

**Ўзбекстан Республикасы Жоқары ҳәм орта арнаўлы  
билим министрлиги**

**Бердақ атындағы Қарақалпақ мәмлекетлик  
университети**

**Улыўма физика кафедрасы**

**Б. Әбдикамалов**

# **МОЛЕКУЛАЛЫҚ ФИЗИКА**

**пәни бойынша лекциялар текстлери**

**Физика қәнигелигиниң 1-курс студентлери  
ушын дүзилген**

Интернеттеги адреси [www.abdikamalov.narod.ru](http://www.abdikamalov.narod.ru)

**Нөкис 2007**

## Мазмуны

Механика хәм молекулалық физика курслары ушын жазылған улыўмалық кирисиў	3
§ 2-1. Көп бөлөкшелерден туратуғын системаларды үйрениў усыллары	5
§ 2-2. Математикалық түсиниклер	10
§ 2-3. Системалардың макроскопиялық хәм микроскопиялық ҳаллары.	21
§ 2-4. Бирдей итималлықлар постулаты хәм эргодик гипотеза.	23
§ 2-5. Макроҳаллар итималлығы.	27
§ 2-6. Флуктуациялар.	33
§ 2-7. Максвелл бөлистирилиўи.	37
§ 2-8. Басым	45
§ 2-9. Температура	47
§ 2-10. Больцман бөлистирилиўи.	49
§ 2-11. Энергияның еркинлик дәрежеси бойынша бөлистирилиўи.	54
§ 2-12. Броун қозғалысының мәниси.	56
§ 2-13. Максвелл-Больцман бөлистирилиўи.	57
§ 2-14. Термодинамиканың биринши басламасы.	60
§ 2-15. Дифференциал формалар хәм толық дифференциаллар.	64
§ 2-16. Қайтымлы хәм қайтымсыз процесслер.	66
§ 2-17. Жыллылық сыйымлылығы.	68
§ 2-18. Идеал газлердеги процесслер.	75
§ 2-19. Идеал газ энтропиясы.	83
§ 2-20. Цикллық процесслер.	89
§ 2-21. Температуралардың абсолют термодинамикалық шкаласы.	93
§ 2-22. Термодинамиканың екинши басламасы.	96
§ 2-23. Термодинамиканың екинши басламасына берилген анықламалар.	102
§ 2-24. Термодинамикалық потенциаллар хәм термодинамикалық орнықтылық шәртлери.	104
§ 2-25. Молекулалардағы байланыс күшлери.	111
§ 2-26. Фазалар хәм фазалық өтиўлер.	116
§ 2-27. Газ ҳалынан суйық ҳалға өтиў.	120
§ 2-28. Клапейрон-Клаузиус теңлемеси.	121
§ 2-29. Ван-дер-Ваальс теңлемеси.	124
§ 2-30. Джоул-Томсон эффекти.	128
§ 2-31. Бет керими.	133
§ 2-32. Суйықлықлардың пуўланыўы хәм қайнаўы.	137
§ 2-33. Осмослық басым.	139
§ 2-34. Қатты денелердиң симметриясы.	141
§ 2-35. Қатты денелердиң жыллылық сыйымлылығы.	148
§ 2-36. Қатты денелердиң жыллылық кеңейиўи.	156
§ 2-37. Көшиў процесслери.	159
Қосымшалар	164-198

## Механика ҳам молекулалық физика курслары ушын жазылған улыўмалық кирисиў

Улыўма физика курсының «Механика» ҳам «Молекулалық физика» бөлимлери бойынша лекциялар мазмуну Өзбекстан Республикасы университетлериниң физика кәнигелиги студентлери ушын дүзилген оқыў бағдарламасы тийкарында дүзилди. Курсты үйрениў барысында студентлер ноқат кинематикасынан баслап материаллық ноқатлар системасы кинематикасы, динамиканың барлық тийкаргы ызымлары ҳам дәстүрге айланған жоқары оқыў орынлары механикасы материаллары менен танысады.

Курсты өтиў барысында релятивистлик механикаға әдеўир итибар берилген. Студентлер Лоренц түрлендириўлери ҳам оннан келип шығатуғын нәтийжелер, релятивистлик қозғалыс теңлемеси, жоқары тезликлер ушын сақланыў ызымларын толығырақ үйренеди.

Математикалық аңлатпаларды жазыў kitapларда қолланылатуғын шрифтларда әмелге асырылған. Векторлар жуўан ҳәриплерде жазылған. Мысалы  $\mathbf{v}$  тезлик векторына сәйкес келетуғын болса,  $v$  сол вектордың сан мәнисин береді.

Бөлшек белгиси ретинде көбирек / белгиси қолланылған. Бирақ тийисли орынларда  $\frac{1}{\mu}$  ямаса  $\frac{1}{2}$  түрдеги жазыўлар да пайдаланылады. Сол сыяқлы туўындыларды белгилеў ушын да еки түрли жазыў усылы келтирилген. Мысалы  $d/dt$  ямаса  $\frac{d}{dt}$  (дара туўындылар жағдайында  $\frac{\partial}{\partial t}$ ) белгилери. Бул жазыўлардың барлығы да лекция текстлерин оқыўды жеңиллестириў ушын пайдаланылған.

Курста көп санлы бөлекшелерден туратуғын системаларды үйрениўдиң математикалық тийкарлары, молекулалардың ҳәр қыйлы параметрлер бойынша бөлистирилиўлери әдеўир орын алады. Соның нәтийжесинде студент статистикалық физикаға тиккелей байланыслы болған билимлерди үйренеди. Буннан кейин физикадағы термодинамикалық усылларды өзлестириў басланады. Бул жерде термодинамиканың басламалары ҳам олардан келип шығатуғын нәтийжелер толық көлемде келтирилген.

Барлық «Молекулалық физика» курсларындағдай молекулалық өз-ара тәсир етисетуғын реал газлер физикасына әдеўир дыққат аўдарылған. Бул жерде барлық нәтийжелер тийкарынан Ван-дер-Ваальс теңлемесиниң жәрдеминде келтирилип шығарылған. Қатты денелердиң қурылысындағы симметриялық ызымлықлар, қатты денелердиң жыллылық сыйымлылығы машқалалары толығы менен шолынған. «Молекулалық физика» бөлими көшиў процесслерин үйрениў менен жуўмақланады.

Лекциялар текстлеринде зәрүрли болған формулалар тийкарынан СИ ҳам СГС системаларында жазылған.

Лекциялар текстлери еки бөлимге (механика ҳам молекулалық физика) бөлінген. Ҳәр бир бөлимде параграфлар менен формулалар өз алдына номерленген. Мысалы § 1-10 параграфы механика бөлиминиң 10-параграфын, § 2-10 болса молекулалық физика бөлиминиң 10-параграфын аңлатады.

Лекцияларды дүзиўде тарийхый әдебият кең түрде пайдаланылды. Мәселен Ньютон ызымлары баян етилгенде оның 1686-жылы биринши рет жарық көрген «Натурал философияның математикалық басламасы» («Натурал философия басламасы» деп те аталады) китабынан алынған мағлыўматлар пайдаланылады. Соның менен бирге лекция курсы 19-әсирдиң ақырында жазылған Петроград университети профессоры О.Д.Хвальсонның «Физика курсы» китабынан мағлыўматлар

келтирилген. Бул мағлыұматлар физика илимине болған көз-қараслардың бизиң күнлеримизге ше-  
кем қандай өзгерислерге ушырағанлығын айқын сәўлендиреди.

Жоқарыда айтылғанлар менен бир қатарда лекция текстлерин таярлаўда соңғы ўақытлары  
раўажланған еллер жоқары оқыў орынлары менен колледжлеринде кеңнен танылған әдебиятлар да  
колланылды. Олардың ишинде екеўин атап өтемиз:

1. David Halliday, Robert Resnick, Jearl Walker. Fundamentals of Physics. John Wiley & Sons, Inc.  
New York Chichester Brisbane Toronto Singapore. 1184 p.

2. Peter J. Nolan. Fundamentals of College Physics. WCB. Wm. C. Brown Publishers. Dubuque,  
Iowa. Melbourne, Australia. Oxford, England. 1070 p.

Жоқарыда айтылғанлар менен бир қатарда лекциялар курсын таярлаўда тийкарынан  
төмендеги оқыў қураллары менен сабақлықлар басшылыққа алынды:

А.Н.Матвеев. Механика и теория относительности. «Высшая школа». Москва. 1976. 416 с.

И.В.Савельев. Курс общей физики. Книга 1. Механика. Москва. «Наука». 1998. 328 с.

Д.В.Сивухин. Общий курс физики. Том 1. Механика. Изд. «Наука». Москва. 1974. 520 с.

С.П.Стрелков. Механика. Изд. «Наука». Москва. 1975. 560 с.

С.Э.Хайкин. Физические основы механики. Изд. «Наука». Москва. 1971. 752 с.

А.Н.Матвеев. Молекулярная физика. Изд. «Высшая школа». М. 1987. 360 с.

Д.В.Сивухин. Общий курс физики. Том 88. Термодинамика и молекулярная физика. Изд.  
«Наука». М. 1975. 552 с.

Д.В.Сивухин. Умумий физика курси. Термодинамика ва молекуляр физика. Тошкент.  
«Ўқитувчи». 1984.

А.К.Кикоин, И.К.Кикоин. Молекулярная физика. Изд. «Наука». М. 1976. 480 с.

А.К.Кикоин, И.К.Кикоин. Умумий физика курси. Молекуляр физика. Тошкент. «Ўқитувчи».  
1978.

## § 2-1. Көп бөлекшелерден туратуғын системаларды үйрениу ұсыллары

Көп бөлекшелерден туратуғын системаларды үйрениудің ұсыллары. Материаллық нокат пенен абсолют қатты дене түсинигинің пайдаланылыу шеги. Материаллық дене модели. Атомлар менен молекулалардың массалары. Заттың муғдары. Затлардың агрегат халлары. Агрегат халлардың тийкарғы белгилери. Идеал газ модели. Динамикалық, статистикалық хәм термодинамикалық ұсыллар.

**Материаллық нокат хәм абсолют қатты дене моделлерин пайдаланыу шеклери.** Механикада қәсийетлери материаллық нокат хәм абсолют қатты дене деп аталыушы материаллық денелер қозғалысы қаралады. Бул денелерди үйренгенде, бириншиден, олардың ишки қурылысы менен сыртқы өлшемлери инабатқа алынбайды. Екиншиден ишки қурылыс пенен өлшемлер есапқа алынған жағдайларда бул түсиниклер денелер ийелеп турған көлемдеги инерттиликтің бөлистирилиуин бериу ұшын исленди. Соның менен бирге бул бөлистирилиу ұақыт бойынша өзгермейди деп есапланды. Демек, механикада материаллық денелердің ишки қурылысы хәм ишки қозғалыслары изертленбейди. Сонлықтан материаллық нокат пенен абсолют қатты дене моделлери материаллық денелердің ишки қәсийетлерин үйрениу ұшын жарамайды. Бул ишки қурылыс пенен ұсы қурылысты пайда ететуғын бөлекшелердің қозғалысы пайда ететуғын қәсийетлерди үйренгенде айрықша әхмийетке ийе.

**Материаллық дене модели.** Барлық материаллық денелердің атомлар менен молекулалардан туратуғынлығы мәлим. Бул атомлар менен молекулалардың қурылысы да белгили. Сонлықтан бир бири менен базы бир нызамлық пенен тәсирлесетуғын, соған сәйкес қозғалатуғын атомлар менен молекулалардың жыйнағы материаллық денениң модели болып табылады. Ал денелерди қураушы атомлар менен молекулалардың өзлери де қарап атырылған жағдайларға сәйкес моделлер болып қабыл етилиуи мүмкин. Бир жағдайларда оларды материаллық нокатлар, екинши жағдайларда абсолют қатты материаллық денелер, үшінши жағдайларда олардың ишки қурылысы менен ишки қозғалыслары есапқа алыныуы мүмкин. Квант механикасы атомлар менен молекулалардың ишки қурылысы менен қәсийетлерин толық үйрениуге мүмкиншилик береді. Сонлықтан да олардың қәсийетлери бизге белгили деп есапланады.

Атомлар менен молекулалардың бир бири менен тәсирлесиуи хәм қозғалысы да бизге белгили. Бир жағдайларда бул қозғалыслар классикалық физика көз-қараслары тийкарында қаралады. Басқа жағдайларда микробөлекшелер ұшын тән болған квантлық қәсийетлерди есапқа алыу зәрүрлиги пайда болады. Бул нызамлар да квант механикасында белгили. Бул нызамлардың мазмұны бул курста әхмийетке ийе емес. Әхмийетлиси сол нызамлардың белгили екенлигинде. Сонлықтан *материаллық денениң модели қозғалыс нызамлары хәм өз-ара тәсирлесиуи белгили болған атомлар менен молекулалардан турады.*

**Атомлар менен молекулалар массалары.** Молекулалық физикада көпшилик жағдайларда атомлар менен молекулалардың массалары абсолют мәниси менен емес, ал салыстырмалы өлшем бирлиги жоқ мәниси менен бериледи. Бул мәнислерди салыстырмалы атомлық масса  $A_r$  хәм салыстырмалы молекулалық масса  $M_r$  деп аталады.

Бирлик атомлық масса  $m_u$  сыпатында  $^{12}\text{C}$  углерод изотопы массасының  $\frac{1}{12}$  үлеси қолланылады.

$$m_u = \frac{^{12}\text{C} \text{ углерод изотопы массасы}}{12} = 1.669 \cdot 10^{-27} \text{ кг} = 1.669 \cdot 10^{-24} \text{ г.} \quad (1-1)$$

Салыстырмалы молекулалық масса ямаса молекуланың салыстырмалы массасы

$$M = \frac{m_{\text{мол}}}{m_u} = \frac{\text{молекула массасы}}{^{12}\text{C углерод изотопы массасы}} * 12 \quad (1-2)$$

формуласы менен анықланады. Бул жерде  $m_{\text{мол}}$  молекула массасының абсолют мәнісі. Сәйкес формула жәрдеминде  $m_{\text{мол}}$  диң орнына атомлық массаның абсолют мәнісі қойылса салыстырмалы атомлық масса да анықланады.

Атомлық массалардың абсолют мәніслери  $10^{-22}$ - $10^{-24}$  г, ал салыстырмалы атомлық массалар 1-100 шамасында болады. Ал салыстырмалы молекулалық массалардың шамасының шеклери әдеуір үлкен болады.

**Заттың муғдары.** СИ есаплаулар системасында заттың муғдары оның структуралық элементлериниң саны менен тәріпленеди. Бул шама *мол* лерде бериледи.

*$^{12}\text{C}$  углерод изотопының 0.012 килограммында (12 грамында) қанша структуралық элемент болса заттың 1 молинде де сондай структуралық элемент болады. Солай етип анықлама бойынша қалеген заттың 1 моли бирдей сандағы структуралық элементке ийе болады. Бул сан Авагадро саны деп аталады:*

$$N_A = [0.012 \text{ кг}/12 m_u] \frac{1}{\text{мол}} = 10^{-3} \text{ кг}/m_u \frac{1}{\text{мол}} = 6.02 * 10^{23} \frac{1}{\text{мол}}. \quad (1-3)$$

Демек

$$m_u N_A = 10^{-3} \text{ кг}/\text{мол} = 1 \text{ г}/\text{мол}. \quad (1-4)$$

Мысал ретинде водород атомларының бир моли ҳаққында гәп етиу мүмкин. Хәр бир водород атомының массасының  $1.66 * 10^{-24}$  г екенлигин есапқа алып, бул санды Авагадро санына көбейтсек 1 г/мол шамасын аламыз.

Мол түсиниги заттың структуралық элементлерине қарата қолланылады. Сонлықтан да структуралық элементлер ҳаққындағы мағлыұмат баркулла келтирилиуи керек, себеби бундай болмаған жағдайда моллерде затлардың муғдарын анықлау мәнісин жоғалтады. Мысалы ыдыста суўдың 2 моли бар деп айтыу дурыс емес. Ал ыдыста суў молекулаларының 2 моли бар деп айтыу дурыс болады. Бул сөз ыдыста  $296.02 * 10^{23}$  дана  $\text{H}_2\text{O}$  молекуласының бар екенлигин билдиреди. Және де, егер де базы бир көлемде  $10^{24}$  еркин электрон бар болатуғын болса бул көлемде  $10^{24}/(6.02 * 10^{23}) = 1.66$  мол электрон бар деп айтамыз. Егер суўдың базы бир муғдары 1 мол  $\text{H}_2\text{O}$  суў молекуласынан туратуғын болса онда ол 2 мол водород атомларынан хәм 1 мол кислород атомларынан (яғный 10 мол протонлардан, 8 мол нейтронлардан хәм 10 мол электронлардан) тур-рады.

Молекулалық физикада 1 мол заттың массасы болған *моляр масса* түсиниги қолланылады:

$$M = m_{\text{мол}} * N_A. \quad (1-5)$$

Бул жерде  $m_{\text{мол}}$  молекула массасы. Моллик масса 1 мол заттың массасына сәйкес келиуши килограмларда аңлатылады (1-2) хәм (1-4) формулаларын есапқа алсақ (1-5) формуласы

$$M = m_{\text{mol}} \cdot 10^{-3} \quad m_u = 10^{-3} \text{ кг/мол.} \quad (1-6)$$

түрине ийе болады. Бул формуладағы  $M_r$  (1-2) менен анықланған өлшем бірлиги жоқ салыстырмалы шама.

$^{12}\text{C}$  углерод изотопынан туратуғын заттың моллик массасы  $12 \cdot 10^{-3}$  кг/мол ге тең.

Салыстырмалы атомлық массалар Менделеев дүзген элементтердің дәуірлік системасында келтирилген.

Моллер шамасы  $\nu$  структуралық элементлер саны  $n$  менен былай байланысқан:

$$\nu = n/N_A. \quad (1-7)$$

$m_{\text{mol}} n = m$  заттың массасы екенлиги есапқа алып (1-7) ниң алымын да, бөлимин де молекуланың массасына бөлсек

$$n = m/M$$

екенлигине ийе боламыз.

**Затлардың агрегат халлары.** Атомлар менен молекулалардың өз-ара тәсир етисіуін изертлеулер олар арасында салыстырмалы үлкен қашықтықтарда тартысуыдың, ал киши қашықтықтарда ийтерисіудің болатуғынлығын көрсетеди. Өзлеринің тәбияты бойынша бул күшлер электромагнит күшлери болып табылады. Киши қашықтықтардағы ийтерисіудің орын алыуы атомлар менен молекулалардың кеңісликтің белгили бир бөлимин ийелейтуғынлығының салдары болып табылады. Сонлықтан олар сол көлемнің басқа атомлар менен молекулалардың ийелейуіне қарсылық жасайды.

Атомлар менен молекулалар барлық уақытта қозғалыста болады хәм сонлықтан кинетикалық энергияға ийе болады. Тартылыс күшлери атомлар менен молекулаларды тутас бир денеге байланыстыруға бағдарланған, ал кинетикалық энергия болса сол байланысты үзіуге қарай бағдарланған. Усы еки себептің бир бири менен гүресинің нәтижеси сол күшлердің салыстырмалы интенсивлигине байланысly. Егер атомлар менен молекулаларды бир биринен ажыратып жиберіуші тенденция интенсивлирек болса зат газ тәризли халда, ал байланыс жасауға болған тенденция күшлирек болса зат қатты халда болады. Ал сол тенденциялар интенсивлиги шама менен өз-ара тең болса онда суйықтық хал жүзеге келеди. Усы айтылғанлардың барлығы да сапалық характерге ийе. «Интенсивлилик» түсинигине санлық жақтан өлшем берилген жоқ. Усындай санлық өлшем молекулалардың өз ара тартысуы потенциаллық энергиясы менен кинетикалық энергиясы болып табылады. Егер барлық молекулалардың кинетикалық энергияларының қосындысы потенциал энергиялардың оң белги менен алынған қосындысынан көп болса зат газ тәризли халда турады. Қарама-қалсы жағдайда қатты дене, ал өз-ара бара бар жағдайда суйықтық пайда болады.

Затлар газ тәризли халда формасын да, көлемин де сақламайды. Газдың көлеми сол газ жайласқан ыдыстың формасы менен анықланады. Ыдыс болмаған жағдайда барлық зат пүткіл көлемди толтырып турууға умтылады. Газлердеги молекулалар қозғалысын көз алдыға былай келтиремиз: Көпшилик уақытлары молекула бир бири менен тәсир етиспей еркин қозғалады, кей-ин басқа бир молекула менен соқлығысуыдың ақыбетинде өзинің қозғалыс бағытын өзгертеди. Молекуланың бир соқлығысуы менен екінши соқлығысуы ортасындағы жүрип өткен орташа жолының шамасы сол молекула диаметринен мыңлаған есе үлкен. :ш молекуланың бир уақытта соқлығысуы сийрек ушырасады.

**Қатты халда молекулалар менен атомлар бир бири менен байланысқан.** Қатты халда дене формасын да, көлемин де сақлайды. Деформацияның нәтижесинде қатты дененің формасын да,

көлемін де сақлауға қаратылған күшлер пайда болады. Қатты денелердің атомдары менен молекулалары белгилі бір орындарды иіселеп, **кристаллық пәнжерени** пайда етеді. Олар **кристаллық пәнжерениң түйінлері** деп аталатуғын тең салмақтық халдары этирапында тербелмелі қозғалыс жасайды.

Сұйық халда затлар формасын сақламайды, ал көлемі тұрақты болып қалады (салмақсызлық жағдайындағы сұйықтықтың шар тәрізлі формасы иіселеуі бұған сәйкес келмейді). Сұйықтық молекулалары бір бирине тийісіп жақын жайласады. Бірақ олардың бір бирине салыстырғандағы жайласулары белгіленбеген, олар бір бирине салыстырғанда салыстырмалы түрде әстелік пенен орындарын өзгертеді.

**Идеал газ модели.** Көп бөлекшелерден тұратуғын системалардың ең әпіуайы түрі *идеал газ* болып табылады. Анықлама бойынша **бұндай газ шеклі массаға иіе нәқатлық нәқатлардан тұрып, бұл материаллық нәқатлар арасында шарлардың соқтығысуы нызамдары бойынша соқтығысуы орын алады хәм өз-ара тәсірлесіу күшлерінің басқа түрлері болмайды.** Идеал газ бөлекшелері арасындағы шарлардың соқтығысуы нызамдары бойынша соқтығысуыдың орын алатуғынлығын айрықша атап өтіу керек. Себебі нәқатлық бөлекшелер тек қапталы менен соқтығысады хәм сонлықтан соқтығысуыда олардың қозғалуы бағыты үлкен емес мүйешлерге өзгереді. Идеал газдың қасиетіне жеткілікті дәрежеде сйреклетілген газлер сәйкес келеді.

**Динамикалық усул.** Соқтығысулар арасында бөлекшелер тууры сызық бойынша қозғалады. Газ толтырылған ыдыстың діуалдары менен соқтығысуы нызамдары да белгілі. Сонлықтан белгілі бір уақыт моментінде тұрған орны хәм тезлігі белгілі болған бөлекшенің бұнан кейінгі қозғалуын есаплауға болады. Егер зәрүрлігі болса барлық бөлекшелердің бұнан бұрынғы орындары менен тезліклерінде принципінде есаплау мүмкін. Қалеген уақыт моментіндегі бөлекшелердің иіселеген орнын хәм тезліклерін біліу арқалы сол бөлекшелерден тұратуғын система хәкқында толық информация алыу мүмкіншілігін береді.

**Бірақ бұл информацияны бизің ойымызда сыйдыруы мүмкін емес. Сондай-ақ сәйкес есаплаулар жүргізіудің өзі де барлық техникалық мүмкіншіліклерге сәйкес келмейді.**

Хәкыйқатында әдеттегі жағдайларда  $1\text{ см}^3$  газде шама менен  $2.7 \cdot 10^{19}$  молекула жайласады. Демек базы бір уақыт моментіндегі барлық молекулалардың иіселеген орындарын (координаталарын) хәм тезліклерін жазуы үшін  $692.7 \cdot 10^{19}$  сан керек болған болар еді. Егер қандай да бір есаплау машинасы секундына 1 млн. санды есапқа алатуғын болса, онда  $692.7 \cdot 10^{13} \approx 6$  млн. жыл керек болған болар еді. Тап усындай тезліклерде кинетикалық энергияны есаплау керек болса онда шама менен 21 млн. жыл керек болған болар еді. Мәселені бұндай етіп шешіудің техникалық жақтан мүмкін емес екенлігі енді белгілі болды.

Тек ғана бұл жағдай динамикалық усул менен мәселені қараудың керек емес екенлігін көрсетіп ғана қоймай, басқа да әхміетлі жағдайды есапқа алуымыз керек. Мәселе соннан ибарат, *тиккелей хәр бір бөлекше хәкқында информация алыу теориялық анализ жасау үшін жарамайды.*

Мысалы  $1\text{ см}^3$  көлемдегі 1 млрд. молекула санлық қатнаста Жерде жасаушы барлық адамға салыстырғандағы 1 адамға сәйкес келеді. Сонлықтан Жердегі барлық адамдар хәкқында информацияға иіе болсақ, онда 1 адам хәкқындағы мәлімлемені жоғалтуы биз қарап атырған системадағы 1 млрд. молекула хәкқындағы мәлімлемелерді жоғалтқаннан әхміеттірек болған болар еді. Соның менен бірге көп санлы бөлекшелерден тұратуғын системаларды үйреніу үшін оншама көп мәлімлемелердің болуы керек емес екенлігі де түсінікті.

Солай етіп жууақлап айтқанда *көп санлы бөлекшелерден тұратуғын системаларды тәртіплеу үшін динамикалық тәртіплеу техникалық жақтан әмелге аспайды, теориялық жақтан жарамайды, әмелі көз-қарас бойынша пайдасы жоқ.*



**Статистикалық усыл.** Жоқарыда келтирилген көп сандағы бөлекшелерден туратуғын системаларды тәриплегендің динамикалық усылы сондай системаны үйрениуі үшін информациялар улыұмаластырылған характерге ийе болыуы хәм олар айырып алынған айырым бөлекшелерге емес, ал көп сандағы бөлекшелердің жыйнағына тийисли болыуы керек. Сәйкес түсиниклер айырым бөлекшелерге емес, ал бөлекшелердің үлкен жыйнағына қарап айтылыуы тийис. Бул түсиниклер мәселени қарап шығыудың басқа түрлерин талап етеди. Бул усыл *статистикалық усыл* деп аталады. Көп санлы бөлекшелерден туратуғын системалардың қәсийетлерин статистикалық усыллар менен изертлеуден келтирилип шығарылған ызымлар *статистикалық ызымлар* деп аталады.

*Физикада статистикалық усыллар динамикалық усылларға қарағанда көп қолланылады. Себеби динамикалық усыллар үлкен емес еркинлик дәрежесине ийе системалар үшін қолланылады. Ал көпшилик физикалық системалар оғада көп сандағы еркинлик дәрежелерине ийе болады хәм сонлықтан тек ғана статистикалық усыллар менен үйренилиуі мүмкин. Соның менен бирге квант-механикалық ызымлар да өзиниң тәбияты бойынша статистикалық ызымлар болып табылады.*

**Термодинамикалық усыл.** Көп бөлекшелерден туратуғын системаларды оның ишки қурылысын есапқа алмай-ақ изертлеуге болады. Бундай жағдайда системаны толығы менен қамтыйтуғын түсиниклер менен шамалардан пайдаланыу керек. Мәселен идеал газ модели бундай қарауда көлем, басым хәм температура менен тәриплениди. Эксперименталлық изертлеулер бундай шамалар арасындағы байланысларда табыу үшін ислениди. Ал теория болса базы бир улыұмалық жағдайлар тийкарында (мысалы энергияның сақланыу ызымы) дүзилип, сол байланысларды түсиндириуі үшін дүзиледи. Бундай теория өзиниң өзгешелиги бойынша феноменал теория болып табылады хәм қарап атырылған системаның толық қәсийетлерин анықлайтуғын процесслердің ишки механизмлери менен қызықпайды. Көп санлы бөлекшелерден туратуғын системаларды үйрениудің бундай усылын *термодинамикалық усыл* деп атаймыз.

Көп санлы бөлекшелерден туратуғын системаларды үйрениудің статистикалық хәм термодинамикалық усыллары бир бирин толықтырады. Термодинамикалық усыл өзиниң улыұмалығы менен тәриплениди, қубылысларды олардың ишки механизмисиз үйрениуге мүмкиншилик бередиди. Статистикалық усыл қубылыслардың мәнисин түсиниуге алып келеди. Дүзилген теория улыұма системаның қәсийетлери менен айырым бөлекшелердің қәсийетлерин байланыстырады.

**Затлардың агрегат халы молекулалардың орташа кинетикалық энергиясы менен сол молекулалар арасындағы өз-ара тәсир етисиуге сәйкес келетуғын орташа потенциал энергияның өз-ара қатнасына байланысы:** газлерде молекулалардың орташа кинетикалық энергиясы орташа потенциал энергиясының модулинен үлкен (тартылысқа сәйкес келиуіши потенциал энергияның терис белгиге ийе болатуғынлығын еске түсиремиз), суйықлықларда энергияның сол еки түри бир бирине барабар (шама менен тең). Қатты денелерде болса тәсирлесидиң орташа потенциал энергиясы молекулалардың орташа кинетикалық энергиясынан әдеуір (көп есе) көп.

**Идеал газ тек ғана ойымыздағы идея болып табылады, ал реал дүньяда идеал газдың болыуы мүмкин емес: молекулаларды ноқат хәм оларды бир бири менен тәсирлеспейди деп есаплау молекулаларды кеңислик пенен ўақыттан тыс жасайды (яғный жасамайды) деп есаплау менен эквивалент.**

Көп бөлекшелерден туратуғын системаны динамикалық тәріплеуді техникалық жақтан әмелге асырыу мүмкін емес, бұндай тәріплеу теориялық көз-қарастан жарамсыз, ал әмелий жақтан пайдасыз болып табылады.

Көп бөлекшелерден туратуғын системаны статистикалық хәм термодинамикалық усыллар бир бирин толықтырады.

**Сораўлар:** Молекулалық физикадағы затлардың моделинің тийкарғы элементлерин айттып бериңиз.

Затлардың хәр қыйлы агрегат халларының белгилери нелерден ибарат?

Қандай себеплерге байланысly көп бөлекшелерден туратуғын системаны динамикалық тәріплеуді техникалық жақтан әмелге асырыу мүмкін емес, бұндай тәріплеу теориялық көз-қарастан жарамсыз, ал әмелий жақтан пайдасыз болып табылады?

Көп бөлекшелерден туратуғын системаны термодинамикалық тәріплеудің тийкарғы өзгешеликлери нелерден ибарат?

## § 2-2. Математикалық түсиниклер

Тосаттан болатуғын кубылыслар хәм шамалар. Итималлық. Итималлықты жийилиги бойынша анықлау. Итималлық тығызлығы. Итималлықларды улыўма жағдайларда қосыу. Итималлықлардың нормировкасы. Шәртли түрдеги итималлық. Бир биринен ғәрезсиз ўақыялар. Көп ўақыялар ушын итималлықларды көбейтиу. Тосаттан болатуғын дискрет шаманың орташа мәниси. Дисперсия. Итималлықлардың тарқалыу функциясы. Гаусс бөлистирилиўи.

Бул параграфта итималлықлар теориясынан ең минимал болған мағлыўматлар келтириледі. Математикалық түсиниклердің физикалық айқынластырылыўы тийкарынан идеал газ мысалында әмелге асырылады.

**Тосаттан болатуғын ўақыялар.** Қозғалысты динамикалық жақтан тәріплеуден бас тартыўдың нәтийжесинде мәселени қойыўы өзгертиўге алып келеді. Егер ишинде идеал газ бар ыдыс ишинде базы бир көлемге ийе аймақ бөлинип алынып берилген бөлекше қашан усы аймақта болады деп мәселе қойылғанда анық жуўап бериўдің мүмкиншилиги болмайды. Қарап атырылған аймақта берилген бөлекше базы бир ўақыт аралығында бола ма? деген сораўға да жуўап бериўдің мүмкиншилиги жоқ. Сонлықтан кеңисликтің базы бир аймағында бөлекшени табыу тосаттан болатуғын ўақыя болып саналады.

*Турмыстағы гейпара ўақыялардың қашан болатуғынлығын билмеўимиздің себебинен солардың тосаттан жүз бериўи субъектив жағдай болып табылады. Бирақ көпшилик жағдайларда олардың тосаттан болыўы объектив хәм принципаллық жағдай болып табылады. Сонлықтан тосаттан жүз беретугын ўақыяны дәл болжау хәққындағы мәселениң қойылыўы физикалық мәниске ийе емес.*

Тосаттан болатуғын ўақыялар ушын арнаўлы түсиниклер хәм сәйкес математикалық аппарат бар. Бул мәселелер менен *итималлықлар теориясы* шуғылланады.

**Тосаттан болатуғын шамалар.** Идеал газде белгили бир ўақыт моментиндеги айырым молекулалардың координаталары менен тезликтери алдын ала белгили болатуғын шамалар сыпатында қаралмайды. Олар тосаттан болатуғын шамалар болып табылады. Усындай тосаттан болатуғын санларға байланыссыз ыңғайлылықтар *итималлықтар теориясында* хэм *математикалық статистикада* үйрениледи.

**Итималлық.** Илим менен практикада тосаттан болатуғын оғада көп ўақыялар үйрениледи. Усындай ўақыяларға байланыссыз болған улыўмалық нәтиже барлық ўақытта да бирдей түрде айтылады: ўақыя болып өтти ямаса ўақыя болмады. Тосаттан болатуғын кубылыстар теориясының ўазыйпасы сол ўақыяның болатуғынлағына ямаса болмайтуғынлығына санлық мәнис бериў болып табылады. Бул «*итималлық*» түсиниги жәрдемде әмелге асырылады.

**Итималлықты жийилик бойынша анықлаў.** Идеал газ толтырылған көлемди еки бирдей бөлимге бөлемиз. Мейли биз хәр бир бөлекшени бақлаў мүмкиншилигине ийе болған болайық (бөлекшелерге сезилерликтей тәсир етпей бир биринен айыра алыў хэм хәр бир бөлекшениң кейиннен гүзетиў мүмкиншилиги). Системаны қоршап турған орталық өзгермейтуғын болсын. Гүзетилип атырған бөлекшениң көлемниң бир бөлиминде болыў ўақыясын қараймыз. Нәтиже тек ғана бөлекше сол бөлимде «болды» ямаса «болмады» деген сөзлерден турады. Мейли  $N$  арқалы бақлаўлардың (сынап көриўлердин) улыўма саны белгиленген болсын.  $N_A$  ўақыя «болған» жағдайлар саны.  $A$  - ўақыяның өзи.  $A$  ўақыясының болыў итималлығы

$$P(A) = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{N_A}{N} \quad (2-1)$$

формуласы жәрдемде анықланады.

Бул жерде өзгериссиз қалатуғын сыртқы жағдайлардағы сынап көриўлер саны  $N \rightarrow \infty$  шәрти үлкен әҳмийетке ийе. Бир система үстинен жүргизилген көп санлы сынап көриўлер орнына көп сандағы бирдей системалар үстинен жүргизилген айырым сынап көриўлер хәкқында айтыўға болады. Көп санлы бирдей болған системалар *ансамбли* деп аталады. Сонлықтан (2-1) деги  $N_A$  саны бөлекше ыдыстың берилген ярымында жайласқан жағдайына сәйкес келетуғын ансамблдеги системалар саны болып табылады.  $N$  ансамблдеги системалардың улыўма саны. Әлбетте, еки анықлама да дурыс болып табылады. Бирақ айқын жағдайлар ушын жүргизилген теориялық есаплаўларда еки анықламаның бири екіншисине қарағанда қолайлырақ болып шығыўы мүмкин.

**Итималлық тығызлығы.** Егер ўақыя үзликсиз өзгеретуғын шамалар менен тәрипленетуғын болса (2-1) формула менен итималлықты анықлаў мәниске ийе болмай қалады. Мысалы бөлекшениң тезлиги 10 м/с қа тең болыўының итималлығы неге тең деп сораў мәниске ийе емес. Бундай жағдайда итималлық орнына *итималлық тығызлығы* түсинигинен пайдаланамыз.

Енди газ толтырылған ыдысты  $\Delta V_i$  көлемлерине бөлемиз ( $i = 1, 2, \dots$ ). Бундай көлемлер саны шексиз көп. Бақлаўлар (сынап көриўлер) санын  $N$  арқалы белгилеймиз. Хәр бир бақлаў актинде молекула қандай да бир  $\Delta V_i$  көлеминде табылады. Мейли  $N$  рет бақлаў жүргизилгенде ( $N \rightarrow \infty$ ) молекула  $N$  рет  $\Delta V_i$  көлеминде табылсын. (2-1) анықламасына муўапық келеси бақлаўды молекуланы  $\Delta V_i$  көлеминде табыўдың итималлығы

$$P(\Delta V_i) = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{N_i}{N}.$$

Егер салмақ күши бар болатуғын болса молекуланы ыдыстың төменинде табыўдың итималлығы жоқарысында табыўдың итималлығынан үлкен болады. Бул итималлық көлем  $\Delta V_i$  ге де байланыссыз. Сонлықтан

$$f(x, y, z) = \lim_{\Delta V_i \rightarrow 0} P(\Delta V_i) / \Delta V_i = \lim_{\substack{\Delta V_i \rightarrow 0 \\ N \rightarrow \infty}} N_i / (\Delta V_i N). \quad (2-2a)$$

Бул жерде  $\Delta V_i$  шексиз киширейип келип тирелетуғын ноқаттың координаталар  $x, y, z$  пенен белгиленген. Солай етип итималлық тығызлығы деп молекуланы шексиз киши көлемде табыу итималлығының сол көлемге қатнасын айтады екенбиз.

$dV$  көлеміндегі  $x, y, z$  ноқатының этирапында  $N_0$  бақлау жүргизилгенде (2-2а) аңлатпасынан молекула

$$dN = N_0 f(x, y, z) dV$$

рет табылатуғынлығы келип шығады.  $V_1$  көлемінде молекула

$$N(V_1) = N_0 \int_{V_1} f(x, y, z) dx dy dz$$

рет табылады. Бул жерден  $V_1$  көлемінде молекуланың табылуы итималлығы  $P(V_1)$  былай есаплатуғынлығы келип шығады:

$$P(V_1) = N(V_1)/N_0 = \int_{V_1} f(x, y, z) dx dy dz .$$

Солай етип итималлық тығызлығын биле отырып тығызлық анықланған қалеген областтағы итималлықты есаплауға болады. Ыдыс ишиндегі газ ушын ыдыстың сыртында итималлық тығызлығы нолге тең.

Егер  $V_1$  кеңислиги ретінде пүткил кеңисликти ( $V_1 \rightarrow \infty$ ) алынатугын болса, онда усы көлемдегі бақлаулар саны сынап көриулер санына тең, яғный  $N(V_1 \rightarrow \infty) = N_0$ .  $V_1 \rightarrow \infty$  көлемінде бөлекшени табыу итималлығы

$$P(V_1 \rightarrow \infty) = N(V_1 \rightarrow \infty)/N_0 = 1 = \int_{V_1 \rightarrow \infty} f(x, y, z) dx dy dz .$$

$$\int_{V_1 \rightarrow \infty} f(x, y, z) dx dy dz = 1$$

шәрти **итималлық тығызлығының нормировкасы** деп аталады. Нормировка шәрти хәр бир бақлауда молекуланың кеңисликтің қандай да бир ноқатында табылатуғынлығын (басқа сөз бенен айтқанда молекуланың бар екенлигин) билдиреди.

Егер молекула дийуаллар менен қоршалған  $V$  көлемінде жайласатуғын болса нормировка шәрти төмендегидей түрге ийе болады:

$$\int_V f dV = 1.$$

**Қойылған экспериментте неликтен теңлей итималлыққа ийе еки ўақыяның бирейи жүзеге келди, ал соның орнына екіншиси жүзеге келген жоқ деген сорау қойыу мәніске ийе емес. Орта әсирлерде бундай сораулар көплек талқыланған. Ешектен теңдей қашықлыққа ешек жейтуғын еки порция шөп орналастырылған жағдайда ешектің қайсы порцияны сайлап алатуғынлығы дискуссия қылынған. Бундай жағдайда ешек не қылады ямаса ол аштан өле ме? Әлбетте ешек бундай логиканы мақұламайды. Илим де бундай логиканы мақұламайды.**

Ұақыялардың тосыннан болатуғынлығын мойынлау сол ұақыялар арасындағы себеплик қатнастардың бар екенлігін бийкарламайды. Ұақыялар арасындағы себеплилик байланыс универсал мәніске ийе, ал усы себептің хактери хәр қыйлы болыуы мүмкін. Мысалы себеплиликтің тек статистикалық жақтан жүзеге келиуі орын ала алады. Ұақыялардың тосыннан болыуы бул ұақыяларды басқарыуға болмайтуғынлығын, олардың қадағалаудан тыс екенлігін аңғартпайды. Мысалы лотореядан утыу мүмкіншилигін жоқарылатыу үшін көбірек билет сатып алыу керек.

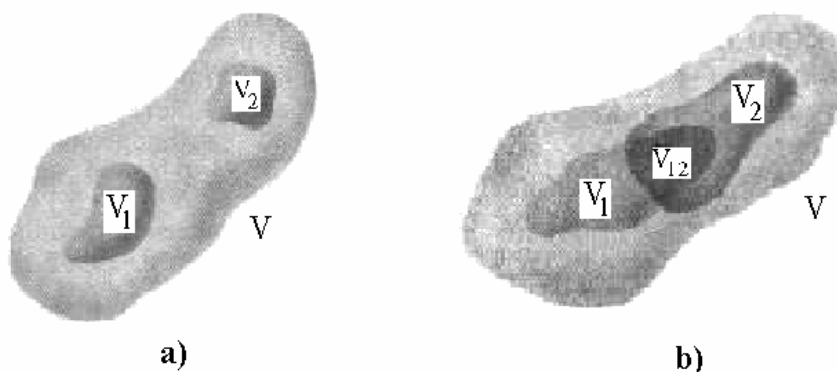
**Бир бирин бийкарлайтуғын ұақыялар итималлықтарын қосыу.** Мейли бир бирин бийкарлайтуғын еки ұақыя бар болсын. Мысалы  $V$  көлемінде еки бир бири менен кесиспейтуғын еки  $V_1$  хәм  $V_2$  көлемлери бар болатуғын болса (сүүретте көрсетилген), онда бөлекшени  $V_1$  көлемінде табыу  $V_2$  көлемінде табыуды бийкарлайды. Солай етип егер бөлекше  $V_1$  көлемінде табылған болса, бул ұақыя сол бөлекшени  $V_2$  көлемінде табыуды бийкарлайды.

Бөлекшениң  $V_1$  ямаса  $V_2$  көлемінде табыу ұақыясын қараймыз. Бул ұақыяның итималлығы

$$P(V_1 + V_2) = (V_1 + V_2)/V = V_1/V + V_2/V = P(V_1) + P(V_2), \quad (2-3)$$

яғный бөлекшени  $V_1$  хәм  $V_2$  көлемлерінде табыудың итималлықтарының қосындысы болып табылады. Бул формула бир бирин бийкарлайтуғын ұақыялардың итималлықтарын қосыу қағыйдасын береді.

Мейли, бир тәрәпине 1, екінши тәрәпине 2 санлары жазылған жуқа дөңгелек пластинканы (тыйынды) таслауды бақлайтуғын болайық. Пластинка жерге түскенде жоқары жағына 1 ямаса 2 ниң шығыу ұақыясының итималлығы



2-1 сүүрет.

- а). Итималлықтарды континуал интерпретациялау;  
 б). Итималлықтар менен шәртли итималлықты қосыу үшін арналған сүүрет.

$$P(1 + 2) = P(1) + P(2).$$

Бундай ұақыя үшін улыума формуланы былай жазамыз

$$P(A + B) = P(A) + P(B). \quad (2-4)$$

Бул формулада  $A$  ямаса  $B$  ұақыясының жүзеге келиу итималлығы  $P(A+B)$  аркалы белгиленген.  $A$  хәм  $B$  ұақыяларының бир ұақытта жүзеге келиуі болмайды, ал соның менен бирге усы еки ұақыяның бир ұақытта жүзеге келмеуі орын алады деп есапланады.

Базы бир бир бирин бийкарлайтуугун хәр қандай ўақыялардың жыйнағынан туратуғын берилген системадағы бирдей мүмкиншиликлерде орынланған сынаўлардың саны берилген болсын. Бул ўақыяларды 1, 2, ... n индексери менен белгилеймиз.  $i$  белгиси менен белгиленген ўақыяның жүзеге келиўлер санын  $N_i$  менен белгилеймиз. Бундай жағдайда

$$N_1 + N_2 + \dots + N_n = \sum_{i=1}^n N_i = N. \quad (2-5)$$

Демек

$$\sum_{i=1}^n \frac{N_i}{N} = \sum_{i=1}^n P_i = 1.$$

Бул формуладағы  $P_i$  арқалы  $i$  - ўақыя итималлығы белгиленген.

$$\sum_{i=1}^n P_i = 1 \quad (2-6)$$

формуласы итималлықларды нормировкалаў шәрти деп аталады. *Бул формула қарап атырылған бир бирин бийкарлаўшы ўақыялар жыйнағының толық есапқа алынғанлығы билдиреди.*

**Итималлықларды улыўма жағдайда қосыў.** Егер еки ўақыя да бир ўақытта жүзеге келетуғын болса (2-4) формула ға өзгерис киргизиўимиз керек. Мейли сынап көриўлердин улыўма саны  $N$  болсын. Усындай сынақлардың нәтийжесинде  $A$  ўақыясы  $N_A$  рет, ал  $B$  ўақыясы  $N_B$  рет бақлансын. Басқа сынақларда  $A$  ўақыясы да,  $B$  ўақыясы да бақланбаған болсын. Бирақ  $N_A$  менен  $N_B$  ўақыяларының арасында  $A$  ўақыясының да,  $B$  ўақыясының да жүзеге бир ўақытта келген жағдайлары да бар. Усындай ўақыялардың санын  $N_{AB}$  деп белгилейик. Бул нәтийже еки рет есапқа алынған ( $A$  ўақыясы менен де,  $B$  ўақыясы менен де). Сонлықтан  $A$  хәм  $B$  ўақыяларының улыўма саны

$$N_{A+B} = N_A + N_B - N_{AB}.$$

Бул аңлатпадағы теңликтиң еки тәрәпин де  $N$  ге бөлсек

$$P(A + B) = P(A) + P(B) - P(AB). \quad (2-7)$$

Бул жерде

$$P(AB) = N_{AB} / N. \quad (2-8)$$

$A$  хәм  $B$  ўақыяларының бир ўақытта жүзеге келиў итималлығы. Егер  $P(AB) = 0$  болса (2-7) (2-4) ке өтеди.

Итималлықты континуаллық интерпретация қылғанда (2-7) формула эпийайы түрге келеди. Мейли  $V_1$  хәм  $V_2$  көлемлери кесилисетуғын болсын. Кесилисиўден пайда болған көлемди  $V_{12}$  деп белгилейик. Онда  $V_1$  хәм  $V_2$  көлемлерин қосыўдан алынатуғын көлем  $V_1 + V_2 - V_{12}$ . Усы көлемде бөлекшени табыўдың итималлығы

$$P(V_1 + V_2) = [V_1 + V_2 - V_{12}] / V = V_1 / V + V_2 / V - V_{12} / V = P(V_1) + P(V_2) - P(V_{12}).$$

Бул формулада  $P(V_{12})$  арқалы еки көлем кесилискен көлемдеги бөлекшени табыўдың итималлығы белгиленген.

**Шәртлі итималлық.** В ұақыясынан кейін А ұақыясының шәртлі түрде жүзеге келиу итималлығы А ұақыясының жүзеге келиуінің шәртлі итималлығы деп аталады.

