

(2) ва (3) ифодаларнинг ўнг томонларини тенглаштириб ва топилган тенгликдан изланаётган вақт оралиғи Δt ни ифодалаб қуйидагини оламиз.

$$\Delta t = \frac{L}{\eta R (dv/dz) S} \quad (4)$$

Бу формулага кирувчи L , dv/dz ва S катталикларни топамиз. Импульс моменти $L = J\omega_2$. Бунда J — цилиндрнинг инерция моменти ($J = mR^2$); m — унинг массаси; ω_2 — ташқи цилиндрнинг бурчак тезлиги ($\omega_2 = 2\pi n_1$). Буни ҳисобга олиб, қуйидагини ёзамиз:

$$L = mR^2 \cdot 2\pi n_1 = 2\pi m R n_1$$

Тезлик градиенти

$$\frac{dv}{dz} = \frac{v}{z} = \frac{v}{d}$$

Цилиндрнинг юзаси $S = 2\pi R l$.

L , dv/dz , S ларнинг ифодаларини (4) га қўйсақ,

$$\Delta t = \frac{m d n_1}{\eta v l}$$

Бу ерда v ни (1) бўйича алмаштириб, қуйидагини топамиз:

$$\Delta t = \frac{m d n_1}{2\pi \eta R / n_1} \quad (5)$$

Ҳавонинг динамик қовушоқлиги $\eta = 17,2$ мкПа с = $1,72 \cdot 10^{-5}$ Па с. (5) га кирувчи катталикларнинг қийматларини қўйиб, ҳисобласак

$$\Delta t = \frac{100 \cdot 10^{-3} \cdot 2 \cdot 10^{-3} \cdot 1}{2 \cdot 3,14 \cdot 1,72 \cdot 10^{-5} \cdot 5 \cdot 10^{-2} \cdot 10 \cdot 10} c = 18,5 c.$$

А д а б и ё т л а р

1. *Куни Ф. М.* Статистическая физика и термодинамика. М.: «Высшая школа», 1983.
2. *Мультановский В. В.* Курс теоретической физики. 11 том, М: «Просвещение», 1982.
3. *Маматқулов Р.* Термодинамика ва статистик физика (маърузалар матни). Тошкент, «Университет», 1998.
4. *Румер Ю. Б., Рывкин М. С.* Термодинамика, статистическая физика и кинетика. М.: Наука, 1997.
5. *Маматқулов Р., Турсунов А. А., ...* Термодинамика буйича масалалар тўплами. Тошкент, «Ўзбекистон», 1993.
6. *Маматқулов Р., Турсунов А. А., Маматқулов Б. Р.* Статистик физика ва кинетика масалалар тўплами. Тошкент, «Ўзбекистон», 1993.

МУНДАРИЖА

<i>К и р и ш</i>	4
----------------------------	---

I. Мувозанатдаги системалар термодинамикаси

1.1. Термодинамикада асосий тушунчалар.	6
1.2. Иссиқлик сигими	15
1.3. Энергия қойдаси. Термодинамиканинг биринчи қойдаси	16
1.4. Газнинг иссиқлик сигими	20
1.5. Биринчи қойданинг изожараёнларга татбиқи	21
1.6. Термодинамиканинг иккинчи қойдаси . Клаузиус таърифи. Энтропия узгаришининг система иссиқлигига боғлиқлиги	23
1.7. Айланма жараёнлар . С. Карно цикли	26
1.8. Термодинамика аксиоматикаси . Ихтиёрий термодинамик системада энтропия тушунчасини умумлаштириш . Нернст қойдаси. Термодинамиканинг учинчи қойдаси	29
1.9. Энтропия ва унинг хоссалари . Каратеодори қойдаси	35
1.10. Нернст теоремаси (Квант ҳолатлари асосида)	39
1.11. Термодинамик катталикларнинг зарралар сонига боғлиқлиги . 41	
1.12. Термодинамик коэффициентлар . Политропик жараёнлар . Ички энергия ва ҳажм	44
1.13. Мувозанатдаги тизимлар термодинамикаси	47
1.14. Мувозанатли классик ва квант система статистикаси	49