$N_B$  шамасы В ұақыясы жүзеге келген сынақтар нәтижесі саны болсын. Бул сан ишінде  $N_{AB}$  рет А ұақыясы жүзеге келсин. Онда

$$P(A/B) = N_{AB} / N_B. \quad (2-9)$$

Итималлықты континуал анықлағанда

$$P(V_1/V_2) = V_{12}/V_2.$$

(2-9) формуласындағы теңліктің оң жағының алымы менен бөліммен N ге бөлсек

$$P(A/B) = (N_{AB}/N) / (N_B/N) = P(AB)/P(B) \quad (2-10)$$

$P(AB)$  (2-8) жәрдеминде анықланған А хәм В ұақыяларының бир ұақытта жүзеге келиу итималлығы.

$$P(AB) = P(B) * P(A/B) = P(A) * P(B/A) \quad (2-11)$$

түрінде көшірип жазылған (2-10) формуласы *итималлықтарды көбейтиу формуласы* деп аталады.

**Ғәрезсиз ұақыялар.** Егер бир ұақыяның жүзеге келиуі екінші ұақыяның жүзеге келиуіне байланыссыз болса бундай ұақыяларды ғәрезсиз ұақыялар деп атаймыз. Мысалы А ұақыясы В ұақыясынан ғәрезсиз болса  $P(A/B) = P(A)$ . Ғәрезсиз ұақыялар үшін (2-11)

$$P(AB) = P(A) * P(B) \quad (2-12)$$

түріне ийе болады.

**Көп ұақыялар үшін итималлықтарды көбейтиу формуласы.** Бул формула (2-11) формуласынан тиккелей алынады. Мысалы А, В хәм С ұақыяларының бир ұақытта жүзеге келиу итималлығы

$$P(ABC) = P(AB) * P(C/AB) = P(A) * P(B/A) * P(C/AB). \quad (2-13)$$

Егер ұақыялар ғәрезсиз болса

$$P(ABC) = P(A) * P(B) * P(C). \quad (2-14)$$

Бул теңлік үш ұақыяның ғәрезсизлигинің зәрүр хәм жеткиликли шәрти болып табылады.

**Дискрет тосаттан болатуғын шаманың орташа мәнісі.** Егер тосаттан болатуғын Х саны  $x_1, x_2, \dots, x_N$  мәніслерін қабыл ететугын болса, онда бул шаманың орташа мәнісі

$$\langle x \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N x_i. \quad (2-15)$$

$x_i$  шамаларының арасында өз ара тең келетуғынлары болыуы мүмкін. Сонлықтан (2-15) қосындысының оң тәрәпин тек ғана хәр қыйлы болған  $x_i$  кириуі үшін топарларға бөлиу керек.

$$\langle x \rangle = \sum_j (N_j/N) x_j. \quad (2-16)$$

Бул формуладағы  $N = \sum_j N_j$ , соның менен бирге  $N_j$  (2-15) теги бирдей  $x_i$  лер саны.  $N_j/N = P_j$  -  $X$  тың  $x_i$  мәніске ийе болыу итималлығы болғанлықтан орташа мәністи есаплау (2-16) формуласын былайынша жазамыз:

$$\langle x \rangle = \sum_j P_j x_j. \quad (2-17)$$

Бул формула *итималлықты есапқа алып тосаттан болатуғын шаманы математикалық күтиуді* анықлайды.

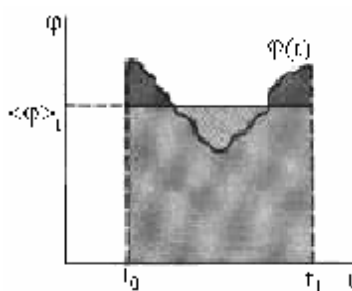
**Үзлексіз өзгериуши шаманың орташа мәніси.** Орташа мәніс (2-15) сәйкес келиуши формула тийкарында есапланыуы керек. Мейли  $\varphi(t)$  уақыт  $t$  ның функциясы болсын. Бундай жағдайда  $t_0$  ден  $t_1$  ге шекемги интервалда орташа мәніс

$$\langle \varphi \rangle = \frac{1}{t_1 - t_0} \int_{t_0}^{t_1} \varphi(t) dt$$

формуласы жәрдеминде анықланады.  $\langle \varphi \rangle$  шамасының геометриялық интерпретациясы 3-сүретте берілген.

(2-17) аңлатпасы тосаттан болатуғын үзлексіз өзгеретуғын шама ушын былайынша улыуымаластырылады:

$$\langle x \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} x f(x) dx. \quad (2-18)$$



2-2 сүрет. Орташа мәністиң геометриялық мәніси:  $\langle \varphi \rangle$  астындағы хәм  $t_0$  менен  $t_1$  лер арасындағы майдан  $\varphi(t)$  арасындағы майданға тең.

Бул жерде  $x$  шамасының тарқалыуының итималлығының тығызлығы  $f(x)$  арқалы белгиленген.

**Дисперсия.** Шаманың орташа мәніси этирапындағы шашылыуы *дисперсия* менен тәрипле-неди. Дисперсия қарап атырылған шаманың орташа мәнісинен аўысыуының квадраты менен анықланады хәм төмендеги формула менен бериледи:

$$\sigma^2 = \langle (x - \langle x \rangle)^2 \rangle = \langle [x^2 - 2x\langle x \rangle + (\langle x \rangle)^2] \rangle = \langle x^2 \rangle - (\langle x \rangle)^2 \quad (2-19a)$$



Дисперсиядан алынған квадрат корен **стандарт** ямаса **орташа квадратлық ауысыу** деп аталады.

(2-17) хәм (2-18) формулалар жәрдеминде (2-19а) бирқанша толық жазылыуы мүмкин.

а) дискрет тосаттан болатуғын шама ушын

$$\sigma^2 = \sum_j (x_j - \langle x \rangle)^2 P_j; \quad (2-19б)$$

б) үзликсиз өзгеретуғын тосаттан болатуғын шама ушын:

$$\sigma^2 = \int_{-\infty}^{+\infty} (x_j - \langle x \rangle)^2 f(x) dx; \quad (2-19б)$$

**Итималлықтың бөлистирилиу формуласы.** Тосаттан болатуғын  $x$  шамасының базы бир  $x_0$  шамасынан киши болуу итималлығы (яғный  $x < x_0$ ):

$$P(x < x_0) = F(x_0) = \sum_{x_j < x_0} P_j. \quad (2-20)$$

(2-20) жәрдеминде анықланған  $F(x_0)$  функциясы итималлықтың бөлистирилиу функциясы деп аталады. Үзликсиз өзгеретуғын шама ушын  $F(x_0)$  итималлық тығызлығы менен төмендегидей формула бойынша байланысқан:

$$F(x_0) = \sum_{-\infty}^{x_0} f(x) dx. \quad (2-21)$$

(2-21) ден

$$f(x) = dF(x) / dx \quad (2-22)$$

екенлиги келип шығады. Бул формуланың жәрдеминде  $f(x) dx$  киретуғын аңлатпалар  $dF(x) = f(x)dx$  теңлигин есапқа алған халда басқаша көширилип жазылыуы мүмкин. Мысалы (2-18)-формула былай көрсетиледи:

$$\langle x \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} x dF(x). \quad (2-23)$$

Сондай-ақ (2-20) менен (2-21) ди есапқа алып тосаттан болатуғын  $x$  шамасының  $x_1 < x < x_2$  интервалында болуу итималлығы

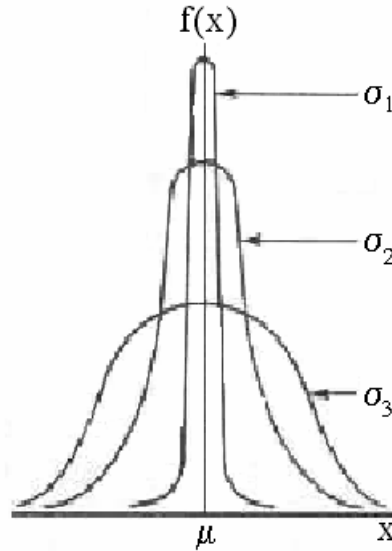
$$P(x_1 < x < x_2) = \int_{x_1}^{x_2} f(x) dx = \int_{x_1}^{x_2} dF(x) = F(x_2) - F(x_1) \quad (2-24)$$

формуласы менен есапланады.

**Гаусс бөлистирилиуи.** Мейли декарт координаталар системасында  $O$  ноқатынан адымлап ноқат шықсын. Хәр бир адым барлық бағытлар бойынша теңдей итималлықта, ал адымның шамасы ықтыярлы нызам бойынша бөлистирилген болсын. Адымлар бир бирине гәрезли емес. Жетки-

ликли дәрежеде үлкен сандағы адымлардан кейін нокатлардың координаталарының бөлистирилиуі қандай болады деп сорау бериледи.

Барлық бағытлардың эквивалент екенлиги түсиникли, ал нокаттың  $X$  хәм  $Y$  көшерлери бағытындағы аұысулары бир биринен ғәрезсиз. Нокаттың  $X$  көшериниң оң хәм терис бағытлары бойынша бирдей итималлықта екенлигине байланысly нокат тың  $x$  координатасын ийелеу итималлығының тығызлығы  $x^2$  қа байланысly болады, яғный  $\varphi(x^2)$  қа тең. Усыған сәйкес  $Y$  координатасы ушын  $\varphi(y^2)$ .  $(x, y)$  координаталарына ийе  $dS = dx dy$  майданы элементинде жайласуы итималлығы:



2-3-сүўрет. Гаусс бөлистирилиуінің түриниң дисперсияға байланысly өзгеріуі

$$dP = \varphi(x^2) \varphi(y^2) dS \quad (2-25)$$

Енди координата системасын  $X'$  көшери усы майданша арқалы өтетуғындай етип бурамыз. Бул координаталар системасында

$$dP = \varphi(x'^2) dS \quad (2-26)$$

Бул шаманың (2-25) теги шама менен бир екенлиги түсиникли. Сонлықтан

$$\varphi(x^2) \varphi(y^2) = \varphi(x'^2) = \varphi(x^2 + y^2)$$

$\varphi$  функциясының түрин анықлау ушын керек болған функционаллық теңдеме. Бул теңдеме  $x$  пенен  $y$  тиң қәлеген ықтыярлы өзгерислери ушын дурыс болуы керек. Аңлатпаның еки тәрепин де логарфмлеймиз хәм олардың дифференциалларын табамыз:

$$\{\varphi'(x^2)/\varphi(x^2)\} 2x dx + \{\varphi'(y^2)/\varphi(y^2)\} 2y dy = \{\varphi'(x^2 + y^2)/\varphi(x^2 + y^2)\} (2x dx + 2y dy)$$

ямаса

$$[\varphi'(x^2)/\varphi(x^2) - \varphi'(x^2 + y^2)/\varphi(x^2 + y^2)] x dx + [\varphi'(y^2)/\varphi(y^2) - \varphi'(x^2 + y^2)/\varphi(x^2 + y^2)] y dy = 0.$$

Буннан дифференциаллардың бир биринен ғәрезсизлигинен

$$\frac{\varphi'(x^2)}{\varphi(x^2)} - \varphi'(x^2 + y^2) / \varphi(x^2 + y^2) = 0,$$

$$\frac{\varphi'(y^2)}{\varphi(y^2)} - \varphi'(x^2 + y^2) / \varphi(x^2 + y^2) = 0$$

екенлиги келип шығады. Онда

$$\frac{\varphi'(x^2)}{\varphi(x^2)} = \frac{\varphi'(y^2)}{\varphi(y^2)}$$

екен. Олай болса

$$\frac{\varphi'(x^2)}{\varphi(x^2)} = \frac{\varphi'(y^2)}{\varphi(y^2)} = \pm \alpha. \quad (2-27)$$

Бұл теңлемени интеграллап

$$\varphi(x^2) = A \exp(\pm \alpha x^2), \quad \varphi(y^2) = A \exp(\pm \alpha y^2) \quad (2-28)$$

екенлигине исенеміз.

«+» белгиге ийе функция биз қарап атырған жағдайлар үшін дұрыс келмейді, себебі бұл жағдайда экспонентаның шексіз өсіуі (орайдан қашықтаған сайын итималлық тығызлығының өсіуі) орын алады.

Итималлықтар тығызлығының бөлістирилиуі болған  $\varphi(x^2) = A \exp(\pm \alpha y^2)$  функциясы *Гаусс бөлістирилиуі* деп аталады.

$x$  бойынша бөлістирилиуді қараймыз. (2-28) бойынша бөлістирилиу максимумы  $x = 0$  нөқатына тууы келеді. Егер бұл максимум  $x = \mu$  нөқатына тууы келетугын болса, онда

$$f(x) = B \exp[-\alpha(x-\mu)^2]. \quad (2-29)$$

$\int_{-\infty}^{+\infty} \exp(-x^2) dx = \square$  екенлигин есепке алып, нормировка шәртинен

$$1 = \int_{-\infty}^{+\infty} f(x) dx = B \int_{-\infty}^{+\infty} \exp[-\alpha(x-\mu)^2] dx = \frac{B}{\sqrt{\alpha}} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp(-\xi^2) d\xi = B \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}.$$

Демек  $B = \sqrt{\frac{\alpha}{\pi}}$ . Сонлықтан

$$f(x) = \sqrt{\frac{\alpha}{\pi}} \exp[-\alpha(x-\mu)^2].$$

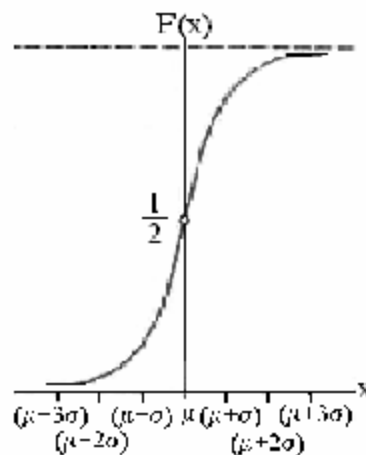
Енді  $x$  шамасының орташа мәнісі менен  $\sigma^2$  дисперсияны есеплаймыз:

$$\langle x \rangle = \sqrt{\frac{\alpha}{\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} x \exp[-\alpha(x-\mu)^2] dx = \sqrt{\frac{\alpha}{\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} (\xi + \mu) \exp(-\alpha\xi^2) d\xi = \mu.$$

$$\sigma^2 = \langle (x-\mu)^2 \rangle = \sqrt{\frac{\alpha}{\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} (\xi-\mu) \exp[-\alpha(\xi-\mu)^2] d\xi = \frac{1}{2\alpha}.$$

Демек  $\alpha = \frac{1}{2\sigma^2}$  хэм итималлықтың бөлістиріліуінің тығызлығы стандарт формада былай жазылады:

$$f(x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{x-\mu}{\sigma}\right)^2\right]. \quad (2-30)$$



2-4-сүрөт. Гаусс итималлықлар функциясының бөлістиріліуі

(2-21) ге сәйкес итималлықтың бөлістиріліу функциясы [(2-21) ге сәйкес]

$$F(x) = \int_{-\infty}^x \exp\left[-\frac{1}{2} \frac{(x-\mu)^2}{\sigma^2}\right] dx. \quad (2-31)$$

Бул функция бөлістиріліудің *Гаусс* ямаса *нормал нызамы* деп аталады.  $z = (x - \mu) / \sigma$  деп белгилеп

$$\Phi(z) = \int_{-\infty}^z \exp(-z^2 / 2) dz \quad (2-32)$$

*бөлістиріліудің стандарт нормал нызамы формуласын* аламыз.

Көп бөлөкшелерден туратуғын системаны динамикалық тәриплеудің мүмкін емес екенлиги себепли оның микрохалын бақлау мүмкін емес. Қала берсе микрохаллардың өзгерисин бақлап барыу да мүмкін емес. Усы микрохаллардың бар екенлигин хэм олардың өзгеретуғынлығын қалай дәлиллеуге болады? Биз айырым бөлөкшениң халын тәриплейтуғын хәрқыйлы параметрлерди өлшеймиз хэм усы бөлөкшениң система менен тәсирлесиүйин бақлай аламыз. Усыннан бөлөкшелер системасының мик-

роҳалы хэм бул микрорҳалдың өзгериўи ҳаққында жуўмақ шығарамыз.

Сораўлар: Итималлықтың анықламасын бериңиз.

Ўақыялар жыйнағының қандай қәсийти итималлықты нормиравкалаў мүмкиншилигин береді?

Улыўма жағдайларда итималлықларды қосыў формуласы менен бир бирин бийкарлайтуғын ўақыялар формуласынан айыратуғын шаманың мәниси неден ибарат?

Шаманың орташа мәниси орташалаў алынып атырған өзгериўшиниң мәнисине ғәрезли ме? Усы жуўапты тастыйықлайтуғын мысаллар келтириңиз.

### § 2-3. Системалардың макрокопиялық хэм микрокопиялық ҳаллары

Системалардың макрокопиялық хэм микрокопиялық ҳаллары. Тең салмақлық ҳал. Системалардың статистикалық ансамбли. Микроканоник ансамбль.

**Анықламалар.** Кеңисликтің шекленген областына жайласқан изертленетугын физикалық объектлердің жыйнағы система деп аталады. Система шегарасы материаллық дене (мысалы ыдыстың дийўалы) болыўы да, соның менен бирге ойлап табылған кеңисликте жүргизилген шегаралар болыўы да мүмкин. Шегара қозғалмайтуғын да, қозғалатуғын да болады. Соның менен бирге шегара затларды яки энергияны өткизетуғын ямаса өткизбейтуғын да болады.

Система шегарасы менен бирге усы системаға кириўши затлардың физикалық хэм химиялық қәсийетлерине де тәриппленеди. Үйрениў басланатуғын ең биринши система идеал газ болып табылады (идеал газ ушын анықлама 1-параграфта берилген).

**Макрокопиялық ҳал.** Мейли базы бир  $V$  көлеминде идеал газ болсын (салып қойылсын). Газ молекулаларының ыдыс дийўалына урылыўы абсолют серпимли болсын, ал урылыўдың салдарынан ыдыстың дийўаллары өзгериске ушырамайды деп есаплайық (ыдыстың массасы үлкен болған жағдай). Солай етип  $V$  көлеминдеги идеал газ усы көлемнің сыртындағы материаллық денелер менен энергия алмаспайды, яғный изоляцияланған болып табылады. Усындай шәртлер орынланғанда ыдыстағы газ сырттан болатуғын тәсирлерден изоляцияланған болып есапланады. Ал ыдыстың ишинде не болса да, ишки себеплердің нәтийжесинде әмелге асады.

Жеткиликли ўақыт өткеннен кейин газдың ҳалы стационар ҳалға келеди хэм бул ҳал ўақыттың өтиўи менен өзгермейди. Бул тастыйықлаўда «жеткиликли ўақыт өткеннен кейин» хэм «газдің ҳалы стационар болады» сөзлери еле анық емес айтылған. Дәл анықлама кейинирек бериледи.

«Жеткиликли ўақыт өткеннен кейин» ўақты дегенимизде басымлар менен температуралар теңлесетуғын ўақытты түсинемиз. Бул ўақыт көшиў кубылысларын үйрениўдің нәтийжесинде баҳаланыўы мүмкин. Хәзирше теңлесиў сес тезлиги  $v_{сес}$  менен болады деп қабыл етемиз. Егер 1 ыдыстың сызықлы өлшемлери болатуғын болған жағдайда басымлардың теңлесетуғын ўақты шама менен  $1/v_{сес}$  ке тең. Узынлығы 1 м ге тең ыдыс ушын  $3 \cdot 10^{-3}$  секундты курайды. Егер үйреншикли макрокопиялық сезимлер тийкарында айтсақ бул ўақыт жүдә киши ўақыт. Ал микрокопиялық кубылыслар көз-қарасынан бул үлкен ўақыт. Мысалы, нормал жағдайларда 1 молекула 1 секунд ўақыт ишинде шама менен  $10^9$  рет басқа молекулалар менен соқлығысады. Демек  $3 \cdot 10^{-3}$  се-

күнд ишінде молекула миллионлаған рет соқлығысыұларға ушырайды. **Басым, температурасы хәм көлеми менен тәрипленетуғын газдың халы макроскопиялық хал деп аталады.**

*Басым, температура хәм көлем системаның макроскопиялық халын тәриплетуғын макроскопиялық параметрлерге мысаллар болып табылады. Бундай параметрлер ишки хәм сыртқы параметрлер болыуы мүмкин. Ишки параметрлер деп системаның физикалық объектлери тәрепинен анықланатуғын параметрлерге айтамыз. Ал сыртқы параметрлер система құрамына кирмейтуғын физикалық объектлер тәрепинен анықланады.*

Бир шама жағдайларға байланыслы бир ўақытта хәм ишки хәм сыртқы параметр болыуы мүмкин.

**Микроскопиялық хал.** Газди құраушы бөлекшелерди  $i = 1, 2, \dots, n$  деп белгилейик. Демек газ  $n$  дана бөлекшеден турады. Бул сан жүдә үлкен. Егер көлем  $1^3 = 1 \text{ см}^3$  болса  $n = 2.7 \cdot 10^{19}$  бөлекшеге ийе боламыз. **Барлық бөлекшелериниң ийелеген орынлары (координаталары) хәм тезликлери менен тәрипленетуғын газдың халы микроскопиялық хал деп аталады.**

*Демек газдың микроскопиялық халы  $np$  сан менен тәрипленеди: барлық бөлекшелердинң  $fn$  дана  $(x_i, y_i, z_i)$  координаталары хәм олардың тезликлериниң  $3n$  проекциялары  $(v_{xi}, v_{yi}, v_{zi})$ . бул санларды тосаттан болатуғын санлар деп қараў керек.*

Жоқарыда айтылғанлар газдин микроскопиялық халын тек статистикалық жақтан тәриплетудин керек екенлигин билдиреди.

**Теңсалмақтық хал.** Сыртқы орталықтан бөлип алынған (изоляцияланған) көлеми  $V$  болған газдин стационар макроскопиялық халы теңсалмақтық хал деп аталады. Усындай халда оның макроскопиялық тәриплемелери - басым, температура, көлем ўақыттың өтиуи менен өзлериниң мәнислерин турақлы етип сақлайды. Соның менен бирге көлемниң барлық ноқатларында басым менен температуры турақлы мәнислерине ийе болады.

*Теңсалмақтық халға анықлама бергенде системаның изоляцияланғанлығы әҳмийетке ийе. Егер система изоляцияланған болмаса теңсалмақтық емес стационар халлардың болыуы мүмкин.*

Мысалы газ жайласқан ыдыс дийўалының хәр қыйлы бөлимлери сыртқы дереклердин жәрдемінде хәр қыйлы, бирақ турақлы температураларда услап турылыуы мүмкин. Бундай жағдайда газде ўақытқа байланыслы өзгермейтуғын стационар хал пайда қәлиплеседи. Бирақ бул хал тең салмақты емес: ыдыс ишиниң барлық ноқатларында басым бирдей, бирақ температураның мәниси хәр қыйлы.

**Системалардың статистикалық ансамбли.**

*Ишиндеги бөлекшелери менен бирге ыдыс статистикалық система деп аталады.*

*Бирдей болған статистикалық системалардың жыйнағы статистикалық ансамбль деп аталады.*

*Бир макроскопиялық хал ансамблдинң хәр қыйлы микроскопиялық халларында турған көп санлы системаларында жүз береді.*

**Микроканоник ансамбль.** *Бірдей энергияға ийе изоляцияланған және өз-ара бірдей болған системалар микроканоник ансамбль деп аталады.* Статистикалық физикада микроканоник ансамблден басқа каноник ансамблдер де үйреніледі. Ансамблдер ұсылы статистикалық физикаға 1902-жылы Америка физигі Гиббс (1839-1903) тәрпіннен киргизилди.

**Система изоляцияланған болмаса тең салмақтық емес болған стационар халлардың болуы мүмкін.**

**Микроканоник ансамбль деп бірдей энергияға ийе болған изоляцияланған системалардың бірдей жыйнағына айтамыз.**

Сораулар: Газдегі басымның теңдесіуі үшін керек болатуғын ұақыттың шамасын қалай анықлауға болады?

Газдің макроскопиялық және микроскопиялық халлары қандай шамалар менен тәріпленеді?

Макро- және микрохаллар арасында қандай ұлыұмалық қатнастар бар?

## § 2-4. Бірдей итималлықтар постулаты және эргодик гипотеза

Теңдей итималлықтар постулаты. Ансамбль бойынша орташа мәніслерді есаплау. Эргодик гипотеза.

**Микрохаллар арасындағы айырма.** Бір макрохалда тұрып система өзінің микрохалларын өзгертеді. Микрохаллар бөлекшелердің үзлексіз өзгеретуғын координаталары менен тезликлері жәрдемінде тәріпленетуғын болғанлықтан сорау пайда болады: микрохаллардың өзгермей қалуы үшін бұл шамалар қаншаға өзгеріуі керек? «Система берілген халда тұрыпты» сөзі тек бір ұақыт моментіне тийіс, ұақыт бойынша ұзындыққа ийе болмаса, өткен мәхәл менен келесі мәхәлді айырып тұратуғын «Система берілген халда тұрыпты» сөзі нени аңғартуы мүмкін?

Атомлар менен молекулалардың белгілі бір өлшемлерге ийе болатуғынлығы жақсы белгілі. Олардың диаметрі  $\sim 10^{-8}$  см =  $10^{-10}$  м. Демек молекула ямаса атом  $d^3 \sim 10^{-24}$  см<sup>3</sup> көлемді ийелейді. «Көлемді ийелейді» сөзі егер ұсы көлем бір молекула менен ийеленген болса, онда басқа молекула менен ийеленіуі мүмкін емеслігін аңғартады. Демек бөлекше өзінің **көлемдегі аұхалын** өзгертті деген сөз бөлекшенің ийелеген бір көлемді таслап, екінші көлемге өткенлігінен дерек береді. Ұсындай көз-қараста барлық көлем бөлекшелер менен ийеленген көлемі  $d^3$  болған көлемлерге бөлінген түрінде қабыл етіліуі керек. Бөлекшелердің қозғалысы бір қутышадан екінші қутышыға секиріу менен өтіулерден тұрады. Хәр бір қутышада бөлекше шама менен  $d/v$  ұақыт интервалы даұамында тұрады ( $v$  арқалы бөлекшенің тезлігі белгіленген).

Енді микрохалларды бөлекшелердің аұхаллары арқалы айырыуға болады. Көлемдегі аұхал бойынша микрохал пүткіл көлемді бөліуден пайда болған қутышылар бойынша бөлекшелердің бөлістирилиуі менен тәріпленеді. бөлекшенің бір қутыдан екінші қутыға өтіулері системаның микрохалларының өзгеріуінің мәнісін береді. Ұсындай көз-қарастан пайдаланыу үшін газдің бөлекшесі қақыйқатында да  $d$  өлшемінге ийе деп қарау талап етілмейді. Бұрынғысынша идеал газдің молекулалары ноллик геометриялық өлшемлерге ийе, бірақ қозғалыс нызамлары бойынша хәр бір қутышада тек бір бөлекше бола алады деп есаплау мүмкін. Ендігіден былай идеал газ бойынша тап ұсындай пікірде боламыз.

Жоқарыда айтылғанындай  $1 \text{ см}^3$  көлемде барлығы болып  $N = 1/d^3 \approx 10^{24}$  қутыша болыуы керек. Нормал атмосфера басымында  $1 \text{ см}^3$  көлемде  $n = 2.7 \cdot 10^{19}$  бөлекше жайласады. Сонлықтан әдеттегі жағдайларда бір бөлекшеге  $N/n \approx 4 \cdot 10^4$  қутыша сәйкес келеді. Демек қутышалардың басымы көпшилигі бос, тек айырым қутышалар ғана бөлекшелер менен ийеленген болып шығады. Егер қутышаларды кубларға жыйнайтуғын болсақ  $1$  бөлекше  $40\,000$  қутыша жайласқан кубта жайласады. Усындай кубтың қабырғасы бойынша  $30$  қутыша жайласады. Бул алынған санлар ийеленген қутышалар арасындағы орташа қашықтық қутышаның сызықты өлшемлерінен  $30$  есе көп дегенди билдиреді.

Енди микрохалларды бір биринен тезликлер бойынша айырыудың усылын табыуымыз керек.

Бөлекшениң қозғалыс халы өзгерди деп есаплауға болатуғын тезликтің өзгерісін табыу мәселесіне келип соғамыз. Басқа сөз бенен айтқанда координата сыяқты тезликлер ушын да «тезликлер» қутышаларын пайда етиуіміз керек. Классикалық теория бул мәселені шеше алмады. Мәселе тек квант механикасының пайда болыуы менен шешилді.

Квант механикасы ең алды менен бөлекшениң кеңіслікте қандай да бір көлемди, сондай-ақ тезликлер бойынша да «көлем» ди ийелемейтуғынлығы көрсетті. Бөлекшениң кеңіслік бойынша хәм тезликлер бойынша тәріптемелері өз-ара байланысқан хәм оларды бір биринен айырыу мүмкін емес. Бөлекшениң қозғалысы оның тезлігі  $v$  менен емес, ал импульсы  $p$  жәрдемінде анықланады. Бір бөлекше тәрепіннен ийеленуі мүмкін болған қутыша координаталар ямаса импульстар кеңіслігінде емес, ал фазалық кеңіслік деп аталатуғын координаталар-импульстар кеңіслігінде анықланады. Бір бөлекше тәрепіннен ийеленетуғын фазалық кеңісліктегі қутышаның көлемі

$$(\Delta x \Delta y \Delta z)_0 (\Delta p_x \Delta p_y \Delta p_z)_0 = (2\pi\hbar)^3. \quad (4-1)$$

Бул жерде  $\hbar = 1.0545887(57) \cdot 10^{-34}$  Дж\*с Планк тұрақтысы болып табылады.

**Теңдей итималлықтар постулаты.** Мироканоник ансамблдің хәр бір системасына кириуші бөлекшелер номерленген деп есапланады. Сондай-ақ бөлекшелер жайласатуғын қутышалар да номерленген болыуы мүмкін. Базы бір уақыт моментінде базы бір бөлекше ансамблдің хәрқандай системаларында, хәр қыйлы қутышаларда болады. Егер басланғыш уақыт моментінен баслап бір қанша уақыт өтсе, системалар өзлерінің дәслепки халларын «умытқан» болса, берілген уақыт моментіндегі бөлекше жайласқан қутыша тосаттан болған қутыша болып табылады. Қарап атырылған бөлекше ушын қандай да бір айқын қутышада жайласуға тийкар жоқ. Барлық қутышалар да бірдей бағаға ийе хәм бөлекшениң алған орынлары бірдей хуқықты. Егер ансамбль жүдә үлкен  $N_a$  системаларға ийе болса, қарап атырылған бөлекше  $1$ -қутышада болатуғын системалар саны бөлекше  $2$ -қутышада болатуғын системалар санына тең х.т.б. басқа сөз бенен айтқанда берілген бөлекше ушын барлық аұхаллар бірдей итималлыққа ийе. Микрохал системаға кириуші барлық  $n$  бөлекшениң жайласулары менен тәріпленеди (яғный көлем бөлінген барлық қутышалар бойынша бөлекшелердің жайласулары менен тәріпленеди).

*Хәр бір бөлекше ушын бәрше қутышалар бірдей мүмкін болғанлықтан бөлекшелердің қутышалар бойынша барлық бөлістириулері бірдей мүмкінлікке ийе. Бул барлық микрохаллардың бірдей итимал екенлігін билдиреди. Бул теңдей итималлықтар постулаты деп аталады.*

Жоқарыда келтирилген мысаллар теңдей итималлықтар постулатының дәлилі бола алмайды. Сонлықтан бул тек постулат болып табылады.

**Ансамбль бойынша орташа мәніслерди есаплау.** Айқын бөлекше менен байланысқан базы бір шама болған оның координатасының квадратын алайық. Координаталар системасының жайласуы ықтыярлы болыуы мүмкін. Бирақ система ансамблдің барлық системаларына



салыстырғанда бірдей болыуы керек. Статистикалық ансамблдің  $i$ -системасындағы бөлекшениң координаталарын  $i$  индекси менен номерлеймиз. Бундай жағдайда шаманың орташа мәнісін анықтамасы бойынша ийе боламыз:

$$\langle x^2 \rangle_a = \frac{1}{N_a} \sum_{i=1}^{N_a} x_i^2. \quad (4-2)$$

Бул теңлікте  $a$  индекси есапланып атырған шаманың мәнісін ансамбль бойынша орташа мәніс екенлігін билдиреди.  $N_a$  ансамблдеги системалар саны,  $x_i$   $i$ -системадағы бөлекшениң координатасы. Ансамблдің хәр бир системасындағы қутышалар саны  $N \sim 10^{24}$ , ал ансамблдеги системалар саны  $N_a$  бул саннан әдеуір үлкен деп есапланады ( $N_a \gg N$ ). Сонлықтан бөлекше  $j$ -қутышада жайласатуғын системалар саны көп деп есаплау мүмкін. Мейли бул сан  $N_{aj}$  болсын. Онда (2-1) ге сәйкес бөлекшени  $O$ -қутышада табыудың итималлығы

$$P_j = \frac{N_{aj}}{N_a}. \quad (4-3)$$

Хәр қандай системаларда турған бир қутышаға тийисли ағзаларды топарластырыу мақсетінде (4-2) ни түрлендиремиз. Ансамблдің  $N_{aj}$  системасындағы  $j$ -қутышада бөлекше жайласатуғын болғанлықтан

$$\sum_{i=1}^{N_a} x_i^2 = \sum_{j=1}^N N_{aj} x_j^2. \quad (4-4)$$

Бул жерде  $x_j$   $j$ -қутышаның  $x$  координатасы,  $N_{aj}$   $j$ -қутыша бөлекше менен ийеленген ансамблдеги системалар саны,  $N$  - статистикалық ансамблдің хәр бир системасындағы қутышалар саны.

(4-4) пенен (4-3) ти есапқа алғанда (4-2)

$$\langle x^2 \rangle_a = \frac{1}{N_a} \sum_{j=1}^N N_{aj} x_j^2 = \sum_{j=1}^N P_j x_j^2 \quad (4-5)$$

түрине келеди. Бул жерде  $x_j$   $j$ -қутышаның  $x$  координатасы,  $P_j$  - бөлекшениң усы қутышада жайласу итималлығы. Бул формула тосаттан болатуғын шаманың математикалық күтилиуін тәриплейтуғын (2-17)-формулаға сәйкес келеди. Оның оң тәрәпинде системалар ансамбли хакқында тиккелей ҳеш нәрсе жоқ.

**Ұақыт бойынша орташа шамаларды есаплау.** Анықлама бойынша ұақыт бойынша орташа мәніс

$$\langle x^2 \rangle_t = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T x^2(t) dt. \quad (4-6)$$

Бөлекшениң бир қутышадан екінши қутышаға избе-из секириулерин  $i$  индекси жәрдемінде белгилеймиз.  $i$ -секириуден кейин бөлекше өтетуғын қутышаның координатасы  $x_i$ .  $\Delta t_i$  усы қутышада бөлекшениң турыу ұақты. Усы айтылғанлардан (4-6) интегралын былай түрлендириу мүмкін:

$$\int_0^T x^2(t)dt = \sum_{i=1}^m x_i^2 \Delta t. \quad (4-7a)$$

Бул жерде  $T$  ўақты ишиндеги секириўлер саны  $m$  аркалы белгиленген.

$$\sum_{i=1}^m \Delta t_i = T. \quad (4-7б)$$

$T \rightarrow \infty$  де бөлекше ҳәр бир қутышаға көп рет тап болады. Сонлықтан  $T$  ўақты ишинде  $j$ -қутышада

$$T_j = \sum \Delta t_i \quad (4-8)$$

ўақыт болады. Бул жерде сумма сәйкес  $j$ -қутышадағы барлық  $i$  бойынша есапланады.

(4-8) ди есапқа алғанда (4-7б) төмендегидей түрге ийе болады:

$$T = \sum_{j=1}^N T_j. \quad (4-9)$$

(4-6) ны (4-7а.б) менен (4-8) ди есапқа алып көширип жазамыз:

$$\langle x^2 \rangle_t = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \sum_{j=1}^N T_j x_j^2 = \sum_j \tilde{P}_j x_j^2. \quad (4-10)$$

Бул формулада

$$\tilde{P}_j = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{T_j}{T}. \quad (4-11)$$

Бул барлық ўақытқа салыстырғандағы бөлекшениң  $j$ -қутышада турыў ўақты. (2-2в) дағы итималлыққа берилген анықлама бойынша  $\tilde{P}_j$  бөлекшениң  $j$ -қутышада болыў итималлығы.

**Эргодик гипотеза.** (4-11) итималлығы (4-3) итималлығына тең бе деген сораў бериледи. Жоқарыда келтирилген талқылаўлар бул сораўға жуўап бере алмайды. Бирақ интуиция жәрдеминде «тең» деп жуўап бериўге болады. Демек

$$\tilde{P}_j = P_j$$

деп тастыйықлаў *эргодик гипотеза* деп аталады. (4-10), (4-5) хәм (4-12) тийкарында

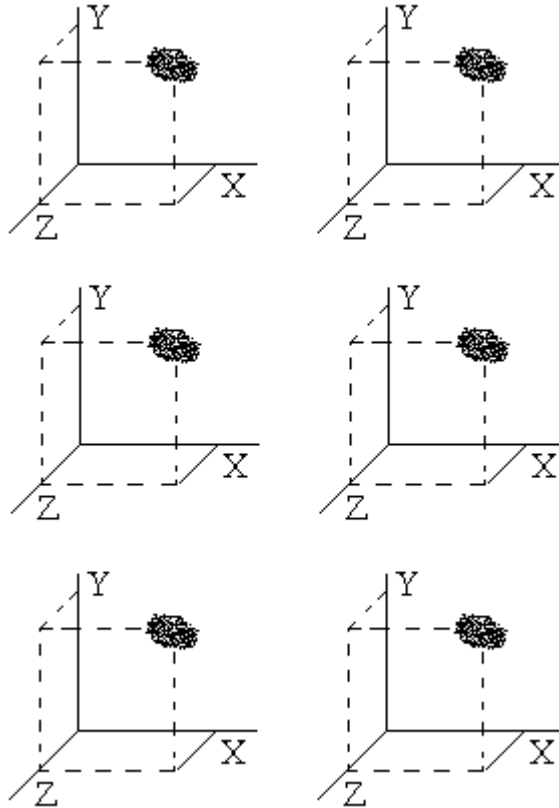
$$\langle x^2 \rangle_a = \langle x^2 \rangle_t \quad (4-13)$$

деп эргодик гипотезаны басқаша жазамыз.

*Демек ансамбль бойынша орташа (шама) ўақыт бойынша орташаға (шамаға)*

*тең. Улыўма жағдай ушын бул жағдай усы ўақытларға шекем дәллиленбеген. Бул гипотеза статистикалық физиканың ең тийкаргы болжаўларының бири болып саналады.*

Бул гипотеза биринши рет 1871-жылы Л.Больцман (1844-1906) тәрәпинен усынылды. Кейин Дж.Максвелл 1879-жылы ўақыт бойынша орташа шамалардың ансамбль бойынша орташа шамалар менен алмастырыўды талқылады.



2-5 сүүрет. Статистикалық ансамбль

Барлық бөлекшелер өзлеринин ишки характеристикалары бойынша бирдей болса да бөлекшелер системасында ўақыттын хәр бир моментинде белгили бир «иерархия» (мысал ретинде иерархия деп төменги дәрежелилердин жоқары дәрежелилерге бағыныў тәртибине айтамыз) орын алады. Бирақ жеткиликли үлкен ўақыт ишинде барлық бөлекшелер сол «иерархиялық баспалдақтың барлық текшелеринде» болып шығады. Қала берсе хәр барлық бөлекшелер де сол текшелердин хәр биринде орташа бирдей ўақыт аралығында болады.

Тең итималлықлар постулаты деп хәр қыйлы микрохаллар бирдей итималлыққа ийе болады деп тастыйықлаўға айтамыз. Хәр қыйлы макрохаллардың итималлығы бир биринен кескин түрде айрылады.

Эргодик гипотеза тең салмақлық ҳалда ансамбль бойынша орташа шама ўақыт бойынша алынған орташа шамаға тең деп тастыйықлайды.

## § 2-5. Макрохаллар итималлығы

Макрохаллар итималлығы. Элементар комбинаторика формулалары. Макрохаллардың итималлығын есеплеу. Стирлинг формуласы. Макрохал итималлығы формуласы. Бөлекшелер санының ең итимал мәнісі. Биномиаллық бөлістирилиуі және оның шеклі мәніслерінің формуласы. Пуассон бөлістирилиуі.

**Макрохаллар итималлығы.** Макрохал үлкен сандағы микрохаллар тийкарында жүзеге келеді. Егер берілген макрохалдың белгілері белгілі болса, онда принципінде усы макрохалға сәйкес келіуіші барлық микрохалларды табыуға болады.  $\Gamma_\alpha$  арқалы микрохаллар санын белгілейміз.  $\alpha$  макрохалды тәріптейді. Макрохалдың белгісін  $\Gamma(\alpha)$  арқалы белгілейік.  $\Gamma_0$  арқалы эргодик гипотеза тийкарында алынуы мүмкін болған халлардың улыума саны. Бундай жағдайда қарап атырылған макрохал итималлығы

$$P_\alpha = \frac{\Gamma_\alpha}{\Gamma}. \quad (5-1)$$

Микрохаллар саны  $\Gamma_\alpha$  макроскопиялық халдың **термодинамикалық итималлығы** деп те аталады. Математикалық мәністе  $P_\alpha$  итималлық болып табыламайды. Себебі ол бирге я тең, ямаса киші мәніске ийе, ал  $\Gamma_\alpha$  үлкен сан. Бірақ соған қарамастан (5-1) (термодинамикалық) итималлық атын алды. Себебі (5-1) дің жәрдеминде сәйкес макрохал итималлығы есепланады.

*Теория алдында тұрған мәселе (5-1) формулаға кириуіші халлардың санын табыудан ибарат болады. Әлбетте тиккелей халлар санын есеплеу тек айырым жағдайларды әмелге асырылады. Сонлықтан көпшилик жағдайларда теорияның алдына бирим-бирим есепламай-ақ халлар санын ямаса  $P_\alpha$  нің мәнісін анықлаудан ибарат мәселе қойылады.*

Идеал газ жағдайында микрохаллар саны салыстырмалы жеңіл есепланады.

**Элементар комбинаторика формулалары.** Микрохаллар санын туурыдан-тууры есеплеу үшін жайластырыулар теориясының бирқанша формулалары керек болады.

Мейли  $n$  дана орын және  $n$  дана зат бар болсын.  $n$  дана затта  $n$  орын бойынша қалай жайластырамыз сорауы қойылсын. Усы  $n$  дана заттың биреуін алып  $n$  орында  $n$  усыл менен жайластырып шығамыз. Екинші зат тап сондай жол менен  $n-1$  орында жайластырылуы мүмкін. Демек еки зат  $n$  орында хәр қандай  $n(n-1)$  усыл менен жайластырылып шығуы мүмкін. Хәр бир  $n(n-1)$  жайластырыуда үшінші зат  $n-2$  орында жайластырылады. Сонлықтан үш зат  $n$  орында  $n(n-1)(n-2)$  усыл менен жайғасады. Демек  $n$  зат  $n$  орында

$$n(n-1)(n-2) \dots 1 = n! \quad (5-2)$$

дана хәр қыйлы усыл менен жайласуы мүмкін.

(5-2) ден барлық орынлардың бирдейлиги, бірақ затлардың хәр қыйлылығы басшылыққа алынды. Мысалы үш адам (ғарры, кемпир және бала) үш стулда  $3! = 6$  усыл менен жайласуы мүмкін.

Мейли енди  $m$  дана хәр қыйлы зат берилген болсын. Усы затларды  $n$  орын бойынша қанша усыл менен жайластырыу мүмкін деп сорау қойылады. Хәр бир жайластырыуда  $n-m$  орын бос қалады. Бундай жағдайда  $m$  дана затты  $n$  дана орынға жайластырыулар саны

$$P(n, n-m) = n!/(n-m)! \quad (5-3)$$

Мысал ретінде үш стулда еки адамның  $3!/[(3-2)!] = 6$  усыл менен жайласуы мүмкін екенлигин көрсетіуге болады.

Енди барлық затлардың бир биринен паркы болмайтуғын жағдайды қарайық. Еки зат орын алмастырған жағдайдағы жайласулар бирдей деп есапланады. Бундай жағдайда  $m$  дана затты жайластырғанда  $m!$  рет орынларын алмастыруымыз мүмкін. Бул жайластырыуларды өзгертпейди. Сонлықтан (5-3) тийкарында изленип атырылған усыллар саны

$$C(n, m) = n!/[m!(n-m)!] \quad (5-4)$$

Мысалы бирдей еки адам ( $m=2$ ) үш стулда  $3!/[(2!)(3-2)!] = 3$  усыл менен жайласады.

Және де бир мәселеге кеуил бөлеміз. Мейли  $n$  дана хәр қыйлы зат бар болсын. Сорау бериледи: бир биринен затлардың курамы бойынша айрылатуғын қанша усыл менен  $m$  дана заттан туратуғын бир биринен өзгеше топарлар дүзіуге болады? Топардағы затлардың избе-излиги әхмийетке ийе емес. Бул мәселени төмендегидей етип шешеміз. Егер топарға бир зат киретуғын болса  $n$  заттан  $n$  дана хәр қыйлы топар дүзіуге болады. Еки заттан туратуғын хәр қыйлы топарлар былай дүзиледи:  $n$  заттың хәр бири қалған  $n-1$  заттың хәр бири менен топарға бириктириледі. Бул жағдайда комбинациялардың улыума саны  $n(n-1)$ . Ақырында

$$C(n, m) = \{n(n-1)(n-2) \dots [n-(m-1)]\}/m! = n!/[m!(n-m)!] \quad (5-5)$$

формуласын аламыз.

**Макрохаллар итималлығын есаплай.** Идеал газ ийелеген көлем  $V$ , бул көлемдеги бөлекшелер саны  $n$  болсын. Бөлекше ийелеуі мүмкін болған қутышалар саны  $N = V/d^3 \approx 10^{24} \text{ см}^3$  болсын. Бул сан жүдә үлкен хәм барлық ўақытта  $N \gg n$  шәрти орынланады.  $V$  көлеми ишинде алынған  $V_1$  көлеминде  $m$  бөлекше тұруының итималлығын есаплаймыз. Мәселениң шәрти бойынша  $V_1 < V$ ,  $n \geq m$ . Соның менен бирге  $V_1$  жүдә киши болмауы керек хәм  $m$  дана бөлекшени сыйдыра алыуы керек.  $V_1$  көлеминдеги қутышалар саны  $N_1 = V_1/d^3$ , сонлықтан  $N_1 \geq m$ .

Микрохаллардың улыума саны  $n$  бөлекшени  $N$  қутышаға жайластырыулар санына тең. Бөлекшелер бир биринен айрылады деп болжаймыз (мысалы номерленген). Бул бөлекшелер орынлары менен алмасқандағы пайда болған микрохаллар бир биринен айрылады дегенди аңлатады. Соның менен бирге қарап атырылған бөлекшелер қәсийетлери бойынша бирдей. Сонлықтан бөлекшелер орын алмастырғанда пайда болған микрохаллар қәсийетлери бойынша бирдей болыуы шәрт. Бирақ сол шәртлерге қарамастан микрохаллар бирдей емес деп есаплаймыз.

Бул жағдай толығы менен анық физикалық мәниске ийе. Системаға сол бирдей микрохаллар арқалы өтиу ушын белгили бир ўақыт керек болады. Сонлықтан (5-3) ке сәйкес системаның микрохалларының толық саны ушын

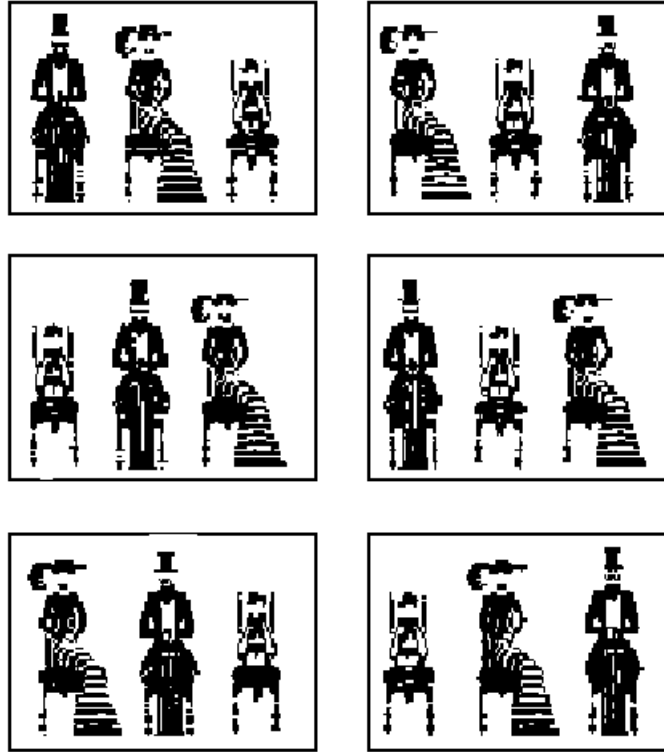
$$\Gamma_0 = N!/(N-n)! \quad (5-6)$$

аңлатпасын аламыз.  $V_1$  көлеминде  $m$  бөлекше болған жағдайдағы қарап атырылған макрохалға сәйкес келиуши микрохаллардың санын есаплайық. Бул санды  $\Gamma(V_1, m)$  деп белгилейик. Егер  $V_1$  көлеминде қандай да бир  $m$  дана бөлекше болатуғын болса олар ушын микрохаллардың толық саны

$$\gamma(V_1, m) = N_1! / (N_1 - m)! \quad (5-7)$$

Көлемнің басқа бөлімі  $V - V_1$  де қалған  $n - m$  бөлекше болады. Олар үшін микрохаллар саны

$$\gamma(V - V_1, n - m) = (N - N_1)! / [N - N_1 - (n - m)]! \quad (5-8)$$



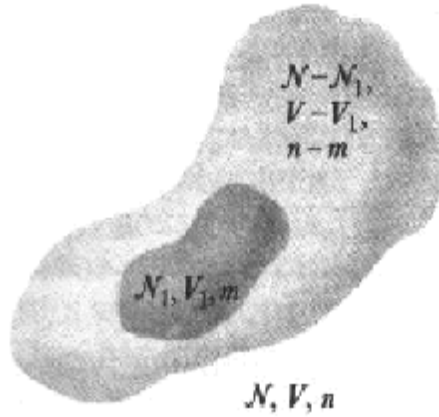
Солай етип  $V_1$  көлеміндегі  $m$  айқын бөлекше үшін макрохалды қәлиплестиретуғын микрохаллар саны  $\gamma(V_1, m)$   $\gamma(V - V_1, n - m)$  ге тең. Бірақ бұл көбейме макрохалды пайда етиўши барлық микрохалларды бермейди. Бұл  $V_1$  көлеміндегі  $m$  дана айқын бөлекшелер жыйнағына тийисли микрохаллар. Бірақ  $n$  бөлекшениң ишиндегі  $m$  бөлекшени  $n! / [m!(n - m)!]$  усыл менен сайлап алыўға болады [(5-4) ти қараў керек]. Сонлықтан макрохалды пайда етиўши микрохаллар саны

$$\Gamma(V_1, m) = \frac{n!}{m!(n - m)!} * \gamma(V_1, m) \gamma(V - V_1, n - m). \quad (5-9)$$

Солай етип (5-1) тийкарында макрохалдың итималлығы үшін

$$P(V_1, m) = \Gamma(V_1, m) / \Gamma_0 = \frac{n!}{m!(n - m)!} * \frac{N_1!(N - N_1)!(N - n)!}{(N_1 - n)![N - N_1 - (n - m)]!N!} \quad (5-10)$$

формуласын аламыз. Солай етип макрохалдың итималлығын табыў бойынша мәселе шешилген. (5-10) ның оң тәрәпиндегі барлық шамалар белгили. Бірақ бұл шамалар жүдә үлкен санлардан турады хәм барлық ўақытлары да  $N_1 \gg m$  шәрти орынланады. Сонлықтан бұл формуланы әпиўайырақ түрге келтириў мүмкин.



2-6 сүүрет. Микрохаллардың итималлығын есаплау үшін арналған сүүрет.

Жүдә үлкен  $n$  санында

$$n! \approx (n/e)^n. \quad (5-11)$$

Бул **Стирлинг формуласы** болып табылады хәм былай дәлилленеди:

$$\ln n! = \ln 1 + \ln 2 + \dots + \ln n = \sum_{n=1}^n \ln n \Delta n, \quad \Delta n = 1. \quad (5-12)$$

Үлкен  $n$  лерде  $\Delta n$  киши шама деп есапланады. Сонлықтан (5-12) суммасынан интегралға өтемиз

$$\ln n! \approx \int_1^n \ln n \, dn = n \ln n - n. \quad (5-13)$$

Оң тәрәпиндеги  $n$  ге салыстырғанда киши болғанлықтан 1 қалдырылып кеткен. (5-13) ти потенциаллап (5-11) ге келемиз.

**Макрохалдың итималлығы үшін формула.** (5-10) дағы барлық факториалларды (5-11) бойынша дәреже түрінде көрсетиу зәрүр. Стирлинг формуласын пайдаланғанда  $N_1 \gg m$ ,  $N - N_1 \gg n - m$ ,  $N \gg n$  екенлиги дыққатқа алыныуы керек. Мысалы

$$(N_1 - m)! = \left( \frac{N_1 - m}{e} \right)^{N_1 - m} = \left( \frac{N_1}{e} \right)^{N_1 - m} \left( 1 - \frac{m}{N_1} \right)^{N_1 - m} = \left( \frac{N_1}{e} \right)^{N_1 - m} e^{-m},$$

бул жерде  $\lim_{n \rightarrow \infty} (1 + x/n)^n = e^x$ .

Басқа факториаллар да усындай етип есапланады. Нәтийжеде

$$P(V_1, m) = \frac{n!}{m!(n-m)!} * \frac{N_1^m (N - N_1)^{n-m}}{N^n} = \frac{n!}{m!(n-m)!} * \left( \frac{N_1}{N} \right)^m \quad (5-14)$$

теңдіктерін аламыз. Олар әпінәйы мәніске ийе:  $p = (N_1/N) = (V_1/V)$  бөлекшени  $V_1$  көлемінде табыудың итималлығы,  $q = 1 - N_1/N = 1 - p$  бөлекшени көлемнің басқа бөлімінде  $(V-V_1)$  табыудың итималлығы.  $p + q = 1$  болуы керек. (5-14) ти  $p$  хәм  $q$  аркалы басқаша жазамыз

$$P(V_1, m) = \frac{n!}{m!(n-m)!} p^m q^{n-m}. \quad (5-15a)$$

Бул бөлістирилиў **биномиал бөлістирилиў** деп аталады. (5-15a) теңлігінде көлем  $V_1$  көлеми ҳеш қандай әҳмийетке ийе болмайды. Бул бөлістирилиўди басқаша да жаза аламыз:

$$P(V_1, m) = \frac{n!}{m!(n-m)!} p^m (1-p)^{n-m}. \quad (5-15b)$$

**Бөлекшелердің ең итимал саны.**  $m$  ниң жүдә киши  $m \rightarrow 0$  хәм жүдә үлкен  $m \rightarrow \infty$  мәніслерінде

$$P(V_1, m \rightarrow 0) \approx q^n \rightarrow 0, \quad P(V_1, m \rightarrow n) \approx p^n \rightarrow 0.$$

$m$  ниң базы бир аралықтағы мәнісінде  $P(V_1, m)$  максимумға жетеди. Бул жағдайды табыу үшін  $dP(V_1, m)/dm = 0$  теңлемесін шешиўимиз керек.

Бул туўындыны  $V_1$  хәм  $p$  жеткиликли дәрежеде киши, ал  $q$  бирге жакын болған жағдай ушын шешемиз. Бирақ  $V_1$  дым киши болмауы керек. Бул жағдайда  $p^m$  дым аз болады. Усындай жағдайларда  $m$  ниң жеткиликли дәрежеде үлкен мәніслерінде максимум алынады. (5-15a,б) дағы факториалларды болса (5-11) тийкарында түрлендириў мүмкин. Бирақ соның менен қатар барлық ўақытлары да  $m$  ди  $n$  ге салыстырып алып таслай бериўге болмайды. Ондай жағдайда

$$\frac{n!}{m!(n-m)!} \approx \frac{(n/e)^m}{(m/e)^m [(n-m)/e]^{n-m}} \approx \left(\frac{n}{m}\right)^m \frac{(1-m/n)^m}{(1-m/n)^n}. \quad (5-16)$$

$n \rightarrow \infty$  болғанда  $(1-m/n)^n = e^{-m}$ . Сонлықтан (5-15a)

$$P(V_1, m) \approx \left(\frac{ne}{m}\right)^m p^m q^{n-m} = \left(\frac{nep}{mq}\right)^m q^n. \quad (5-17)$$

Бул аңлатпаны  $m$  бойынша дифференциаллап, туўындыны нолге теңлесек максимумға сәйкес келиўши  $m_0$  диң мәнісін аламыз:

$$\ln \left( \frac{nep}{m_0 q} \right) - 1 = 0. \quad (5-18)$$

$q \approx 1$  болғанлықтан

$$m_0 \approx np/q \approx np. \quad (5-19)$$



Есаплаулардың барлығы да жууық түрде исленди. Сонлықтан (5-19) тек жууық мәністи береди. Дәлирек бахалаулар  $V$  көлеміндегі  $n$  ниң үлкен мәніслерінде хәм  $V_1$  диң жүдә киши болмаған мәніслерінде үлкен дәлликке ийе болатуғынлығын көрсетеди. Бул нәтийжениң мәніси әпиұайы.  $n/V = n_0$  - көлемдегі бөлекшелер концентрациясы (егер бөлекшелер көлемде тең өлшеулі тарқалған болса),  $n_{\max} = m_0/V_1 - V_1$  көлеміндегі ең итимал концентрация.  $p = V_1/V$  екенлигин есапқа алып (5-19) ды былай жазамыз

$$n_{\max} = n_0. \quad (5-20)$$

Демек  $V_1$  көлеміндегі ең итимал концентрация бөлекшелердиң барлық көлем бойынша тең өлшемлі бөлистирилиўине сәйкес келеди.  $V_1$  көлемин  $V$  көлеми ишинде сайлап алыў ықтыярлы болғанлықтан бөлекшелердиң концентрациясының ең итимал бөлистирилиўи тең өлшеулі бөлистирилиў болып табылады. Туйық системаның усындай халы стационар хәм тең салмақлы болып табылады. Соның ушын алынған жуўмақты былайынша жазамыз:

*Системаның тең салмақлық халы оның ең итимал халы болып табылады.*

**Биномиал бөлистириў.** Ньютон биномы формуласына муўапық (5-15а) биномиал бөлистирилиў деп аталады. Ньютон биномы былай жазылады:

$$(q+n)^n = q^n + \frac{n}{1!} p q^{n-1} + \frac{n(n-1)}{2!} p^2 q^{n-2} + \dots + \frac{n(n-1)\dots[n-(m-1)]}{m!} p^m q^{n-m} + \dots + p^n. \quad (5-21)$$

$p + q = 1$  болғанлықтан (5-21) итималлықтың нормировкасы шәртинде айланады:

$$\sum_{m=0}^n P(V_1, m) = 1.$$

$P(V_1, m)$  ниң  $m$  нен ғәрезилиги сүүретте көрсетилген. Иймеклик  $m_{\max} = m/V$  шамасында максимумға ийе. Пиктиң бийиклиги менен кеңлиги нормировка шәрти менен байланысқан

$$\Delta m P(V_1, m_{\max}) \approx 1. \quad (5-22)$$

Бул жерде  $\Delta m$  - пиктиң кеңлиги.

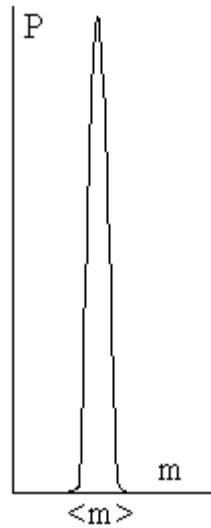
Демек,  $V_1$  көлеміндегі бөлекшелер саны  $m_{\max}$  нан аўысыўы жүдә аз шама болады. Усы аўысыў менен  $P$  ның мәніси тез кемейеди. Бирақ соған қарамастан барлық ўақытта  $m_{\max}$  ға тең емес, ал усы шама дөгерегинде тербеледи. Бул аўытқыўлар **флуктуациялар** деп аталады.

**Биномиал бөлистириўдиң шектегі формалары.** Шексиз көп санлы сынақларда ( $n \rightarrow \infty$ ) (5-15б) шектегі түрине умтылады. Соның ишинде еки әхмийетли жағдайды қарап өтеміз:

- 1)  $n \rightarrow \infty$  болғанда  $p = \text{const}$  - нормал бөлистирилиў.
- 2)  $n \rightarrow \infty$  болғанда  $np = \text{const}$  - Пуассон бөлистирилиўи.

$$P(m) = \lim_{n \rightarrow \infty} P_n(m) = \frac{(\langle m \rangle)^m}{m!} * e^{-\langle m \rangle} \quad (5-23)$$

бөлистирилиўи Пуассон бөлистирилиўи деп аталады.



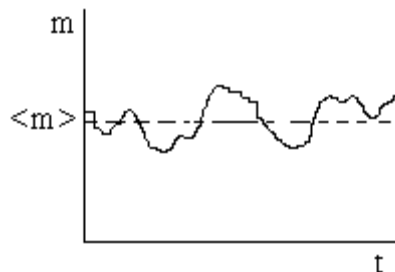
2-7 сүўрет.  $n$  менен  $\langle m \rangle$  ниң үлкен мәнислериндеги биномлық бөлистирилиў.

## § 2-6. Флуктуациялар

**Көлемдеги бөлекшелер санының орташа мәниси.** Жокарыда айтылғанындай көлемдеги бөлекшелердиң орташа мәниси тураклы болып қалмайды, үлкен емес шеклерде өзгериске ушырайды. Принципінде үлкен аўысыўлар да мүмкин, бирақ итималлығы кем хэм сонлықтан жүдә сийрек болады.  $V_1$  көлеминдеги бөлекшелер санының ўақытқа байланыслылығы сүўретте көрсетилген. Анықлама бойынша  $V_1$  көлеминдеги бөлекшелердиң орташа саны  $T \rightarrow \infty$  болғанда:

$$\langle m \rangle_t = \frac{1}{T} \int_{t_0}^{t_0+T} m(t) dt \quad (6-1)$$

шамасына тең. Бирақ соның менен бирге (4-13) эргодик гипотезадан пайдаланып ўақыт бойынша орташаны ансамбль бойынша орташаға алып келиўге хэм (4-5) формуласынан пайдаланыўға болады. Ондай жағдайда



2-8 сүўрет. Бөлекшелер саны флуктуациялары.

$$\langle m \rangle_t = \langle m \rangle_a = \sum_{m=0}^n m P(V_1, m) = \sum_{m=0}^n \frac{n!}{m!(n-m)!} p^m q^{n-m}. \quad (6-2)$$

Бул шаманы былай есаплауға болады:

$$\sum_{m=0}^n \frac{n!}{m!(n-m)!} p^m q^{n-m} = p \frac{\partial}{\partial p} \sum_{m=0}^n \frac{n!}{m!(n-m)!} p^m q^{n-m} = p \frac{\partial}{\partial p} (p+q)^n = pn(p+q)^{n-1}. \quad (6-3)$$

$p+q=1$  болғанлықтан

$$\langle m \rangle_t = \langle m \rangle_a = pn. \quad (6-4)$$

Демек  $V_1$  көлеміндегі орташа тығызлық барлық  $V$  көлеміндегі орташа тығызлыққа тең болады екен. Буннан былай қайсы орталау бойынша гәп етилип атырғанлығына итибар берилмейди. Себеби эргодикалық гипотезадан пайдаланамыз.

**Флуктуациялар.** Орташа мәнис этирапында тербелетуғын шаманы флуктуацияланады деп есаплайды. Улыўма мәниси бойынша флуктуация түсиниги математикалық түсиник болып табылады. Бирақ молекулалық физикада термодинамикалық тең салмақтықтағы ишки параметрлердин флуктуациясы нэзерде тutyлады. Флуктуациялардың өлшеми (2-19) жәрдеминде анықланған шаманың орташа мәнисинен стандарт аўысыў болып табылады. Бул шаманы есаплағанда ўақыт бойынша орталаўды ансамбль бойынша орташалаў менен алмастырыў керек. (2-19) стандарт аўысыўды есаплаў ушын  $\langle m \rangle$  менен қатар  $\langle m^2 \rangle$  шамасын да есаплаў кереклигин көрсетеди:

$$\langle m^2 \rangle = \sum_{m=0}^n \frac{n! m^2}{m!(n-m)!} p^m q^{n-m}. \quad (6-5)$$

(6-3) ти есаплағандағы усылдан пайдаланамыз:

$$\sum_{m=0}^n \frac{n! m^2}{m!(n-m)!} p^m q^{n-m} = p \frac{\partial}{\partial p} p \frac{\partial}{\partial p} \sum_{m=0}^n \frac{n!}{m!(n-m)!} p^m q^{n-m} = \quad (6-6)$$

$$= p \frac{\partial}{\partial p} p \frac{\partial}{\partial p} (p+q)^n = p[n(p+q)^{n-1} + pn(n-1)(p+q)^{n-2}].$$

$p+q=1$  екенлигин есапқа алып

$$\langle m^2 \rangle_a = npq + n^2 p^2. \quad (6-7)$$

(2-19a) формуладан дисперсия ушын:

$$\langle (\Delta m)^2 \rangle = \langle m^2 \rangle - \langle m \rangle^2 = npq. \quad (6-8)$$

Демек стандарт аўысыў:

$$\sigma = \sqrt{\langle (\Delta m)^2 \rangle} = \sqrt{npq}. \quad (6-9)$$

Бул теңдик системадағы бөлекшелердин улыўма санына қарағанда стандарт аўысыўдың әстелик пенен өсетуғынлығын көрсетеди. Ал соның менен бир қатарда орташа (6-4) системадағы бөлекшелер санына пропорционал өседі. Демек

Салыстырмалы стандарт аўысыў системадағы бөлекшелер санының өсиі менен кемейеди:

$$\frac{\sqrt{\langle (\Delta m)^2 \rangle}}{\langle m \rangle} = \sqrt{\frac{q}{p}} \frac{1}{\sqrt{n}}. \quad (6-10)$$

Бул формуланың физикалық мәнісі әхмийетке ийе. Оны былайынша көширип жазайық:

$$\frac{\sqrt{\langle (\Delta m)^2 \rangle}}{\langle m \rangle} = \sqrt{\frac{V}{V_1} - 1} \frac{1}{\sqrt{n}}. \quad (6-11)$$

$V \rightarrow V_1$  флуктуацияның салыстырмалы мәнісі нолге умтылады, ал  $V_1 = V$  да нолге тең болады. Себеби барлық көлемде бөлекшелер саны анық  $n$  шамасына тең хәм бөлекшелердің хеш қандай флуктуациясы болмайды.  $V_1$  диң киширейіуі менен флуктуациялардың салыстырмалы мәнісі өседі.  $V_1 \ll V$  болғанда (6-11) деги 1 ди есапқа алмай кетиўге болады (себеби  $V_1/V \gg 1$ ) хәм формуланы былай жазамыз:

$$\frac{\sqrt{\langle (\Delta m)^2 \rangle}}{\langle m \rangle} = \sqrt{\frac{V}{V_1}} \frac{1}{\sqrt{n}} = \frac{1}{\sqrt{\langle m \rangle}}. \quad (6-12)$$

Бул жерде  $n = \langle m \rangle V/V_1$ . (6-12) ден **флуктуацияның салыстырмалы тутқан орны усы флуктуация қарап атырылған областтың кемейіуі менен артатуғынлығы көринеди**. Мысалы егер бир неше бөлекшеден туратуғын көлем алынса флуктуациялардың шамасы бөлекшелер санының сезилерликтей үлесиндей болады. Орташа 10 бөлекшеден туратуғын көлемде стандарт аўысыў шама менен 1/3 ти курайды. Нормал атмосферада 1 мм<sup>3</sup> көлемде орташа  $\langle m \rangle = 2.7 \cdot 10^{16}$  бөлекше болады, ал стандарт аўысыў  $10^{-8}$  ди курайды (яғный жүдә киши шама болады). Сонлықтан макроскопиялық системаларда статистикалық флуктуациялар әхмийетке ийе емес. лкен дәллик пенен бул шамаларды олардың орташа мәнісіне тең деп айтыўға болады.

**Флуктуациялардың салыстырмалы мәнісі.** Мейли  $F$  шамасы  $n$  бөлекшеден туратуғын системаны тәриплейтуғын болсын хәм бөлекшелерге тийисли сәйкес шамалардың қосындысынан туратуғын болсын:

$$F = \sum_{i=1}^n f_i. \quad (6-13)$$

$\langle f_i \rangle$  -  $i$ -бөлекше ушын  $f$  шамасының мәнісі. Мысалы, егер  $F$  кинетикалық энергия болатуғын болса  $\langle f_i \rangle$   $i$ -бөлекшениң кинетикалық энергиясы. (6-13) тен

$$\langle F \rangle = \sum_{i=1}^n \langle f_i \rangle. \quad (6-14)$$

$\langle F \rangle$  шамасының берилген ўақыт моментиндеги барлық бөлекшелердің кинетикалық энергиясының барлық бөлекшелер санына қатнасы емес екенлигин аңлаў керек. Бул шама системаның барлық бөлекшелери ушын кинетикалық энергияның қосындысының ўақыт бойынша орташасы ямаса бөлекшелер системалары ансамбли бойынша орташа мәніске тең. Тап усындай ескертиў  $\langle f_i \rangle$  ушын да дурыс болады.

Системадағы барлық бөлекшелер бірдей хуқыққа ийе. Сонлықтан

$$\langle f_i \rangle = \langle f_j \rangle = \dots \langle f \rangle. \quad (6-15)$$

Ал (6-14) мына түрде жазылады:

$$\langle F \rangle = n \langle f \rangle. \quad (6-16)$$

$F$  тиң  $\langle F \rangle$  тен орташа квадратлық ауысыуын табамыз. Анықлама бойынша

$$\Delta F = F - \langle F \rangle = \sum_{i=1}^n (f_i - \langle f \rangle) = \sum_{i=1}^n \Delta f_i. \quad (6-17)$$

Бул аңлатпаның еки тәрәпин де квадратқа көтерип, алынған нәтийжене орталасак

$$\langle (\Delta F)^2 \rangle = \sum_{i,j=1}^n \langle \Delta f_i \Delta f_j \rangle = \sum_{i=1}^n \langle (\Delta f_i)^2 \rangle + \sum_{i \neq j} \langle \Delta f_i \Delta f_j \rangle. \quad (6-18)$$

Бул аңлатпаның оң тәрәпиндеги қосынды еки бөлімге бөлінген. Биринши сумма бирдей индекске ийе, ал екіншиси хәр қыйлы индексли ағзаларды бирлестиреди.  $\Delta f_i$  хәм  $\Delta f_j$   $i \neq j$  болған жағдайларда бир бири менен корреляцияға ийе емес деп болжап  $\langle \Delta f_i \Delta f_j \rangle = 0$  екенлигине ийе боламыз. Бәрше бөлекшелер теңдей хуқыққа ийе болғанлықтан биринши суммадағы  $\langle (\Delta f_i)^2 \rangle$  барлық бөлекшелерде бирдей. Сонлықтан

$$\langle (\Delta F)^2 \rangle = n \langle (\Delta f_i)^2 \rangle. \quad (6-19)$$

(6-16) менен (6-19) дан салыстырмалы стандарт ауысыу ушын аламыз:

$$\frac{\sqrt{\langle (\Delta F)^2 \rangle}}{\langle F \rangle} = \frac{\sqrt{\langle (\Delta f)^2 \rangle}}{\langle f \rangle} \frac{1}{\sqrt{n}}. \quad (6-20)$$

(6-20) улыўма жағдайда бөлекшелер системасына тийисли шаманың салыстырмалы стандарт ауысыуының бөлекшелер санының квадрат коренине кери пропорционал кемейетуғынлығын дәлиллейди, ал бөлекшелер саны үлкен болғанда салыстырмалы стандарт ауысыу жүдә киши болады.

**Тең салмақлық халда турып система бир микрохалдан басқа микрохалларға өтип турақлы түрде өзгерип турады. Улыўма түрде айтқанда усындай өтиўлердің нәтийжесинде системаны тәриплейтуғын макроскопиялық параметрлер де өзгериске ушырайды. Тең салмақлық хал усы макроскопиялық параметрлердің орташа мәніси менен тәрипленеди. Буннан тең салмақлық халда системаның макроскопиялық параметрлери олардың орташа тең салмақлық мәніслерине тең турақлы шамалар болып қалмайды деген жуўмак келип шығады. Бул параметрлер орташа мәніслери этирапында өзгериске ушырайды. Бундай өзгерислер хәкқында гәп етилгенде орташа шамалар флуктауцияға ушырайды деп айтады.**

**Флуктуациялардың салыстырмалы түрде тұтқан орны системадағы бөлекшелер санының артыуы менен кемейеди. Сонлықтан макроскопиялық системаларда флуктуациялардың салыстырмалы шамасы есапқа аларлықтай үлкен емес хәм системаның барлық макроскопиялық параметрлери үлкен дәллікте олардың ұақыт бойынша орташасына тең.**

Сораулар:

Флуктуацияларды қандай себеплерге байланысly орташа мәністен аұысыұдың орташа шамасы менен тәріплеўге болмайды?

## § 2-7. Максвелл бөлистирилиўи

**Молекулалардың тезликлер бойынша бөлистирилиўи.** Хәр бир соқлығысыў акти нәтийжесинде молекуланың тезлиги тосаттан өзгереди. Оғада көп санлы соқлығысыўлар ақыбетинде тезликлери берилген интервалындағы тезликтің мәнісине тең болған бөлекшелер саны сақланатуғын стационар тең салмақлық хал орнайды. Бундай жағдайда тезликлердің берилген интервалындағы бөлекшелер саны флуктуациялар дәллігинде турақлы түрде сақланады. Тезликлер бойынша молекулалардың бөлистирилиўи биринши рет Джеймс Клерк Максвелл (1831-1879) тәрепинен табылды хәм оның аты менен аталады.

**Молекулалардың орташа кинетикалық энергиясы.** Орташа кинетикалық энергия молекулалардың тезликлер бойынша бөлистирилиўин тәріплейтуғын әхмийетли макроскопиялық параметр болып табылады. Молекулалардың тезликлер бойынша бөлистирилиўиндеги оның фундаменталлығын анықлаўшы бас қәсийет мынадан ибарат: изоляцияланған көлемдеги хәр қыйлы сорттағы молекулалардың барлығы да бирдей орташа кинетикалық энергияға ийе болады. Бул хәр қыйлы сорттағы хәр қыйлы кинетикалық энергияға ийе молекулалар бир бири менен тәсир етискенде олардың кинетикалық энергиялардың орташа теңлесетуғынлығын билдиреди.

Дәлиллеў ушын еки сорттағы молекулалардан туратуғын газ араласпасын қараймыз. Биринши хәм екінши сортқа тийисли болған шамаларды 1 хәм 2 индекслери менен белгилеймиз. Барлық мүмкин болған молекулалар жубын алып қараймыз хәм олардың салыстырмалы тезликлери  $v_2 - v_1$  менен олардың масса орайларының тезликлерин ( $v_{m.o.}$ ) есаплаймыз:

$$v_{m.o.} = (m_1 v_1 + m_2 v_2) / (m_1 + m_2). \quad (7-1)$$

Соқлығысыў процессинің тәртипсиз екенлигине байланысly масса орайларының тезликлери менен молекулалардың бир бирине салыстырғандағы тезликлери арасында коореляцияның болыуы мүмкин емес. Сонлықтан  $\langle [v_{m.o.} (v_2 - v_1)] \rangle$  скаляр көбеймеси нолге тең болады. Онда

$$\langle v_{m.o.} (v_2 - v_1) \rangle = [1 / (m_1 + m_2)] [(m_1 - m_2) \langle v_1 v_2 \rangle + m_2 \langle v_2^2 \rangle - m_1 \langle v_1^2 \rangle] = 0$$

Еки сорттағы молекулалар тезликлери өз-ара корреляцияланбағанлықтан  $\langle v_1 v_2 \rangle = 0$ . Сонлықтан  $m_2 \langle v_2^2 \rangle = m_1 \langle v_1^2 \rangle$ . Басқа сөз бенен айтқанда

$$\langle \frac{m_1 v_1^2}{2} \rangle = \langle \frac{m_2 v_2^2}{2} \rangle \quad (7-2)$$

Енди сол хәр қыйлы сорттағы молекулалар бир бири менен энергияның алмасыуына мүмкиншилик беретуғын дийўал менен айрылған болсын деп есаплайық. Бул дийўал тек энергия алмасыўдағы орталық (дәлдәлшы) болып ғана хызмет етеди, ал энергия алмасыўдың тийкарғы

нәтижесине тәсирин тийгизбейди – дийұалдың еки тәрeпиндеги молекулалардың орташа кинетикалық энергиялары бирдей болады. Бундай тастыйықлаұдың дийұал аркалы энергия алмасып атырған бирдей сорттағы молекулалар ушын да дурыс екенлиги түсиникли. Дийұал аркалы кинетикалық энергия алмасыұ дийұалдың молекулаларына энергия бериұден хәм буннан кейин дийұалдың усы молекулаларының екнши тәрeптеги молекулаларға кинетикалық энергияны бериұден ибарат болады. Дийұалдың хәр бир тәрeпиндеги энергия алмасыұдың еки бағыт бойынша болатуғынлығы түсиникли. Буннан энергия алмасыұлардың нәтижесинде дийұалдың молекулаларының да орташа кинетикалық энергиясының газ молекулаларының орташа энергиясына тең болатуғынлығы көринип тур.

*Демек молекулалар системасындағы энергия алмасыұы орын алатуғын барлық молекуларадың орташа кинетикалық энергиялары, сондай-ақ системаның барлық кеңисликлик бөлимлериндеги (молекулалардың) орташа кинетикалық энергиялар бирдей болады.*

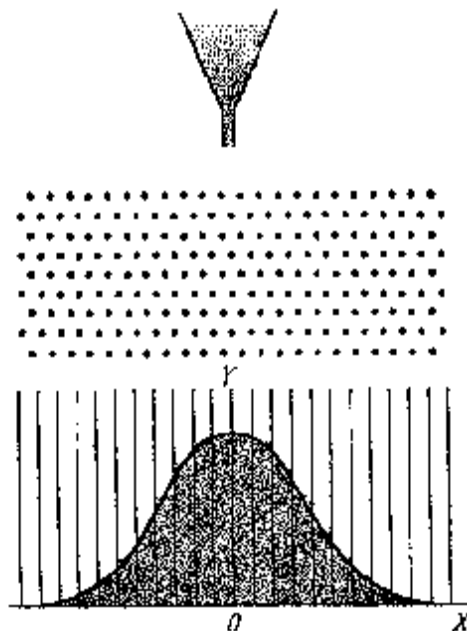
Системаның усындай халы **термодинамикалық тең салмақлық** деп аталады. Ал орташа кинетикалық энергия **температура** деп аталатуғын физикалық шама менен тәрeпленеди. Орташа кинетикалық энергияның турақлылығының орнына әдетте температураның турақлылығын айтады, ал орташа кинетикалық энергияның өсиұин температураның өсиұи менен тәрeплейди.

**Температура.** Анықлама бойынша  $T$  температура молекулалардың орташа кинетикалық энергиясы менен былай байланысқан:

$$\left\langle \frac{mv^2}{2} \right\rangle = \frac{3}{2} kT. \quad (7-3)$$

Бул жерде пропорционаллық коэффициент  $k = 1.380662 \cdot 10^{-23}$  Дж/К Больцман турақлысы деп аталады. (7-3) те температура анықлама сыпатында формал түрде киргизилген. Бул **температура термодинамикалық температура** болып табылады.

СИ бирликлер системасында температура бирлиги **кельвин** болып табылады. Термодинамикалық температура Цельсия температурасы менен  $T = t + 273.15$  қатнасы бойынша байланысқан.



2-9 сұұрет. Гальтон доскасының сұұрети.

Молекулалардың тезликтери бойынша бөлистирилиуі хакқындағы мәселениң статистикалық мәселе екенлигин толығырақ түсиниуі үшін **Гальтон доскасы** деп аталатуғын демонстрациялық эсбап жүдә пайдалы болып табылады (сүүретте көрсетилген). Бул бет жағы тегис мөлдир шийше менен жабылған жийи түрде шахмат тәртибинде мыйықлар қағылған доска болып табылады. Мыйықлардан төменде бир бирине параллел болған металл пластинкалар орналастырылған. Бул пластинкалар доска менен шийше арасындағы кеңисликти қутышылар деп аталатуғын өз-ара бир-дей көлемлерге бөледі. Мыйықлардың жоқарысында, эсбаптың ортасында шаршар орналастырылған. Бул шаршардан қум, бийдай дәни ямаса басқа түрли бөлекшелер ағып түседі. Егер шаршар арқалы бир бөлекше (бийдайдың бир дәнин) өткерсек, бул бөлекше шегелер менен бирқанша соқлығысыуларға ушырап, ақыр аяғында қутышалардың бирине барып түседі. Қайсы қутышаға бөлекшениң барып түсетуғынлығын усы бөлекшениң қозғалысына тәсир жасайтуғын тосыннан ушырасатуғын факторлардың көп болғанлығы себепли алдын айтыу мүмкин емес. Тек ғана бөлекшениң анау ямаса мынау қутышаға барып түсетуғынлығының итималлығын айтыуға болады. Бөлекшениң орайлық қутышаға барып түсиуі итималлығы ең үлкен мәниске ийе болады деп болжау тәбийий нәрсе. Хакыйқатында да егер шаршар арқалы бөлекшелерди ағызсақ, эсбаптың орайлық қутышаларына шеттеги қутышаларға карағанда көбирек бөлекше келип түсетуғынлығына көз жеткериуге болады. Егер шаршар арқалы жеткиликти дәрежедеги бөлекшелер өтсе олардың қутышалар арқалы бөлистирилиуінің анық статистикалық нызамы көринеди. Бул нызамлы аналитикалық формула менен де көрсетиу мүмкин. Тәжирийбе бөлекшелер саны көп болғанда бул бөлистирилиуі

$$y = \varphi(x) \equiv A e^{-\alpha x^2}$$

иймеклигине асимптоталық жақынласады. А хәм  $\alpha$  оң мәниске ийе турақлылар.  $\alpha$  ның мәниси эсбаптың қурылысына байланысly болып, бөлекшелер санына ғәрезли емес. А турақлысы бөлекшелер санына байланысly хәм  $\alpha$  менен нормировка шәрти арқалы байланысады.

$y = \varphi(x) \equiv A e^{-\alpha x^2}$  формуласы **Гаусстың нормал қәтелер нызамының** формуласы болып табылады. Бул формулаға сәйкес келиуіши иймеклик **Гаусстың қәтелер иймеклиги** деп аталады.  $\varphi(x)dx$  шамасы өлшеуде  $x$  пенен  $x+dx$  аралығында жиберилетуғын қәтеликтиң итималлығына тең. Бул жерде  $\varphi(x)$  итималлық тығызлығы болып табылады. Усындай интерпретацияда итималлық тығызлығы  $\varphi(x)$  төмендегидей нормировка шәртин қанаатландырыуы керек:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \varphi(x) dx \equiv A \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\alpha x^2} dx = 1.$$

Бул шәрт тийкарында А турақлысын  $\alpha$  турақлысы менен байланыстырыу мүмкин.  $\alpha$  қаншама үлкен болса қәтелер иймеклигиниң максимумы енсиз (өткир ушлы) болып сәйкес өлшеулер дәл жүргизилген болады. Сонлықтан  $\alpha$  шамасы орташа квадарталық ямаса орташа арифметикалық қәтеликлер менен байланысly болыуы керек. Ал Гаусстың қәтелер нызамының дәллилениуі Максвеллдің тезликтер бойынша нызамының дәллилениуіндей болады. Бул хакқында енди гәп етиледі.

**Максвелл бөлистирилиуі.** Термодинамикалық тең салмақлық молекулалар арасындағы оғада үлкен сандағы соқлығысыулар нәтийжесинде орнайды. Хәр бир соқлығысыуда молекула тезлигиниң проекциялары  $\Delta v_x$ ,  $\Delta v_y$ ,  $\Delta v_z$  шамаларына тосаттан өзгереді, қала берсе тезликтің проекциялары бир биринен ғәрезсиз. Дәслепп тезлиги нөлге тең болған молекуланың қозғалысын қараймыз. Жеткиликти уақыт өткеннен кейин молекулалар оғада көп сандағы соқлығысыуларға ушырағаннан тезликтер

$$v_x = \sum_i \Delta v_{xi}, \quad v_y = \sum_i \Delta v_{yi}, \quad v_z = \sum_i \Delta v_{zi}. \quad (7-4)$$

шамаларына тең болады.



Бұл молекуланың тезлигинің проекциялары қандай нызам менен бөлістирилген деп сорау бериу мүмкін. Хәр бир проекция үлкен сандағы тосаттан болатуғын шамалардың қосындысынан турады. Бұл тосаттан жүз беретуғын санлар Гаусс бөлістирилиуін қанаатландырады. Сонлықтан (2-28) формуласына сәйкес

$$\begin{aligned}\varphi(v_x^2) &= A \exp(-\alpha v_x^2), \\ \varphi(v_y^2) &= A \exp(-\alpha v_y^2), \\ \varphi(v_z^2) &= A \exp(-\alpha v_z^2),\end{aligned}\tag{7-5}$$

Шамалардың барлығы да тосаттан шамалар болғанлықтан, координата көшерлери бағытларының бир биринен ғәрезсизлигинен  $A$  хәм  $\alpha$  лер барлық формулада да бирдей мәниске ийе екенлиги келип шығады. Тезликтің  $X$  көшерине түсірилген проекциясының  $[v_x, v_x+dv_x]$  интервалында жатыу итималлығы мынаған тең:

$$dP(v_x) = \varphi(v_x^2) dv_x = A \exp(-\alpha v_x^2) * dv_x.\tag{7-6}$$

Тап усындай формулалар тезликтің басқа да проекциялары ушын да дурыс болады. Ал тезликтің  $[v_x, v_y, v_z, v_x+dv_x, v_y+dv_y, v_z+dv_z]$  интервалда жатыу итималлығы итималлықларды көбейтиу формуласынан былай анықланады:

$$dP(v_x, v_y, v_z) = A^3 \exp[-\alpha(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)] * dv_x dv_y dv_z.\tag{7-7}$$

$A$  турақлысы нормировка шәртинен анықланады:

$$\iiint_{-\infty}^{\infty} dP(v_x, v_y, v_z) = 1\tag{7-8}$$

(бул интеграл  $-\infty$  тен  $+\infty$  ке шекем алынады, ал  $+\infty$  техникалық жақтан жетиспеушликтің салдарынан түсіп қалған).

$$A \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\alpha v_x^2} dv_x = A \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}} = 1\tag{7-9}$$

екенлигин есапқа алсақ, онда

$$A = \sqrt{\frac{\alpha}{\pi}}.\tag{7-10}$$

Молекуланың кинетикалық энергиясының орташа мәнисин есаплаймыз:

$$\left\langle \frac{mv^2}{2} \right\rangle = \frac{m}{2} \langle v_x^2 + v_y^2 + v_z^2 \rangle = \frac{m}{2} \iiint_{-\infty}^{\infty} (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) dP(v_x, v_y, v_z) =\tag{7-11}$$

$$= \frac{m}{2} \left( \frac{\alpha}{\pi} \right)^{3/2} \iiint_{-\infty}^{\infty} (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) \exp[-\alpha(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)] dv_x dv_y dv_z.$$

(7-11) деги интеграллар дифференциаллау жолы менен табылады. Мысалы:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} v_x^2 e^{-\alpha v_x^2} dv_x = \frac{\partial}{\partial \alpha} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\alpha v_x^2} dv_x = -\frac{\partial}{\partial \alpha} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}} = \frac{1}{2} \alpha^{-\frac{3}{2}} \sqrt{\pi}. \quad (7-12)$$

Сонлықтан (7-11) мына түрге ийе болады:

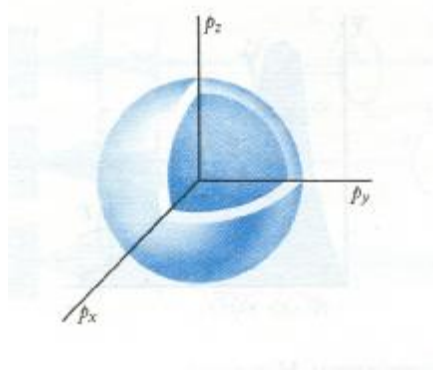
$$\left\langle \frac{mv^2}{2} \right\rangle = \frac{3m}{4\alpha}. \quad (7-13)$$

теңлигине ийе боламыз. (7-3) пенен (7-13) тиң оң тәрептерин теңлестирсек

$$\alpha = \frac{m}{2kT} \quad (7-14)$$

екенлигин аламыз. Онда

$$dP(v_x, v_y, v_z) = \left[ \frac{m}{2\pi kT} \right]^{3/2} \exp [-m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)/(2kT)] * dv_x dv_y dv_z. \quad (7-15)$$



Импульслер кеңислигиндеги координаталар системасы

Тезликлердің бөлістирилиуі изотроп. Сонлықтан тезликлердің проекцияларының бөлістирилиуі болған (7-15) тен тезликтің модулининің бөлістирилиуіне өтеміз. Бул мақсетте тезликлер кеңислигиндеги (ямаса импульслер кеңислигиндеги, сұўретти қараңыз) сфералық координаталар системасына өткен мақсетке муўапық болады хәм (7-15) ти қалыңлығы  $dv$ , радиусы  $v = \sqrt{v_x^2 + v_y^2 + v_z^2}$  болған сфералық қатлам бойынша интеграллаймыз. Буннан

$$dv_x dv_y dv_z = v^2 d\Omega dv \quad (7-16)$$

аңлатпасмына ийе боламыз. Бул аңлатпадағы  $d\Omega$  денелик мүйеш (усындай мүйеш пенен сфералық қатламның бетинің элементи көринеди). Сфералық қатламның барлық бети бойынша алынған интегралдың

$$\int_{\Omega=4\pi} v^2 d\Omega = v^2 \int_{\Omega=4\pi} d\Omega = 4\pi^2 \quad (7-17)$$

екенлиги аңсат есапланады. Сонлықтан (7-15) ти қалыңлығы  $dv$  болған сфералық қатлам бойынша интегралласық

$$dP(v) = 4\pi \left[ \frac{m}{2\pi kT} \right]^{3/2} \exp \left[ -\frac{mv^2}{2kT} \right] v^2 dv. \quad (7-18)$$

формуласына ийе боламыз. Бул аңлатпа модули  $[v, v+dv]$  тезликлер интервалындағы молекуланың тезлигинің модулин табыудың итималлығын береді. Ал

$$f(v) = 4\pi \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} v^2 \exp \left( -\frac{mv^2}{2kT} \right) \quad (7-19)$$

функциясы **Максвелл бөлістирилиуі** деп аталады.  $f(v)$  функциясы газ молекулаларының өз тезликлерінің абсолют мәніслері бойынша бөлістирилиуін сәулелендіреді. Бул бөлістирилиуі Максвелл тәрәпинен 1860 жылы табылды (29 жасында) хәм молекуланың тезлигинің модули бойынша  $v$  ға тең болыуының итималлығының тығызлығын береді (Бул формуланың дурыслығының анық дәлилі Максвелл тәрәпинен 1866-жылы берілді).

Биз хәзир Д.В.Сивухиннің «Общий курс физики» кітабы (Москва. «Наука» баспасы. 1975. 552 б.) бойынша Максвелл бөлістирилиуін және бір рет қарап өтемиз. Мәселе: молекуланың тезликлерінің  $v$  хәм  $v+dv$  ( $[v, v+dv]$  интервалында) аралығында болыуының итималлығын табыу керек. Бұл итималлықты  $F(v)dv$  деп белгілейміз.  $F(v)dv$  ны бөлекшелер саны  $N$  ге көбейтсек усындай тезликлерге ийе болған молекулалар саны  $dN$  ди аламыз. Демек

$$dN = N F(v) dv.$$

Ал  $F(v)$  болса (7-19) дағы  $f(v)$  ға тең. Бундай жағдайда

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

А.К.Кикоин менен И.К.Кикоинның «Молекулярная физика» кітабында (Москва. «Наука» баспасы. 1976. 480 б.) тезликлері  $[v, v+dv]$  интервалындағы молекулалардың салыстырмалы саны үшін  $dn/n =$

$$\frac{4}{\sqrt{\pi}} \left( \frac{m}{2kT} \right)^{3/2} v^2 \exp \left( -\frac{mv^2}{2kT} \right) dv \text{ формуласы берілген. Демек } ^1$$

---

<sup>1</sup> Хәқыйқатында да, егер биз  $f(v)$  үшін усы формуладан пайдалансақ «mathematica 5» программалау тилинде  $T = 300 \text{ K}, 1500 \text{ K}, 3000 \text{ K}$  температуралары үшін мынадай программа жазамыз:

```
m = 2 * 10^-27
k = 1.38 * 10^-23
T1 = 300
T2 = 1500
T3 = 3000
z1 = 4 * Pi * (m / (2 * Pi * k * T1))^(3/2)
z2 = 4 * Pi * (m / (2 * Pi * k * T2))^(3/2)
z3 = 4 * Pi * (m / (2 * Pi * k * T3))^(3/2)
Plot[{z1 * v^2 * Exp[-m * v^2 / (2 * k * T1)], z2 * v^2 * Exp[-m * v^2 / (2 * k * T2)], z3 * v^2 * Exp[-m * v^2 / (2 * k * T3)]}, {v, 0, 15000}]
```

Нәтижеде мынадай графиклерди аламыз:

$$f(v) = \frac{dn}{ndv} = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left( \frac{m}{2kT} \right)^{3/2} v^2 \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right).$$

(7-18) бенен (7-19) формулалар жәрдеминде тезликтери берилген интервалда болған (биз қарап атырған жағдайда  $[v, v+dv]$  интервалында) молекулалардың санын табыу мүмкін. Бундай молекулалар саны

$$dn(v) = n dP(v). \quad (7-20)$$

$n$  системадағы барлық молекулалардың саны. Бул интервалдағы молекулалардың салыстырмалы саны

$$dn(v)/n = dP(v) = f(v) dv. \quad (7-21)$$

Тезликтің модулинен ғәрезли болған  $\phi(v)$  функциясының орташа мәнісі орташа ушын формула жәрдеминде есапланады:

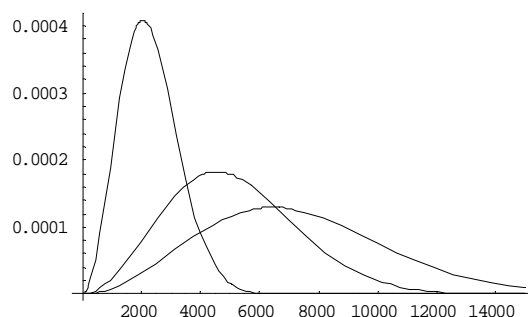
$$\langle \phi \rangle = \int_0^{\infty} \phi(v) f(v) dv. \quad (7-22)$$

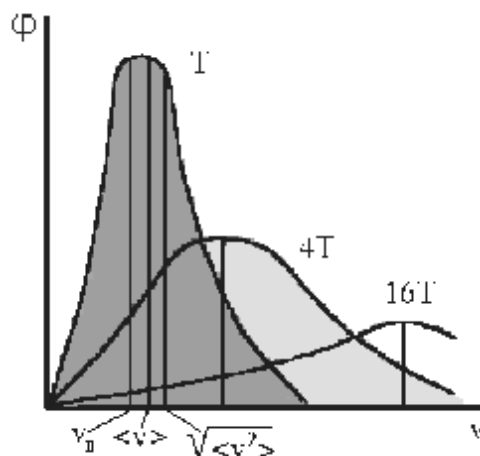
Бул формуладан  $\langle v \rangle$  менен  $\langle v^2 \rangle$  ларды анықлап

$$\langle v \rangle = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}, \quad \sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{\frac{3kT}{m}}. \quad (7-23)$$

формулаларын аламыз.