II. Термодинамиканинг иккинчи қойдаси

2.1. Газлар диффузиясида энтропиянинг ортиши . Гиббс парадокси 53	
2.2. Термодинамиканинг иккинчи қойдасини турли хил тушуниш . 55	
2.3. Термодинамик функциялар	57
2.4. Термодинамик функциялар методи ҳақида умумий мулоҳазалар	60
2.5. Жоуль-Томсон эффектининг термодинамик назарияси	63
2.6. Ле-Шателье-Броун принципи ва термодинамик мувозанатнинг барқарорлиги	66
2.7. Термодинамика қонунлари амалий татбиқи . Ван-дер-Ваальс газлари термодинамикаси	69

III. Модда молекуляр-кинетик назариясининг энг содда масалалари

3.1. Фотон газининг босими	76
3.2. Кинетик энергиянинг эркинлик даражалари бўйлаб текис тақ- симланиши	77

3.3. Иссиқлик сифимлари классик назариясининг етарли эмаслиги. Квант назарияси ҳақида тушунча (сифат жиҳатидан қараш).	78
--	----

IV. Статистик тақсимотлар

4.1. Эҳтимоллик назариясидан элементар маълумотлар	81
4.2. Максвелл тезликлари тақсимоти қонуни	82
4.3. Максвелл-Больцман тақсимоти қонуни.	87
4.4. Больцман тақсимоти ва планеталарнинг атмосфераси	89
4.5. Энтропия ва эҳтимоллик.	89
4.6. Ферми-Дирак ва Бозе-Эйнштейн статистикаси	91
4.7. Кимёвий потенциалнинг термодинамик маъноси	95
4.8. Нернст теоремаси.	97
4.9. Иссиқлик сифимлари учун Эйнштейн квант назарияси	99

V. Газларда қўшиш ҳодисалари

5.1. Молекулаларнинг эркин югуриш йули буйича тақсимоти	102
5.2. Газларнинг ички ишқаланиши ва иссиқлик ўтказувчанлиги	103
5.3. Газларда диффузия.	107

VI. Фазавий мувозанат ва фазавий ўзгаришлар

6.1. Фазалар ва фазавий ўзгаришлар.	109
6.2. Кимёвий бир жинсли булган модданинг фазавий мувозанат шarti.	110
6.3. Учланма нуқталар. Ҳолат диаграммалари.	112
6.4. Иккинчи тур фазавий ўзгаришлар.	115
<i>Адабиётлар</i>	125

ЎЗБЕКИСТОН РЕСПУБЛИКАСИ ОЛИЙ
ВА ЎРТА МАХСУС ТАЪЛИМ ВАЗИРЛИГИ

ТЕРМИЗ ДАВЛАТ УНИВЕРСИТЕТИ

Эргаш Йўлдошев **ТЎРАЕВ**
Шокиржон Холмуродов **ЖЎРАЕВ**
Йўлдош Тўраевич **ТЎРАЕВ**

ТЕРМОДИНАМИКА ВА СТАТИСТИК ФИЗИКА

Дарслик

«Шарқ» нашриёт-матбаа
акциядорлик компанияси
Бош таҳририяти
Тошкент — 2002

Муҳаррир *И. Шоймардонов*
Бадий муҳаррир *А. Мусохўжаев*
Техник муҳаррир *Р. Бобохонова*
Мусахҳиҳ *Ж. Тошрова*

Теришга берилди 27.09.2002. Босишга рухсат этилди 15.11.2002.
Бичими 84x108^{1/32}. Таймс гарнитураси. Офсет босма. Шартли босма
табоғи 6,7. Нашриёт ҳисоб табоғи 5,4. Адади 2000 нусха. Буюртма
№ 4048. Баҳоси келишилган асосда.

«Шарқ» нашриёт-матбаа
акциядорлик компанияси босмахонаси,
700083, Тошкент шаҳри, Буюк Турон, 41.