Максвелл бөлистирилиуі сұўретте келтирилген. Бул иймектиктің максимумына





2-10 сүүрет. Максвелл бөлистирилиүйи.

сәйкес келиўши  $v_v$  тезлиги **ең итимал тезлик** деп аталады. Бул мәнис экстремум шәрти  $df(v)/dv = 0$  менен анықланады, яғный

$$v_{\text{итим}} = \sqrt{\frac{2kT}{m}}. \quad (7-24)$$

(8-18) хәм (8-19) ларды салыстырып Максвелл бөлистирилиүйиниң характерли тезликлери арасындағы байланысларды аламыз:

$$\sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{\frac{3\pi}{8}} \langle v \rangle = \sqrt{\frac{3}{2}} v_{\text{итим}}. \quad (7-25)$$

Комнаталық температураларда ҳаўадағы кислород пенен азот молекулаларының тезликлери шама менен (400-500) м/с қа тең. Водород молекуласының тезлиги усындай жағдайларда шама менен 4 есе үлкен. Температураның өсиўи менен тезликтің шамасы  $\sqrt{T}$  ге пропорционал өседі.

**Ыдыс дийўалына молекулалардың урылыўының жийилиги.** X көшерин дийўалға перпендикуляр етип бағытлаймыз хәм молекулалар концентрациясын  $n_0$  арқалы белгилеймиз. Бундай жағдайда дийўалға бағытланған молекулалар ағысының тығызлығы

$$n_0 f(v_x^{(+)}, v_y, v_z) v_x^{(+)} dv_x^{(+)} dv_y dv_z. \quad (7-26)$$

$v_x^{(+)}$  тезликтің X көшериниң оң бағытындағы кураўшысы (тезлиги дийўал бетине қарама-қарсы болған молекулалар ағысқа қатнаспайды). Ондай жағдайда ыдыс дийўалы бетиниң бир бирлигиндеги соқлығысыўлар саны

$$v = n_0 [m/(2\pi kT)]^{3/2} \int_{-\infty}^{\infty} \exp[-m(v_y^2 + v_z^2)/(2kT)] dv_y dv_z \cdot \int_0^{\infty} \exp[-mv_x^2/(2kT)] v_x dv_x = n_0 \{kT/(2\pi m)\}^{1/2}. \quad (7-27)$$

(7-23) формуласын нәзерде тутып ақырғы формуланы былай жазамыз:

$$v = n_0 \langle v \rangle / 4. \quad (7-28)$$

Мысал ретінде тезлиги 195-205 м/с аралығында болған 0.1 кг кислород молекулаларының [O<sub>2</sub>] молекулалар санын есептейік.

195 тен 205 ке шектемі интервал жүде кішкене болғандықтан орташа хатқындағы теоремадан пайдаланыўға болады хәм

$$\Delta n/n \approx 4\pi \left[ \frac{m}{2\pi kT} \right]^{3/2} \exp [-mv^2/(2kT)] v^2 dv,$$

бул жерде  $v = 200$  м/с,  $dv = 10$  м/с. Кислородтың салыстырмалы молекулалық массасы  $M_{O_2} = 32$ , молекула массасы  $m = 3291.66 \cdot 10^{-27}$  кг  $= 5.31 \cdot 10^{-26}$  кг. Кислородтың моляр массасы  $M = 32 \cdot 10^{-3}$  кг/мол. Сонлықтан 0.1 кг кислородта  $n = [0.1/(32 \cdot 10^{-3})] \cdot 96.02 \cdot 10^{23} = 1.88 \cdot 10^{24}$  молекула бар.

$$kT = 1.38 \cdot 10^{-23} \cdot 273 \text{ Дж} = 3.77 \cdot 10^{-21} \text{ Дж}.$$

$$\text{Сонлықтан } \Delta n = 2.3 \cdot 10^{22}.$$

**Молекулалық қозғалыстың кинематикалық характеристикалары. Кесе-кесім.** Газдеги молекула өзиниң қозғалыў барысында көп санлы соқлығысыўларға ушырайды хәм өзиниң қозғалыс бағытын өзгертеди. Бирақ соқлығысыўлар басқа да нәтийжедерге де алып келиўи мүмкин. Мысалы базы бир жағдайларда газде ионласыў бақланады. Егер уран атомлары ядролары жайласқан көлемде нейтрон қозғалатуғын болса, онда бул нейтрон соқлығысыўдың нәтийжесинде ядро тәрәпинен услап алынып, ядроның бөлиниўине алып келиўи мүмкин. Усы мүмкин болған айқын қубылыслардың жүз бериўи тек ғана итималлығы арқалы болжаныўи мүмкин.

*Айқын нәтийжеге ийе соқлығысыўдың итималлығы кесе-кесім менен тәриплениди.*

Соқлығысыўшы бөлекше ноқатлық деп есапланады, ал усы бөлекше соқлығысатуғын нышана-бөлекшелер кеңисликте келип соқлығысатуғын бөлекшениң қозғалыс бағытына перпендикуляр бағытта базы бир  $\sigma$  кесе-кесимине ийе деп саналады.

Бул геометриялық емес, ал ойда алынған майдан болып табылады. Қарап атырылған соқлығысыўдың итималлығы былай анықланады: соқлығысыўшы бөлекше басқа бөлекшелер менен тәсирлеспестен туўры сызық бойынша қозғалып усы  $\sigma$  майданына келип соқлығысыў итималлығына тең болыўи керек.

Мейли бөлекше концентрациясы  $n_0$  ге тең болған бөлекшелер жайласқан көлемниң кесе-кесими  $S$  ке тең болған майданына келип түссин.  $dx$  қалыңлығына ийе қатламда  $n_0 S dx$  бөлекше жайласады. Олардың кесе-кесимлериниң қосындысы  $S$  майданының  $dS = \sigma n_0 S dx$  бөлимин жаўып турады. Буннан келип түсиўши бөлекшениң  $dx$  қатламындағы қандай да бир бөлекше менен соқлығысыўының итималлығы

$$dP = dS/S = \sigma n_0 dx \quad (7-29)$$

шамасына тең. **Бул қарап атырылған процесс ушын кесе-кесім  $S$  тиң анықламасы болып табылады.**  $dP$  итималлығы соқлығысыў процессиниң айқын ынамдылықтарын есапқа алыў жо-лы менен есапланады ямаса экспериментте өлшенеди, ал кесе-кесім (7-29)-формуласы бойынша алынады.

Мысалы. Соқлығысыў процессинде келип түсиўши бөлекше соқлығысыўдың ақыбетинде қозғалыс бағытын өзгертеди хәм берилген бағыт бойынша қозғалыстан шығып қалады. Уран ядролары жайласқан кеңисликтеги нейтронның қозғалысында болса процесс ядролардың бیرهўи тәрәпинен нейтронды жутып алыныўдан турады. Еки жағдайда да есапланыўшы ямаса

өлшениўши шама бөлекше  $dx$  аралығын өткендеги ўақыяның итималлығы болып табылады. Ал усы мағлыўматлардың жәрдемінде есапланатуғын шама кесе-кесим  $\sigma$  болып табылады. Ал бул кесе-кесим буннан кейинги есаплаўларда ҳәм талқылаўларда ең дәслеп берилген шама сыпатында пайдаланылады.

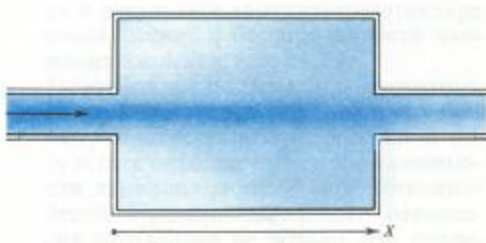
**Еркин жүрген жолдың орташа узынлығы.** Әлбетте  $\sigma$  ҳәм  $n_0$  шамалары  $x$  тан ғарезли емес. Сонлықтан ўақыяның итималлығы келип түсиўши бөлекшениң өткен жолына пропорционал өседи. Усы итималлық бирге тең болған жолдың узынлығы  $\langle l \rangle$  *еркин жүриў жолының орташа мәниси* деп аталады. Бул мәнисти анықлаў ушын (7-29) ден  $\sigma n_0 \langle l \rangle = 1$  алынады ҳәм

$$\langle l \rangle = 1/(\sigma n_0). \quad (7-30)$$

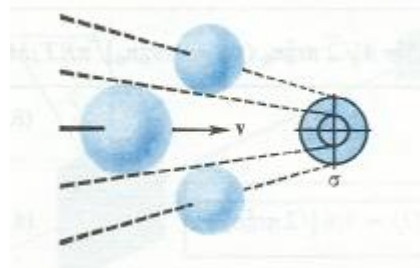
Бул шама нышана заты ишинде соқлығыўшы (келип түсиўши) бөлекшениң орташа еркин жүриў жолы болып табылады.

**Соқлығысыўлардың кесе-кесимин экспериментте анықлаў.** Мейли келип түсиўши бөлекшелер дәстеси  $X$  көшери бағытында қозғалсын (сүўретти қараңыз). Дәсте бөлекшелери басқа бөлекшелер менен соқлығысып өзлериниң бағытын өзгертеди ҳәм дәстеден шығып калады. Сонлықтан дәстедеги бөлекшелер ағысы  $I(x)$  зат арқалы өтиў барысында, яғный  $x$  тың осийи менен кемейеди.  $dx$  қатламын өткендеги бөлекшелердиң ағысының тығызлығының ҳалсиреўи  $dI(x)$  бөлекше-нышана менен бөлекшениң соқлығысыўлар санына тең. Дәстениң бөлекшесиниң ҳәр бириниң соқлығысыўының итималлығы (7-29) ге тең болғанлықтан ағыстың тығызлығының ҳалсиреўи  $I dP$  ға тең. Демек түсиўши дәстедеги бөлекшелер ағысының тығызлығы ушын мына теңлемени аламыз:

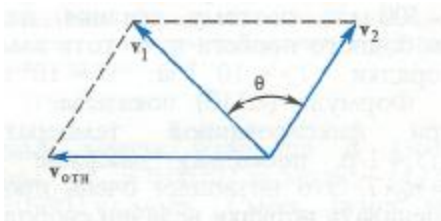
$$dI = -I(x)\sigma n_0 dx. \quad (7-31)$$



Соқлығысыўлардың кесе-кесиминиң майданын экспериментте анықлаўды түсиндириўши сүўрет.



Қатты шарлардың соқлығысыўының кесе-кесимин есаплаўды түсиндириўши сүўрет.



Орташа салыстырмалы тезликти есаплаўға.

Минус белгиси  $x$  тың өсиі менен (яғный дәстениң заттағы қозғалысы барысында) ағыстың тығызлығының кемеіетуғынлығын билдиреди. (7-31) ти шешиў арқалы табамыз:

$$I(x) = I(0) \exp(-\sigma n_0 x) = I(0) \exp(-x / \langle l \rangle). \quad (7-32)$$

Еки қашықтықта қандай да бир жоллар менен түсіўши бөлекшелердиң ағысын өлшеп (мысалы  $x = 0$  де хәм  $x$  тың қандай да бир мәнисинде) соқлығысыўлардың кесе-кесимин былайынша есаплаўға болады:

$$\sigma = \frac{1}{n_0 x} \ln \frac{I(0)}{I(x)}. \quad (7-33)$$

Тап усындай жоллар менен басқа да ўақыялардың кесе-кесими есапланады.

**Соқлығысыўлар жийилиги.** Орташа тезлик  $\langle v \rangle$  болғанда еркин жүриў жолы  $\langle l \rangle$  ди бөлекше орташа

$$\tau = \langle l \rangle / \langle v \rangle$$

ўақытта өтеди. Ал

$$v' = 1/\tau = \langle v \rangle / \langle l \rangle = \sigma n_0 \langle v \rangle$$

соқлығысыўлар жийилигиниң орташа мәниси (1 скундтағы соқлығысыўлардың орташа саны) деп аталады.

**Қатты сфералар моделиндеги соқлығысыўлар ушын кесе-кесим.** Газлердеги бирдей молекулалардың соқлығысыўларын үйренгенде усы молекулаларды көпшилик жағдайларда базы бир  $r_0$  радиуслы шарлар сыпатында қарайды. Бундай жағдайларда кесе-кесимди хәм соның менен байланысқан шамаларды есаплаў айтарлықтай қыйыншылықларды пайда етпейди.

Мейли нышана-молекулалар тынышлықта турсын, ал оларға келип соқлығысатугын молекулалар  $\langle v \rangle$  тезлиги менен қозғалатуғын болсын (сүўретте көрсетилген). Әлбетте келип түсиўши молекула  $x$  аралығын өткенде орайлары ултанының радиусы  $2r_0$ , бийиклиги  $x$  болған дөңгелек цилиндр ишинде жайласқан барлық нышана-молекулалар менен соқлығысып шығады. Еркин жүриў жолының орташа узынлығы орташа бир нышана-молекула жайласқан цилиндрдиң бийиклигине тең. Сонлықтан орташа еркин жүриў жолы ушын мына теңлемени аламыз:

$$\pi(2r_0)^2 \langle l \rangle n_0 = 1.$$

Буннан

$$\langle l \rangle = 1 / (4\pi r_0^2 n_0) \quad (7-35)$$

екенлиги келип шығады. (7-34) ның тийкарында соқлығысыўлар жийилигиниң мынағын тең екенлигин аламыз:

$$v' = 4\pi r_0^2 n_0 \langle v \rangle. \quad (7-36)$$

Хәқыйқатында газде нышана-молекулалар қозғалыста болады, ал келип түсиўши молекулалар хәр қыйлы тезлик пенен қозғалады. Қала берсе нышана-молекулалардың да, келип түсиўши



молекулалардың да тезликтери Максвелл бөлистирилиуі жәрдеминде бериледи. Буны есапқа алыу үшін барлық талқылыуларды өзгериссиз қалдырамыз, тек (7-36) деги  $\langle v \rangle$  тезлиги хакқында айтылганда түсіуші молекулалардың орташа тезлигин түсинемиз.  $v_1$  хәм  $v_2$  тезликтери менен қозғалыушы еки молекуланың салыстырмалы тезлиги мынаган тең:

$$v_{\text{салыст}} = v_1 - v_2.$$

хәм, усыған сәйкес, салыстырмалы тезликтің абсолют мәніси үшін төмендеги аңлатпаны аламыз:

$$v_{\text{салыст}} = \sqrt{(v_1 - v_2)^2} = \sqrt{v_2^2 + v_1^2 - 2v_1v_2 \cos \theta}. \quad (7-37)$$

Бул аңлатпада  $\theta$  арқалы  $v_1$  хәм  $v_2$  тезликтери арасындағы мүйеш белгиленген (сүүретти қараңыз).

Салыстырмалы тезликтің орташа мәнісин (7-19) Максвелл бөлистирилиуін есапқа алып есаплау зәрүр. Сфералық координаталар системасының  $Z$  көшерин  $v_2$  бағытында бағытлап аламыз:

$$\langle v_{\text{салыст}} \rangle = \frac{1}{4\pi} \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi \sin\theta d\theta \int_0^\infty dv_1 dv_2 dv_{\text{салыст}} f(v_1) f(v_2) = \sqrt{2} \langle v \rangle = \sqrt{16RT/(\pi M)}. \quad (7-38)$$

Бул аңлатпадағы  $1/(4\pi)$  көбейтиушіси тезликтердің бир бирине салыстыргандағы мүмкин болған барлық бағытлары бойынша (яғный толық денелик мүйеш  $4\pi$  бойынша) салыстырмалы тезликти орташалауды есапқа алады. Ал  $\langle v \rangle$  болса (7-23)-формула беретугын Максвелл бөлистирилиуіндеги молекулалардың қозғалысының орташа мәніси.

Сонлықтан соқлығысыушы молекулалардың тезликтери үшін Максвелл бөлистирилиуін есапқа алганда соқлығысыулардың орташа жийилиги хәм еркин жүриу жолының орташа узынлығы үшін формулалар төмендегидей түрге ийе болады:

$$v' = 4\sqrt{2}\pi r_0^2 n_0 \langle v \rangle = 16r_0^2 n_0 \sqrt{\pi RT/M},$$

$$\langle l \rangle = 1/4\sqrt{2}\pi r_0^2 n_0.$$

Хәуадағы әдеттеги шараятлар үшін (яғный  $n_0 \approx 10^{25} \text{ м}^{-3}$ ,  $r_0 \sim 10^{-10} \text{ м}$ ,  $\langle v \rangle \sim 500 \text{ м/с}$  болганда) еркин жүриу жолының узынлығы  $\langle l \rangle \sim 10^{-6} \text{ м} = 10^{-4} \text{ см}$ , ал соқлығысыулар жийилиги  $v' \sim 10^9 \text{ 1/с}$ .

**Молекуланың энергиясының өзгериуі соқлығысыуларда жүзеге келеди. Айқын молекула үшін соқлығысыудың салдарында энергияны алыу ямаса энергияны жоғалтыу итималлықтары бирдей емес: киши энергияға ийе молекулалар энергия алады, ал үлкен энергияға ийе молекулалар энергиясын жоғалтады. Хәр бир айқын молекула жеткилики дәрежеде үлкен уақыт аралықтары ишинде киши энергияға да, үлкен энергияға да ийе болады.**

**Кесе-кесимди анықлағанда нышанаға келип тийиуші бөлекше нокатлық деп қабыл етиледі. Кесе-кесимнің бөлекшениң геометриялық өлшемлерине қатнасы жоқ хәм бир бөлекше үшін хәр қандай процессте хәр қыйлы кесе-кесим алынады. Кесе-кесим арқалы процесстің итималлығы тәриплениди.**

## § 2-8. Басым

Идеал газлардың кинетикалық теориясының тийкарғы теңлемеси. Бул теңлемелердің хәр кыйлы формалары хәм усы формаларға байланыслы болған ызымлықлар. Барометрлик формула талқыланады хәм ҳауа шары менен аэростаттың көтериў күшиниң пайда болыў механизмлари додаланады. Клапейрон-Менделеев теңлемеси. Дальтон ызымы. Авагадро ызымы. Басымды өлшеў. Моллик хәм салыстырмалы шамалар.

**Идеал газлардың кинетикалық теориясының тийкарғы теңлемеси.** Басым молекулалардың ыдыс дийўалларына урылыўының салдарынан пайда болады. Хәр бир молекула дийўалға келип соқлығысыўдың ақыбетинде оған импульс береді. Усының салдарынан молекуланың импульси де тап сондай шамаға өзгереді. Егер  $X$  көшерин ыдыс дийўалына перпендикуляр етип бағытласақ бир соқлығысыўдағы ыдыс дийўалы тәрәпинен алынатұғын импульс  $2mv_x^{(+)}$  ке тең ( $m$  арқалы молекуланың массасы белгиленген). Басым майданы  $1 \text{ см}^2$  ( $1 \text{ м}^2$ ) болған дийўалға 1 секунд ўақыт ишинде берилген импульсқа тең. Сонлықтан басым ыдыс дийўалына нормал бағытланған молекулалардың импульсының екилетилген ағысына тең.

Ыдыс дийўалына қарай бағытланған импульс ағысы

$$n_0 \int f(v_x^{(+)}, v_y, v_z) v_x^{(+)} dv_x^{(+)} dv_y dv_z = n_0 kT. \quad (8-1)$$

Тезликлердеги (+) индекси ағыстың тек ғана ыдысқа қарай бағытланған молекулалар тәрәпинен пайда етилетуғынлығын билдиреди. Бул ағыстағы барлық молекулалардың санының ярымын құрайды. Бундай жағдайда

$$p_x = 2n_0 m \int f(v_x^{(+)}, v_y, v_z) [v_x^{(+)}]^2 dv_x^{(+)} dv_y dv_z = n_0 kT. \quad (8-2)$$

Тап усындай жол менен басқа қураўшыларды да табамыз:

$$p_x = p_y = p_z = p = n_0 kT. \quad (8-3)$$

Күткенимиздей, газдың басымы изотроп хәм сонлықтан оны тек  $p$  арқалы, бағытты көрсетпей белгилеўге болады. Бирақ бундай жағдайдың барлық ўақытта да орын алмайтуғынлығын еске алып өтемиз. Егер орталықтың механикалық қасиетлери анизотроплық болса, онда хәр қандай бағыттағы хәр қандай нокаттағы тезликтің мәнислери бирдей болмайды.

Бул формуладағы температураны (7-23) бойынша орташа квадратлық тезлик  $\langle v^2 \rangle$  арқалы аңлатып (9-3) ти былай жазамыз:

$$p = \frac{2}{3} \left\langle \frac{mv^2}{2} \right\rangle n_0. \quad (8-4)$$

Бул теңлема *идеал газлардың кинетикалық теориясының тийкарғы теңлемеси деп аталады.*

(9-4) ти келтирип шығарғанда молекулалардың ыдыс дийўалына урылыўының ызымы хаққында хеш нәрсе де болжап айтылмады. Бул процесс жүдә қурамалы хәм молекулалар менен дийўалдың материалынан және дийўалдың бетиниң қандай дәрежеде тегисленгенлигине байланыслы. Атомлардың дийўалдан шағылысыўы улыўма айтқанда айналық шағылысыў ызымы бойынша жүзеге келмейди, яғный түсиў мүйеши шағылысыў мүйешине тең емес. Көпшилик жағдайларда «косинуслар ызымы» орынланып, бул ызымға сәйкес шағылысыўдың интенсивли-

лиги базы бир бағытларда усы бағыт пенен бетке нормаль арасындағы мүйештиң косинусына пропорционал болады. Түсіу мүйешинен бул интенсивлик дерлик ғәрезли емес. Егер бет монокристалдың каптал бети болса, онда шағылысыу нызамы кристалдың қасиетлеринен ғәрезли болып, хәр кыйлы бағытлар бойынша максимумлар менен минимумларға ийе болады. Бирақ басымды есаплаганда олардың хеш қайсысын да есапқа алмауға болады.

**Клапейрон-Менделеев теңлемеси.**  $n$  арқалы газдың  $V$  көлеміндегі молекулалардың улыўмалық санын белгилеймиз.  $n_0 = n/V$  екенлигин есапқа алып (8-3) ти былай жазамыз

$$pV = nkT. \quad (8-5)$$

$n$  ниң шамасы тиккелей өлшенбейтуғын болғанлықтан бул теңлемеге басқаша қолайлы түр беремиз. Молекулалардың  $n$  молиндегі молекулалардың улыўма саны  $n = vN_A$ . Сонлықтан (8-5) ти былай жазамыз:

$$pV = vN_A kT = vRT. \quad (8-6a)$$

Бул теңлик **Клапейрон-Менделеев теңлемеси** деп аталады.  $T = \text{const}$  болғанда **Бойл-Мариотт теңлемесине** ийе боламыз, ал  $p = \text{const}$  та **Гей-Люссак таңлемесин** аламыз.  $R = kN_A = (8.31434 \pm 0.00035) \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)} = (8.31434 \pm 0.00035) \cdot 10^7 \text{ эрг/(моль} \cdot \text{град)}$  **моллик газ турақлысы** деп аталады. Заттың молине тийисли шамалар **моллик** деп аталады.

**Моллик көлем** түсинигин киргизиу арқалы (8-6a) ға басқа түр беремиз. Моллик көлем  $V_m$  деп заттың 1 молиниң көлемине айтамыз:  $V_m = (\text{газ тәрeпинен ийеленген көлем})/(\text{газдеги моллер саны}) = V/v$ . Бундай жағдайда

$$pV_m = RT. \quad (8-6b)$$

Көпшилик жағдайларда (8-6a) ға газ массасын киргизеди. Заттың массасы  $m$  менен моллик масса  $M$  арасында  $M = m/v$  байланысы бар. Демек

$$pV = \frac{m}{M} RT. \quad (9-7)$$

(8-6a) формуласына Б.П.Э.Клапейрон хәм Д.И.Менделеевлердиң атының берилиуи төмендеги жағдайларға байланыслы. Б.П.Э.Клапейрон дәслеп Бойл-Мариоттың бирлескен нызамын  $pV = A(267 + t)$  түрінде жазды. Бул формулада  $A$  газдың берилген массасы ушын турақлы шама,  $t$  Цельсия шкаласындағы температура. Клапейрон газдың температуралық кеңейу коэффициентини  $1/273$  тиң орнына  $1/267$  ге тең шама алды. Буннан кейин жазыу Д.И.Менделеев тәрeпинен жетилистрилди. Ол теңлемеге моллик газ турақлысын ендирди хәм теңлемени (8-7) түрінде жазды.

**Дальтон нызамы.** Газлердиң араласпасының хәр бир кураушысының бир биринен ғәрезсиз екенлиги жоқарыда айтылып өтилген еди. Сонлықтан хәр бир кураушы (8-3) ке сәйкес өз басымын пайда етеди. Ал толық басым хәр бир кураушы пайда еткен басымлардың қосындысына тең:

$$p = n_{01}kT + n_{02}kT + \dots + n_{0i}kT = p_1 + p_2 + \dots + p_i. \quad (8-8)$$

Бул формулада  $p_i$  арқалы **парциялық басым** белгиленген. (8-8) теңлиги менен аңлатылған нызам **Дальтон нызамы** деп аталады. Әлбетте жеткиликли үлкен басымларда Дальтон нызамы жууық түрде орынланады. Себеби бул жағдайларда араласпаның хәр түрли кураушылары арасында өз-ара тәсирлесийу сезиле баслайды хәм нәтийжеде олар бир биринен ғәрезсиз болып қала алмайды. Бул ҳақыйқатында да реал жағдайларда үлкен басымларда орын алады. Бул нызам 1801-

жылы Д.Дальтон (1766-1844) тәрәпинен ашылды хәм ол бул ызамды атомлық көз-қарас жәрдемінде түсіндирди.

Газ араласпасының қураўшыларының парциялық басымын, массасын хәм моллик массасын сәйкес  $p_i$ ,  $m_i$  хәм  $M_i$  арқалы белгилеп Дальтон ызамы (8-7) ның жәрдемінде (8-7) теңлемесин былайынша жазамыз:

$$(p_1 + p_2 + \dots + p_i)V = \left( \frac{m_1}{M_1} + \frac{m_2}{M_2} + \dots + \frac{m_i}{M_i} \right) RT. \quad (8-9)$$

Газ араласпасының толық басымын  $p = p_1 + p_2 + \dots + p_i$ , массасын  $m = m_1 + m_2 + \dots + m_i$  арқалы белгилеймиз хәм газ араласпасының орташа моллик массасы  $\langle M \rangle$  шамасын киргиземиз. Оның шамасын  $1/\langle M \rangle = (1/m)(m_1/M_1 + m_2/M_2 + \dots + m_i/M_i)$  теңлиги менен анықлаймыз хәм (8-9) теңлемесин бир қураўшыға ийе газ ушын жазылған (8-7) теңлемесиндей етип жазамыз:

$$pV = \frac{m}{\langle M \rangle} RT. \quad (8-10)$$

**Авагадро ызамы.** Идеал газлердің хал теңлемеси (8-5) тан бирдей температура менен бирдей басымларда қәлеген газдың өз-ара теңдей болған көлемлерінде бирдей сандағы молекулалардың жайласатуғынлығы көринип тур. 1811-жылы белгиленген бундай тастыйықлаў **Авагадро ызамы** деп аталады.

Демек қәлеген газдың бир моли белгили температура менен басымда бирдей көлемге ийе болады. Әдеттегидей шараятларда ( $p = 101.325$  кПа;  $T = 273.15$  К) бул көлем

$$V_m = (RT/p) = 22.41383 \text{ м}^3/\text{моль}.$$

Усындай шараятлардағы молекулалардың концентрациясы **Лошмидт саны** жәрдемінде бериледи:

$$N_1 = 2.6867754 \cdot 10^{25} \text{ м}^{-3} = 2.6867754 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}.$$

**Басымды өлшеу.** Басымды өлшейтуғын әсбапларды **манометрлер** деп атайды. Физикалық изертлеулер практикасында хәзирги ўақытлары шама менен  $10^{-10}$  нан  $10^{11}$  Па ға шекемги басымларды өлшеуға туўры келеди. Басымның хәр кыйлы диапазонында оны өлшейтуғын хәр кыйлы усыллар қолланылады.

Манометрлерди еки категорияға бөледи. Биринши категорияға кириўши манометрлер басымды күштин майданға катнасына тең шама ретінде өлшейди. Бундай манометрлер абсолют әсбап болып табылады хәм дәслепки өлшеу куралы ретінде пайдаланылады. Ал басқа категорияға кириўши манометрлер басымды тиккелей өлшемейди, ал басымға ғәрезли болған басқа бир физикалық шаманы өлшейди.

**Моллик хәм салыстырмалы шамалар.** Молекулалық физикада яки заттың молине тийисли болған, яки оның массасына тийисли болған шамаларды жүдә жийи қолланады. Биринши жағдайда оларды моллик шамалар, ал екинши жағдайда оларды салыстырмалы шамалар деп атайды. Моллик шамаларды әдетте (бирақ барлық ўақытта емес)  $m$  индекси жәрдемінде белгилейди. Мысалы моллик көлем  $V_m = V/v$ . Бирақ моллик газ турақлысы  $R$  индексиз жазылады. Ал салыстырмалы шамалар болса усы шаманың белгисиндей болған киши хәрип пенен белгиленеди. Мысалы салыстырмалы көлем  $v = V/m$ . Салыстырмалы газ турақлысы  $R_0 = R/M = vR/m$  түрінде белгиленеди.

Көп жағдайларда формулалар моллик шамалар үшін да, салыстырмалы шамалар үшін да бірдей түрге ийе болады. Сондықтан оларды екі рет жазып отырыудың хәм индекслер менен оларды курамаластырыудың зәрүрлиги жоқ. Бирақ егер қәтеликлерге жол қойыу мүмкин болған жағдайлар ушырасатуғын болса шаманың характери оның белгилеулері менен аңлатылады.

Мысал ретинде идеал газ үшін теңлемени қараймыз. (8-7) түрінде жазылған теңлеме массасы  $m$  ге тең моллик массасы  $M$  болған хәм  $V$  көлемин ийелеуши газ үшін теңлеме болып табылады. Ал

$$pV = \nu RT$$

(бул жерде  $\nu = m/M$ ) түрінде жазылған аңлатпа  $V$  көлемин ийелеуши газдың  $\nu$  моли үшін жазылған теңлеме болып табылады. Тап сол сыяқлы

$$pV_m = RT$$

түрінде көширип жазылған (бул жерде  $V_m = V/\nu$ ) аңлатпа  $V_m$  көлемин ийелеуши газдың бир моли үшін жазылған теңлеме болып табылады.

$$pv = R_0 T$$

теңлемеси болса ( $\nu = V/m$ ,  $R_0 = R/M$ ) газдың салыстырмалы көлемине тийисли.

Улыұмалық теориялық мәселелерди талқылағанда әдетте моллик шамаларды қолланған мақсетке муұапық келеди. Ал айқын мәселелерди шешкенде хәм мәселелерди жуұық түрде шешіу мүмкин болған жағдайларда салыстырмалы шамаларды пайдаланған қолайлы.

## § 2-9. Температура

Термометрлик дене хәм термометрлик шама. Температураның эмпирикалық шкаласы. Температураның абсолют термодинамикалық шкаласы. Кельвин бойынша нол.

**Термометрлик дене хәм термометрлик шама.** Температура денениң «қыздырылғанлығының» санлық өлшеми болып табылады. Әлбетте «Қыздырылғанлық» түсиниги субъектов түсиниклердің қатарына киреди. «Қыздырылған» дене «қыздырылмаған» дене менен узақ ўақыт бир бирине тийдирилип қойылса «қыздырылған» денеден «қыздырылмаған» денеге жыллылық өтеди хәм нәтийжеде «қыздырылмаған» денениң температурасы артады деп есаплаймыз. Денениң «қыздырылғанлық» дәрежеси усы «қыздырылғанлық» қа байланыссы болған метариаллық денелердің характеристикалары менен өлшенеди.

Мысалы «қыздырылғанлық» қа қатты денениң узынлығы, газдың басымы байланыссы болады. Узынлық пенен басымды өлшеудің усыллары жақсы белгилі. Сондықтан да «қыздырылғанлық» ты өлшеу әдетте басқа бир шаманы өлшеуге алып келинеди.

«Қыздырылғанлық» ты өлшеу үшін сайлап алынған дене **термометрлик дене** деп аталады, ал «қыздырылғанлық» тиккелей өлшенетуғын шаманың өзи **термометрлик шама** деп аталады.

**Температураның эмпирикалық шкаласы.** Ең алды менен термометрлик денени сайлап аламыз. Термометрлик шаманы 1 хәрипи менен белгилеймиз. Термометрлик дене ретинде метал стержень аланыуы мүмкин. Әпиұайылық үшін суудың қатыу нокаты менен қайнау нокатын алайық. Өлшеулер қатыу нокатында  $t_1$ , қайнау нокатында  $t_2$  узынлығын көрсеткен болсын. **Тем-**

**пература деп денениң «қыздырылғанлығын» тәриплейтуғын шаманың сан мәнисине айтамыз.** Температураның өзи термометрлик шама болып табылмайды. Оның мәнісі термометрлик шамадан алынады хәм **градусларда** аңлатылады.

Температураның градусы деп

$$1^0 = \frac{l_2 - l_1}{t_2 - t_1} \quad (9-1)$$

шамасына айтамыз.

Термометрлик денениң температурасы деп

$$t = t_1 + \frac{l_t - l_1}{1^0} = t_1 + \frac{l_t - l_1}{l_2 - l_1} (t_2 - t_1) \quad (9-2)$$

шамасын түсінеміз. Бул жердегі  $l_t$  өлшенип атырлыған «қыздырғанлықты» өлшегенде алынған термометрлик шама.

(9-1) хәм (9-2) формулалар температуралардың эмпирикалық шкаласын тәриплейди. Олар термометрлик дене менен термометрлик шама анық сайлап алынғанда бир мәніске ийе болады.

Эмпирикалық температуралар мысалы ретінде Цельсия, Реомюр хәм Фаренгейт шкалаларын көрсетіуіге болады. Бул шкалалардағы суўдың қатыў ( $t_1$ ) хәм қайнаў ( $t_2$ ) температуралары:

Шкала	$t_2$	$t_1$
Цельсия	100	0
Реомюр	80	0
Фаренгейт	212	32

Демек бирдей «қыздырылғанлық» бул шкалаларда хәр қыйлы температуралар менен тәрипленеди екен:

$$\begin{aligned} t^0C &= \frac{l_t - l_1}{l_2 - l_1} 100, \\ t_R &= (l_t - l_1) * 80 / (l_2 - l_1), \\ t_F &= 32 + (l_t - l_1) * 180 / (l_2 - l_1). \end{aligned} \quad (9-3)$$

Бул формулаларда бир термометрлик дене хәм бир термометрлик шама алынады деп есапланған. (9-3) тен бир шкаладағы температураны екінші шкалаға өткеріу формуласы аңсат келтирилип шығарылады:

$$t_R = 0,8 * t^0C, \quad t_F = 32 + 1,8 * t^0C. \quad (9-4)$$

Бир градустың хәр қыйлы шкалаларда хәр қыйлы екенлигин аңдаймыз.

Жоқарыда гәп етилген шкалалардың барлығы да реперлик ноқатлар ретінде муздың ериу ноқаты менен суўдың қайнау ноқатын пайдаланып алынған. Голландиялы шийше үрлеуші уста Д.Фаренгейт (1686-1736) бирінші реперлик ноқат ретінде муздың ас дузы менен араласпасының ериу ноқатын алды. Бул ноқатқа  $0^0$  температурасы берилди. Екінші реперлик ноқат ретінде муздың ериу ноқаты алынып оған  $32^0$  тепературасы берилди. Бундай жағдайларда әдеттегі

атмосфералық басымдарда суудың қайнау температурасы үшін  $212^0$  алынды. Термометрлік дене ретінде сынап ямаса спирт алынды.

Француз илимпазы Р.А.Реомюр (1683-1757) 1730-жылы өзінің шкаласын ұсынды. Ол басланғын реперлік нокат ретінде муздың ериу температурасын алды хәм оны  $t_1 = 0$  деп қабыл етті. Ал бир градус ретінде спирттің өз көлемин 0,001 ге кеңейтетуғын температураның осимин ұсынды. Бундай жағдайда суудың қайнаа температурасы үшін  $t_2 = 80^0$  алынады.

Швед астрономы А.Цельсий (1701-1744) қайтыс болмасынан еки жыл бурын (1742-жылы) жаңа шкаланы ұсынды. Бул шкала бойынша муздың ериу нокатына 100, ал суудың қайнау нокатына 0 мәнислери берилди. Ал хәзирги ўакытлардағы муздың ериуи үшін  $0^0\text{C}$  хәм суудың қайнау нокаты үшін  $100^0\text{C}$  ның жазылыўы кейинирек пайдаланыла баслады.

**Температуралардың абсолют термодинамикалық шкаласы.** Термометрлік дене үшін қойылатуғын талаптар усындай дана ретінде идеал газди алыў хаққындағы пикирди пайда етеди. Идеал газдың хал теңлемеси  $pV = \nu RT$  термометрлік шама ретінде дәл өлшениўи мүмкин болған  $V$  ямаса  $p$  шамаларын алыўдың мүмкин екенлигин көрсетеди. Бундай термометрлік денеде қайтадан өлшеўлер жүргизгенде дәслепкидей шамалардың дәл алынатуғынлығына гүман туўылмайды. Бирақ бундай дене тәбиятта болмайды. Усыған байланыслы қәсийетлери идеал газге жақын келетуғын газди сайлап алыўға болады. Эксперимент жеткиликли дәрежеде сийреклетилген газдиң қәсийетлериниң идеал газдиң қәсийетлерине жақын екенлигин көрсетеди. Сонлықтан оларды термометрлік дене ретінде пайдаланыў мүмкин. Идеал газдиң теңлемеси болған (8-ба) үш өзгермели шаманы өз ишине алады. Сонлықтан бул теңлеме температураның анықламасын хәм еки ызамды қамтыйды деп есаплаўға болады. Бул еки ызам сыпатында Бойль-Мариотт хәм Гей-Люссак ызамларын алыўға болады.

Термометрлік шамалар ретінде  $p$  ямаса  $V$  шамаларын алыў мүмкин. Егер  $V$  алынатуғын болса Гей-Люссак ызамы ызам болыўдан қалады хәм ол қабыл етилген температураның анықламасының нәтийжеси болып қалады. Бул жағдайда идеал газдиң екинши ғәрезсиз ызамы ретінде  $p_1/p_2 = T_1/T_2$  Шарль ызамы алынады.

Реперлік нокатлар ретінде суудың ериу хәм қайнау температураларын алыўға болады. Бул температураларды  $T_1$  хәм  $T_2$  арқалы белгилеймиз. Анықлама бойынша усы температуралардың айырмасы 100 ге тең болатуғындай етип алыныўы мүмкин, яғный  $T_2 - T_1 = 100$ . Термометрлік шама сыпатында басымды аламыз. Экспериментте қәсийетлери идеал газдиң қәсийетлерине жақын етип алынған газдиң суудың ериу температурасындағы  $p_1$  хәм қайнау температурасындағы  $p_2$  басымларын өлшеу мүмкин. Усындай өлшеўлердиң нәтийжесинде 1.3661 саны алынған. Демек  $T_1$  менен  $T_2$  лерди есаплау үшін еки теңлемеге ийе боламыз:  $T_2 - T_1 = 100$  хәм  $T_2/T_1 = 1.3661$ . Оларды шешиу  $T_1 = 273.15\text{ K}$  хәм  $T_2 = 373.15\text{ K}$  шамаларын береді. Солай етип температуралар шкаласы толық белгиленип алынады.

Бирақ жоқарыда айтылғандай етип температуралар шкаласын қабыл етиу толығы менен қанаатландыралық емес. Себеби суудың ериуи менен қайтау температурасы басымнан ғәрезли. Сонлықтан СИ системасында суудың ериу температурасына 273.16 K, ал температура бирлиги ретінде суудың ериу температурасы менен абсолют нол арасындағы айырманың  $1/273.16$  бөлеги қабыл етилген.

Термометрлік дене ретінде идеал газди қабыл етип температураны

$$T = \frac{273,16}{p_0} p \quad (9-5)$$

формуласы менен есаплауға болады.  $p_0$  суудың ериу температурасындағы басым,  $p$  - өлшенип атырған температурадағы басым. Өлшеу барысында газдиң көлеми  $V$  турақлы болып қалыуы керек.

Усындай жол менен анықланған температуралар шкаласы температуралардың абсолют термодинамикалық шкаласы деп аталады.

**Кельвин бойынша нол.** (8-6) теңлемесинен төмендегилер келип шығады:

Идеал газдың терис мәнісли басымының болмауына байланысly абсолют термодинамикалық температура белгисин өзгерте алмайды. Реперлик температура ретинде оң мәнісли температура қабыл етилгенликтен термодинамикалық температура терис мәністи қабыл ете алмайды.

Бул талкылаулардан ноллик абсолют температураға ийе халдың бар екенлиги бийкарланбайды. Бирақ хәр қандай процесслерди талқылау 0 К ге жетиудің мүмкин емеслигин көрсетеди. 0 К ге шекли сандағы операциялардың нәтижесинде мүмкин емеслиги термодинамикада *термодинамиканың үшінши басламасы* деп аталыушы постулат сыпатында қабыл етиледі.

**Температура термометрлик шама болып табылмайды. Сонлықтан температураны өлшеу барлық уақытта да барометрдің жәрдемінде бийикликти өлшеуді еске түсиреди. Барометрдің жәрдемінде бийиклик басымды өлшеу ямаса барометрди бийикликтен еркин түрде таслап жиберип, оның Жер бетине келип жетемен дегенше уаытты өлшеу арқалы әмелге асырылады. Басқа жолы жоқ.**

**Белгиленип алынған шкала менен реперлик ноқат бар болған жағдайда термометрлик дене менен термометрлик шаманы хәр қыйлы етип сайлап алғанда эмперикалық температура бирдей мәніске ийе болмайды.**

**Температураның халықаралық әмелий шкаласы өлшеу әсбапларын аңсат калибровкалау хәм температураның абсолют термодинамикалық шкаласын жеткиликли дәрежеде әпиуайы хәм дәл етип дүзип алыуды әмелге асыруға каратылған.**

**Абсолют термодинамикалық температура өз белгисин өзгерте алмайды. Бул температураны оң мәніске ийе деп есаплау улыума түрде қабыл етилген. Сонлықтан бундай температура терис мәніске ийе болмайды.**

**Абсолют термодинамикалық температураның нолине жетиу мүмкин емес. Бирақ қәлеген дәрежеге шекем сол нолге жақынлау мүмкиншилиги бийкарланбаған.**

## § 2-10. Больцман бөлистирилиуи

Ыдыстағы газлер араласпасы. Максвелл хәм Больцман бөлистириулері арасындағы байланыс. Больцман бөлистирилиуин экспериментте тексеріу. Барометрлик формула. Көтеріу күши.

**Температураның сыртқы потенциал майданнан ғәрезсизлиги.** Сыртқы потенциал майданда турған газдың толық энергиясы  $E = \frac{mv^2}{2} + E_p$  ға тең,  $E_p$  - молекуланың потенциал энергиясы. Потенциал майданда қозғалғанда бөлекшениң кинетикалық энергиясы өзгереді. Дәслепки көзқарас пенен қарағанда молекулалардың орташа энергиясы хәм соған сәйкес температура өзгереді деп ойлау мүмкин. Бирақ ондай емес.



Жоқарыда орташа кинетикалық энергия хәм температура хакқында айтылғанлар потенциал майданда турған жағдайлар ушын да орынланады. Максвелл бөлистирилиўи де өзиниң әхмийетин толық сақлайды. Демек **термодинамикалық тең салмақтық халында сыртқы потенциал майданда турған системаның барлық ноқатларында температура бирдей мәниске ийе болады.**

Сыртқы потенциал майдан молекулалардың концентрациясына үлкен тәсирин тийгизеди.

**Больцман бөлистирилиўи.** Молекуланың потенциал энергиясы  $E_p$  болса, бул молекулаға  $F = -\text{grad}E_p$  күши тәсир етеди. Х көшери бағытындағы күшлердин балансын қараймыз.

Қабырғаларының узынлығы  $dx$ ,  $dy$ ,  $dz$  болған кубтың ишиндеги молекулаларға тәсир етеуғын күш:

$$dF_{1x} = -n_0 dydz dx \frac{\partial E_p}{\partial x}. \quad (10-1)$$

$n_0$  - молекулалар концентрациясы. Кубтың Х көшери бағытындағы жақлары арасындағы басымлар айырмасы  $\frac{\partial p}{\partial x} dx$  қа тең. Ал усы айырманың бар болыўы себепли пайда болған Х көшери бағытында тәсир етиўши күш:

$$dF_{2x} = -\frac{\partial p}{\partial x} dx dy dz. \quad (10-2)$$

Тең салмақтық халда бул күшлер бир бирин теңестириўи керек, яғный  $dF_{1x} + dF_{2x} = 0$  ямаса

$$\frac{\partial p}{\partial x} dx = -\frac{\partial E_p}{\partial x} dx dy dz. \quad (10-3)$$

Тап усындай қатнастар баска координата көшерлері бағытындағы күшлер ушын да дурыс. (11-3) тиң оң хәм шеп тәреплерин ағзама-ағза қосыў арқалы ийе боламыз:

$$\frac{\partial p}{\partial x} dx + \frac{\partial p}{\partial y} dy + \frac{\partial p}{\partial z} dz = -n_0 \left[ \frac{\partial E_p}{\partial x} dx + \frac{\partial E_p}{\partial y} dy + \frac{\partial E_p}{\partial z} dz \right] = -n_0 dE_p. \quad (10-4)$$

Бул аңлатпадағы  $dp$  менен  $dE_p$  басым менен потенциал энергияның өзгериўиниң толық дифференциаллары. (9-3) пенен  $T = \text{const}$  шәртинен

$$dp = kT dn_0 \quad (10-5)$$

хәм

$$\frac{dn_0}{n} = -\frac{dE_p}{kT}. \quad (10-6)$$

$(x_0, y_0, z_0)$  хәм  $(x, y, z)$  ноқатлары арасындағы ықтыярлы алынған жол бойынша бул аңлатпаны интеграллап **Больцман бөлистирилиўин** аламыз:

$$n_0(x, y, z) = n_0(x_0, y_0, z_0) * \exp \left[ -\frac{E(x, y, z) - E(x_0, y_0, z_0)}{kT} \right]. \quad (10-7a)$$

Бул жерде потенциал энергия  $E$  хэрипи жәрдеминде белгиленген (п индекси жазылмаған).

Егер  $(x_0, y_0, z_0)$  нокатындағы потенциал энергияны нолге нормировкаласак

$$n_0 = n_{00} \exp \left[ -\frac{E(x, y, z)}{kT} \right], \quad (10-7б)$$

бул жерде  $n_0 = n_0(x, y, z)$ ,  $n_{00} = n_0(x_0, y_0, z_0)$ .

Егер молекулалардың концентрациясы хеш бир жерде белгисиз болса Больцман бөлисти-риўин былайынша жазамыз:

$$n_0 = A \exp \left[ -\frac{E(x, y, z)}{kT} \right], \quad (10-8)$$

ал нормировка тураклысын нормировка шәртинен табамыз:

$$\int_V n_0(x, y, z) dx dy dz = n,$$

бул жерде  $V$  система көлеми. Бул шәрттен (10-8) ди есапқа алып ийе боламиз:

$$\frac{n}{A} = \int_V \exp \left[ -\frac{E(x, y, z)}{kT} \right] dx dy dz. \quad (10-9)$$

Больцман бөлистириўи (10-8) потенциал энергия  $E_p = E(x, y, z)$  тек ғана координатаға байла-ныслы болғанда емес, ал баска да өзгөрмели шамаларға байланыслы болған жағдайларда да дурыс болады. Мысалы электрлик моменти  $p$  болған поляр молекуланың кернеўилиги  $E$  болған сыртқы электр майданындағы потенциал энергиясы  $E_p = -pE \cos \theta$ , бул жерде  $\theta$  электр моменти векторы менен кернеўилик векторы арасындағы мүйеш. Термодинамикалық тең салмақлықта поляр молекулалардың электр моментлери (10-8) формуласында  $E_p = -pE \cos \theta$  болғанға сәйкес денелик мүйешлер бойынша бөлистириледи.

**Ыдыстағы газлердиң араласпасы.** Мейли ултанының майданы  $S$ , бийиклиги  $h_0$  болған ци-линдр ыдыста еки сорттағы молекулалар араласпасы болсын. Биринши сорт молекулалардың то-лық саны  $n_1$ , екіншисиники  $n_2$ , ал массалары сәйкес  $m_1$ ,  $m_2$  деп белгиленсин. Бийикликке байла-ныслы молекулалардың бөлистирилиўин табамыз.

Молекулалардың потенциал энергиясы  $h = 0$  де нолге тең етип нормировкалансын.  $h$  бийик-лигиндеги потенциал энергия  $U = mgh$  болады. Демек концентрацияның бөлистирилиўи (10-7а) ға сәйкес

$$n_{01}(h) = n_{01}(0) \exp [-m_1 gh/(kT)], \quad (10-10)$$

$$n_{02}(h) = n_{02}(0) \exp [-m_2 gh/(kT)].$$

Нормировка шәртинен

$$S \int_0^{h_0} n_{01}(h) dh = n_1, \quad (10-11)$$

$$S \int_0^{h_0} n_{02}(h) dh = n_2$$

төмендегидей теңліктер аламыз:

$$n_{01}(0) = \frac{n_1 m_1 g / (SkT)}{1 - \exp[-m_1 g h_0 / (kT)]},$$

$$n_{02}(0) = \frac{n_2 m_2 g / (SkT)}{1 - \exp[-m_2 g h_0 / (kT)]}.$$
(10-12)

Хәр қандай бийикликлердеги молекулалардың концентрацияларының қатнасы:

$$n_{02}(0)/n_{01}(0) = [n_2 m_2 / (n_1 m_1)] * [1 - \exp \{-m_1 g h_0 / (kT)\}] / [1 - \exp \{-m_2 g h_0 / (kT)\}] * \exp [-(m_2 - m_1) g h_0 / (kT)].$$
(10-13)

(10-10) формуласынан үлкенірек массалы молекулалардың бийиклікке байланыссыз концентрациясының тезірек кемейетуғынлығы көриніп тұр. (10-13)-формула ағыр газ тийкарынан ыдыстың төменінде, ал жеңил газ ыдыстың жокарысында көбірек концентрацияланады. Бул хаўадан жеңил болған ушыў апаратларының көтерілиў күшиниң пайда болыў себеби болып табылады.

**Максвелл хәм Больцман бөлистирилиўлери арасындағы байланыс.** Максвелл хәм Больцман бөлистирилиўлери Гиббс бөлистирилиўиниң курамлық бөлеклери болып табылады.

Гиббс бөлистирилиўи (ямаса көп жағдайларда каноникалық бөлистирилиў деп те аталады) былай жазылады:

$$P_a = A \exp(-\beta E_a).$$

Бул формулада  $\beta = 1/kT$ ,  $E_a$  арқалы энергия белигенлен.

Температура орташа кинетикалық энергиядан келип шығады. Сонлықтан потенциал майданда неликтен температура турақлы болып қалады деп сораў бериледи. Энергияның сақланыў нызамы бойынша потенциал энергия өзгерсе кинетикалық энергия да, соған сәйкес температура да өзгериўи керек ғо. Басқа сөз бенен айтқанда бөлекше жокары қарай қозғалғанда кинетикалық энергиялары кемейеди, температура болса өзгермей қалады, ал бөлекше төменге қарай қозғалса кинетикалық энергия артады, ал орташа энергия турақлы болып қала ма?

Бул жағдай былайынша түсиндириледи: Көтерилгенде бөлекшелер жыйнағынан ең әстелери, ең «салқынлары» айырылып шығады. Сонлықтан орташа энергия анықланғанда бөлекшелердиң барлығы бойынша есаплаў жүргизилмейди. Ал сол бийикликте жайласқан «ыссырақ» молекулалар бойынша есаплаў жүргизиледи. Егер ноллик бийикликтен  $h$  бийиклигине базы бир сандағы молекула келип жетсе, онда бул бийикликтеги хәр бир бөлекшеге сәйкес келетуғын орташа кинетикалық энергия ноллик бийикликтеги хәр бир бөлекшеге сәйкес келетуғын кинетикалық энергияға тең. Ал ноллик бийикликтеги «әстелик пенен қозғалыўшы салқын» бөлекшелер  $h$  бийиклигине жете алмайды. Егер ноллик бийикликте  $h$  бийиклигине көтериле алатуғындай кинетикалық энергияға ийе бөлекшелерди бөлип ала алсақ хәм хәр бир бөлекшеге сәйкес келиўши орташа кинетикалық энергияны есапласақ, онда бул орташа кинетикалық энергияның мәниси ноллик бийикликтеги барлық бөлекшелерди есапқа алғандағы орташа кинетикалық энергияның мәнисинен артық болып шығады. Сонлықтан  $h$  бийиклигиндеги хәр бир бөлекшениң орташа кинетикалық энергиясы хақыйқатында да кемейди деп айта аламыз. Бундай мәнисте бөлекшелер

топары жоқарыға көтерілгенде «салқынлаудың» жүз бергенлигин көреміз. Бирак, егер  $h$  бийиклигинде хәм ноллик бийикликте усы бийикликлердеги барлық бөлекшелер есапқа алынатұғын болғанда олардың хәр бирине сәйкес келиўши орташа энергиялар, соған сәйкес температуралар бирдей болады. Буннан

*температураның турақлылығы менен бөлекшелердиң концентрацияларының өзгериси арасында анық қатнас орын алатуғынлығы келип шығады.*

**Планеталардың атмосферасы.** Шар тәризли дене пайда еткен аўырлық майданындағы  $m$  массалы бөлекшениң потенциал энергиясы:

$$E_p(r) = -G \frac{vm}{r}. \quad (10-16)$$

Планеталардың, соның ишинде Жердиң атмосферасы тең салмақлық халда турмайды. Жер атмосферасы тең салмақлық халда турмағанлықтан бийикликке байланыслы температура төменлейди. Планетаның атмосферасының тең салмақлықта турыўының принципінде мүмкин емес екенлигин көрсетеміз. Егер де мүмкин болғанда атмосфераның тығызлығы бийикликке байланыслы (10-7а) бойынша өзгерер еди. Бул жағдайда (10-7а) мына түрге енеди:

$$n_0(r) = n_0(r_0) \exp \{ - G[Mm/(kT)](1/r_0 - 1/r) \}. \quad (10-17)$$

Бул жерде потенциал энергия ушын (10-16) аңлатпасы есапқа алынған,  $r_0$  планетаның радиусы. (10-17)  $r \rightarrow \infty$  те шекке ийе:

$$n_0(r \rightarrow \infty) \rightarrow n_0(r_0) \exp \{ - G[Mm/(kT)]1/r_0 \}. \quad (10-8)$$

Бул аңлатпа егер атмосферада шекли сандағы молекула болатуғын болса, онда бул молекулалар пүткил кеңислик бойынша тарқалыўының, яғный атмосфераның шашыраўының керек екенлиги билдиреди.

Ақырғы есапта барлық системалар тең салмақлық халға өтиўге умтылады хәм планеталар атмосферасын толық жоғалтады. Айда атмосфера толығы менен жоғалған, Марста болса атмосфера жүдә сийреклеген. Демек Ай атмосферасы тең салмақлыққа жеткен, ал Марс планетасында болса сол халға жақынласқан. Венерада атмосфера жүдә тығыз. Демек бул планета тең салмақлық халға өтиў жолның басында турыпты.

Атмосфераны жоғалтыўды санлық жақтан қарағанда молекулалардың тезликтери бойынша бөлистирилиўин нәзерде тутыў керек. Жердиң тартыў күшин тек ғана тезлиги екінши космослық тезликтен жоқары болған молекулалар жеңе алады. Бул молекулалар Максвелл бөлистирилиўиниң «қуйрығын» да жайласады хәм олардың салыстырмалы саны жүдә киши. Бирак усы жағдайға қарамастан ўақытлардың өтиўи менен атмосфераның жоғалыўы сезилерликтей дәрежеде болады. Аўыр планеталардың атмосфералары салыстырмалы узық ўақытлар сақланады, ал жеңил планеталар атмосферасын тез жоғалтады.

**Барометрлик формула.** ЖҰрыда келтирилген  $p_x = p_y = p_z = p = n_0 kT$  формуласы жәрдемінде басым температура жәрдемінде бир мәнисли аңлатылатуғын болғанлықтан (10-10) Больцман бөлистирилиўи усы формула дурыс боатуғын жағдайлар ушын қосымша есаплаўларды жүргизбестен-ақ тең салмақлық шараятлары ушын ( $T=\text{const}$ ) басымның бөлистирилиўин тәриплейтуғын формуланы жазыўға мүмкиншилик береді. Сонлықтан изотремалық атмосфера жағдайында  $h$  бийиклигиндеги басым хәм бир қураўшы ушын мына формулалар жәрдемінде бериледи:

$$p_i(h) = n_{oi}(h)kT,$$

(10-19)

$$p_i(h) = p_i(0) \exp[-m_i gh/(kT)]$$

Хаўа тийкарынан кислород пенен азоттан турады. Сонлықтан бийикликке байланыссы басымның өзгериў формуласы төмендегидей түрге ийе болады:

$$p(h) = p_1(h) + p_2(h) = p_1(0) \exp[-m_1 gh/(kT)] + p_2(0) \exp[-m_2 gh/(kT)]. \quad (10-20)$$

Демек бийикликке байланыссы парциаллық басымлардың өз-ара қатнасы өзгериўи керек. Азот пенен кислород молекулаларының массаларының жақын екенлигин есапқа аламыз.

$\frac{m}{kT} = \rho_0/p_0$  екенлиги есапқа алсақ ( $\rho_0$  хәм  $p_0$  ноллик бийикликтеги тығызлық хәм басым) барометрлик формуланы былай жаза аламыз:

$$p(h) = \exp(-\rho_0 gh/p_0). \quad (10-21)$$

Жердің бетинде  $p_0 = 101.325$  кПа қабыл етиледі. Бийикликке байланыссы температура өзгермейди деп есапланады.

Егер бийикликти километрлерде алсақ формула мына түске енеді:

$$p(h) = p_0 \exp(-h/7.99). \quad (10-22)$$

Бирақ хақыйқатында атмосфера стационар емес, ал температура болса бийикликке байланыссы төменлейді. Усыған байланыссы басым менен бийиклик арасындағы ғәрезлилик сезилерликтей өзгереді. Орталастырылған жағдайларда теңіз бетиндеги орташа басым  $p_0$  де хәм температура  $+15^\circ\text{C}$  да 11000 м бийикликке шекем (тропосфера) халықаралық барометрлик формула сыпатында мына аңлатпа қабыл етилген:

$$p(h) = 101.3(1 - 6.5h/288)^{5.255}.$$

Бул жерде  $p$  кПа лардағы басым,  $h$  - километрлердеги бийиклик.

**Көтериў күши.** Хаўадан жеңил болған ушыў аппаратларындағы көтериў күши қалай пайда болатуғынлығын көріп өтемиз. Цилиндр тәризли қатты ыдыс берілген болсын. Узынлығы 1 болған цилиндрдің қаптал жақлары вертикал бағытланған деп есаплаймыз. Цилиндрдің үстинги хәм төменги ултанларының майданларын  $S$  ке тең болсын. Егер цилиндрдің төменги ултаны жағында газдың концентрациясы  $n_0$  болса, үстинги ултаны қасында  $n_1 = n_0 \exp[-mgl/(kT)] \approx n_0 [1 - mgl/(kT)]$ .

Демек цилиндрдің төменги ултанындағы басым  $p_0 = n_0 kT$  жоқарыдағы ултанындағы басым болған  $p = n_1 kT$  дан үлкен. Жоқарғы хәм төменги ултанларға түскен басымлар пайда еткен күшлер көтериў күшин береді:

$$F_{\text{koteriw}} = S(p_0 - p_1) = S n_0 mg. \quad (10-23)$$

*Бул күштің шамасы газдың салмағына тең. Бундай нәтиьже Архимед нызамы менен толық сәйкес келеді.*

Салмақ майданында жоқары қарай қозғалыушы молекулалардың энергиясы кемейеди. Бирақ бундай жағдайда да тезликлер бойынша Максвелл бойынша бөлистирилудеги орташа энергия өзгеске ушырамайды. Хәр бир молекуланың энергиясының кемейиүинде молекуланың орташа энергиясының өзгерисиз қалыуы «кем энергияға ийе» молекулалардың жоқарыға көтерилгенде ағыстан шығып қалыуы менен байланысly. Ағыстан шығып қалған молекулалар менен қосылатуғынлығының салдарынан төменге қарап қозғалыушы молекулалардың орташа энергиясы өзгермейди.

Сораўлар:

Салмақ майданында молекулалар көтерилгенде олардың кинетикалық энергиялары кемейеди. Бирақ қанлай себеплерге байланысly тең салмақлық халда салмақ майданында температура бийикликке ғәрезли емес?

Максвелл хәм Больцман бөлистириулері өз ара қандай қатнастарда турады?

## § 2-11. Энергияның еркинлик дәрежеси бойынша бөлистирилиуі

Еркинлик дәрежеси саны. Еркинлик дәрежеси бойынша энергияның тең бөлистирилүі хәкқындағы теорема. Потенциал энергия менен байланысly болған еркинлик дәрежелери.

**Еркинлик дәрежеси саны.** Системаның халын анықлайтуғын ғәрезсиз өзгермели шамалардың саны системаның еркинлик дәрежеси деп аталады. Материаллық ноқаттың қозғалысының базы бир ўақыт моментиндеги энергиялық халын толық тәриплеу ушын кинетикалық энергияны анықлауға тезликтің үш компонентасын, ал потенциал энергияны анықлауға үш координата керек. Яғный бул жағдайда алты өзгериуши талап етиледі. *Айырым алынған материаллық ноқаттың қозғалсын динамикалық жақтан қарағанда бул өзгериуши шамалар ғәрезсиз шамалар болып қалмайды. Қозғалыс теңлемеси шешилгенде координаталарды ўақыттың функциялары, ал тезликлерди болса координаталар бойынша алынған туўындылар сыпатында аңлатыуға болады. Ал ноқат статистикалық системаның бөлими болып табылатуғын болса оны алты еркинлик дәрежеси бар деп қарау керек.*

$n$  ноқатлық бөлекшеден туратуғын статистикалық система  $bp$  еркинлик дәрежесине ийе болады, олардың  $3n$  данасы кинетикалық энергияны алып жүриушилер, ал (егер система сыртқы потенциал майданда турса яки системаны кураушы бөлекшелер бири бири менен потенциал күшлер арқалы тәсир етеуғын болса) қалған  $3n$  данасы потенциал энергияны алып жүриушилер болып табылады. *Тәсир етисиудің кейинги түри идеал газлерде болмайды деп есапланады.*

Энергияның еркинлик дәрежелери бойынша теңдей етип бөлистирилиуі хәкқында теорема. Статистикалық механиканың

*статистикалық тең салмақлық жағдайында системаның хәр бир еркинлик дәрежесине бирдей орташа энергия сәйкес келеди*

деп тастыйықлауы әхмийетли орын тутады. Бул мәселени математикалық жақтан толық дәлilleуди кейинге қалдырамыз.

Жоқарыда идеал газдің молекуласының орташа кинетикалық энергиясының

$$\left\langle \frac{mv^2}{2} \right\rangle = \frac{3}{2} kT \quad (11-1)$$

екенлиги айтылған еді.  $v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$  екенлиги анық. Сондай-ақ  $\langle v_x^2 \rangle = \langle v_y^2 \rangle = \langle v_z^2 \rangle$ . Онда

$$\left\langle \frac{mv_x^2}{2} \right\rangle = \left\langle \frac{mv_y^2}{2} \right\rangle = \left\langle \frac{mv_z^2}{2} \right\rangle = \frac{1}{2} kT. \quad (11-2)$$

(11-2) ниң газдің қалеген молекуласы үшін дурыс екенлиги түсиникли. Буннан идеал газдің хәр бир еркинлик дәрежесине бирдей болған  $\frac{kT}{2}$  энергия сәйкес келеди.

Жоқарыда газдің қурамындағы хәр қандай сорттағы молекулалардың орташа кинетикалық энергияларының бирдей екенлиги дәлилленген еді. Сонлықтан энергияның еркинлик дәрежелери бойынша бирдей болып бөлистирилиуи хәр қандай газлердің араласпасы үшін да дурыс болады деп тастыйықлай аламыз.

Енди молекуламыз еки атомнан туратуғын болсын. Бундай жағдайда еки атомлы молекулалардан туратуғын газди молекулалары молекуланың қурамына киретуғын атомларды деп есапланатуғын еки сорттағы молекулалардың жыйнағы деп қарауға болады. Бундай жағдайда еки атомлы молекуланың орташа энергиясы  $2 \cdot 3 \cdot \frac{kT}{2}$ . Бул алты  $\frac{kT}{2}$  ни еки атомлы молекуланың алты еркинлик дәрежесине бөлистирип бериу мүмкин. Бирақ бул теореманың дәллилениуи болып табылмайды.

Еки атомлы молекуланың алты еркинлик дәрежеси төмендегилерден турады:

Үш еркинлик дәрежеси молекуланың масса орайының қозғалысына сәйкес келеди. Еки дәреже молекуланың еки өз-ара ортогонал көшерлер дөгерегинде айланыуына, ал бир еркинлик дәрежеси атомлардың бир бирин тутастырыушы тууры бойынша тербелисине сәйкес келеди.

**Потенциал энергия менен байланысly болған еркинлик дәрежелери.** Бир бирин тутастырыушы тууры бағытында тербелиуи атомлар сызықлы осциллятор болып табылады. Бундай сызықлы осциллятордың орташа кинетикалық энергиясы орташа потенциал энергияға тең болады. Демек еки атомлы молекуладағы потенциал энергия менен байланысқан еркинлик дәрежесине қосымша  $kT/2$  энергия сәйкес келеди.

Бирақ бундай деп тастыйықлау атомлар арасындағы өз-ара тәсирлесию потенциал энергиясы мәниси аралықтың квадратының функциясы болған жағдайда дурыс болады. Энергияның еркинлик дәрежеси бойынша теңдей болып бөлистирилиу қағыйдасы өз-ара тәсирлесиюдің басқа нызамлары орынланғанда дурыс болмайды.

**Энергияның еркинлик дәрежелери бойынша бирдей бөлистилиуи бир еркинлик дәрежесине сәйкес келетуғын энергияны нәзерде тутады. Айқын уақыт моментинде берилген еркинлик дәрежесине сәйкес келетуғын энергия басқа еркинлик дәрежесине сәйкес келиуи энергияға тең болмауы мүмкин. Тек үлкен уақыт аралығында алынған хәр қыйлы еркинлик дәрежелерине сәйкес келиуи энергиялардың орташа мәнислери бир бирине тең болады. Эргодикалық гипотезаға мууапық бул ансамбль бойынша алынған сәйкес еркинлик дәрежелерине сәйкес келиуи энергиялардың бирдей екенлигин бил-**

диреди.

## § 2-12. Броун қозғалысының мәнісі

Броун бөлекшесінің қозғалысын есеплеу. Айланбалы Броун қозғалысы.

**Броун қозғалысының мәнісі.** Сұйықтыққа араластырылған микроскоп пенен бақлана-туғын майда бөлекшелердің барлық ұақытта қозғалыста болатуғынлығы биринши рет 1827-жылы Р.Броун тәрәпинен ашылды хәм оның аты менен Броун қозғалысы деп аталады. Бул кубылыстың молекуляр-кинетикалық түсиндирилиуи 1905-жылы А.Эйнштейн тәрәпинен берилди.

Бул кубылыстың мәнісі төмендегиден ибарат:

Майда бөлекшелер молекулалар менен бирликте бир тутас статистикалық системаны пайда етеди. Еркінлик дәрежеси бойынша теңдей болып бөлистрилиуи теоремасы бойынша броун бөлекшесінің хәр бир еркінлик дәрежесине  $\frac{kT}{2}$  энергиясы сәйкес келиуи керек.

Бөлекшениң үш илгерилемели еркінлик дәрежесине сәйкес келиуи  $3 \frac{kT}{2}$  энергиясы оның масса орайының қозғалысын тәмийинлейди хәм бул қозғалыс микроскопта бақланады. Егер Броун бөлекшеси жеткиликли дәрежеде қатты болса хәм өзін қатты дене сыпатында көрсетсе айланыу еркінлик дәрежелерине және  $3 \frac{kT}{2}$  энергиясы сәйкес келеди. Сонлықтан өзиниң қозғалысы барысында бөлекше қозғалыс бағытын турақлы түрде өзгертп барады.

Айланыу Броун қозғалысын сұйықтықтағы майда бөлекшелерде емес, ал басқа объектлерде бақланады.

**Айланбалы Броун қозғалысы.** Бул кубылсыты сууда араластырылған майда бөлекшелерде көриу қыйын. Бул қозғалысты жиңишке жипке илдирип қойылған айнаның жәрдемінде бақлау мүмкин. Хауа молекулалары менен барқулла тәсир етискенликтен тең салмақлық хал орнайды хәм айнаның хәр бир еркінлик дәрежесине  $kT/2$  энергиясы сәйкес келеди. Сонлықтан илдирилип қойылған жиптиң этирапында айна айланбалы тербелис жасайды. Егер айна бетине жақтылық дәстеси түсирилсе, шағылысқан нурдың бағытының үзликсиз өзгериуин бақлауға хәм өлшеуге болады.

Усы тербелислер амплитудасының орташа квадратын есеплаймыз. Жиптиң бурылыу модули  $D$ , ал буралыу көшерине салыстырғандағы айнаның инерция моменти  $J$  болсын. Айнаның тең салмақлық халынан бурылыу мүйешин  $\varphi$  арқалы белгилейик. Буралыу тербелислери теңлемеси мынадай түрге ийе:

$$J \ddot{\varphi} = -D\varphi. \quad (12-1)$$

Бул теңлемедегі минус белгиси жиптиң серпимлигииниң күш моменти айнаны орнына алып келиуіе қарай бағытланғанлығын көрсетеди. Теңлемениң еки тәрәпин де  $\dot{\varphi}$  шамасына көбейтип хәм интеграллап жиптиң тербелисиндеги энергияның сақланыу ызамын аламыз:



$$\frac{1}{2} J \dot{\varphi}^2 = \frac{1}{2} D \varphi^2. \quad (12-2)$$

Киши буралыу тербеліслері гармоникалық тербеліс болып табылады. Сонлықтан:

$$\frac{1}{2} J \langle \dot{\varphi}^2 \rangle = \frac{1}{2} D \langle \varphi^2 \rangle = \frac{kT}{2}. \quad (12-3)$$

Бул жерде энергияның еркінлік дәрежелері бойынша тең бөлістирилиуі теоремасы пайдаланылған. Сонлықтан айнаның Броунлық бурылыу тербеліслері үшін аламыз:

$$\langle \varphi^2 \rangle = kT/D. \quad (12-4)$$

Бул шаманы өлшеу мүмкін. Мысалы  $T \approx 290 \text{ K}$ ,  $D \approx 10^{-15} \text{ Н*м}$  болған жағдайда  $\langle \varphi^2 \rangle \approx 4 \cdot 10^{-6}$ . Бул шаманы өлшеу мүмкін.

## § 2-13. Максвелл-Больцман бөлістирилиуі

Бөлекшелердің бір биринен парқының жоқтығы. Бозе-Эйнштейн хәм Ферми-Дирак моделлері. Максвелл-Больцман бөлістирилиуі формуласының Бозе-Эйнштейн хәм Ферми-Дирак статистикаларының дара жағдайы сыпатында. Бир биринен айрылатуғын бөлекшелердің энергия бойынша тарқалыуы.

Усы уақытларға шекем көп бөлекшелерден туратуғын системаларды қарағанымызда бөлекшелер бірдей болғаны менен бир қатар да хәр бир бөлекшенің өзине тән өзгешелігі бар деп қабыл етилді. Сонлықтан микрохаллардың саны есапланғанда еки бөлекше орын алмастырғандағы микрохаллар бірдей емес деп есапланды. Бир биринен парқы бар бөлекшелердің усындай модели **Максвел-Больцман модели** деп аталады. Усындай тийкарда алынған статистикалық теория **Максвел-Больцман статистикасы** деп аталады.

Бизге бир бөлекшени екіншісінен айырыу белгілері белгили емес. Себеби анықлама бойынша барлық бөлекшелер бірдей.

Базы бир халларда турған еки бірдей болған бөлекшени көз алдымызға елестетеміз. Бундай жағдайда усы еки бөлекше орын алмастырғанда физикалық ситуацияда хеш нәрсенің өзгермейтуғынлығы түсиникли нәрсе.

Егер еки электрон алып қаралса олардың бир биринен парқының жоқтығы өз өзінен түсиникли. Егер бөлекшелерди бир биринен парқы жоқ деп есапласак, микрохаллар санын есаплаудың Максвел-Больцман моделиндегиден өзгеше баска усуллардан пайдаланыу керек.

**Бозе-Эйнштейн менен Ферми-Дирак моделлері.** Бөлекшелердің бир биринен парқы жоқ деп қаралатуғын моделлер Бозе-Эйнштейн менен Ферми-Дирак моделлері болып табылады.

Соның менен бирге микрохалларға бөлекшелердің қатнасы бойынша бул моделлер бир биринен айрылады. Берілген халда тек ғана бир бөлекше бола алады деп есапланатуғын моделди Ферми-Дирак модели деп атаймыз. Ал Бозе-Эйнштейн моделинде берілген халда қалеген сандағы бөлекше турыуы мүмкін. Дәлирек айтқанда Бозе-Эйнштейн моделинде хәр бир квант халында қалеген сандағы бөлекше жайласуы мүмкін, ал Ферми-Дирак моделинде - тек бир бөлекшеден артық емес. Халдың тек ғана энергиясының мәніси бойынша емес, ал басқа да параметрлер менен тәріппленетуғынлығын атап өтеміз. Мысалы бірдей энергиялы, бирақ бөлекшенің импульсинің

бағыты бойынша айрылатуғын халлар хәр қыйлы халлар болып табылады. Сонлықтан дәлирек түрде былай тастыйықлаймыз: **Бозе-Эйнштейн моделинде хәр бир квант халында қалған сандағы, ал Ферми-Дирак моделинде тек ғана бир бөлекше тура алады.** Бозе-Эйнштейн моделине тийкарланған статистикалық теория **Бозе-Эйнштейн статистикасы** деп аталады.

**Максвелл-Больцман статистикасы формуласы Бозе-Эйнштейн хәм Ферми-Дирак статистикалары формулаларының шектеги дара жағдайы** болып табылады. Реал бөлекшелер бир биринен парқы жоқ, сонлықтан да олар Максвелл-Больцман моделине сәйкес келмейди хәм яки Бозе-Эйнштейн, яки Ферми-Дирак статистикасына бағынады. В.Паули тәрпинен пүтин спинге ийе бөлекшелердің Бозе-Эйнштейн, ал ярым пүтин спинге ийе бөлекшелердің Ферми-Дирак статистикасына бағынатуғынлығы анықланды. Максвелл-Больцман статистикасына бағынатуғын бөлекшелер жоқ. Бирақ соған қарамастан бул статистика көпшилик жағдайларда көп бөлекшелерден туратуғын системалардың қасиетлерин дурыс тәриптейди. **Себеби бөлекшелер тура алатуғын халлар саны усы халларда турыұы мүмкин болған бөлекшелер санынан әдеұир артық болған жағдайларда Бозе-Эйнштейн хәм Ферми-Дирак статистикаларының формулалары Максвелл-Больцман статистикасы формуласына өтеди** (басқа сөз бенен айтқанда бир халға сәйкес келиұши бөлекшелердің орташа саны аз болған жағдай).

Практикада көпшилик жағдайларда усы жағдай жийи ушырасады. Тек шеклик жағдайларда формулалардың бириниң бирине өтиұи хәкқында ғана гәп етилип атыр. Ал бөлекшелердің қасиетлериниң өзгериұи хәкқында гәптиң болыұы мүмкин емес. **Ярым пүтин спинли бөлекшелер барлық ўақытта Ферми-Дирак статистикасына, ал пүтин спинли бөлекшелер бәрхама Бозе-Эйнштейн статистикасына бағынады.**

Бөлекшениң толық энергиясы оның тезликке байланыслы болған кинетикалық энергиясы  $E_k = \frac{m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)}{2}$  менен координаталарына ғәрезли болған потенциал энергия  $E_p = E_p(x, y, z)$  ның қосындысынан турады.

Бөлекшениң  $E_i$  энергиясына ийе болыұының итималлығы

$$P_i = A \exp(-\beta E_i)$$

формуласы менен анықланады. Бул жерде  $A = e^{-\alpha}$  нормировкалаұшы турақлы. Бул формула микророканоник системаға тийисли. Усы формуладан  $dx dy dz dv_x dv_y dv_x$  көлем элементиндеги  $(dx dy dz dv_x dv_y dv_x)$  ноқаты жанында бөлекшелердің саны

$$dn(dx dy dz dv_x dv_y dv_x) = A \exp[-\beta(E_k + E_p)] dx dy dz dv_x dv_y dv_x.$$

Бул формула бойынша бөлекшениң орташа кинетикалық энергиясын есаплаұ арқалы  $\beta = 1/(kT)$  екенлигин табамыз ( $T$  абсолют термодинамикалық температура). Сонлықтан кейинги формула төмендегидей түрге енеди:

$$dn(dx dy dz dv_x dv_y dv_x) = A \exp \{ [mv^2/2 + E_p]/(kT) \} dx dy dz dv_x dv_y dv_x \quad (13-1)$$

Бул формула Максвелл-Больцман бөлистириұи формуласы деп аталады.

Координаталар хәм тезликлер бир биринен ғәрезсиз шамалар болып табылады. Сонлқтан (13-1) ди тезликлер хәм координаталар бойынша интеграллап төмендегидей формулаларды аламыз:

$$dn(x, y, z) = A_1 \exp [-E_p(x, y, z)/(kT)] dx dy dz, \quad (13-2)$$

$$dn(v_x, v_y, v_z) = A_2 \exp [m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)/(2kT)] dv_x dv_y dv_z. \quad (13-3)$$

$A_1$  хэм  $A_2$  лер нормировкалаушы тураклылар. (13-2) менен (13-3) сәйкес Больцман хэм Максвелл бөлистириулерин береді.

Максвелл-Больцман бөлистирилиуін Максвелл хэм Больцман бөлистириулерин бир бирине көбейтиу жолы менен формал түрде алыу мүмкін. Бирақ бундай жағдайда ең тийкарғы орында турған бөлекшелердің бир биринен парқланатуғынлығы дыққаттан тыста қалады.

Физикалық жақтан бул аўхалдың орын алыуы қәтелик болып табылады. Себеби тәбиятта бир биринен парқланатуғын бөлекшелер жоқ хэм олар я Бозе-Эйнштейн, я Ферми-Дирак бөлистирилиуі бойынша тәриплениди. Бирақ классикалық физиканың ең көп ушырасатуғын ситуацияларында Ферми-Дирак хэм Бозе-Эйнштейн бөлистирилиулері Максвелл-Больцман бөлистирилиуі менен сәйкес келеди. Усының салдарынан бал бөлистирилиу классикалық статистикалық физиканың тийкарғы бөлистирилиуі болып есапланады.

**Бөлекшелер хәр қыйлы деп есапланатуғын жағдайда қандай да еки бөлекше орынларын алмастырғанда пайда болатуғын микрохаллар хәр қыйлы деп есапланады. Бир биринен парқы жоқ бөлекшелер болғанда микрохаллар бирдей (бөлекшелер орынларын алмастырғанда жаңа микрохаллар пайда болмайды).**

**Бөлекшелер бир биринен өзгеше деп есапланған жағдайдағы микрохаллар санын есаплау Максвелл-Больцман бөлистирилиуіне алып келеди. Бул бөлистирилиу функциясы классикалық статистиканың тийкарғы бөлистирилиу функциясы болып табылады.**

Сораў:

Тәбиятта бир биринен ажыралатуғын бөлекшелер болмайды. Сонлықтан Максвелл-Больцман бөлистирилиу функциясы қандай да бир реал бар бөлекшелерге тийисли емес. Бирақ соған қарамастан бул бөлистирилиу функциясы классикалық статистикалық физиканың тийкарғы бөлистирилиу функциясы болып табылады хэм реал бөлекшелерден туратуғын системалар ушын табыссыз түрде қолланылады. Бул қалай түсиндириледі?

## § 2-14. Термодинамиканың биринши басламасы

Термодинамика мәселелери. Жумыс. Жыллылық. Ишки энергия. Термодинамиканың биринши басламасы.

**Көп бөлекшелерден туратуғын системалар базы бир улыўмалық нызамларға (мысалы энергияның сақланыў нызамы) бағынады. Бул нызамларды термодинамиканың басламалары деп атайды. Системаның макроскопиялық халы усы системаға толығы менен қатнасы бар хэм анық мәниске ийе параметрлер менен тәриплениди. Тутасы менен алынғанда системаның қәсийетлери термодинамиканың басламалары тийкарында феноменологиялық түрде тәриплениди. Дифференциал формалар теориясы менен дара туўындылы теңлемелер математикалық аппараты болып табылады.**

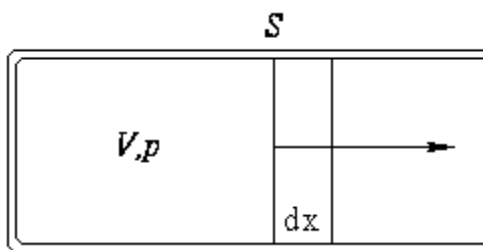
**Термодинамика мәселелери.** Термодинамика мәселеси үйренилип атырған қубылыстардың микроскопиялық механизмдеріне итибар бермей термодинамика басламалары деп аталатуғын улыұмалық нызамлар тийкарында макроскопиялық параметрлер менен тәріппленетуғын материаллық денелердің кәсіетлері феноменологиялық изертлеуден ибарат.

*Термодинамика үш басламаға тийкарланады. Биринши баслама термодинамика тәрепинен үйренилип атырған қубылыстарға энергияның сақланыу нызамын қолланыудан ибарат. Екинши баслама термодинамикада үйренилетуғын процесслердің бағытын анықлайды. Үшинши баслама термодинамикалық температураның нолине жетиудің мүмкин емеслиги тийкарында процесслерге шек қояды.*

**Жұмыс.** Газ бенен толтырылған көлемді киширейтiу ушын усы газ басымын жеңiу ушын жұмыс ислеу керек. Қозғалыуының нәтижесинде жұмыс исленетуғын поршенге ийе цилиндрлик ыдыстағы газди көз алдымызға келтирейик (сүұретте көрсетилген). Басымы  $p$  ға тең газдің майданы  $S$  ке тең болған поршенге тәсир етиу күши  $pS$  ке тең. Демек поршень жылысқанда исленген жұмыс  $pSdV = p dV$  ға тең ( $dV$  газ көлеминің өзгериси). Сыртқы күшлер тәрепинен газ үстинен исленген жұмыстың белгиси терис, ал газ тәрепинен оның көлеми үлкейгенде исленген жұмыстың белгиси оң деп келисип алынған. Сонлықтан газдің көлеми өскенде исленген жұмыс

$$\delta A = p dV. \quad (14-1)$$

Бул жерде жұмыс ушын  $\delta A$  белгилеуінің ( $dA$  емес) қолланылғаны кейин талқыланады.



2-11 сүұрет. Жұмыс ушын аңлатпа алыу мақсетинде қолланылатуғын сүұрет.

Егер идеал газдің орнына басқа құрамалы газ алынған болса онда система үстинен ямаса система тәрепинен исленген жұмыстың ислениуінің басқа да усуллары орын алған болыуы мүмкин екенлиги көриуге болады. Усы процесслердің барлығының да характерли өзгешелиги төмендегиден ибарат:

*Базы бир макроскопиялық параметрлерин өзгертиу арқалы системадан энергия алынады ямаса системаға энергия бериледи. Бул сөзлер айрықша әхмийетке ийе. Системаның макроскопиялық параметрлерин өзгертпей энергия бериу де, энергияны алыу да мүмкин емес. Бундай жағдайда жұмыс исленди деп айтыуға болмайды.*

Системаға жыллылық бериу арқалы энергия бериуди мысал ретинде көрейик. Бул жағдайда система үстинен жұмыс исленди деп айтыуға болмайды хәм макроскопиялық параметрлер жыллылық бериудің нәтижеси сыпатында өзгереді.

Улыұма жағдайда жұмыс ушын аңлатпа төмендегидей түрге ийе болады:

Жұмысқа байланыслы өзгеретуғын параметрлерди  $\mu_1, \mu_2, \dots$  деп белгилейик.  $\mu_i$  параметри шексиз киши өзгерсе  $\delta A = f_i d\mu_i$  жұмысы исленеди. Бул жерде  $f_i$  улыұмаласқан күш. Белгилер (14-1) дегидей етип алынады.

Толық жұмыс:

$$\delta A = f_1 d\mu_1 + f_2 d\mu_2 + \dots \quad (14-2)$$

$f_1 d\mu_1$  ағзалары арасына (14-1) де киргизилген деп есаплаймыз. Мысалы улыўмаласқан күш  $f_1 = p$  ал улыўмаласқан координата  $\mu_1 = V$ , яғный  $d\mu_1 = dV$ . Бирақ әдетте әпиўайылық ушын (14-1) түриндеги жазыў қолланылады. (14-2) деги кейинги ағзалар қалдырылып кетеди. Усыған байланыссыз базы бир мысаллар келтиремиз.

Стержень күштиң тәсиринде қысқарады ямаса созылады. Оның узынлығы  $dl$  шамасына өзгергенде исленген жұмыс

$$\delta A = -fdl.$$

$f$  күштиң абсолют мәниси. Стержень созылғанда система үстіннен жұмыс исленеди. Сонлықтан минус белгиси қойылған.

$dq$  зарядын  $U$  потенциаллар айырмасына ийе нокатлар арасында көширгенде исленген жұмыс

$$\delta A = -Udq.$$

Бул мысал (14-2) деги улыўмаласқан күшлер менен координаталар әдеттеги күшлер менен координаталарды еске түсирмеўи мүмкин екенлиги көрсетеди.

**Жыллылық.** Эксперименттен еки дене бир бири менен тийисип турғанда олардың жыллылық халының теңлесетуғынлығы мәлим. Жыллырақ денелерден салқын денелерде жыллылық өтеди деп айтамыз. **Жыллылық - бул айрықша формадағы, молекулалық қозғалыс формасындағы энергия.** Усындай айрықша формадағы шексиз киши энергияны  $\delta Q$  арқалы белгилеймиз. Бундай айрықша формадағы энергия - жыллылық системаға берилиўи де, системадан алыныўы да мүмкин. Егер системаға жыллылық берилетуғын болса  $\delta Q$  дың белгиси оң, ал алынуатын болса терис етип алынады.

Жұмыс түсиниги техникада дәслеп XVIII әсирдің орталарында суў көтериўши машиналардың жұмыс ислей алыўшылық қәбилетлигиниң өлшеми ретинде пайдалана баслады. Кейинирек бул түсиник әсте-ақырынлық пенен механикаға өтті. Бул шама күш пенен жол хәм олар арасындағы мүйештиң косинусының көбеймеси деп 1803-жылы Л.Карно тәрәпинен белгиленди (1753-1823). XIX әсирдің биринши ярымында жұмыс термини әсиресе әмелий механикада көп тарқалды. Соның менен бирге бул термин Никола Леонар Сади Карно (1796-1832) тәрәпинен басланған жыллылық пенен жұмыстың бир бирине айланыўында айланыў процесслерин изертлеўлерде кеңнен қолланылды.

**Ишки энергия.** Системадағы бөлекшелердің мүмкин болған қозғалысларының барлық түрлері хәм олардың бир бири менен тәсир етисиўине байланыссыз болған, соның менен бирге системаны құраўшы бөлекшелердің өзлери де құрамалы болған жағдайда сол бөлекшелерди құраўшы бөлекшелердің қозғалыслары хәм өз-ара тәсир етисиўлері энергияларының жыйнағы системаның ишки энергиясы деп аталады. Бул анықламадан системаның масса орайының қозғалысы менен байланысқан кинетикалық энергиясы, системаның сыртқы потенциал майданындағы потенциал энергиясы ишки энергияға кирмейтуғынлығы келип шығады.

Ишки энергияның шексиз киши өсими  $dU$  арқалы белгиленеди. Егер системаның ишки энергиясы өсетуғын болса  $dU$  оң шама деп, кемейген жағдайда терис шама деп қабыл етиледі.

Параметрлерди ишки хәм сыртқы деп екиге бөледі. Сыртқы параметрлер деп система ушын сыртқы жағдайларды анықлайтуғын параметрлер айтылады. Ал ишки параметрлер деп сыртқы параметрлер белгили бир жағдайлар туўдырғандағы система ишинде қәлиплесетуғын жағдайларды тәриплейтуғын шамалар айтылады. Мәселен газдың көлеми  $V$  параметри арқалы белгиленеді. Бул сыртқы параметр. Ал усы көлем ишинде анық  $p$  басымы орнайды. Бул ишки параметр.

Басқаша ситуацияны қарайық. Көлем қозғалыўшы поршень тәрепинен шекленген болсын. Поршенди қозғалтыў арқалы биз басымды өзгертеміз. Бундай жағдайда сырттан басым берилип ол сыртқы параметрге айланады, ал көлем болса ишки параметр болып қалады.

**Термодинамиканың биринши басламасы.** Энергияның бир формасы сыпатында жыллылық, ишки энергия хәм исленген жұмыс ушын энергияның сақланыў нызамы былай жазылыўы мүмкин:

$$\delta Q = dU + \delta A. \quad (14-3)$$

*(14-3) түрдеги энергияның сақланыў нызамы термодинамиканың биринши басламасы деп аталады. Бул сақланыў нызамының механикадағы энергияның сақланыў нызамынан айырмашылығы шексиз киши жыллылық мұғдары  $\delta Q$  дың барлығында болып табылады. Энергияның усы формасының қозғалысын хәм айланысын үйрениў термодинамиканың тийкаргы предметин қурайды.*

Буннан кейинги талқылаўлардың көпшилигинде басым күшлериниң тәсири менен көлемниң өзгериўине байланысly болған жұмыс қарап шығылады. Сонлықтан биринши баслама (14-3) былайынша жазылады:

$$\delta Q = dU + pdV. \quad (14-4)$$

*Механикадағы сыяқлы (14-3) процесстиң раўажланыў бағытын анықлай алмайды. Бул аңлапта процесс жүрген жағдайда усы шамалардың қалайынша өзгертетуғынлығын билдиреди.*

*Механикада қозғалыс қозғалыс теңлемеси жәрдемінде тәрипленеді. Термодинамикада болса процесстердиң раўажланыў бағыты термодинамиканың екениши басламасы жәрдемінде анықланады.*

Мысаллар келтиремиз:

Басымы  $9.8 \cdot 10^4$  Па, температурасы  $t = 0^\circ \text{C}$  болған 1 л гелийдиң ишки энергиясын есаплайық.

Шешими: Теңдай бөлистирилиў нызамы бойынша гелийдиң хәр бир атомы ушын орташа  $\langle \epsilon \rangle = \frac{3}{2} kT$  энергиясы сәйкес келеді.  $V$  көлемде  $n = V_p / (kT)$  бөлекше бар. Демек 1 л гелийдиң ишки энергиясы

$$U = \frac{3}{2} kT \frac{V_p}{kT} = \frac{3V_p}{2} = 147 \text{ Дж}.$$

**Термодинамиканың биринши басламасы қандай да бир процесстиң өтиўин анықламайды. Бирақ қандай да бир процесс жүретуғын болса, бул процес-**

стиң биринши басламасын қанаатланыдырыуы керек. Термодинамиканың биринши басламасының жәрдеминде анаў ямаса мынаў процесстиң өзгешелikleri изертленеди.

Термодинамиканың биринши басламасы жыллылық қатнасуатын процеслер ушын энергияның сақланыуы ызамының аңлатпасы болып табылады. Жумыс макроскопиялық параметрлердин өзгериуи менен жүретуатын жыллылықтың берилиуи менен байланыссы, ал жыллылықтың берилиуи молекулалық қозғалыс энергиясының берилиуи менен әмелге асады. Усындай жағдайлардағы макроскопиялық параметрлердин өзгериси молекулалық қәддилердеги энергиялық шараятлардың өзгерисиниң нәтийжеси болып табылады.

**Р.Фейнман бойынша термодинамика ызамлары:**

### **Биринши ызам**

Системаға берилген жыллылық + система үстинен исленген жумыс = Системаның ишки энергиясының өсими:

$$dQ + dW = dU.$$

### **Екинши ызам**

Бирден бир нәтийжеси резервуардан жылылық алып оны жумысқа айландыратуатын процесстиң болыуы мүмкин емес.

$T_1$  температурасында  $Q_1$  жыллылығын алып  $T_2$  температурасында  $Q_2$  жыллылығын беретуатын қәлеген машина қайтымлы машинадан артық жумыс ислей алмайды. Қайтымлы машинаның жумысы:

$$W = Q_1 - Q_2 = Q_1 \frac{T_1 - T_2}{T_1}.$$

### **Системаның энтропиясының анықламасы**

Егер системаға  $T$  температурасында қайтымлы түрде  $\Delta Q$  жыллылығы келип түсетуатын болса, онда усы системаның энтропиясы  $\Delta S = \Delta Q/T$  шамасына артады.

Егер  $T = 0$  болса  $S = 0$  (үшинши ызам).

Қайтымлы процеслерде системаның барлық бөлимлериниң (жыллылық резервуарларын да есапка алғанда) энтропиясы өзгермейди.

Қайтымлы болмаған өзгерислерде система энтропиясы баркулла өседи.

## § 2-15. Дифференциал формалар хэм толық дифференциаллар

Дифференциал формалар. Толық дифференциал.  
Дифференциал форманың толық дифференциал болатуғын шәртлер талқыланады. Толық дифференциал менен хал функциялары арасындағы байланыслар көрсетиледи.

**Дифференциал формалар.** Термодинамиканың биринши басамасын еске түсиремиз:

$$\delta Q = dU + \delta A \quad (13-3)$$

Бул аңлатпада шексиз киши шамалар болған  $\delta Q$ ,  $dU$  хэм  $\delta A$  лар хәр қыйлы белгилер менен белгиленген ( $Q$  менен  $A$  лардың алдында  $\delta$ , ал  $U$  дың алдында  $d$ ). Усындай етип белгилеу зәрурлилиги усы шексиз киши шамалардың қасиетлериндеги айырмаға байланысly. Мейли базы бир ғәрезсиз өзгеріуши шамалар берилген болсын. Дәслеп бир ғәрезсиз өзгеріуши  $x$  мысалын қараймыз. Бул шаманың дифференциалы  $dx$ .  $f(x)dx$  шексиз киши шама болсын.  $f(x)$  ықтыярлы функция. Усы шексиз киши  $f(x)dx$  шамасын төмендегидей етип бир биринен  $dx$  қашықлығында турған еки нокат аралығындағы базы бир  $F(x)$  функциясының өсими сыпатында қарауға бола ма деп сорау бериледи:

$$f(x)dx = F(x + dx) - F(x) \quad ? \quad (15-1)$$

Басым көпшилик жағдайларда усындай етип қарау мүмкин. Математикалық таллау курсында

$$F(x) = \int f(x)dx \quad (15-2)$$

болған жағдайда функцияның өсими сыпатында қарау мүмкин екенлиги дәлилленеди. Сонлықтан бир өзгермели шама жағдайында шексиз киши шаманы базы бир функцияның шексиз киши өсими сыпатында қарауға болады. Бул жағдайда шексиз киши  $f(x)dx$  шамасы **толық дифференциал** деп аталады.  $F(x)$  функциясының шексиз киши өсими сыпатында ол былай жазылады:

$$dF(x) = f(x)dx. \quad (15-3)$$

Бул жерде  $d$  символын функцияның шексиз киши өсимин белгилеу ушын киритемиз.

Еки өзгермели шама болған жағдайлардың көпшилигинде басқаша жағдайға ийе боламыз.

Мейли еки өзгеріуши ушын шексиз киши шамаға ийе болайық:

$$\sigma = P(x, y)dx + Q(x, y)dy. \quad (15-4)$$

Бул жерде  $P(x, y)$  хэм  $Q(x, y)$   $x$  хэм  $y$  лердің функциялары болсын. Усы шексиз киши шаманы  $F(x, y)$  функциясының өсими  $F(x + dx, y + dy) - F(x, y) = \sigma$  сыпатында көрсетиуге болама деп сорау қойылады. Улыума жағдайда ықтыярлы  $P$  хэм  $Q$  ларда мүмкин емес екенлиги математикалық таллау курсында дәлилленеди.

**Толық дифференциал.** Жоқарыда қойылған сорауға  $P$  менен  $Q$  функциялары арасында тек белгилі бир қатнаслар бар болғанда болады деп жууап бериуге болады. Усы талапты жазамыз:

$$P(x, y)dx + Q(x, y)dy = F(x + dx, y + dy) - F(x, y) \quad (15-5)$$

$F(x + dx, y + dy) - F(x, y)$  ты қатарға жаямыз хэм төмендегидей ағзалар менен шекленемиз:



$$F(x + dx, y + dy) - F(x, y) = F(x, y) + \frac{\partial F}{\partial x} dx + \frac{\partial F}{\partial y} dy. \quad (15-6)$$

(15-5) теңлиги төмендегиге айланады:

$$Pdx + Qdy = \frac{\partial F}{\partial x} dx + \frac{\partial F}{\partial y} dy. \quad (15-7)$$

x хәм у лер ғәрезсиз шамалар болғанлықтан (15-7) ден

$$P = \frac{\partial F}{\partial x}, \quad Q = \frac{\partial F}{\partial y}. \quad (15-8)$$

екенлиги келип шығады. P ны у, Q ды x бойынша дифференциаллап

$$\frac{\partial P}{\partial y} = \frac{\partial^2 F}{\partial y \partial x}, \quad \frac{\partial Q}{\partial x} = \frac{\partial^2 F}{\partial x \partial y}. \quad (15-9)$$

Аралас туўынды дифференциаллаў тәртибинен ғәрезли емес. Сонлықтан

$$\frac{\partial^2 F}{\partial y \partial x} = \frac{\partial^2 F}{\partial x \partial y}$$

хәм (15-9) дан аламыз:

$$\frac{\partial P}{\partial y} = \frac{\partial Q}{\partial x} \quad (15-10)$$

Демек (15-4) шексиз киши шамасын егер P хәм Q функциялары (15-10) шәртин қанаатландыратуғын болса басқа бир  $F(x, y)$  функциясының (15-5) ямаса (15-7) түріндеги өсими түрінде қарай аламыз. Бул шексиз киши шаманы еки функцияның өсими деп қараўдың зәрүрли хәм жеткиликли шәрти болып табылады. Көрилип атырған жағдайда (15-4) шексиз киши шамасы **толық дифференциал** деп аталады хәм (15-7) ниң жәрдемінде былай жазылады

$$\sigma = Pdx + Qdy = \frac{\partial F}{\partial x} dx + \frac{\partial F}{\partial y} dy = dF \quad (15-11)$$

Бул жерде F функциясының шексиз киши өсими ушын dF белгилеўи қолланылған.

Толық дифференциал болып табылыўшы шексиз киши шаманың тийкарғы қәсийети  $(x_1, y_1)$  хәм  $(x_2, y_2)$  ноқатлары арасында алынған

$$\int_{(x_1, y_1)}^{(x_2, y_2)} (Pdx + Qdy) \quad (15-12)$$

интегралының тек ғана басланғыш хәм акырғы ноқатларға байланыслы, ал сол ноқатлар арасындағы өткен жолға ғәрезсизлилинде болады. (15-12) интегралы (15-11) шәрти орынланғанда былайынша есапланады:

$$\int_{(x_1, y_1)}^{(x_2, y_2)} (Pdx + Qdy) = \int_{(x_1, y_1)}^{(x_2, y_2)} dF = F(x_1, y_1) - F(x_2, y_2). \quad (15-13)$$

Егер өзгермелі шама  $x$  базы бір системаның халын тәріптеле, (15-4) түріндегі шексіз киші шама  $F$  функциясының толық дифференциалы болса, онда

***F функциясы хал функциясы болып табылады. Бұл функция системаның берілген халы үшін анық мәніске ие болады, функцияның бұл мәнісі системаның ұсы халға қандай жол ямаса ұсыл менен келгенлігіне байланыссы емес.***

Хал функциялары ұсы халдың әхміетлі тәріптелелері болып табылады.

Сораулар: Ишки энергия сыяқлы жыллылық та молекулалар қадіндегі энергиялық шәртлерге байланыссы. Олардың айырмасы нелерден ибарат?  
Қандай шараятларда дифференциал формалар толық дифференциал болып табылады хәм хал функциясы дегеніміз не?  
Хал функциясының қайсы қасиетін ең әхміетлі қасиеті деп атаймыз?

## § 2-16. Қайтымлы хәм қайтымсыз процесслер

Процесслер. Тең салмақлы емес хәм тең салмақлы процесслер. Қайтымлы хәм қайтымсыз процесслер.

**Процесслер.** Системаның тең салмақлық халы макроскопиялық параметрлер болған  $p$ ,  $V$  хәм  $T$  лардың мәніслері менен тәріпленеді. Бирақ термодинамикалық қарау рамақсында идеал газдың не екенлігі еле анықланған жоқ.

*Идеал газ Бойл-Мариотт ызамаына бағыныуға бағдарланған талап тийкарында анықланады. Атап айтқанда белгілі бір массадағы идеал газдың басымы менен көлемінің көбеймеси тек температураға байланыссы болады.*

*Процесс деп системаның бір тең салмақлық халдан екіншісіне өтиуіне, яғни  $p_1$ ,  $V_1$  хәм  $T_1$  параметрлерінен  $p_2$ ,  $V_2$  хәм  $T_2$  параметрлеріне өтиуге айтамыз. Бұл жерде екі халдың да тең салмақлы хал болыу талабы тийкары орында турады.*

$p_1$ ,  $V_1$ ,  $T_1$  халын  $A$  халы, ал  $p_2$ ,  $V_2$  хәм  $T_2$  параметрлері менен белгіленген халды  $B$  хәріпі менен белгілейік. Бундай жағдайда  $A$  халынан  $B$  халына өтиу процессін ( $A \rightarrow B$  процессін) әдетте тууры, ал  $B \rightarrow A$  процессін **кери процесс** деп атаймыз.

**Тең салмақлық емес процесслер.** Мәйлі басқа көлемге ие халға өтиу керек болсын. Егер ұсы өтиу әсте ақырынлық пенен жүргизилмесе көлем бойынша басымның турақлылығы, соның менен бирге температураның турақлылығы бузылады. Хәр бір нокатта хәр қандай мәніске ие болғанлықтан анық басым хәм температура хаққында да айтыу мүмкіншілігі болмайды. Оннан қала берсе көлем бойынша басым менен тесператураның бөлистирилиуі дәслепкі хәм ақырғы көлемлерге ғәрезлі болып қалмай, өтиудің қандай ұсыл менен әмелге асырылғанлығына да байланыссы. Солай етип ұсындай процестегі аралықтағы халлардың барлығы да тең салмақлық емес халлар болып табылады. *Усындай процесс тең салмақлық емес процесс деп аталады.*

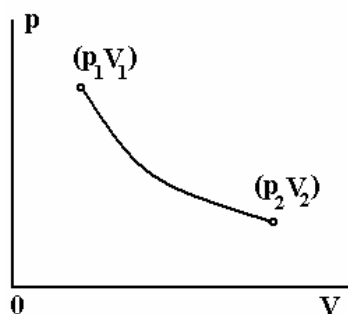
**Тең салмақлы процесслер.** өтиуді басқа ұсыл менен - жүдә ақырынлық пенен әмелге асыру мүмкін. Хәр бір шексіз киші өзгерісінен кейін барлық макроскопиялық параметрлер

өзлеринің турақлы мәніслерине келмегенше өзгеріс болмайтуғын жағдайды әмелге асырамыз. Солай етип процесстің барлығы да тең салмақтық халлардың ізбе-излигинен турады. **Бундай процесс тең салмақтық процесс деп аталады.** Диаграммада бундай процессти үзлексіз иймектік жәрдемінде көрсетіуіге болады. Идеал газлердің хал теңлемеси болған  $pV_m = RT$  теңлемесінде қалеген еки параметр процессти тәриплейтуғын ғәрезсіз параметр болып есапланады. Мысал ретінде сүүретте  $p_1, V_1$  халынан  $p_2, V_2$  халына өтиу процесси көрсетилген. Хәр бир нокаттағы температура хал теңлемесинен бир мәнісли анықланады.

Термодинамиканың теориялық усылларында **квазистатикалық** ямаса **квазитеңсалмақтық** процесслер деп аталатуғын процесслер кеңнен қолланылады. Бундай процесслер биринің изинен бири үзлексіз түрде пайда болатуғын идеалластырылыған тең салмақтық халлардан туратығын процесслер киреди.

**Қайтымлы хәм қайтымсыз процесслер.** Қайтымлы процесс деп ақырғы халдан дәслепки халға тууры процессте өткен халлар арқалы кері өтиу мүмкин болған процесске айтамыз.

Қайтымсыз процесс деп ақырғы халдан дәслепки халға сол аралықтық халлар арқалы өтиу мүмкин болмаған процесске айтамыз.



2-12 сүүрет. Теңсалмақтық процесстің сүүретлениуі.

Қайтымсыз процеске мысал ретінде бир бирине тийдирилип қойылған төмен қыздырылған денеден жоқарырақ қыздырылған денеге жыллылықтың өтиуін келтириуіге болады. Бундай процесстің қайтымсыз екенлиги лекцияларда кейинирек гәп етилетуғын Клаузиус постулатынан келип шығады (Клаузиус 1850-жылы «Жыллылық төмен қыздырылған денеден жоқары қыздырылған денеге өзинен өзи өте алмайды» деп айтылатуғын постулатты усынды, бул жерде жыллылық деп дененің ишки энергиясын түсинемиз).

Жоқарыда келтирилген мысал менен бир қатарда қайтымсыз процеске сүйкелістің салдарынан жыллылықтың алынуы да көрсетіу мүмкин. Бундай процесстің қайтымсызлығы болса Томсон-Планк постулатынан келип шығады (Томсон-Планк постулаты бойынша бирден бир нәтижеси жыллылық резервуарының салкынлауының есабынан жұмыс ислейтуғын айланбалы процесстің болуы мүмкин емес).

Тең салмақтық емес процесстің қайтымсыз процесс екенлиги анық. Соның менен бирге тең салмақтық процесс барлық ўақытта да қайтымлы. Бирақ қайтымлы процесс шексіз әсте ақырынлық пенен жүретуғын процесс деп ойламау керек. Шексіз әстелик пенен жүретуғын тең салмақты емес қайтымсыз процесстің болуы мүмкин (мысалы қатты денелердеги пластик деформация).

*Демек тең салмақтық процессте барлық аралықтық халлар тең салмақтық халлар болып табылады, ал тең салмақтық емес процессте аралықтық халлар ишинде тең салмақтық емес халлар болады. Тең салмақтық процесслер қайтымлы, тең салмақты емес процесслер қайтымсыз. Шексіз киши тезликлерде жүретуғын процесслер барлық ўақытта қайтымлы хәм тең салмақты болмайды.*

Енди системаны өзінің дәслепки А халынан қандай да бір жоллар менен В халына өткерейік. Бундай процессти туұры процесс деп атайық. Егер бул системаны В халынан А халына туұры процессте өткен жолдан өзгеше жол менен апара алсақ әмелге асырылған процессти **кең мәнистеги қайтымлы процесс** деп атау қабыл етилген. Егер система В халынан А халына тек ғана  $A \rightarrow B$  өтиўиндеги жүрген жол менен қайтатуғын болса  $A \rightarrow B$  процесси **тар мәнистеги қайтымлы процесс** деп аталады.

Барлық квазистатикалық процесслер қайтымлы, соның менен қатар тар мәнистеги қайтымлы процесслер болып табылады. Ҳақыйқатында квазистатикалық процесс тең салмақлық халлар (дурысырағы тең салмақлық халдан шексиз аз парқланатуғын халлар) избе-излигинен турып, шексиз әстелик пенен жүреди. Сол шексиз көп тең салмақлық халлардың биреўин алып қарасақ, системаға сырттан тәсир болмаған жағдайда система бул халда шексиз узақ ўақыт турады. Процесстиң басланыўы ушын системаны сырттан болатуғын тәсирдің себебинен тең салмақлық халдан шығарыў керек, яғный сыртқы параметрлер менен коршап турған орталықтың температурасын өзгертиў керек. Квазистатикалық процесстиң жүриўи ушын бундай өзгерислер жүдә әсте-ақырынлық пенен жүриўи керек. Себеби система барлық ўақытта тең салмақлық халда ямаса сол тең салмақлық халдан шексиз киши парқланатуғын халда турыўы керек. Нәтийжеде шексиз киши тезлик пенен жүретуғын илеалластырылған процесс алынады. Усындай процесстиң жәрдемінде дәслепки А халынан пүткиллей алыс болған В халына системаны өткерийге, соның менен бирге системаны В халынан А халына қайтадан өткерий мүмкин. Усындай жоллар менен айланбалы процесс аламыз. Ал **қәлеген квазистатикалық айланбалы процесс туұры бағытта да, кери бағытта да жүриўи мүмкин.**

**Теңсалмақлық процессте барлық аралықлық халлар теңсалмақлық халлар, ал теңсалмақлық емес процесслерде аралықлық халлар арасында теңсалмақлық емес халлар болады.**

**Теңсалмақлық процесслер қайтымлы, ал теңсалмақлық емес процесслер қайтымсыз болып табылады.**

**Шексиз әстелик пенен жүретуғын процесстиң теңсалмақлық хәм қайтымлы болыўы шәрт емес.**

**Теңсалмақлық хал флуктуациялар нәтийжесинде теңсалмақлы емес халлар арқалы өтиў менен жүзеге келеди.**

## § 2-17. Жыллылық сыйымлылығы

Жыллылық сыйымлылығы. Ишки энергия хал функциясы сыпатында. Көлем турақлы болғандағы жыллылық сыйымлылығы. Басым турақлы болғандағы жыллылық сыйымлылығы. Жыллылық сыйымлылықлары арасындағы байланыс. Идеал газ жыллылық сыйымлылығы теориясының экспериментке сәйкес келмеўи.

**Анықлама.** Денеге  $\delta Q$  жыллылығы берилсе оның температурасы  $dT$  шамасына өзгереді.

$$C = \frac{\delta Q}{dT} \quad (17-1)$$

шамасы **жыллылық сыйымлылығы** деп аталады. Жыллылық сыйымлылығы денениң температурасын 1 К ге көтериў ушын керек болатуғын жыллылық муғдары менен өлшенеди. Жыллылық сыйымлылығы денениң массасына байланыслы. Денениң масса бирлигине сәйкес келетуғын жыллылық сыйымлылығы **салыстырмалы жыллылық сыйымлылығы** деп аталады. Заттың

молекулаларының 1 молин алған әдеуір қолайлы болады. Бундай жыллылық сыйымлылығы мол-лик жыллылық сыйымлылығы деп аталады.

Жыллылық сыйымлылығы денеге жылылық бериў хәм оның температурасы-ның өзгериў жағдайларының өзгешелигине ғәрезли.

Мысалы, егер газге  $\delta Q$  жыллылығы берилген жағдайда газ кеңейип жумыс ислесе, оның тем-пературасы газ кеңеймеген жағдайдағыға салыстырғанда киши шамаға көтериледи. Сонлықтан бул жағдайда (17-1) формуласы бойынша газдың жыллылық сыйымлылығы үлкен болады. Демек жыллылық сыйымлылығы анық мәниске ийе болмай, қәлеген мәнисти қабыл етиўи мүмкин. Сонлықтан (17-1) бойынша есапланған жыллылық сыйымлылығына, усы жыллылық сыйымлылығы қандай жағдайларда алынғанлығын қоса айтыў керек.

**Ишки энергия хал функциясы сыпатында.** Ишки энергияның анықламасынан оның системаның қәлеген халында белгили бир мәниске ийе болатуғынлығы көринеди. Бул

ишки энергия  $U$  дың хал функциясы, ал  $dU$  дың толық дифференциал екенлигин

көрсетеди. Усыған байланыслы биз буннан былай

егер шексиз киши шама толық дифференциал болса, онда сәйкес функция хал функциясы болып табылады

деген анықламаны басшылыққа аламыз.  $V$ ,  $p$  хәм  $T$  шамалары системаның қәлеген халларында анық мәнислерге ийе болады хәм бул халды тәриплейди. Сонлықтан  $dV$ ,  $dp$  хәм  $dT$  лар толық дифференциаллар болып табылады.

**Турақлы көлемдеги жыллылық сыйымлылығы.** Бул жыллылық сыйымлылығы

$$C = \left( \frac{\delta Q}{dT} \right)_V \quad (17-2)$$

сыпатында анықланады. Термодинамикада скобкаға алынып жазылған жағдайдағы қойылған ин-декс сол физикалық шаманың турақлы болып қалатуғынлығынын билдиреди.

Көлем турақлы болғанда термодинамиканың биринши басламасы  $\delta Q = dU + pdV$  былай жа-зылады:

$$(\delta Q)_V = dU \quad (17-3)$$

Бул аңлатпа  $V = \text{const}$  болғанда  $\delta Q$  дың толық дифференциал болатуғынлығынан дерек бере-ди, ал

$$C_V = \left( \frac{dU}{dT} \right)_V. \quad (17-4)$$

Буннан  $C_V$  ның хал функциясы екенлиги келип шығады. Бул жағдай жыллылық сыйымлы-лығының әхмийетин сәўлендиреди.

**Турақлы басымдағы жыллылық сыйымлылығы.**  $p = \text{const}$  болғанда термодинамиканың биринши басламасы былай жазылады:

$$(\delta Q)_p = dU + (pdV)_p = d(U + pV). \quad (17-5)$$

Бул  $(\delta Q)_p$  ның толық дифференциал екенлигин билдиреди, ал

$$C_p = \left( \frac{dQ}{dT} \right)_p \quad (17-6)$$

хал функциясы болып табылады. (17-5) ке кириўши

$$H = U + pV \quad (17-7)$$

функциясы **энтальпия** деп аталады. Энтальпия да хал функциясы болып табылады. Сонлықтан (17-6) дағы  $C_p$  ушын аңлатпаны былай өзгерте аламыз:

$$C_p = \left( \frac{dH}{dT} \right)_p. \quad (17-8)$$

**Жыллылық сыйымлылықтары арасындағы байланыс.** Биз қарап атырған термодинамикалық системалар үш макроскопиялық параметрлер  $p$ ,  $V$  хәм  $T$  менен тәриппленеди. Олар бир биринен ғәрезсиз хәм хал **теңлемелери жәрдеминде** байланысқан. Идеал газ ушын хал теңлемеси  $pV_m = RT$  теңлиги менен бериледи. Ықтыярлы газ ушын бул шамалар арасындағы байланыс түри белгили емес. Сонлықтан да усы үш шамалар бир бири менен функционлаллық байланыста болады деп жаза аламыз:

$$p = p(T, V). \quad (17-9)$$

Соның менен бирге қайсы өзгермели ғәрезсиз сыпатында қаралыўына байланысly  $T = T(p, V)$ ,  $V = V(p, T)$  деп жаза аламыз. Егер ғәрезсиз шамалар ретинде  $V$  менен  $T$  сайлап алынған болса ишки энергия да сол шамалардан ғәрезли болады, яғный  $U = U(T, V)$ . Толық дифференциал ушын

$$dU = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV \quad (17-10)$$

аңлатпасын  $\delta Q = dU + pdV$  формуласына қойып

$$\delta Q = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left[ p + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \right] dV \quad (17-11)$$

Ондай жағдайда (16-1) формуласы былай жазылады:

$$C = \frac{\delta Q}{dT} = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V + \left[ p + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \right] \frac{dV}{dT}. \quad (17-12)$$

Бул теңликтің оң тәрәпиндеги  $dV/dT$  шамасы процесстің характерине байланысly.  $V = \text{const}$  болғанда бул шама нолге тең хәм (17-12)  $C_V$  ушын (17-4) ке айланады.  $p = \text{const}$  жағдайында тұрақлы басымдағы жыллылық сыйымлылығы аңлатпасын аламыз:

$$C_p = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V + \left[ p + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \right] \left( \frac{dV}{dT} \right)_p = C_v + \left[ p + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \right] \left( \frac{dV}{dT} \right)_p. \quad (7-13)$$

Демек  $\delta Q$  үшін жазылған (17-11) былай жазылуы мүмкін:

$$\delta Q = C_v dT + \left[ p + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \right] dV. \quad (17-14)$$

**Идеал газдың жыллылық сыйымлылықтары арасындағы қатнас.** Анықтамасы бойынша идеал газдың ишкі энергиясы температурадан ғәрезли болады, ал газдың көлеміне байланыссы емес. Сондықтан  $U = U(T)$ , ал хал теңлемесі былай жазылады:

$$pV = \frac{RT}{p}. \quad (17-15)$$

Сондықтан

$$\left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_T = 0; \quad \left( \frac{dV}{dT} \right)_p = \frac{R}{p}. \quad (17-16)$$

(17-16) ны (17-13) ке қойып

$$C_p = C_v + R. \quad (17-17a)$$

(17-17a) **Майер теңлемесі** деп аталады. Бул теңлеменің екі тәрепін де газдың моллик массасы  $M$  ге бөлсек

$$c_p = c_v + R_0. \quad (17-17b)$$

Бул жерде  $c_p = C_p / M$ ,  $c_v = C_v / M$ ,  $R_0 = R / M$  = салыстырмалы газ тұрақтысы.

**Идеал газдың жыллылық сыйымлылығы.** Мейли идеал газдың хәр бир бөлекшесі  $i$  еркінлік дәрежесіне ийе болсын. Онда бир бөлекшенің орташа энергиясы  $\frac{i}{2} kT$  ға тең болады. 1 молде  $N_A$  бөлекше бар. Демек идеал газдың бир молинің ишкі энергиясы

$$U = \frac{i}{2} N_A kT = \frac{i}{2} RT. \quad (17-18)$$

Усыған байланыссы (17-4) хәм (17-17a) формулаларынан

$$C_v = \frac{i}{2} R, \quad C_p = \frac{i+2}{2} R. \quad (17-19)$$

**Тийкарғы жуўмақлар:**

**Жыллылық сыйымлылығы улыўма жағдайларда денениң қасийетин тәриплемейди. Ол дене менен усы денениң температурасының өзгеретуғын шараятларының тәриплемесі болып табылады. Сонлықтан жыллылық сыйымлылығы анық мәниске ийе болмайды. Егер денениң**

температурасының өзгеріуі шараятлары анықланып алынса жыллылық сыйымлылығы денениң қасиетинің тәриплемесине айналады хәм анық санлық мәниске ийе болады. Усындай жыллылық сыйымлылықтарының мәнислери кестелерде келтириледі. Усы жыллылық сыйымлылықтарының ең әхмийетлиери турақлы басым менен турақлы көлемде алынған жыллылық сыйымлылықтары болып табылады. Жыллылық сыйымлылығы процесстин характерине байланысly хәм шамасы шексиз үлкен терис мәнистен шексиз үлкен оң мәниске шекем өзгеріуі мүмкин.

Турақлы басымдағы хәм турақлы көлемдегі жыллылық сыйымлылығы хал функциясы болып табылады.

Газдің жыллылық сыйымлылығының температурадан ғәрезсизлиги тәжирийбеде тастыйықланбайды. Буған молекулалық водород пенен өткерилген тәжирийбелер дәлил бола алады.

Идеал газ жыллылық сыйымлылығы теориясының эксперимент нәтийжелери менен сәйкес келмеуі. Әпиұайы  $C_v = \frac{i}{2}R$  хәм  $C_p = \frac{i+2}{2}R$  формулалары эксперимент пенен бир атомлы хәм көп атымлы бирқанша газлер ушын (водород, азот, кислород хәм басқалар) өжире температураларында жақсы сәйкес келеді. Олар ушын жыллылық сыйымлылығы  $C_v = \frac{3}{2}R$  шамасына жүдә жақын.

Бирақ еки атомлы  $Cl_2$  ушын жыллылық сыйымлылығы  $\frac{6}{2}R$  ге тең болып, оның мәнисин жоқарыда келтирилген көз-қараслардай көз-қарас пенен түсиндириу мүмкин емес (принципинде еки атомлы молекулада  $C_v$  я  $\frac{5}{2}R$  ге яки  $\frac{7}{2}R$  ге тең болыуы керек).

Үш атомлы молекулаларда болса теорияға сәйкес келмеушилик системалы түрде бақланады.

Мысал ретинде молекулалық водородты қараймыз. Водород молекуласы еки атомнан турады. Жеткиликли дәрежеде сйреклетилген водород газы қасиеті бойынша идеал газдің қасиетине жүдә жақын. Еки атомлы газ ушын жоқарыда айтылғандай  $C_v$  ның шамасы  $\frac{5}{2}R$  ге яки  $\frac{7}{2}R$  ге тең хәм температурадан ғәрезсиз болыуы керек. Ал

Хақыйқатында тәжирийбе молекулалық водородтың жыллылық сыйымлылығының температураға байланысly екенлигин көрсетеді: төменгі температураларда (50 К шамасында) оның жыллылық сыйымлылығы  $\frac{3}{2}R$  ге, өжире температураларында  $\frac{5}{2}R$  ге, ал жоқары температураларда  $\frac{7}{2}R$  ге тең болады.

Демек төменгі температураларда водород молекулалары ишки курылысқа ийе емес ноқатлық бөлекшениң, өжире температураларында қатты гантелдің қасиетиндей қасиетке ийе. Бундай гантель илгерилемели қозғалыс пенен қатар айланбалы қозғалысқа да ийе болады. Ал жоқары температураларда болса бундай қозғалыстарға тербелмели қозғалыс та қосылады (гантель созылып қысылады). Жуұмақлап айтқанда **температураның жоқарылауы менен хәр қыйлы еркинлик дәрежелери иске қосылады екен: төменгі температураларда тек илгерилемели еркинлик дәрежелери иске қосылған, температураның жоқарылауы менен айланбалы еркинлик дәрежелери, ал кейин тербелмели еркинлик дәрежелери қозады** («иске қосылады» хәм



«қозады» сөзлери бир мәнисте қолланылған, сондай-ақ шын мәнісінде еркінлік дәрежесі емес, ал сол еркінлік дәрежесіне сәйкес келіуіші қозғалыс қозады).

Бирақ бир режимнен екінші режимге өтіу (демек жаңа еркінлік дәрежелеринің иске түсіуі нәзерде тутылмақта) белгили бир температураларда бирден кескин түрде әмелге аспайды. Бундай өтіу температураның базы бир интервалларында жүзеге келеди. Белгили бир температураларда тек ғана молекулалардың бир режимнен екінші режимге өтіу мүмкіншилиги пайда болады. Бирақ бул режимге барлық молекулалар бирден өтпейди. Температураның жоқарылауы менен жаңа режимге өткен молекулалардың саны артады. Сонлықтан жыллылық сыйымлылығы ий-меклиги үзликсиз түрде өзгереді (сүўретте көрсетилген).

**Молекулалық водородтың жыллылық сыйымлылығының температураға ғәрезли-лигин сапалық жақтан түсиндириў.** Ийе болатуғын энергияларының дискретлиги микро-бөлекшелердиң қозғалысының тийкарғы өзгешелиги болып табылады. Бөлекше қозғалатуғын аймақ шекли болатуғын болса оның энергиясы тек дискрет мәнислерди қабыл етеди. Бул аймақ үлкейген сайын энергия қәддилери арасындағы қашықлық киширейеди. Жеткиликли дәрежедеги үлкен көлемлерде қозғалыушы бөлекшелердиң энергия спектрин үзликсиз деп есаплау мүмкин (бирақ бундай жағдайларда да дискретлилик сақланады). Спектр әмелий жақтан дерлик үзликсиз болған басқа жағдай - энергияның мәниси үлкен болғанда орын алады. Бундай жағдайда энергия қәддилери арасындағы қашықлық энергияның өзиниң мәнисине қарағанда есапка алмастай киши болады. Бөлекшениң энергиясының дискрет спектри квант механикасының қозғалыс теңлемелерин шешіу арқалы алынады.

Биз ҳәзир водородтың еки атомлы молекуласы ушын шешимниң нәтийжесин қараймыз.

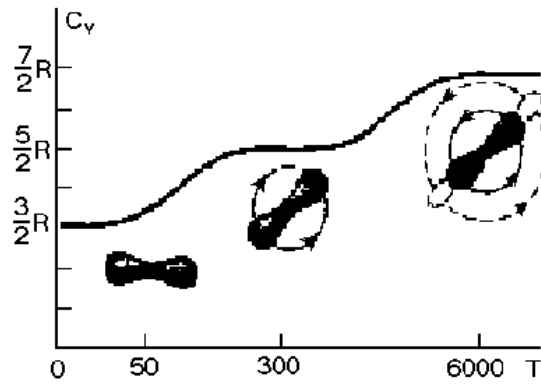
Молекуланың илгерилемели қозғалысына сәйкес келіуіші энергия үзликсиз өзгереді деп есаплаймыз. Себеби сийреклетилген газдиң моли ушын қозғалыс аймағы жеткиликли дәрежеде үлкен. Айланбалы хәм тербелмели қозғалыс энергиялары квантланған, яғный бундай қозғалыслар энергиялары қалеген мәниске ийе болмай, тек энергияның мәнислериниң дискрет қатарына ийе. Әсиресе тербелислердиң энергиялық спектри эпийайы түрге ийе

$$E_n = \hbar\omega(n + \frac{1}{2}).$$

Бул жерде  $\hbar\omega$  атомлардың массасы хәм серпимлилик коэффициенти жәржеминде анықланады.  $E_0 = \frac{1}{2}\hbar\omega$  энергиясы энергияның ең киши мәнисине тең, яғный бөлекше тынышлықта тура алмайтуғындай қозғалыс нызамы орын алады. Нолинши қәддиниң үстинде бир биринен  $\delta\omega$  қашықлықта турған молекуланың энергия қәддилери жайласады.

Молекуланың айланыуына сәйкес келіуіші энергияның шамасы тербелиске сәйкес келіуіші энергияның шамасынан шама менен 100 еседей киши. Басқа сөз бенен айтқанда айланыу қозғалысы тербелиске салыстырғанда әдеуір әстелик пенен жүреди. Водород молекуласының айланбалы қозғалысына сәйкес келіуіші энергия спектри төмендегидей түрге ийе болады:

$$E_n = q_1 n(n+1).$$



2-13 сүүрет. Молекулалық водород үшін  $C_v$  ның  $T$  ға гәрезлиги (эксперименттиң нәтийжеси)

Бул жерде  $q_1 = \hbar^2 / (2J_0)$ ;  $J_0$  айланыў көшерине салыстырғандағы молекуланың инерция моменти (еки атомлы молекула үшін көшерлерге салыстырғандағы моментлер бирдей шамаға тең болады).

Курамындағы ядролардың (водород атомының ядросының бир протоннан туратуғынлығын еске түсиремиз) меншикли моментлериниң (спининиң) өз-ара бағыты бойынша водород молекуласы еки сортқа бөлинеди. Молекуланы кураўшы еки ядроның меншикли моментлери карама-карсы болса, пайда болған водород параводород деп аталады хәм бул жағдайда  $n = 0, 2, 4, \dots$ , ал ортоводород үшін (ядролардың меншикли моментлери өз-ара параллел)  $n = 2, 3, 5, \dots$ . Водород газиндеги параводород молекулаларының саны улыўма молекулалар санының  $1/4$  ин, ал ортоводородтың молекулаларының саны  $3/4$  ин курайды.

Энергияның айланыў қәдилери арасындағы қашықлық тербелис қәдилери арасындағы қашықлықтан әдеўир киши болады. Усы қәдилердиң арасындағы ең төменги қәдди менен биринши қозған қәдди арасындағы қашықлық әхмийетли орынды ийелейди. Параводород молекулалары үшін  $E_0 = 0$  хәм  $E_2$  қәдилери арасындағы қашықлық  $(\Delta E)_0 = 5q_1$ , ал ортоводород үшін бундай айырма  $E_1$  хәм  $E_3$  қәдилер арасындағы айырма болып  $(\Delta E)_1 = 10q_1$  ге тең.

Молекулалар бир бири менен соқлығысқанда илгерилемели, айланыў хәм тербелиў еркинлик дәрежелери энергиялары арасында энергия алмасыўы орын алады. Төмен температураларда (яғный  $kT \ll 5q_1$ ) айланыў хәм тербелиў еркинлик дәрежелери қоза алмайды. Бундай жағдайларда молекула ең минималлық тербелис энергиясы (тербелистиң ноллик энергиясы) хәм ең киши айланыс энергиясы менен қозғалады (параводород үшін айланыў минималлық айланыў энергиясы  $E_0=0$ , ал ортоводород үшін  $E_1=2q_1$ ). Молекулалар ишки қурылысқа ийе емес бөлекшедей болып қозғалады, яғный үш еркинлик дәрежесине ийе болады. Бундай газдиң жыллылық сыйымлылығы  $(3/2)kT$  ге тең. Температура көтерилгенде илгерилемели қозғалыс энергиясы айланыў қәдилерин қоздырыўға жеткиликли мәниске жетеди хәм молекула еркинлик дәрежеси 5 ке тең болған курамалы бөлекше қәсиетине ийе болады. Айланыў еркинлик дәрежелери иске түсетуғын температура

$$T_{\text{айл}} = q_1/k = \hbar^2/(2J_0k).$$

$T_{\text{айл}} < T < T_{\text{терб}}$  (тербелис еркинлик дәрежесине түсетуғын температураның мәниси) температураларында еки атомлы газдиң жыллылық сыйымлылығы  $\frac{5}{2}R$  ге, ал  $T_{\text{терб}}$  тен жоқары температураларда  $\frac{7}{2}R$  ге тең.

Төменде айырым екі атомлы газлер үшін  $T_{\text{айл}}$  хәм  $T_{\text{тер}}$  температураларының мәнислери келтирилген:

температура	водород	Азот	кислород
$T_{\text{айл}}, \text{K}$	85.5	2.86	2.09
$T_{\text{тер}}, \text{K}$	6410	3340	2260

Алынған аңлатпаларды айқын мысал үшін қолланамыз. Турақлы басымдағы кислородтың жыллылық сыйымлылығын табамыз.

$\text{O}_2$  молекуласында еркинлик дәрежеси 5 ке тең (демек үш илгерилемели хәм еки айланбалы еркинлик дәрежелери есапқа алынған). Моллик жыллылық сыйымлылығы  $c_p = \frac{i+2}{2} R$ . Кислородтың моллик массасы  $M = 0.032 \text{ кг/моль}$ . Онда салыстырмалы жыллылық сыйымлылығы

$$c_p = \frac{(i+2)R}{2M} = 798.31/(290.032) \text{ Дж/(кг*К)} = 0.909 \text{ кДж/(кг*К)}.$$

**Сораўлар:**

Қандай физикалық талқылаўдан идеал газдиң турақлы басымдағы жыллылық сыйымлылығының турақлы көлемдеги жыллылық сыйымлылығынан артық екенлиги келип шығады?

Улыўма жағдайларда жыллылық сыйымлылығы молекулалардың өз-ара тәсир етисиўине байланысly болған потенциал энергияға ғәрезли деп айта аламыз ба?

Газдиң жыллылық сыйымлылығы усы газ турған салмақ майданына ғәрезли ме?

## § 2-18. Идеал газлердеги процесслер

Идеал газлердеги процесслер. Изобаралық, изохоралық хәм изотермалық процесслер. Адиабаталық процесс. Адиабаталық процестеги жумыс. Политроплық процесс. Политропа теңлемеси.

**Изобаралық процесс.** Турақлы басымда жүретуғын процесс изобаралық процесс деп аталады.  $(p_1, V_1)$  хәм  $(p_2, V_2)$  нокатларындағы температуралар хал теңлемеси жәрдемінде есапланады хәм сәйкес  $T_1 = p_1 V_1/R$ ,  $T_2 = p_2 V_2/R$ . Бундай жағдайда көлемнің үлкейиўи менен басымның турақлы болып қалыўы үшін системаға жыллылық берип турыў зәрүр. Жумыс

$$A = \int_{(1)}^{(2)} p_1 dV = p_1 (V_2 - V_1). \quad (18-1)$$

Жумыстың бул мәниси а) сүўретте көрсетилген.  $p$ ,  $T$  координаталарында да бул процесс туўры сызықлар менен көрсетиледи. Бул өзгериўшилерде жумыстың аңлатпасы төмендегидей болып жазылады:

$$A = \int_{(1)}^{(2)} p_1 dV = \int_{(1)}^{(2)} p_1 \frac{R}{p_1} dT = R(T_2 - T_1). \quad (18-2)$$

Бул еки түрлі етип көрсетіу де бир бири менен теңдей. Бир бирине өтіу хал теңдемелери жәрдемінде әмелге асырылады.

Изобарлық процесте газдің берілген массасының көлеми температураның өзгерисине байланысly сызықлы түрде өзгереді, яғный

$$V_t = V_0(1 + \alpha_v t).$$

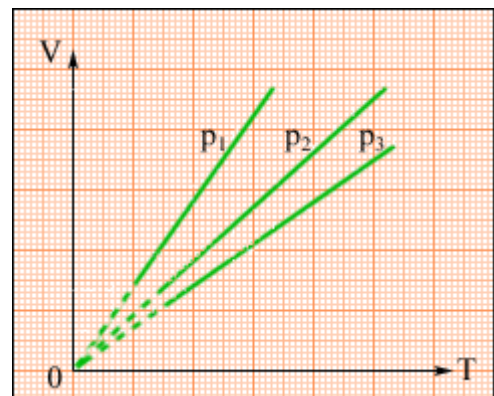
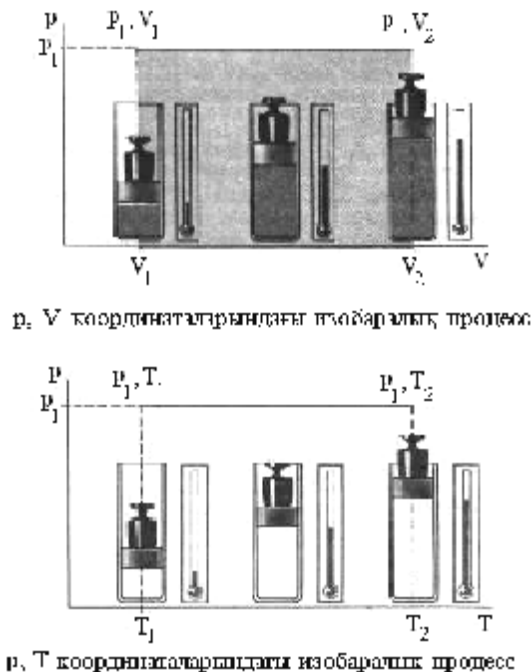
Бул формулада  $V_t$  газдің  $t$  температурадағы көлеми,  $V_0$  газдің температура  $0^\circ\text{C}$  болғандағы көлемнің мәнісі,  $\alpha_v$  пропорционаллық коэффициент. Экспериментлер егер суудың ериу температурасын  $0^\circ$ , ал қайнау температурасын  $100^\circ$  деп алсақ  $\alpha_v = 1/273.13^\circ = 0.0036613 \text{ град}^{-1}$  ге тең болатуғынлығын көрсетеді.

Гей-Люссак нызамы бойынша  $t = -273.13^\circ\text{C}$  температурада газдің көлеми толық жоғалыуы керек. Бул газдың өзінің жоғалыуына сәйкес келеді. Бул жағдайдың өзі де Гей-Люссак нызамының барлық температуралар да орын алмайтуғынлығынан дерек береді. Хәқыйқатында да  $t = -273.13^\circ\text{C}$  температураға шекем салқынлатылғанда барлық газлер дәслеп сұйықлыққа, ал кейін қатты денеге айланып кетеді хәм бундай халдағы затлар ушын Гей-Люссак нызамы орынланбайды.

**Изохоралы процесс.** Бул турақлы көлемде жүретуғын процесс болып табылады.  $V = \text{const}$ . Изохоралы процесте исленген жұмыс нолге тең, яғный

$$A = \int_{(1)}^{(2)} p dV = 0. \quad (18-3)$$

*Идеал газлерде көлем турақлы болғанда басым температураға тууры пропорционал* (Шарль нызамы). Идеал емес газлер ушын Шарль нызамы дәл орынланбайды. Себеби бул жағдайда газге барилген энергияның бир бөлеги молекулалар арасындағы тәсирлесіу энергиясын өзгертіу ушын жұмсалады.



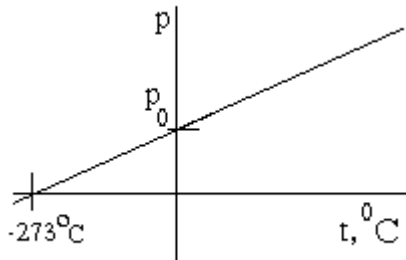
Изобаралардың  $(V, T)$  тегислигиндегі қәсіятлери  $(p_3 > p_2 > p_1)$ .

2-14 сүрет.

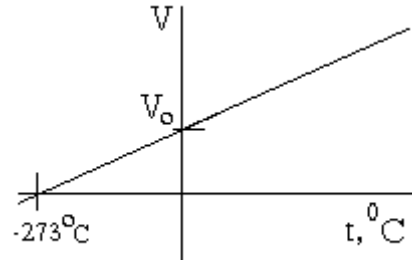
Шарль нызамы былай жазылады:

$$p_t = p_0(1 + \alpha_p t).$$

Бул формуладағы  $p_t$  газдің  $t$  температурадағы басымы,  $p_0$  температура нолге тең болғандағы басымы,  $\alpha_p$  тұрақты коэффициент. Егер суықтың ериу температурасын  $0^\circ$ , ал қайнау температурасын  $100^\circ$  деп алсақ  $\alpha_p = 1/273.13^\circ = 0.0036613 \text{ град}^{-1}$  ге тең болады.



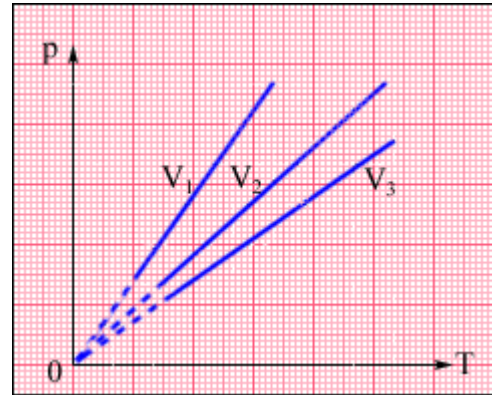
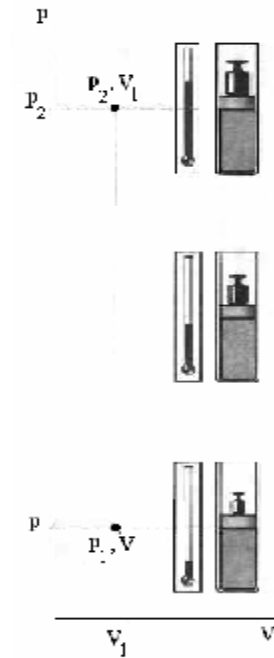
2-15 сүрет. Шарль нызамы графиги



2-16 сүрет. Гей-Люссак нызамы графиги

Шарль нызамы бойынша  $t = -273.13^\circ\text{C}$  температурада газдің басымының толық жоғалыуы керек. Бул газдің өзіннің жоғалыуына сәйкес келеді. Бул жағдайдың өзі де Шарль нызамының барлық температуралар да орын алмайтуғынлығынан дерек береді. Хәқыйқатында да  $t = -273.13^\circ\text{C}$  температураға шекем салқынлатылғанда барлық газлер дәслеп сұйықлыққа, ал кейин қатты денеге айланып кетеді хәм бундай халдағы затлар ушын Шарль нызамы орынланбайды.

Жоқарыда келтирилген еки нызамда да егер суықтың ериу температурасын  $0^\circ$ , ал қайнау температурасын  $100^\circ$  деп алынған температуралар шкаласында  $\alpha_v = \alpha_p = 1/273.13^\circ = 0.0036613 \text{ град}^{-1}$  екенлиги көринип тур. Ал төменде Цельсия шкаласы менен температуралардық абсолют термодинамикалық шкаласы арасында  $0 \text{ K} = 273.13^\circ\text{C}$  байланысының бар екенлиги дәлилленеді.



( $p, T$ ) тегислигиндегі изохоралардың қасиеттері ( $V_3 > V_2 > V_1$ ).

2-17 сүрет.  $p, V$  координаталарындағы изохоралық процесс.

**Изотермалық процесс.** Бұл процесс тұрақты температурада жүреді.  $T = \text{const}$ . Жұмыс:

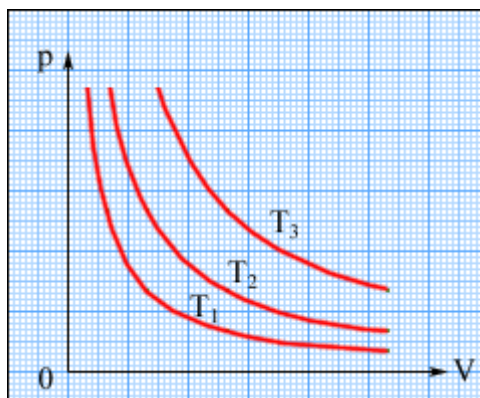
$$A = \int_{(1)}^{(2)} p dV = RT \int_{(1)}^{(2)} \frac{dV}{V} = RT \ln \left( \frac{V_2}{V_1} \right). \quad (18-4)$$

Температура өзгермегендіктен бұл процесте идеал газдың ишкі энергиясы өзгермейді. Сонықтан изотермалық процесте системаға берілген жылылық толығы менен жұмыс іслеуге жумсалады.

*Температура тұрақты болғанда газдың берілген массасының басымы оның көлеміне кері пропорционал.* Бұл Бойль-Мариотт ызамамы деп аталады. Яғни

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

Температура тұрақты болғанда газдың берілген  $m$  массасы менен  $p$  басымы менен  $V$  көлемі арасындағы ғарезилик график түрінде тең қапталлы гипербола менен сүрөтленеді (сүрөтте көрсетілген). Бұл сызықты **изотерма** деп атайды. Бойль-Мариотт ызамамы жуық түрдегі ызам болып табылады. Реал газлардың барлығы да үлкен басымдарды бұл ызамдағыға қарағанда аз қысылады. Әдетте өмірде температураларында хәм шамасы атмосфера басымына жақын басымдарда газлардың көпшилигі Бойль-Мариотт ызамамына жеткикли түрде бағынады. Ал басым 1000 ат болғанда, мысалы, азот үшін бұл ызамнан аұйтқыұ 2 есеге барабар болады.



(p,V) тегислигиндегі изотремалардың семействосы  
( $T_3 > T_2 > T_1$ )

**Адиабаталы процесс.** Бул процесте сыртқы орталық пенен *жыллылық алмасуы* болмайды. Сонлықтан бул процесс үшін термодинамиканың биринши басламасы былай жазылады:

$$C_v dT + p dV = 0. \quad (18-5)$$

$dV > 0$  де  $dT < 0$  екенлиги көринип тур. Демек кеңейіуде жұмыс газдің ишкі энергиясы есабынан исленеди, газ қысылғанда газ үстіннен исленген жұмыс газдің ишкі энергиясын арттырыу үшін жұмсалады.

Адиабата теңлемеси деп адиабаталық процестегі параметрлерди байланыстыратуғын теңleme болып табылады. Усы теңлемени келтирип шығарамыз.

Идеал газ үшін теңлемеден T үшін төмендегидей аңлатпа шығарылады:

$$T = \frac{pV}{C_p - C_v}. \quad (18-6)$$

Бул жерде Мейер теңлемеси  $R = C_p - C_v$  пайдаланылған.

(18-5) ти  $C_v T$  ға бөлип хәм  $\gamma = C_p / C_v$  деп белгилеп ( $\gamma$  -адиабата көрсеткиши деп аталады) табамыз:

$$dT/T + (\gamma - 1) * dV/V. \quad (18-7)$$

Бул теңлемени интеграллап хәм потенциаллап табамыз:

$$TV^{\gamma-1} = \text{const}. \quad (18-8)$$

хәм V өзгериушиллерине өтиу үшін (18-8) ден хал теңлемесинен  $T = pV/R$  ди қоямыз хәм төмендегі теңлемени аламыз:

$$pV^{\gamma} = \text{const}. \quad (18-9a)$$

Сол сыяқлы

$$T^{\gamma} p^{\gamma-1} = \text{const}. \quad (18-9б)$$

Адиабаталық процесте исленген жұмыс былай есапланады:

$$A = \int_{(1)}^{(2)} p dV = p_1 V_1^\gamma \int_{(V_1)}^{(V_2)} \frac{dV}{V^\gamma} = \frac{p_1 V_1^\gamma}{1-\gamma} (V_2^{-\gamma+1} - V_1^{-\gamma+1}) = \frac{RT_1}{\gamma-1} \left[ 1 - \left( \frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1} \right]. \quad (18-10)$$

Бұл аңдатпада  $p_1 V_1 = RT_1$  екенлигі есепке алынған.

Соның менен бирге  $\left( \frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1} = \frac{T_2}{T_1}$  екенлігінен (18-10) ды былай түрлендіреміз:

$$A = \frac{R(T_1 - T_2)}{\gamma - 1}. \quad (18-11)$$

**Политроплық процесс.** Жоқарыда келтірілген барлық процесслер улыұмалық айырмашылыққа ийе - олардың барлығында да жыллылық сыйымлылығы тұрақлы болып қалады. Изохоралық хәм изобаралық процеслер жыллылық сыйымлылықтары сәйкес  $C_V$  хәм  $C_p$  ға тең. Изотермалық процесте ( $dT = 0$ ) жыллылық сыйымлылығы  $\pm\infty$  ге тең. Ал адиабаталық процесте жыллылық сыйымлылығы нөлге тең.

Жыллылық сыйымлылығы тұрақлы болып қалатуғын процесс **политроп процесс** деп аталады. Изобаралық, изохоралық, изотермалық хәм адиабаталық процеслер политропалық процесстің дара көринислери болып табылады. Политроп процесстің графикалық сүүрети болған иймеклик **политропа** деп аталады.

Жыллылық сыйымлылығы  $C$  ның тұрақлы болып қалыуы үшін термодинамиканың биринши басламасы төмендегидей түрге ийе болыуы керек:

$$CdT = C_V dT + p dV. \quad (18-12)$$

(18-7) ни алыу үшін (18-5) ти не қалған болсақ, (18-12) ни де сондай өзгерислерге ушыратамыз:

$$\frac{dT}{T} + \frac{C_p - C_V}{C_V - C} \frac{dV}{V} = 0. \quad (18-13)$$

(18-13) ти интеграллап

$$TV^{n-1} = \text{const}. \quad (18-14)$$

Бұл жерде

$$\frac{C_p - C_V}{C_V - C} = n - 1.$$

Бұл  $T$ ,  $V$  өзгермелилеріндеги **политропа теңлемеси** деп аталады. Бұл теңлемеден  $T = pV/R$  формуласынан  $T$  ны жоғалтып

$$pV^n = \text{const} \quad (18-15)$$



теңлемесін аламыз. Бул жерде  $n = \frac{C - C_p}{C - C_v}$  *политропа көрсеткіші* деп аталады.

$C = 0$  хәм  $\gamma = n$  де (18-15) тен адиабаталық,  $C = \infty$ ,  $n = 1$  де изотермалық,  $C = C_p$ ,  $n = 0$  де изобаралық,  $C = C_v$ ,  $n = \pm\infty$  де изохоралық процесслер теңлемелері алынады.

$n > 1$  болған жағдайларда қысылғанда идеал газ қызады, ал  $n < 1$  де қысылу процессінде идеал газ салқынлайды. Хәқыйқатында да (18-14) ден  $n > 1$  де көлем киширейгенде  $T$  ның арта-туғынлығы, ал  $n < 1$  де (дәреже көрсеткіші теріс мәніске ийе хәм сонлықтан оң дәрежеге ийе  $V$  бөлшектің бөліміне түседі)  $V$  ның кемейіуі менен  $T$  ның да кемейтуғынлығы көринип тур.

### Енди мысаллар келтиремиз.

1. Дәслепки температурасы  $T_0 = 400$  К, көлеми  $V_0 = 10$  л болған гелий адиабаталық режимде кеңейтиледі. Нәтийжеде оның басымы  $p_0 = 5 \cdot 10^6$  Па дан  $p = 2 \cdot 10^5$  Па ға шекем киширейеди. Гелийдің ақырғы көлеми менен температурасын анықлаңыз.

Адиабаталық кеңейіу үшін мынаған ийеміз:

$$pV^\gamma = p_0V_0^\gamma.$$

Бул жерде гелий үшін  $\gamma = \frac{C_p}{C_v} = 5/3 = 1,66$ . Буннан ақырғы көлем былайынша анықланады:

$$V = \frac{p_0}{p} V_0^\gamma = (25)^{0,6} \cdot 10 \text{ л} = 69 \text{ л}.$$

Басланғыш хәм ақырғы халлар үшін идеал газдың теңлемесін жазып

$$p_0 V_0 = \nu RT, \quad p V = \nu RT$$

екенлигине ийе боламыз. Бул теңлемелердің шеп хәм оң тәрептерін ағзама-ағза бөліп

$$T = \frac{pV}{p_0 V_0} T_0 = \frac{2 \cdot 69}{50 \cdot 10} 400 \text{ К} = 110,4 \text{ К}$$

екенлигин аламыз.

2. Еки атомлы идеал газдеги кеңейіу көрсеткіші  $n = 1.32$  болған политропа бойынша әмелге асады. Бундай жағдайдағы газ тәрепинен исленген жұмыстың жутылған жыллылықтың мұғдарына қатнасын табамыз.

$C$  ны  $c_v$  арқалы аңлатыу арқалы  $c_p/c_v = \gamma$ ,  $n = (c - c_p)/(c - c_v)$ , сонлықтан  $\gamma = 1.4$  екенлигин есапқа алып

$$c(n)/c_v = (n - \gamma)/(n - 1)$$

катнасын аңсат алыуға болады.  $\gamma = 1.4$  болғанлықтан

$$c/c_v = -1/R.$$

$TV^{0.32} = \text{const}$  теңлемесінен  $\Delta T < 0$  екенлігіне ийе боламыз. Сондықтан бұл жағдайда ишкі энергия кишірейеді хәм

$$|\Delta U|/4 = R, A = Q - \Delta U = 5Q, \text{ яғни } A/Q = 5$$

екенлігіне ийе боламыз.

Демек бұл жағдайда газ жұтылған жыллылыққа қарағанда бес есе артық жұмыс істейді. Жұмыстың баслы бөлігі газдің ишкі энергиясының кемеіііінің есабынан ісленеді.

и. Енді газлердегі сестің тезлігін анықлайық.

Механикада газлердегі сес толқынларының тарқалыу тезлігі үшін төмендегідей формула алынады:

$$c = \sqrt{\frac{dP}{d\rho}}.$$

Бұл жерде  $\rho$  арқалы газдің тығызлығы белгіленген. Басым  $P$  болса тығызлық  $\rho$  пенен температура  $T$  ға да байланысы болғанлықтан  $\frac{dP}{d\rho}$  тууындысын қандай мәністе түсініуіміз керек де-

ген сорау келип шығады. Ньютон басым тығызлық пенен Бойль-Мариот ызамаы бойынша  $P/\rho = \text{const}$  түрінде байланысқан деп есаплады. Демек сес толқынындағы қысылған хәм кеңейген орындарда газдің температурасы дәрхәл теңлеседі, сестің тарқалыуы изотремалық процесс деп есаплауымыз керек. Бундай болжау дурыс болатуғын болса  $\frac{dP}{d\rho}$  ның орнына дара тууынды  $\left(\frac{\partial P}{\partial \rho}\right)_T$

ны алыуымыз керек. Сонлықтан  $c = \sqrt{\frac{dP}{d\rho}}$  формуласы Ньютон формуласына өтеді:

$$c_N = \sqrt{\frac{P}{\rho}} = \sqrt{\frac{RT}{\mu}}.$$

Бұл формулада  $\mu$  арқалы газдің молекулалық салмағы белгіленген.  $c_N$  деги  $N$  индекси сестің тезлігінің Ньютон формуласы менен анықланғанлығын билдиреді. Хауа үшін  $\mu = 28.8$ ,  $T = 273 \text{ K}$  болғанда  $c_N = 280 \text{ м/с}$ , ал тәжірийбе болса  $c = 330 \text{ м/с}$  екенлігін береді.

Бундай айырманың орын алыуы Лаплас (1749-1827) тәрөпинен сапластырылды. Ол газде сес толқыны тарқалғанда жыллылық өткізгішліктің тәсірінің болмайтұғынлығын, сонлықтан жыллылық алмасыуының орын алмайтұғынлығын көрсетті. Сонлықтан газлердегі сес толқынларының таралыуы адиабаталық процесс болып есапланады (Ньютон бойынша изотремалық процесс екенлігін еслетіп өтемиз). Бундай жағдайларда  $\gamma PdV + VdP = 0$  адиабата теңлемесінен пайдаланамыз. Бұл теңлемеге көлем  $V$  ның орнына тығызлық  $\rho \sim 1/V$  ны пайдалансақ

$$\gamma P d\rho - \rho dP = 0.$$

Буннан адаиабаталық процесс үшін

$$\frac{dP}{d\rho} = \left(\frac{\partial P}{\partial \rho}\right)_{\text{ад}} = \frac{\gamma P}{\rho} = \gamma \left(\frac{\partial P}{\partial \rho}\right)_T.$$

Сонлықтан Ньютон формуласы орнына Лаплас формуласы алынады:

$$c_1 = \sqrt{\gamma \frac{p}{\rho}} = c_N \sqrt{\gamma}.$$

Хаўа үшін  $\gamma = 1.4$  екенлигин билеміз. Сонлықтан  $T = 273$  К температурада

$$c_1 = 280 \sqrt{1.4} \text{ м/с} = 330 \text{ м/с}$$

хәм бул шама тәжірийбеде алынған шамаға сәйкес келеди.

$c_1$  диң  $c_N$  ге қатнасының  $\sqrt{\gamma}$  ға тең екенлиги жоқарыда көринип тур. Сонлықтан

$$\gamma = (c / c_N)^2 = (c_1 / c_N)^2.$$

Бул формула  $\gamma$  ны экспериментте анықлаў ушын тийкар бола алады.

**Газдеги процесслердиң жүриўи сәйкес сыртқы шараятлардың жаратылыўы менен тәмийинленеди. Бундай жағдайда газди теңсалмақлық халлар арқалы избе-из өтиўге мәжбүрлеймиз деп айта аламыз. Өз-өзине қойылған идеал газ тек ғана шексиз үлкен кеңисликте тарқап кетиўден басқа қәбилетликке ийе емес. Ал реал газде жағдай басқаша болады. Бундай газ көп нәрсеге қәбилетли. Мысалы раўажланыўының белгили этапында Әлем толығы менен газ тәризли зат пенен толған болса керек.**

## § 2-19. Идеал газ энтропиясы

Идеал газ энтропиясы. Энтропияның физикалық мәніси. Идеал газлер процеслериндеги энтропияның өзгерисин есаплаў.

Термодинамиканың биринши басламасы аңлатпасының еки тәрәпине де  $T$  ға бөлип аламыз:

$$\frac{\delta Q}{T} = C_v \frac{dT}{T} + \frac{p}{T} dT. \quad (19-1)$$

$dT/T = d \ln T$ ,  $dV/V = d \ln V$  екенлиги есапқа алып хәм жоқарыдағы теңлемеге  $p/T = R/V$  теңлигин қойып аламыз:

$$\frac{\delta Q}{T} = d(C_v \ln T + R \ln V). \quad (19-2)$$

Бул теңликтің оң тәрәпи торлық дифференциал. Демек шеп тәрәпи  $\frac{\delta Q}{T}$  де толық дифференциал болып табылады. Дифференциалы  $\frac{\delta Q}{T}$  болып табылатуғын хал функциясы энтропия деп аталады хәм  $S$  белгиси менен белгиленеди. Солай етип

$$dS = \frac{\delta Q}{T}. \quad (19-3)$$

**Тең салмақты емес, қайтымсыз процесстер үшін  $dS$  ти  $dQ$  хәм  $T$  арқалы аңлатуы дурыс болмайды.**

(19-3) энтропияның абсолют мәнісін емес, ал оның өзгерісін береді. Бул формуланың жәрдеминде система бир халдан екінші халға өткенде энтропияның қаншаға өзгеретуғынлығы есаплауға болады. Сонлықтан да энтропияны ықтыярлы аддитив турақлы дәллікке шекем анықланған деп есаплаймыз. Усыған байланысly энтропияны анықлаудағы жағдай энергияны анықлаудағы жағдайға сәйкес келеді. Физикалық мәніске энтропияның өзі емес, ал **энтропиялардың айырмасы** ийе болады. Айырым халлардағы энтропияның мәнісін шәртлі түрде нолге тең деп алыу қабыл етилген. Бундай жағдайда энтропия аңлатпасын интеграллаудан келип шығатуғын ықтыярлы турақлының мәнісін анықлап алыу мүмкін.

Абсолют температура  $T$  ға бөлінген система тәрәпинен алынған жыллылық муғдарын әдетте **келтирилген жыллылық муғдары** деп атайды.  $\delta Q/T$  шексіз киші процессте алынған элементар келтирилген жыллылық муғдары, ал  $\int \frac{\delta Q}{T}$  интегралы болса шеклі процессте алынған **келтирилген жыллылық муғдары** деп аталады.

Қәлеген квазистатикалық айланбалы процессте система тәрәпинен алынатуғын **келтирилген жыллылық муғдары** нолге тең. Усындай анықламаға эквивалент болған анықлама былайынша айтылады:

Система тәрәпинен квазистатикалық жол менен алынған **келтирилген жыллылық муғдары** өтиуі системаның бир халдан екінші халға өтиуі жолынан ғәрезсіз болып, тек ғана системаның дәслепки хәм кейинги халлары бойынша анықланады.

Демек системаның энтропиясы ықтыярлы турақлы дәллігинде анықланған хал функциясы болып табылады. Анықлама бойынша тең салмақты болған еки 1 хәм 2 халларындағы энтропиялардың айырмасы системаны 1-халдан 2-халға өткеріу үшін кереклі болған келтирилген жыллылық муғдарына тең. Солай етип 1- хәм 2-халларда энтропиялар  $S_1$  хәм  $S_2$  арқалы белгиленип анықлама бойынша

$$S_1 - S_2 = \int_{1 \rightarrow 2} \frac{\delta Q}{T}.$$

Солай етип анықлама бойынша

$$S = \int_{\text{КВСТ}} \frac{\delta Q}{T}.$$

Бул жерде интеграл системаны шәртлі түрде дәслепки хал деп аталатуғын халдан биз қарап атырған халға өткеретуғын ықтыярлы квазистатикалық процесс үшін алынады.  $S$  тиң дифференциалы үшін

$$dS = \left( \frac{\delta Q}{T} \right)_{\text{КВСТ}}$$

аңлатпасына ийе боламыз.  $\delta l$  дың қандай да бир функцияның дифференциалы емес екенлигин атап өтилген еди. Бирақ  $dS = \left( \frac{\delta Q}{T} \right)_{\text{квст}}$  формуласы система тәрепинен квазистатикалық жол менен алынған  $\delta Q$  жыллылығы  $T$  ға бөлінгеннен кейин хал функциясы - энтропияның толық дифференциалына айланады.

Мысал ретинде идеал газ молекулаларының бир молинің энтропиясын есаплаймыз.

Идеал газ қатнасуғын шексиз киши квазистатикалық процесс ушын

$$\delta Q = C_v dT + PdV = C_v(T)dT + RT \frac{dV}{V}$$

аңлатпасын жазамыз.

Буннан

$$dS = \frac{\delta Q}{T} = C_v(T) \frac{dT}{T} + R \frac{dV}{V},$$

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

Егер жыллылық сыйымлылығы  $C_v$  температурадан гәрезсиз болса аңлатпа жеңил интегралланады:

$$S = C_v \ln T + R \ln V + \text{const.}$$

Егер газдың  $\nu$  моли болса

$$S = \nu C_v \ln T + \nu R \ln V + \text{const.}$$

Бул аңлатпа алынғанда газдеги молекулалар саны өзгермейди деп есапланғанлығын умытпауымыз керек. Сонлықтан энтропия ушын жазылған аңлатпадағы **аддитив турақлы газдеги бөлекшелер санына гәрезли болуы мүмкин**. Бул турақлыны анықлағанда энтропия  $S$  ти бөлекшелер санына (ямаса моллер саны  $\nu$  ге) пропорционал етип алыу керек. Бул шәртке төмендегидей аңлатпа сәйкес келеди:

$$S = \nu [C_v \ln T + R \ln (V/\nu) + \text{const}]$$

ямаса

$$S = \frac{N}{N_{\text{Ав}}} [C_v \ln T + R \ln (V/N) + \text{const}].$$

Еки аңлатпада да қаўсырма ишиндеги аддитив шамалар газдеги бөлекшелер санына байланыссы емес. Соның менен бул аңлатпалар бөлекшелер саны турақлы емес, ал өзгермели болған газлер ушын да дурыс нәтийже береді.

Егер квазистатикалық процесс адиабаталық процесс болып табылатуғын болса  $\delta Q = 0$ , соған сәйкес  $dS = 0$ ,  $S = \text{const}$ . Демек квазистатикалық адиабаталық процесс турақлы энтропияда жүре-

туғын процесс болып табылады. Солықтан бундай процессти *изоэнтропиялық* процесс деп те атайды.

**Энтропияның физикалық мәнісі.** (19-2) формуласын изотермалық процестегі энтропияның өзгерісін есеплеу үшін қолланамыз. Бул жағдайда газдың энергиялық халы өзгеріссіз қалады, ал характеристикалардың мүмкін болған өзгерістері көлемнің өзгерісіне байланысты. Бул жағдай үшін

$$dS = R d \ln V \quad (19-4)$$

хәм, сәйкес

$$\int_{(1)}^{(2)} dS = R \int_{(1)}^{(2)} d \ln V. \quad (19-5)$$

Интеграллаудан кейін

$$S_2 - S_1 = R(\ln V_2 - \ln V_1) = R \ln(V_2/V_1). \quad (19-6)$$

Бул формуланы буннан былай түрлендіріу үшін тең салмақтық халдағы газ ийелеп тұрған көлем менен кеңістіктегі микрохаллар саны арасындағы байланысты пайдаланыу керек. Бул байланыс (5-6) формуласы  $[\Gamma_0 = N!/(N-n)!]$  менен бериледи. 1 молдегі бөлекшелер саны Авагадро саны  $N_A$  ға тең. Сонлықтан (19-6) ға кириуши  $V_1$  хәм  $V_2$  көлемлері үшін (5-6) формула төмендегі түрге ийе болады:

$$\Gamma_{01} = N_1!/(N_1 - N_A)!, \quad \Gamma_{02} = N_2!/(N_2 - N_A)!. \quad (19-7)$$

Бул жерде  $N_1 = V_1/1^3$ ,  $N_2 = V_2/1^3$ ,  $1 = 10^{-10}$  м. Сонлықтан (5-11) Стирлинг формуласын пайдаланып ийе боламыз:

$$\Gamma_{02}/\Gamma_{01} = \frac{N_2!(N_1 - N_A)!}{N_1!(N_2 - N_A)!} * \frac{(N_2/e)^{N_2} [(N_1 - N_A)/e]^{N_1 - N_A}}{(N_1/e)^{N_1} [(N_2 - N_A)/e]^{N_2 - N_A}}. \quad (19-8)$$

Күшли қысылмаған газ изертленеди. Онда  $N_1 \gg N_A$ ,  $N_2 \gg N_A$ . Сонлықтан дәрежедегі  $N_1$  менен  $N_2$  ге салыстырғанда  $N_A$  ны есепқа алмауға болады. (19-8) диң орнына аламыз:

$$\Gamma_{02}/\Gamma_{01} * \left( \frac{N_2}{N_1} \right)^{N_A} = \left( \frac{V_2}{V_1} \right)^{N_A}. \quad (19-9)$$

(19-9) ды логарифмлесек

$$\ln(V_2/V_1) = (R/N_A) \ln(\Gamma_{02}/\Gamma_{01}). \quad (19-10)$$

Бул аңлатпаны (18-6) ға қойсак

$$S_2 - S_1 = (R/N_A) \ln(\Gamma_{02}/\Gamma_{01}) = k \ln \Gamma_{02} - k \ln \Gamma_{01}, \quad (19-11)$$

бул жерде  $R/N_A = k$  - Больцман тураклысы.

(19-11) формуласының түрі мынадай пикирдің тууылыуына алып келеди:

*Энтропия қарап атырған макрохалды пайда ететугын микрохаллар санының логарифми менен анықланады:*

$$S = k \ln \Gamma. \quad (19-2)$$

Бул теңлік Больцман формуласы деп аталады.

Жоқарыда келтирилген талқылаулар Больцман формуласының дәлили болып табылмайды. Бул формула: 1) идеал газ хәм кеңістіктегі микрохаллар; 2) қайтымлы процесслер ушын дурыс. (19-12) ге ықтырлы турақлы санды қосып қойыу мүмкін. Бирақ бул турақлы санның мәнісін биз нолге тең деп есапладық.

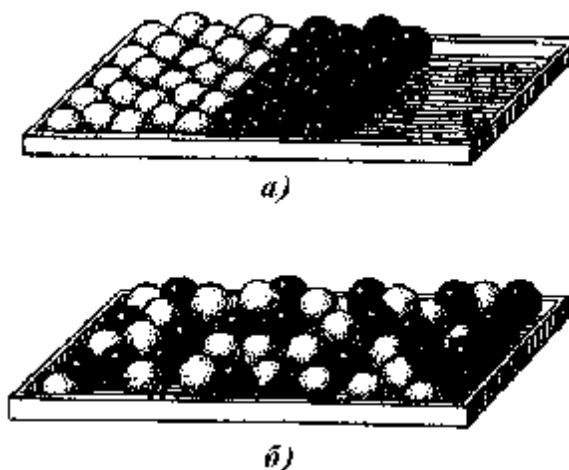
(19-12)-формула энтропияға көргізбелі түр береді:

Система қанша дәрежеде тәртіпке салынған болса, макрохалды пайда ететугын микрохаллар саны соншама дәрежеде аз болады. Демек энтропия системаның тәртіпке салыныуының өлшемі болып табылады. Система тең салмақтық халға келгенде энтропия өзінің максимум мәнісін жетеді.

Демек өз-өзіне қойылған система тең салмақтық халына қарай қозғалады, яғни өз-өзіне қойылған системада энтропияның мәнісі кемеймейді. Бул термодинамиканың екінші басламасының анықтамаларының бири болып табылады.

Энтропия менен системадағы тәртіпсізліктің байланысы хакқында бирқанша мысаллар келтиремиз.

Механикалық энергияны жыллылық энергиясына айландыруу тәртіпті қозғалыс энергиясын тәртіпсіз қозғалыс энергиясына айландыруу болып табылады. Бир бирине қарама-қарсы болған бул еки процесстің теңдей хуқыққа ийе емес екенлігін аңсат түсиниуге болады. Тәртіпті қозғалыс энергиясын тәртіпсіз қозғалыс энергиясына айландыруу тәртіпсіз қозғалыс энергиясын тәртіпті озғалыс энергиясына айландыруудан салыстырмас дәрежеде жеңіл.



2-18 сүүрет. Тәртіп пенен тәртіпсізлік арасындағы қайтымсызлықты сәулендиретуғын сүүрет.

Келеси мысал бул жағдайды аңсат түсіндиреди. Қара хәм ақ шариклер салынған қутыны көз алдымызға келтиремиз (сүүретте көрсетілген). Дәслеп қара шариклер қутының бир тәрепинде, ал ақ шариклер қутының екінші ярымында жайласқан болсын. Қутыны силксек шариклер араласып

кетеди. Қутыны әйуайы сиқиу шариклерди толық тәртіпсізлікке алып келди. Бірақ усындай силқиу менен шариклердің жайғасыуларындағы тәртіпти қайта тиклей алмаймыз.

Бундай өзине тән қайтымсызлық қалеген молекулалық системада анық көринеди.

Усы қубылыс пенен жыллылық процесстердің қайтымсызлығы байланысly: бундай процесстер тәртіпсізліклердің артыуы бағытында жүреді. Демек жыллылық процесстеринің қайтымсызлығы тәртіп пенен тәртіпсізліктің қайтымсызлығы менен тиккелей байланысly екен деп жуумақ шығарамыз.

**Идеал газ процесстеріндегі энтропияның өзгеріуін есаплау.** Есаплау (19-3) ти есапқа алыу менен (19-2) тийкарында жүргизиледи:

$$dS = d(C_v \ln T + R \ln V). \quad (19-13)$$

Изотермалық процесстеги энтропияның өзгерісi (19-6) формуласы жәрдемінде әмелге асырылады. Көлем үлкейгенде энтропия өседі, киширейгенде - кемейеді. Бул нәтижени аңсат түсиниуе болады: көлем үлкейгенде бөлекшелер ушын орынлар, демек микрохаллар саны көбейеді.

Изохоралы процессте ( $dV=0$ )

$$S_2 - S_1 = C_v \ln(T_2/T_1) \quad (19-14)$$

температураның өсиуі менен энтропия үлкейеді. Бул нәтиже былайынша түсиндириледи: температура көтерілгенде бөлекшелердің орташа энергиясы өседі, сонлықтан мүмкин болған энергиялық халлар саны артады.

Адиабаталық процессте (19-13) тен аламыз

$$S_2 - S_1 = C_v \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{V_2}{V_1}. \quad (19-15)$$

Соның менен бирге

$$T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_2^{\gamma-1}, \quad \gamma = \frac{C_p}{C_v}.$$

Сонлықтан  $\ln \frac{T_2}{T_1} = (\gamma-1) \ln \frac{V_1}{V_2} = -(\gamma-1) \ln \frac{V_2}{V_1}$ . Онда (19-15) мына түрге келеді  
( $-C_p + C_v + R = 0$  екенлиги есапқа алынады):

$$S_2 - S_1 = \left[ -C_v \left( \frac{C_p}{C_v} - 1 \right) + R \right] \ln \frac{V_2}{V_1} = 0. \quad (19-6)$$

Демек адиабаталық қайтымлы процессте энтропия өзгермейді.

*Газдің адиабаталық кеңейиуінде көлемнің үлкейиуіне байланысly энтропия өседі, бірақ усының менен қатар бақланатуғын температураны төменлеуі салдарынан энтропия кемейеді хәм усы еки тенденция бир бирин толығы менен теңлестиреди.*



Егер система энтропиялары  $S_1$  хәм  $S_2$  болған еки системадан туратуғын болса онда бундай системаның энтропиясы

$$S = S_1 + S_2.$$

Демек энтропия аддитив хал функциясы болып табылады. Системаның энтропиясы усы системаны кураушы системалардың энтропияларының қосындысына тең.

*Системаның энтропиясы қандай да бир қайтымлы процессте системаға тәсир етиуіи сыртқы шараятлардың тәсиринде өзгереді. Сыртқы шараятлардың энтропияға тәсир етиу механизми төмендегилерден ибарат: сыртқы шараятлар системаның жетисіуі ушын мүмкин болған микрохалларды хәм олардың санын анықлайды. Сол микрохаллар шеклеринде система теңсалмақтық халына жетеді, ал энтропиясы сәйкес мәниске ийе болады. Сонлықтан энтропияның мәниси сыртқы шараятлардың өзгериуі менен өзгериске ушырайды хәм сыртқы шараятларға сәйкес келиуіи максималлық мәнисине жетеді.*

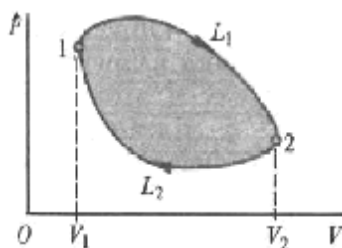
*Энтропия берілген макрохалға сәйкес келиуіи микрохаллар санының логарифми менен анықланады.*

*Теңсалмақтық халда энтропия максимал мәнисине жетеді. Себеби теңсалмақтық халда термодинамикалық итималлық максимал мәниске ийе. Буннан өз-өзине қойылға изоляцияланған системаның энтропиясы сыртқы шараятларға сәйкес келиуіи максимум мәнисине жеткенше өседі.*

## § 2-20. Цикллық процесслер

Цикл жұмысы. Пайдалы тәсир коэффициенті. Карно цикли. Карно циклинің пайдалы тәсир коэффициенті. Энтропия жәрдеминде пайдалы тәсир коэффициентін есаплау. Кельвин тәрәпинен термодинамиканың екінші басламасының усынылыуы. Клаузиус тәрәпинен термодинамиканың екінші басламасының усынылыуы. Салқынлатыу машинасы хәм қыздырғыш. Бирдей жылылық бергіш хәм жыллылық қабыл етиушілерге ийе Карно цикли бойынша іслеуіи машиналардың пайдалы тәсир коэффициенті. Температуралардың абсолют термодинамикалық шкаласы.

**Анықламасы:** Система өзинің дәслепки халына қайтып келетуғын процесс цикллық процесс деп аталады. Цикл процесслер диаграммасында туйық иймеклик түрінде сүүретленеді (Сүүретте көрсетілген). Циклды саат стрелкасының жүриу бағытында да, оған қарама-қарсы бағытта да өтиу мүмкин. Сонлықтан зәрүр жағдайларда бағытты стрелка менен белгилеу керек. Мысалы  $1_1$  менен  $1_2$  сызықтары 1- хәм 2-халларды тутастырыушы сызықтар болып табылады.



2-19 сүүрет. Цикл

**Цикл жұмысы.** 1-халдан баслап саат стрелкасы бағытында жүріп циклды әмелге асырамыз. Усында исленген жұмыс:

$$A = \int_{L_1}^{(2)} p dV + \int_{L_2}^{(1)} p dV. \quad (20-1)$$

Биринши интеграл  $V_1, V_2, 2, L_1$  сызығы 1 нокаты хәм  $V_1$  менен қоршалған майданға тең. Ал екинши интеграл болса  $V_1, V_2, 2, L_2$  сызығы 1 нокаты,  $V_1$  менен қоршалған майданға тең хәм белгиси терис. Сонлықтан  $A$  жұмысының мәниси  $L_1$  хәм  $L_2$  сызықлары менен шегараланған майданға тең.

Бул параграфтағы циклға берилген анықлама, жұмыстың шамасы тек ғана идеал газге тийисли болып қалмай, барлық жағдайларды да өз ишине қамтыйды. Егер термодинамиканың биринши басламасының аңлатпасының еки тәрәпин де қарап атырған цикл бойынша интегралласақ

$$\oint \delta Q = \oint dU + \oint p dV. \quad (20-2)$$

Интеграл туйық контур бойынша алынады. Толық дифференциалдан туйық контур бойынша алынған интеграл

$$\oint dU = U_1 - U_1 = 0. \quad (20-3)$$

(20-3) ти есапқа алып (20-2) ни былай жазамыз

$$\oint \delta Q = \oint p dV = A. \quad (20-4)$$

Бул аңлатпаның мәниси:

Циклдағы исленген барлық жұмыс системаға берилген жыллылық есабынан орынланады. Циклдың бир бөлиминде жыллылық системаға бериледи, екинши бөлиминде системадан алынады. Циклды саат тилинің қозғалысы бағытында шөлкемлестирсе, системаға берилген жыллылық муғдары системадан алынған жыллылық муғдарынан артық болады. Бул жағдайда система оң жұмыс ислейди.

Ал циклди саат тили қозғалысы бағытына қарама-қарсы бағытта 1-ноқаттан 2-ноқатқа қарай дәслеп  $1_2$  сызығы менен жүріп,  $1_1$  сызығы менен қайтып келиў менен шөлкемлестирсе исленген жұмыс абсолют мәниси бойынша дәслепки жағдайдағыдай, ал белгиси терис белгиге ийе болады.

Бундай жағдайда системаның өзи жұмыс ислемайди, ал система үстинен жұмыс исленеди. Система жұмысты жыллылыққа айландырады: циклдың бир бөлиминде системаға жыллылық келип түседи, ал екинши бөлиминде системадан кирген жыллылыққа қарағанда көбирек жыллылық шығады. Системаның өзи циклдан кейин өзиниң дәслепки халына қайтып келеди.

Циклдың хәр бир нокатында системаның температурасы хал теңлемеси тийкарында анықланады. Улыўма жағдайда температура нокаттан нокатқа өткенде өзгереди, хәр бир нокатта температура сәйкес термостат тәрәпинен тәмийинленеди. Сонлықтан система тәрәпинен циклдың пайда етилиўи ушын системаны өзгермели температураға ийе термостатқа қойыў ямаса бир термостаттан басқа температуралы термостатқа өтиўди көз алдымызға келтириўимиз керек. Екинши көзқарас көргизбелірек. Себеби бул жағдайда турақлы түрде пайдаланылатуғын жыллылық бериўши хәм жыллылық қабыл етиўши дүзиліслер хакқында айтыўға мүмкиншилик болады.

Циклдың қайсы нүктесінде система жылылық алатуғынлығы, қайсысында жылылық беретуғынлығын айтыу қиын. Принци핀де әпиуайы жууап бериуге болады: система термостатқа  $\delta Q < 0$  болған нүктелерде жылылық қабылдағышқа жылылық береді, ал  $\delta Q > 0$  нүктелерде жылылық бериуші дүзилістен жылылық алады. Яғни  $dU + pdV < 0$  болған жағдайда система жылылық береді,  $dU + pdV > 0$  болғанда жылылық алады.

Циклдағы системаның жылылық беретуғын нүктелері менен жылылық алатуғын нүктелерін айырып туратуғын нүкте  $dU + pdV = 0$  теңлемесін шешіу арқалы анықланады. Бул шешім циклдің түріне, хал теңлемесіне ғарезли болып аңсатлық пенен алынбайды. Төменде бул нүктелерді графикалық жол менен алыуға тырысамыз.

**Пайдалы тәсір коэффициенті.** Цикллық процесті орындаушы система өзінің әхмийеті бойынша термостаттан алатуғын жылылықты жұмысқа айландырушы машина болып табылады. Термостаттан алынған жылылықтың жұмысқа айланған бөлімі қаншама көп болса машина со- ншама *эффективли* болады. Машинаның эффективлиги бир циклда іспенген жұмыс  $A$  ның термостаттан алынған жылылық мұғдары  $Q^{(+)}$  қа қатнасы болған пайдалы тәсір коэффициенті  $\eta$  менен тәріпленеді:

$$\eta = \frac{A}{Q^{(+)}}. \quad (20-5)$$

$Q^{(+)}$  термостатлардан системаға берілген жылылық. Бул шаманың белгиси оң. (20-4) формуласын былай көшіріп жазамыз:

$$\oint \delta Q = \int_{(+)} \delta Q + \int_{(-)} \delta Q = Q^{(+)} + Q^{(-)}. \quad (20-6)$$

Бул жерде  $\int_{(+)}$  хәм  $\int_{(-)}$  интеграллары циклдың системаға сәйкес жылылық келип түсетуғын

хәм жылылық алып кетилетуғын участкалар бойынша алынған.  $Q^{(-)}$  - машинадан шығушы жылылық мұғдары (белгиси терис). (20-6) есапқа алынған жағдайда пайдалы тәсір коэффициенті былай жазылады:

$$\eta = \frac{Q^{(+)} + Q^{(-)}}{Q^{(+)}} = 1 + \frac{Q^{(-)}}{Q^{(+)}}. \quad (20-7)$$

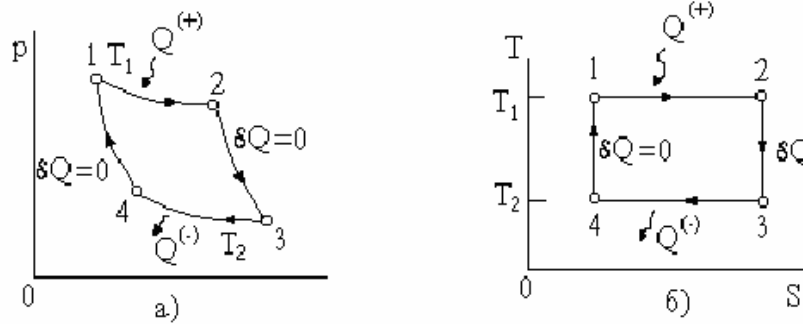
*Бул шама барлық уақытта да 1 ден киши, себеби  $Q^{(-)}$  терис белгиге ийе.*

**Карно цикли.** Карно цикли  $T_1$  хәм  $T_2$  температураларындағы еки изотермадан хәм еки адиабатадан турады. Циклдің бағыты стрелкалар менен көрсетілген. Карно циклын орындау үшін еки термостат керек. Жоқары температуралы  $T_1$  термостаты *жылылық бериуші*, ал  $T_2$  салыстырмалы төмен температураға ийе термостат *жылылық қабылдаушы* деп аталады. Адиабаталық участкалар арқалы өткенде система сырттан изоляцияланған болуы шәрт.

Идеал газ жағдайында  $Q^{(+)}$  хәм  $Q^{(-)}$  лерді аңсат есаплауға болады. 1-2 участкасындағы жылылық бериуші дүзилістен алынған жылылық

$$Q^{(+)} = \int_{(1)}^{(2)} \delta Q = \int_{(1)}^{(2)} dU + \int_{(1)}^{(2)} pdV = R T_1 \ln(V_1/V_2). \quad (20-8)$$

Изотермалық процестегі ишкі энергияның өзгерісіннің нөлге тең екенлігі есепке алынған. 3-4 участкада система жылылықты жылылық қабылдағыш дүзиліске береді.



2-20 сүүрет. а) Карно цикли. б) Т хэм S өзгөрмелілеріндегі Карно цикли схемасы.

$$Q^{(-)} = \int_{(3)}^{(4)} \delta Q = RT_2 \ln(V_4/V_3). \quad (20-9)$$

$TV^{\gamma-1} = \text{const}$  теңлемесінен

$$T_1 V_2^{\gamma-1} = T_2 V_3^{\gamma-1}, T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_4^{\gamma-1}. \quad (20-10)$$

Бұл екі аңдатпаның шеп тәрептерін шеп тәрептеріне, оң тәрептерін оң тәрептеріне ағзама-ағза бөліп, ийе боламыз:

$$V_2/V_1 = V_3/V_4. \quad (20-11)$$

Демек

$$\ln(V_2/V_1) = -\ln(V_4/V_3). \quad (20-12)$$

(20-7) формуласы (20-8), (20-9) хэм (20-12) лерді есепке алғанда былай жазылады:

$$\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1}. \quad (20-13)$$

**Бұл формула қайтымлы Карно цикли үшін дұрыс.**

**Пайдалы тәсір коэффициентін энтропия жәрдеминде есепләу.** Энтропияның анықтамасы бойынша

$$\delta Q = T dS. \quad (20-14)$$

Сонлықтан

$$Q^{(+)} = \int_{(1)}^{(2)} \delta Q = T_1 \int_{(1)}^{(2)} dS = T_1(S_2 - S_1), Q^{(-)} = \int_{(3)}^{(4)} \delta Q = T_2 \int_{(3)}^{(4)} dS = T_2(S_4 - S_3). \quad (20-15)$$

Адиабаталық қайтымлы процесте энтропияның өзгермейтуғынлығынын есапқа алып  $S_2 = S_3$ ,  $S_1 = S_4$  екенлигине ийе боламыз хәм сонлықтан:

$$\eta = 1 + [T_2(S_4 - S_3)]/[T_1(S_2 - S_1)] = 1 - \frac{T_2}{T_1}. \quad (20-16)$$

Бул формула (19-13) пенен сәйкес келеди.

**Системаға берілген жыллылық толығы менен исленген жұмыс ушын жумсалатуғын көп санлы процесслер бар. Бирақ бундай процесслер цикллық емес хәм сонлықтан олар хаққында гәп етилген жоқ.**

**Циклдағы энтропияның толық өзгериси нолге тең болғанлықтан системаға келип түсиўши энтропия системадан шығып кеткен энтропияға тең болыўы керек. Бул системаға тек жыллылық келип түсетуғын, ал жыллылық шығып кетпейтуғын циклдың болмайтуғынлығын билдиреди. Сонлықтан машинаның пайдалы тәсир коэффициенти барлық ўақытта бирден киши.**

**Циклда орынланған барлық жұмыс системаға берілген жыллылықтың есабынан орынланады.**

**Тек ғана бир жыллылық резервуары менен жыллылық алмасыўдың нәтийжесинде бирден бир нәтийжеси жұмыс ислеў болған цикллық процесстин жүзеге келиўи мүмкин емес (термодинамиканың екінши басламасының Кельвин тәрепинен айтылыўы).**

**Бирден бир нәтийжеси төмен қыздырылған денеден жоқары қыздырылған денеге жыллылықтың өтиўи болып табылатуғын цикллық процесстин жүзеге келиўи мүмкин емес (термодинамиканың екінши басламасының Клаузиус тәрепинен айтылыўы).**

## § 2-21. Температуралардың абсолют термодинамикалық шкаласы

**Бирдай жыллылық бериўши хәм жыллылық қабыллаўшыларға ийе Карно циклы менен ислейтуғын қайтымлы машиналардың пайдалы тәсир коэффициенти. Карноның биринши теоремасының мазмуны төмендегиден ибарат:**

**Карно циклында ислеўши барлық машиналар бирдей пайдалы тәсир коэффициентине ийе болады.**

Бул жерде қәтеликлерге жол қоймаслық ушын биз мына жағдайды атап өтемиз: Барлық қайтымлы машиналар бирдей пайдалы тәсир коэффициентине ийе деген гәп айтылып атырған жоқ, ал Карно циклы менен ислейтуғын берілген жыллылық бериўши хәм берілген жыллылық алыўшыларға ийе барлық қайтымлы машиналардың пайдалы тәсир коэффициентлери бирдей деп тастыйықланып атыр. Ықытырлы қайтымлы циклда еки температураға ийе термостат пенен шеклениўге болады хәм жоқарыда келтирилген тастыйықлаў бундай цикллерге тийисли болмайды.

Басқа сөз бенен айтқанда Карноның биринши теоремасы былайынша да айтылады:

Карно циклинің пайдалы тәсір коэффициенті циклді жүзеге келтіріуші дүзилиске хәм пайдаланылатуғын заттың тәбиятына байланыссы емес.

Солай етип енди  $\oint \delta Q = \oint p dV = A$  формуласының жәрдемінде мынаны тастыйыңдаймыз:

Карно циклинің пайдалы тәсір коэффициенті циклді жүзеге келтіріуші дүзилиске хәм пайдаланылатуғын заттың тәбиятына байланыссы емес, ал жыллылық бериуші менен жыллылық қабыл етиуші дүзилислердің температураларының қатнасына ғәрезли. Пайдалы тәсір коэффициенті барлық уақытта да бирден киши шама хәм бирге жыллылық қабыллауші дүзилистің температурасы нолге умтылғанда жақынласады.

Пайдалы тәсір коэффициентінің

$$\eta = \frac{Q^{(+)} + Q^{(-)}}{Q^{(+)}} = 1 + \frac{Q^{(-)}}{Q^{(+)}} \quad (21-1)$$

екенлиги хәм оның температурасы  $T_1$  болған жыллылық бериуші хәм температурасы  $T_2$  болған жыллылық қабыл етиуші дүзилислерине ийе болған барлық қайтымлы машиналар үшін бирдей болатуғынлығы дәлилленген еди. Сонлықтан  $\frac{Q^{(-)}}{Q^{(+)}}$  қатнасы тек ғана  $T_1$  хәм  $T_2$  температураларының функциясы болады. Демек

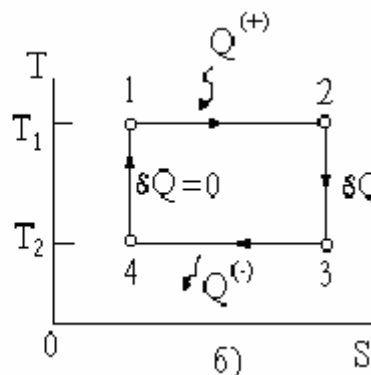
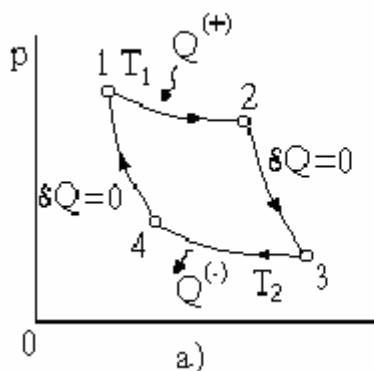
$$\frac{Q^{(-)}}{Q^{(+)}} = f(T_2, T_1). \quad (21-2)$$

Бул жерде  $T$  эмперикалық шкаладағы температура.

$T_1$  менен  $T_2$  температуралары арасындағы интервалдағы  $T_3$  температуралы базы бир дене болсын. Бул дене  $T_2$  температурасына салыстырғанда жыллылық бериуші, ал  $T_1$  температурасына салыстырғанда жыллылық қабыллағыш болып хызмет етиуі мүмкін. Бул денени сүүретте көрсетілгендей етип қолланамыз. а хәм б машиналары қайтымлы машиналар болып табылады.

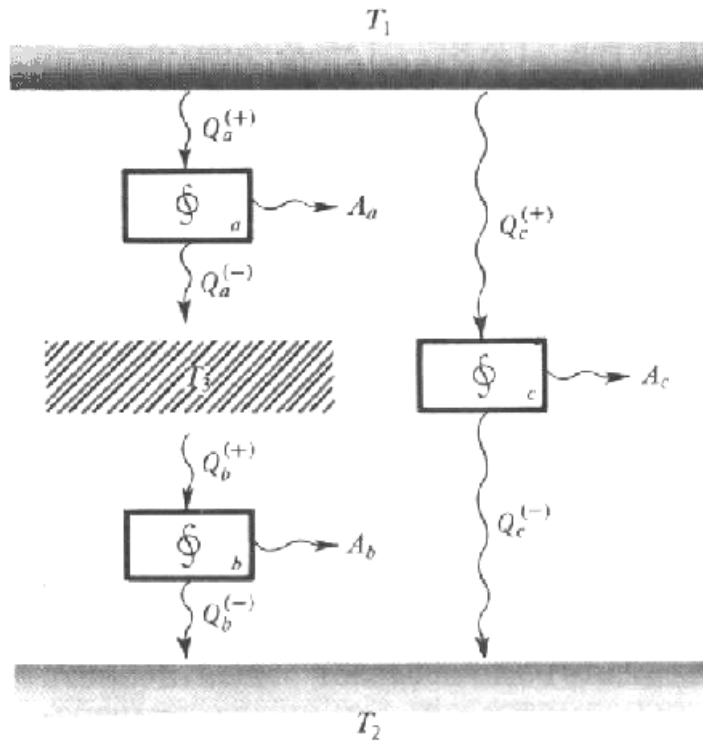
а хәм б қайтымлы машиналар пайдалы тәсір коэффициенті машинаның пайдалы тәсір коэффициентіне тең бир қайтымлы машинаны пайда етеди. Бул

$$Q_a^{(+)} = Q_c^{(+)}, \quad Q_b^{(-)} = Q_c^{(-)}, \quad Q_a^{(-)} = -Q_b^{(+)}, \quad A_a + A_b = A_c. \quad (21-3)$$



(21-2)-аңлатпа бул машиналар үшін мынадай түрге ийе болады:

$$Q_c^{(-)}/Q_c^{(+)} = f(T_2, T_1), \quad Q_a^{(-)}/Q_a^{(+)} = f(T_3, T_1), \quad Q_b^{(-)}/Q_b^{(+)} = f(T_2, T_3). \quad (21-4)$$



2-21 сүрет. Температуралардың термодинамикалық шкаласын анықлау үшін арналған сызылма.

Буннан (21-3) ти есапқа алып

$$f(T_2, T_1) = Q_c^{(-)}/Q_c^{(+)} = Q_b^{(-)}/Q_b^{(+)} = -(Q_b^{(-)}/Q_b^{(+)})/(Q_a^{(-)}/Q_a^{(+)}) = f(T_2, T_3) f(T_3, T_1). \quad (21-5)$$

Бұл теңликтің оң тәрепи  $T_3$  ке байланыссыз. Сонлықтан (21-5) теги  $T_3$  қысқартуғындай функция болыуы керек. Бұл

$$f(T_2, T_1) = -\phi(T_2)/\phi(T_1) \quad (21-6)$$

теңлигинің орынланыуының керек екенлигин көрсетеді.  $\phi$  - жаңа функция. Солай етип Карно циклындағы жыллылық мұғдарларының қатнасы

$$\frac{Q^{(-)}}{Q^{(+)}} = -\phi(T_2)/\phi(T_1) \quad (21-7)$$

түрінде болатуғынлығын көрдик.

$\frac{Q^{(-)}}{Q^{(+)}} = -\phi(T_2)/\phi(T_1)$  қатнасы температуралардың эмпирикалық шкаласынан ғәрезсиз анық мәниске ийе болады. Сонлықтан Кельвин бұл қатнасты сәйкес абсолют термодинамикалық температуралардың қатнасындай етип алыуды ұсынды, яғный

$$\phi(T_2)/\phi(T_1) = \frac{T_2}{T_1}. \quad (21-8)$$

(21-8) бойынша алынған температуралар шкаласы **абсолют термодинамикалық шкала**, ал **Т абсолют термодинамикалық температура** деп аталады. Айқын эмпирикалық шкаладан ғәрезли емес болғанлықтан бул шкала абсолют шкала болып табылады. Бул шкаланы келтиріп шығарғанда улыұмалық термодинамикалық қатнастар пайдаланылғанлықтан термодинамикалық шкала деп аталады. Абсолют термодинамикалық температура жәрдеминде Карно цикли менен ислейтуғын машинаның пайдалы тәсир коэффиценти (21-1) былай жазылады

$$\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1}. \quad (21-9)$$

(20-13) теги Т температурасы идеал газ термометри бойынша анықланған еди. Сонлықтан (20-13) хәм (21-9) лердиң бирдей екенлиги бул формулалардағы температуралардың бирдей екенлигин дәллилейди. Демек усы ўақытқа шекемги баянлаўда Т ҳәрипи менен белгиленген температуралардың барлығы да термодинамикалық температура болып табылады.

**Терис температуралар.** Анықлама бойынша температура бөлекшениң орташа кинетикалық энергиясына пропорционал болыўы керек. Өз гезегинде терис мәнисли кинетикалық энергияның болмайтуғынлығына байланыслы терис мәнисли температураның да болыўы мүмкин емес. Бөлекшелериниң қозғалысының тек кинетикалық энергиясын өз ишине алатуғын атомлық системаларда да терис мәнисли теператураның болыўы физикалық мәниске ийе болмайды.

Екинши тәрәптен температураның бөлекшелердиң энергиялар бойынша бөлистирилиўин тәрәплейтуғын шама екенлигин де көрдик. Мысалы Больцман бөлистирилиўи формуласын былайынша жаза аламыз

$$n = n_0 \exp\left(-\frac{U}{kT}\right)$$

Бул формула жыллылық теңсалмақлығы жағдайында энергиясы U болған бөлекшелердиң салыстырмалы санын ( $n/n_0$ ) береді. Бул сан тек ғана температураға байланыслы болып тур.

Больцман формуласы  $n = n_0 \exp\left(-\frac{U}{kT}\right)$  температураға терис мәниске ийе болыўға мүмкиншилик береді. Егер  $U = kT$  болса  $n$   $n_0$  ден е мәрте киши болады ( $n = n_0 e^{-1}$  хәм  $n_0 = en$ ).

Жоқарыдағы формуланы логарифмлеп  $\ln \frac{n}{n_0} = -\frac{U}{kT}$  аңлатпасы аламыз. Сонлықтан

$$T = -\frac{U}{k * \ln(n / n_0)}.$$

Бул аңлатпадан  $n < n_0$  болғанда  $T > 0$  екенлиги көринип тур.

Егер де  $n > n_0$  теңсизлиги орын алатуғын система пайда ете алсақ, бундай системадағы температураның мәниси терис болған болар еди.

Классикалық ызымларға бағынатуғын системаларда терис мәниске ийе температурларды пайда етиў мүмкин емес. Терис мәниске ийе температуралар квант системаларында алыныўы мүмкин.

**Терис мәнисли абсолют термодинамикалық температураның болыўы мүмкин емес. Бирақта терис мәнисли абсолют термодинамикалық температура базы бир физикалық ситуацияларды талқылаў ушын пайдалы**



болған түсиник болып табылады.

Пайдаланып атырған ис денесинен (пайдаланып атырған заттың тәбиятынан) ғәрезсиз Карно цикли бойынша ислейтуғын барлық қайтымлы машиналар бирдей пайдалы тәсир коэффициентине ийе болады.

## § 2-22. Термодинамиканың екінши басламасы

Карноның екінши теоремасы. Клаузиус теңсизлиги. Энтропия. Термодинамиканың екінши басламасы. Термодинамиканың екінши басламасының статистикалық екенлиги. Қайтымсыз процеслердеги энтропияның өзгеріуі. Жұмыс ислеудеги энтропияның тутқан орны. Термодинамиканың екінши басламасы.

**Карноның екінши теоремасы.** Карно цикли менен ислеуши қайтымсыз машинаның пайдалы тәсир коэффициенті тап сондай жыллылық бериуши хәм жыллылық қабыл етиуши дүзиліслери бар қайтымлы машинаның пайдалы тәсир коэффициентинен барлық ўақытта кем болатуғынлығын аңсат дәлиллеўге болады. Бул жағдайда бирдей Карно цикли бойынша ислейтуғын қайтымлы хәм қайтымсыз машиналардың пайдалы тәсир коэффициентлерин салыстырыў ҳаққында гәптиң кетип атырғанлығын еслетип өтемиз. Соның менен бирге пайдалы тәсир коэффициенті қайтымлы болған жағдайда қайтымсыз болған жағдайдағыдан кем болған басқа циклде ислеуши көп сандағы машиналардың бар екенлигине дыққат аўдарамыз.

Енди

*Карноның қайтымлы циклинің пайдалы тәсир коэффициентинің температуралары Карно циклиндағы қыздырғыш хәм салқынлатқышлардың температуралары менен бирдей болған қыздырғыш хәм салқынлатқышлары бар басқа қалеген қайтымлы циклин пайдалы тәсир коэффициентинен үлкен болатуғынлығын*

дәлиллеймиз. Бул ушын  $T$  хәм  $S$  өзгеріушилериндеги цикллардың сүүретинен пайдаланамыз. Карно циклинен басқа цикл иймеклиги  $A_1A_2A_3A_4$  туўры мүйешлиги ишине сызылған.  $\delta Q = TdS = dU + dA$  формуласынан цикл бойынша интеграллаўдан кейин  $\oint dU = 0$  екенлигин есапқа алып:

$$\oint \delta Q = \oint TdS = \oint dU + \oint dA = A.$$

Бул жағдайда Карно цикли ушын ийе боламыз:

$$A_K = \oint TdS = T_1 \int_{A_1}^{A_2} dS + T_2 \int_{A_3}^{A_4} dS = T_1(S_2 - S_1) + T_2(S_1 - S_2) = (T_1 - T_2)(S_2 - S_1).$$

Жұмсалған жыллылық муғдары

$$Q^{(+)} = \int_{A_1}^{A_2} dS = T_1 \int_{A_1}^{A_2} dS = T_1 (S_2 - S_1).$$

Сонлықтан Карно циклинің пайдалы тәсир коэффициенті

$$\eta_K = A_K / Q_K^{(+)} = (T_1 - T_2) / T_1 = 1 - \frac{T_2}{T_1}.$$

Бул формуланы бұрын да алған едик.

Карно циклин сұйретлейтуғын туұры мүйешликтің ишіндегі басқа машинаның цикли ушын аламыз:

$$A = \oint TdS = \sigma = (T_1 - T_2)(S_1 - S_2) - \sigma_1 - \sigma_2 - \sigma_3 - \sigma_4 = A_K - \Delta_{1234},$$

$$\Delta_{1234} = \sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3 + \sigma_4.$$

Усы машина тәрәпинен алынған жыллылық

$$Q^{(+)} = \int TdS = T_1(S_2 - S_2) - \sigma_1 - \sigma_4 = Q_K^{(+)} - \Delta_{14}. \quad \Delta_{14} = \sigma_1 + \sigma_4.$$

Сонлықтан

$$\eta = A / Q^{(+)} = \{A_K - \Delta_{1234}\} / \{Q_K^{(+)} - \Delta_{14}\}$$

$A_K = \eta_K Q_K^{(+)}$  екенлігі есапка алып бул теңлікті түрлендиреміз:

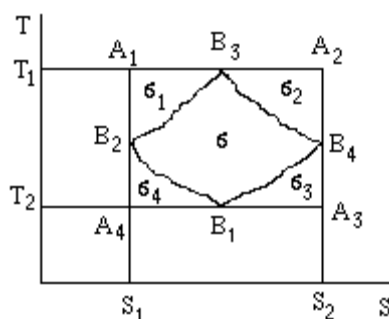
$$\begin{aligned} \eta &= \{\eta_K Q_K^{(+)} - \Delta_{14} - \Delta_{23}\} / \{Q_K^{(+)} - \Delta_{14}\} = \\ &= \{\eta_K (Q_K^{(+)} - \Delta_{14}) + \eta_K \Delta_{14} - \Delta_{14} - \Delta_{23}\} / \{Q_K^{(+)} - \Delta_{14}\} = \\ &= \eta_K - \Delta_{14}(1 - \eta_K) / \{Q_K^{(+)} - \Delta_{14}\} - \Delta_{23} / \{Q_K^{(+)} - \Delta_{14}\}. \end{aligned}$$

$\Delta_{23} = \sigma_2 - \sigma_3$ . Демек  $\eta \leq \eta_K$ .

$\eta = \eta_K$  теңлігі  $\Delta_4 = 0$  хәм  $\Delta_{23} = 0$  болғанда орынланады. Бул жағдайда цикл Карно цикли болып табылады. Теорема дәлліленді.

Карноның екінші теоремасының мазмұнын математикалық түрде жазамыз.

Барлық жағдайда да пайдалы тәсір коэффициенті



2-22 сұйрет. Қайтымлы Карно цикли бойынша іслеуші машинаны пайдалы тәсір коэффициентінің максималлығын түсіндіріу ушын арналған сұйрет.

$$\eta = [Q^{(+)} + Q^{(-)}] / Q^{(+)} = 1 + \frac{Q^{(-)}}{Q^{(+)}}$$

түрінде жазылады. Ал сондай жыллылық бериўши хәм жыллылық қабыл етиўши дүзилисleri бар қайтымлы машина ушын

$$\eta = 1 - T_2/T_1$$

түрінде жазылатуғын еди. Жоқарыда дәллиленген теорема математикалық түрде былайынша жазылады:

$$1 + \frac{Q^{(-)}}{Q^{(+)}} \leq 1 - \frac{T_2}{T_1}. \quad (22-1)$$

Қайтадан өзгертиңкиреп жазсақ

$$\frac{Q^{(-)}}{Q^{(+)}} \leq - \frac{T_2}{T_1}. \quad (22-2)$$

«-» белгиси  $Q^{(-)}$  менен  $Q^{(+)}$  ниң белгилериниң хәр қыйлылығына байланыслы.

$$Q^{(+)} / T_1 + Q^{(-)} / T_2 \leq 0 \quad (22-3)$$

түрінде көширип жазылған (23-2) Карно цикли ушын **Клаузиус теңсизлиги** деп аталады. **Теңлик белгиси қайтымлы процеске қойылады.** Бул теңсизликти ықтыярлы цикл ушын улыўмаластырыўға хәм теңлик белгисиниң тек ғана қайтымлы процесслер ушын қойыўға болатуғынлығын дәллилеў мүмкин.

**Базы бир жыллылық қабыл еткиш хәм жыллылық бергиске ийе Карно цикли бойынша ислеўши қайтымсыз машинаның пайдалы тәсир коэффициенти сондай жыллылық қабыл еткиш хәм жыллылық бергиске ийе Карно цикли бойынша ислеўши қайтымлы машинаның пайдалы тәсир коэффицентинен барлық ўақытта да киши болады.**

**Изоляцияланған системалардағы процесслерде энтропия киширеймейди. Изоляция етилмеген системаларда процесслердиң характерине байланыслы энтропияның үлкейиўи да, киширейиўи де, өзгермей қалыўы да мүмкин.**

**Карно цикли бойынша ислеўши қайтымлы машинаның пайдалы тәсир коэффицентиниң максимал екенлиги тек ғана машинаның қайтымлы екенлигине байланыслы емес, ал системаға жыллылық тек бир максималлық температурада берилип, тек бир минималлық температурада системадан алынатуғынлығына да байланыслы.**

**Изоляцияланған системадағы энтропияның кемеймеўи ақырғы есапта системаны ең итимал халға алып келетуғын оның микрохалларының теңдей итималлыққа ийе екенлигинде.**

Жоқарыда келтирилип шығарылған теңсизликти ықтыярлы циклге улыўмаластырамыз хәм теңлик белгисиниң тек қайтымлы цикл ушын қойылатуғынлығын дәллилеймиз.

**Клаузиус теңсізлігі.** Схемасы сұйретте көрсетілгендей жұмыс істейтуғын қурылысты қараймыз.  $T_1$  резервуары тұрақты температураға ийе болады. Бұл резервуардан алынатуғын  $\delta Q^{(+)}$  жыллылығы 1 арқалы белгіленген қайтымлы машинасына дәуірлі түрде бериледи. Өз циклында бұл машина  $\delta A_1$  жұмысын істейді хәм  $T$  температурада  $\delta Q$  жыллылығын 2 арқалы белгіленген цикллық машинасына берсин. Бұл қайтымлы ямаса қайтымсыз қалеген цикллық машина болсын хәм бір цикл іслесин. Улыўма түрде айтқанда температура  $T$  тұрақты болып қалмайды хәм 2 саны менен белгіленген машина менен қоршаған орталықтағы болатуғын процесслерге байланыс-лы. 2 арқалы белгіленген машина өз цикли даўамында  $A_2$  жұмысын іслесин. 1 арқалы белгіленген машинаның цикли орынланатуғынцн ўақыт 2 арқалы белгіленген машинаның цикли орынланатуғынцн ўақыттан салыстырмас есе киши (буннан былай қысқалық ушын 1 машина хәм 2 машина деп белгилеймиз). Сонлықтан 1 машинаның бір цикли даўамында  $T$  температурасын тұрақты деп есаплаў мүмкин.

1 машина өзиниң параметрлери бойынша 2 машинаның жұмыс іслеўин тәмийинлей алатуғын болыўы шәрт.

1 машинаның бір цикл барысында іслеген жұмысы

$$\delta A_1 = \delta Q^{(+)} \left(1 + \frac{T}{T_1}\right) = \delta Q^{(+)} \frac{T}{T_1} \left(\frac{T_1}{T} - 1\right) = \delta Q^{(+)} \left(\frac{T_1}{T} - 1\right) = \delta Q \left(\frac{T_1}{T} - 1\right). \quad (22-4)$$

Бұл жерде (22-2) формуласы есапка алынған. Бұл формулада 1 қайтымлы машина ушын теңлік белгиси алынған. Егер 2 машинаға келип түсетуғын болса  $\delta Q$  жыллылығының белгиси оң мәниске ийе болады.

2 машинаның бір циклде іслеген жұмысы  $A_2$  улыўмалық болған (22-3) формула тийкарында былайынша бериледи:

$$A_2 = \oint \delta Q. \quad (22-5)$$

2 машинаның толық бір циклинде ісленген жұмыс

$$A = \oint \delta Q_1 + A_2 = \oint (\delta A_1 + \delta Q) = T_1 \oint \frac{\delta Q}{T}. \quad (22-6)$$

Бұл теңликти толығырақ түсиндириў керек.  $\oint \delta Q_1$  интегралында 2 машинаның 1 цикли даўамында әмелге асатуғын 1 машинаның көп цикли бойынша интеграллаў нәзерде тутылған. Ал  $\oint (\delta A_1 + \delta Q)$  интегралында 2 машинаның бір цикли бойынша интеграллаў нәзерде тутылған.

Кельвин принципи бойынша еки машинадан туратуғын система циклидің бирден бир нәтийжеси болған жұмыс істей алмайды. Бұл циклда системадан жыллылықтың шығыўы жоқ (штрихланған сызық пенен усы еки машина да, усы еки машинаның жұмыс іслеўи менен байланыс-лы болған барлық дүзиліслер қоршалған, демек анқлама бойынша штрихланған сызықтан жыллылықтың шығыўы орын алмайды). Демек

бундай системаның жұмыс іслеўиниң бирден бир мүмкиншилиги системаға жыллылықтың келип түсиўи болып табылады ямаса ең ақырғы есапта система тәрәпинен ісленген жұмыстың нолге тең болыўы орын алады:  $A \leq 0$ .

(22-6) тийкарында хәм  $T_1 = \text{const} > 0$  болғанлықтан бұл теңсізлік

$$\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0 \quad (22-7)$$

түрине ийе болады. Бул 2 машина тәрәпинен орынланған ықтыярлы циклге тийисли болып **Клаузиус теңсізлігі** деп аталады хәм қәлеген цикл ушын орынланады.

Қайтымлы машиналар ушын (22-7) де теңлік белгисин алыў кереклигин, ал қайтымсыз машиналар ушын еки белгиниң де орын алатуғынлығын дәлиллейге болады. Солай етип

Қайтымлы процесслер ушын (22-7) Клаузиус теңсізлігиндеги теңлік белгиси, ал қайтымсыз процесслер ушын еки белги де орын алады.

(22-7) аңлатпасы қайтымлы процесслер ушын 1854-жылы Р.Ю.Клаузиус хәм В.Томсон тәрәпинен алынды. Ал қайтымсыз процесслер ушын бул аңлатпаны 1862-1865 жыллары Клаузиус тийкарлады. Олар тәрәпинен

илимге жыллылықтың энергияның басқа формаларына өтиў қәбилет-лиги сыпатында «энтропия» термини ендирилди.

Қайтымлы процесслер ушын (22-7) мынадай түрге ийе:

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = 0. \quad (22-8)$$

Демек бул жерде интеграл астында  $\oint \frac{\delta Q}{T}$  толық дифференциалы тур:

$$\frac{\delta Q}{T} = dS. \quad (22-9)$$

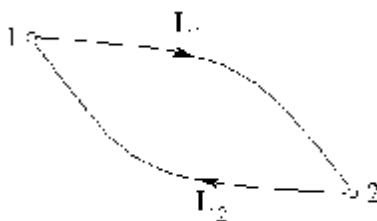
Бул жерде S арқалы энтропия белгиленген.

Демек жоқарыда келтирилип шығарылған идеал газ ушын энтропия түсиниги ықтыярлы жағдайлар ушын да дурыс болады екен. Энтропия ушын 2-19 параграфта да идеал газ ушын айтылғанлардың барлығы да дурыс болады.

**Термодинамиканың екінши басламасы.** Мейли туйық система (бсқа системалардан изоляцияланған система) базы бир процессте сүүретте көрсетилген 1 халынан 2 халына өтетугын болсын. Қайтымлы процесс жәрдеминде системаны 2 халынан 1 халына қайтарамыз. Бул ушын системаның изоляцияланғанлығын жоқ қылыўымыз керек. 1 халына қайтып келиў нәтийжесинде Клаузиус теңсізлігин қолланыў мүмкин болған цикл пайда болды:

1 ден 2 ге өтиўде  $1_1$  жолында система изоляцияланған еди. Сонлықтан бул жол жүрилгенде алынған жыллылық  $\delta 1$  нолге тең хәм сәйкес интеграл да нолге тең. Екинши тәрәптен 2 ден 1 ге қайтыўда (23-9) ға сәйкес интеграл астында турған аңлатпадағы  $\delta Q/T = dS$  деп есаплаў мүмкин. Онда (23-10) нан аламыз:

$$\int_{\frac{(2)}{L_2}}^{(1)} \frac{\delta Q}{T} = \int_{\frac{(2)}{L_2}}^{(1)} dS = S_1 - S_2 \leq 0$$



2-23 сүрет. Тұйық системалардағы энтропияның кемейетуғынлығын дәлелдеу үшін арналған сүрет

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = \int_{L_1}^{(2)} \frac{\delta Q}{T} + \int_{L_2}^{(1)} \frac{\delta Q}{T} \leq 0. \quad (22-10)$$

ямаса

$$S_2 \leq S_1.$$

Демек

Тұйықланған система энтропиясы  $S_1$  ге тең болған 1 халынан энтропиясы  $S_2$  болған 2 халына өткенде энтропия өседі немесе өзгермей қалады. Бұл жағдай  $\frac{\delta Q}{T} = dS$  формуласы менен аңлатылатынын энтропияны бар болады деп тастырықлау менен бірдей болған термодинамиканың екінші басламасының мазмұнын құрайды.

Қысқарак түрде термодинамиканың екінші басламасы былайынша айтылады:

Тұйықланған системалардағы процесслерде энтропия кемеймейді. Бұл тастырықлау тек ғана изоляцияланған системалар үшін дұрыс. Процессінің характеріне байланысты изоляцияланбаған системаларда энтропияның өсіуі де, өзгермей қалуы да, кемейуі де мүмкін.

Изоляцияланған системаларда энтропия тек қайтымлы процесслерде өзгермей қалады. Қайтымсыз процесслерде энтропия кемеймейді. Өз өзіне қойылған изоляцияланған системаларда процесслер қайтымсыз жүретуғынлығы

**изоляцияланған система энтропиясының барлық уақытта өсетуғынлығын, ал энтропияның өсіуі системаның термодинамикалық тең салмақтыққа жақынлағанлығын билдиреді. Системаның теңсалмақтық халға жақынлауының ең итимал халға жақынлау екенлігін еске түсіреміз.**

## § 2-23. Термодинамиканың екінші басламасына берілген анықтамалар

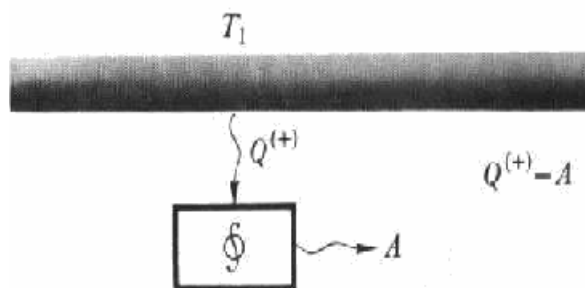
Биз дәслеп термодинамиканың бірінші хәм екінші басламалары хақында улыўма түрде талқылаў беремиз.

Термодинамиканың бірінші басламасы тәбиятта процесслердиң бағыты хақында хешқандай мағлыўмат бермейди. Изоляцияланған система ушын бірінші баслама барлық процесслерде усы системаның энергиясының турақлы болып қалыўын талап етеди. Егер системаның еки халын 1- хәм 2-халлар деп белгилесек бірінші баслама системаның 1-халдан 2-ге ямаса 2-халдың 1-халға өтиўи хақында айта алмайды. Улыўма алғанда бірінші басламаның жәрдемінде изоляцияланған системада қандай да бир процесстиң болатуғынлығы ямаса болмайтуғынлығы хақында хеш нәрсе айтыў мүмкин емес.

Мейли адиабаталық изоляцияланған система бир бири менен тәсирлесетуғын, бирақ басқа денелер менен тәсир етисе алмайтуғын еки денеден туратуғын болсын. Бундай жағдайда усы еки дене арасындағы жыллылық алмасыўы  $Q_1 = -Q_2$  шәрतिне бағынады. Бир дене тәрәпинен алынған  $Q_1$  жыллылығы екінші дене тәрәпинен берілген  $-Q_2$  жыллылығына тең. Жыллылықтың қай бағытта өтеуғынлығын термодинамиканың бірінші басламасы айта алмайды. Жыллылықтың төмен қыздырылған денеден жоқары қыздырылған денеге өтиўи бірінші басламаға қайшы келмес еди. Температураның санлық тәрәпи термодинамиканың бірінші басламасы ушын жат мәселе болып табылады. Сонлықтан бірінші баслама температураның рационал болған шкалаларының биреўине де алып келмеди.

Термодинамиканың бірінші басламасы болса процесслердиң бағыты туўралы айтыўға мүмкиншилик береди. Бирақ екінші басламаның әхмийети тек усының менен жуўмақланбайды. Екінші баслама температураның санлық өлшеми хақындағы мәселениң шешилиўине хәм термометрлик дене менен термометрдиң қурылысынан ғәрезсиз болған рационал температуралық шкаланы пайда етиўге алып келеди. Екінші баслама бірінші баслама менен биргеликте денелердиң көплеген макроскопиялық параметрлерлери арасындағы дәл санлық қатнастарды орнатады. Усындай дәл қатнастардың барлығы **термодинамикалық қатнастар** деп аталады.

Термодинамиканың екінші басламасының тийкарын салыўшы француз инженери менен физиги Соди Карно болып табылады. Ол жыллылықтың жумысқа айланыў шәртлерин изертледи. Бирақ ол теплород көз-қарасында турғанлықтан термодинамиканың екінші басламасына дәл анықлама бере алған жоқ. Анықлама беріў XIX әсирдиң орталарында немис физиги Рудольф Клаузиус хәм шотландия физиги Вильям Томсон (лорд Кельвин) тәрәпинен бир биринен ғәрезсиз түрде берилди. Олар термодинамиканың екінші басламасын анықлайтуғын тийкарғы постулатты кәлиплестирди хәм бул постулаттан баслы нәтижелерди шығарды.



2-24 сүўрет. Кельвин формулировкасындағы термодинамиканың екінші басламасының схема түріндеги сәўлелениўи.

Бул сүўретте көрсетилген процесстиң әмелге асыўы мүмкин емес.

Термодинамиканың екінші басламасына В.Томсон (лорд Кельвин) 1851-жылы анықлама түрінде берди. (20-7) формуласы пайдалы тәсир коэффициентиниң 1 ден артық болмайтуғын-

лығын көрсетеді. Бірақ бұл формула пайдалы тәсір коэффициентінің 1 тең болуының мүмкіндігін байқармайды. Егер  $\delta Q^{(-)} = 0$  болса п.т.к. 1 ге тең болуы керек. Бұл жағдайда машинаға келіп түскен жылылық толығы менен жұмысқа айланыуы шарт. **Кельвин принципі** деп келесі тастыйықлауға айтамыз:

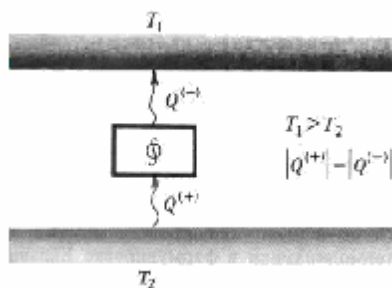
Бір жылылық резервуары менен жылылық алмасыу арқалы жұмыс атқаратуғын циклық процесс мүмкін емес. Базы бір мұғдардағы жылылықтың жұмысқа айланыуы белгили бір мұғдардағы жылылықтың қыздырғыштан салқынлатқышқа берилиуі менен әмелге асады.

Және бір анықлама Клаузиус тәрепинен 1850-жылы берилип, төмендегиден турады:

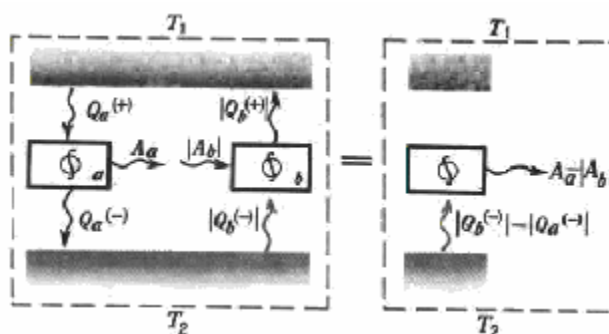
Бирден бір нәтижеси төмен қыздырылған денеден жоқары қыздырылған денеге жылылық бериу болып табылатуғын циклық процесстің жүзеге келиуі мүмкін емес.

Бұл анықламада термодинамиканың екінші басламасының дурыслығы анық көринеді. Салқын денеден өзіннен өзі жылылық бөлинип шығып усы жылылықтың температурасы жоқары болған денеге берилиуі мүмкін емес.

Еки анықлама да эквивалент болып табылады. Хәтте Кельвиннің өз формулировкасын Клаузиус формулировкасынан тек формасы жағынан парқланатығынын атап өтті.



2-25 сүрөт. Термодинамиканың екінші басламасының Клаузиус бойынша сәулеленуі. Бұл сүрөтте сәулеленген процесстің әмелге асыуы мүмкін емес.



2-26 сүрөт. Термодинамиканың биринші басламасына Кельвин хәм Клаузиус тәрепинен берилген анықламалардың эквивалетлигиин дәллиллеуіге қолланылатуғын сүрөт.



## § 2-24. Термодинамикалық потенциаллар хәм термодинамикалық орнықтылық шәртлери

**Математиканың базы бир формалары.** Мейли

$$z = z(x, y)$$

формуласы менен байланысқан  $x$ ,  $y$ ,  $z$  өзгериўшилери бар болсын.

Келтирилген формула үш өзгериўшиниң екеўиниң бир биринен ғәрезсиз екенлигин, ал үшінши өзгериўшиниң екеўиниң функциясы екенлигин билдиреди.  $z = z(x, y)$  түриндеги жазыў ғәрезсиз өзгериўшилердиң  $x$  хәм  $y$  екенлигин, ал ғәрезли өзгериўши шаманың - функцияның  $z$  екенлигин аңғартады. Бирақ сол теңдемени  $x$  қа,  $y$  ке хәм  $z$  ке қарата да шашиў мүмкин. Бундай жағдайды төмендегидей жазыўларға ийе боламыз

$$x = x(y, z),$$

$$y = y(z, x).$$

Бул жағдайда ғәрезсиз өзгериўшилер сыпатында сәйкес  $y$ ,  $z$  ямаса  $z$ ,  $x$  алынады. Солай етип ғәрезсиз шамаларды сайлап алыў бизиң қәлеўимизге байланыслы болады.

$z$ ,  $x$  хәм  $y$  лердиң толық дифференциаллары төмендегидей түрге ийе:

$$dz = \frac{\partial z}{\partial x} dx + \frac{\partial z}{\partial y} dy,$$

$$dy = \frac{\partial y}{\partial x} dx + \frac{\partial y}{\partial z} dz, \quad (A-1)$$

$$dx = \frac{\partial x}{\partial y} dy + \frac{\partial x}{\partial z} dz.$$

Термодинамикада болса хәр қыйлы ҳал функцияларының толық дифференциаллары менен ис алып барылады. Соның менен бирге ғәрезсиз өзгериўшилер сыпатында өзгериўшилердиң хәр қыйлы жуплары алыныўы мүмкин. Мейли  $x$ ,  $y$  ямаса  $x, z$  шамаларына ғәрезли болған базы бир  $F$  функциясына ийе болайық. Бундай жағдайларда бул функциялардың толық дифференциаллары төмендегидей түрлерге ийе болады:

$$dF = \frac{\partial F}{\partial x} dx + \frac{\partial F}{\partial y} dy,$$

$$dF = \frac{\partial F}{\partial x} dx + \frac{\partial F}{\partial z} dz.$$

Усы еки аңлатпада да бирдей болған  $\frac{\partial F}{\partial x}$  шамасы қатнасады. Бирақ еки аңлатпадағы бул туўындының мәниси пүткиллей хәр қыйлы. Биринши аңлатпада  $\frac{\partial F}{\partial x}$  туўындысы  $y$  трақлы болғанда, ал екинши аңлатпада  $z$  турақлы болғанда алынған. Термодинамикада қәтелиқ жибе-

риўди болдыраў ушын туўынды қаўсырмаға алып, турақлы шаманы төмендеги индекс түрінде жазады. Мысалы жоқарыда келтирилген аңлатпалар термодинамикада былай жазылады:

$$dF = \left( \frac{\partial F}{\partial x} \right)_y dx + \left( \frac{\partial F}{\partial y} \right)_x dy ,$$

$$dF = \left( \frac{\partial F}{\partial x} \right)_z dx + \left( \frac{\partial F}{\partial z} \right)_x dz.$$

Енди қәтеликтің жиберилиўи мүмкин емес ҳәм

$$\left( \frac{\partial F}{\partial x} \right)_y \neq \left( \frac{\partial F}{\partial x} \right)_z$$

екенлиги көринип тур.

Егер усы шәртти пайдаланатуғын болсақ (A1) аңлатпаларынан дара туўындылар арасындағы төмендегидей қатнастарды алыў мүмкин:

$$\left( \frac{\partial x}{\partial y} \right)_z * \left( \frac{\partial y}{\partial z} \right)_x * \left( \frac{\partial z}{\partial x} \right)_y = - 1.$$

Егер  $d\Phi$  тиң толық дифференциал екенлиги ҳәм

$$d\Phi = Pdx + Qdy$$

түрінде жазылатуғынлығы, сондай-ақ  $P$  менен  $Q$  лардың  $x$  пенен  $y$  тиң белгили функциялары болса анықлама бойынша ҳәм толық дифференциаллардың қәсийетлеринен

$$P = \left( \frac{\partial \Phi}{\partial x} \right)_y, \quad Q = \left( \frac{\partial \Phi}{\partial y} \right)_x, \quad \boxed{\phantom{0}} = \boxed{\phantom{0}}.$$

**Термодинамикалық функцияның анықламасы.** Хал функциялары **термодинамикалық функциялар** деп аталады. Термодинамикалық функциялардың саны оғада көп. Егерде термодинамикалық функциялардың биреўи белгили болса, онда усы функцияның қандай да бир функциясы да термодинамикалық хал функциясы болып табылады. Халды тәриплейтуғын  $p$ ,  $V$ ,  $T$  дан басқа ишки энергия  $U$ , энтальпия  $H$  ҳәм энтропия  $S$  деп аталыўшы хал функциялары белгили.

**Термодинамикалық бирдейлик.** Термодинамиканың биринши басламасы  $\delta Q = TdS$  екенлигин есапқа алғанда былай жазылады

$$TdS = dU + pdV. \quad (24-1)$$

Барлық қайтымлы процеслерде орынланатуғын болғанлықтан бул теңлик термодинамикалық бирдейлик (теңлик, барабарлық, тождество) болып табылады. Термодинамикалық потенциалларды тийкарынан усы теңлик тийкарында аламыз.

**Еркин энергия ямаса Гельмгольц функциясы.** Хал функцияларының саны оғада көп болса да, жоқарыда айтылып өтилген функциялардан басқа хал функцияларының биразы мәселелер шешкенде әҳмийетке ийе емес болып шығады. Бирақ термодинамикалық хал функциялары ара-

сында айрықша әхмийетке 1882-жылы Гельмгольц тәрәпинен келтирилип шығарылған еркин энергия « ийе болады. (24-1) ди былай көширип жазамыз

$$\delta A = p dV = -dU + T dS.$$

Изотермалық процессте ( $T = \text{const}$ ) система тәрәпинен исленген жұмыс былайынша жазылыуы мүмкин:

$$\delta A = -d(U - TS) = -dF. \quad (24-2)$$

Демек изотрёмалық процестеги исленген шексиз киши жұмыс толық дифференциал, ал шамасы кери белги менен алынған еркин энергияның өзгерисине тең екен:

$$F = U - TS. \quad (24-3)$$

(24-3) ке сәйкес еркин энергия хал функцияларының функциясы болғанлықтан бул еркин энергияның өзи де хал функциясы болып табылады.

*Изотрёмалық процесте еркин энергия потенциал энергияның орнын ийелейди. Терис белги менен алынған оның өзгериси исленген жұмысқа тең. Бул тек изотермалық процесте орын алады. Ықтыярлы процесте жұмыс еркин энергияның өзгерисине тең емес.*

**Гиббстин термодинамикалық функциясы.** Бул функция

$$G = F + pV = H - TS \quad (24-4)$$

теңлиги түринде анықланады. Бул жерде

$$H = U + pV$$

$U$ ,  $H$ ,  $F$ ,  $G$  термодинамикалық функцияларының барлығын да  $p$ ,  $V$ ,  $T$ ,  $S$  өзгериушилериниң екеуиниң функциясы сыпатында көрсетиу мүмкин. Басқа сөз бенен айтқанда  $p$ ,  $V$ ,  $T$ ,  $S$  өзгериушилери еки қатнас - хал теңлемеси хәм термодинамикалық теңлик пенен байланысқан. Сонлықтан олардың екеуи ғана ғәрезсиз болыуы мүмкин.

Термодинамикалық функциялардың толық дифференциалларын есаплаймыз.  $dU$  толық дифференциалы

$$dU = T dS - p dV. \quad (24-5)$$

Қалғанлары аңсат есапланады:

$$dH = dU + p dV + V dp = T dS + V dp. \quad (24-6)$$

$$dF = -S dT - p dV. \quad (24-7)$$

$$dG = -S dT + V dp. \quad (24-8)$$

Кейинги төрт теңдиктен

$$\begin{aligned}
 T &= \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_V, \quad -P = \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_S, \quad \left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_S = - \left( \frac{\partial P}{\partial S} \right)_V, \\
 T &= \left( \frac{\partial H}{\partial S} \right)_P, \quad V = \left( \frac{\partial H}{\partial P} \right)_S, \quad \left( \frac{\partial T}{\partial P} \right)_S = - \left( \frac{\partial V}{\partial S} \right)_P, \\
 -S &= \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_V, \quad -P = \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_T, \quad \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = - \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V, \\
 -S &= \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_P, \quad V = \left( \frac{\partial G}{\partial P} \right)_T, \quad \left( \frac{\partial S}{\partial P} \right)_T = - \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P.
 \end{aligned} \tag{24-9}$$

Бул теңдиктер **Максвелл қатнастары** деп аталады.

**Термодинамикалық потенциаллар.** (24-5) формуладан егер  $U$  ишкі энергия  $S$  хәм  $V$  улыўмаласқан координаталар [яғный  $U = U(S, V)$  түрінде] арқалы аңлатылған потенциал энергия сыпатында қаралатуғын болса  $T$  менен  $P$  ның улыўмаластырылған күшлердің орнын ийелейтуғынлығы көринип тур. Бул  $U(S, V)$  ны **термодинамикалық потенциал** деп қараўға мүмкиншилик береді. Бирақ бул жағдайдың (ишкі энергия  $U$  ушын) тек ғана ғәрезсиз өзгеріушілер сыпатында энтропия  $S$  пенен көлем  $V$  алынғанда дурыс болатуғынлығын еслетип өтеміз. Ғәрезсиз өзгеріушілер басқаша сайлап алынғанда басқа функциялар термодинамикалық функцияларға айланады. Жоқарыда келтирилген формулаларда  $(S, P)$  өзгеріушілеріне қарата энтальпия  $H$ ,  $(T, V)$  өзгеріушілеріне қарата еркін энергия  $F$ , ал  $(T, P)$  өзгеріушілеріне қарата Гиббстың термодинамикалық потенциалы  $G$  термодинамикалық потенциал болып табылады.

**Ишкі энергияның, энтальпияның хәм энтропияның дифференциалларының басқа түрі.** Хәр қыйлы өзгеріушілерде  $dU$ ,  $dH$  хәм  $dS$  дифференциалларын жоқарыда келтирилген түрлерден басқа түрлерде көретиўге мүмкиншилик туўады. Мысалы заттың ишкі энергиясы тек температура хәм көлемнің функциясы, яғный  $U = U(T, V)$  деп қабыл етиледі. Сонлықтан

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

Бул жерде анықлама бойынша  $C_V = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$ .

Усы алынған аңдатпа хәм  $TdS = dU + PdV$  формуласынан

$$dS = \frac{dU}{T} + \frac{P}{T} dV = C_V \frac{dT}{T} + \left[ \frac{1}{T} \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + \frac{P}{T} \right] dV.$$

Екинши тәрәптен энтропияны  $(T, V)$  ның функциясы деп қарап, яғный  $S = S(T, V)$  деп есаппап, аламыз:

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

Кейинги еки аңлатпадан

$$\frac{C_v}{T} = \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_v, \quad \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \frac{1}{T} \left[ \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right].$$

Кейинги теңлик Максвелл қатнастарынан  $\left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_v$  қатнасын пайдалансақ төмендегі формулаға алып келеді:

$$\left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_v - p.$$

Бұл аңлатпа жоқарыдағы  $dU$  үшін жазылған аңлатпаны былайынша көрсетіуге мүмкіншілік береді:

$$dU = C_v dT + [T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_v - p] dV.$$

Тап ұсындай есаплаулар энтропия менен энтальпияның дифференциаллары үшін төмендегідей формулалардың орын алатуғынлығын көрсетеді:

$$dS = C_v \frac{dT}{T} + \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_v dV,$$

$$dH = C_p dT + [V - T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p] dp.$$

Кейинги теңликте анықлама бойынша  $C_p = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p$ .

Егер ғарезсиз өзгериушілер сыпатында  $T$  менен  $p$  алынса энтропия дифференциалы мынаған тең:

$$dS = C_p \frac{dT}{T} - \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dp.$$

**Жыллылық сыйымлылықтары үшін формулалар.**

$$dS = C_v \frac{dT}{T} + \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_v dV,$$

хәм

$$dS = C_p \frac{dT}{T} - \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dp.$$

Аңлатпаларын бир бири менен салыстырыу арқалы аламыз:

$$C_v \frac{dT}{T} + \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_v dV = C_p \frac{dT}{T} - \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dp,$$

буннан

$$C_p - C_v = T \left[ \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_v + \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \frac{\partial p}{\partial T} \right].$$

Бул жерде  $C_p - C_v$  айырмасы  $p = \text{const}$  болғанда көлем өзгергенде де,  $V = \text{const}$  болғанда басым өзгергенде де бирдей болып өзгереді. Бул жағдай ең кейинги аңлатпадан

$$(C_p - C_v)_v = T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_v,$$

$$(C_p - C_v)_p = T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_v \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$$

екенлигинен көринип тур.  $C_v dT + p dV = 0$  теңлемесинен

$$\left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_v = - \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)_T.$$

Сонлықтан  $C_p - C_v$  ушын жазылған ең кейинги аңлатпа кейинги еки аңлатпа тийкарында былай жазылады:

$$C_p - C_v = -T \frac{\left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p^2}{\left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T}. \quad (j.c)$$

**Затларды толық термодинамикалық тәриплеу үшін зәрүрлі болған эксперименталдық мағлыұматлар.** Кейинги формула бурынырақ  $dU$ ,  $dH$  хәм  $dS$  ушын алынған аңлатпалар менен биргеликте егер  $p$ ,  $U$ ,  $T$  лардың хәммеси хәм  $C_v$  менен  $C_p$  лардың биреуі белгили болса  $U$ ,  $H$ ,  $S$  лерди принципінде анықлауға мүмкиншилик береді. Екинши тәрәптен  $U$ ,  $H$ ,  $S$  лер арқалы аңлатылатуғын болғанлықтан еркин энергия  $F$  хәм Гиббс функциясы  $G$  (екеуі де) анықланыуы мүмкин. Солай етип затты термодинамикалық жақтан толық тәриплеу мүмкиншилиги тууылады. Хәзир гәтпиң тек таза затлар ҳаққында айтылып атығанлығын айтып өтемиз.

Егер айқын фазадағы таза затты алып қарасақ (мысалы пуў ямаса суйықлық түрінде)

бундай зат ушын экспериментте көп санлы өлшеулер ямаса жууық түрде теориялық есаплаулар жәрдемінде  $p = p(T, V)$  хал теңлемеси дүзиледи. Буннан кейин экспериментте жыллылық сыйымлылықлары ушын мағлыұматлар алыу керек. Бул мағлыұматлар (j.c) формуласы менен бирликте заттың барлық термодинамикалық қәсийетлерин толық тәриплеу мүмкиншилигин береді.

Тап усындай жоллар менен реал затлардың термодинамикалық кестелерин алады.

**Термодинамикалық орнықтылықтың тийкарғы критерийи.** Адиабаталық жақтан изоляцияланған системаның тең салмақтық халы энтропияның максимум мәнісінде жүзеге келеді. Бул ойымызда жыллылық берілмей ямаса алынбай әмелге асатуғын өтиўдин әмелге асыўы мүмкин бир бирине шексиз жақын жайласқан халлар киши энтропияға ийе болатуғынлығын билдиреди. Термодинамиканың екінши басламасы бундай халларға өтиўге тыйым салады. Бул өз гезегинде *адиабаталық жақтан изоляцияланған системаның халы энтропияның максимум болғанлында орнықты болатуғынлығын билдиреди.*

Термодинамикалық орнықтылықтың улыўмалық теориясы 1875-1878 жыллары америка физиги Д.Гиббс тәрәпинен исленип шағылды. Ол изоляцияланған системаның төмендегидей зәрүр хәм жеткиликли шәртлерин тапты:

1) энергиясына тәсир жасамайтуғын системаның барлық өзгерислеринде энтропияның вариациялары болмайды ямаса терис мәниске ийе болады;

2) энтропиясына тәсир жасамайтуғын системаның барлық өзгерислеринде энергияның вариациялары болмайды ямаса терис мәниске ийе болады

Вариация деп математикада ғәрезсиз өзгериўшинин киши аўысыўына айтады.

**Турақты көлем хәм энтропияға ийе система ушын орнықтылық критерийи.** (24-7)

Клаузиус теңсизлиги  $\oint \frac{\delta Q}{T}$  (24-10) ды есапқа алғанда системадағы шексиз киши қайтымсыз процесс ушын былайынша жазылады:

$$\delta Q < T dS$$

Бул шәртти термодинамиканың биринши басламасын нәзерде тутып былайынша жазамыз:

$$dU + p dV - T dS < 0$$

Энтропия менен көлем турақты болғанда ( $dV = 0$ ,  $dS = 0$ )

$$dU < 0$$

ға ийе боламыз. Демек бул системада ишки энергияның кемейиўи менен болатуғын процесслер жүреді екен. Солай етип **ишки энергия минимумға тең болғандағы хал ең орнықты болады.**

**Турақты басым менен турақты энтропиядағы орнықтылық критерийи.** Бул жағдайда  $dU + p dV - T dS < 0$  теңсизлиги орнына  $d(U + pV) < 0$  теңсизлигине ийе боламыз. Демек системада тек энтальпияның кемейиўи менен жүретуғын процесслер орын алады. Демек **энтальпия минимум болатуғын хал орнықты болады.**

**Турақты көлем менен турақты температурадағы орнықтылық критерийи.**  $dV = 0$ ,  $T = 0$  болғанда  $dU + p dV - T dS < 0$  теңсизлиги  $d(U - TS) < 0$  түрине ийе болады. Демек системада тек еркин энергия  $F = U - TS$  кемейетуғын процесслер жүреді. Солай етип **хал еркин энергияның минимумында ортықты болады.**

**Турақты температура менен турақты басымға ийе системаның орнықтылық критерийи.** Термодинамикалық потенциал ушын жазылған (24-2) аңлатпасы жәрдемінде  $dU + p dV - T dS < 0$  теңсизлиги төмендегидей түрге ендириледі:

$$dG - S dT + V dp < 0.$$

Турақлы температура менен басымда

$$dG < 0.$$

Демек системада термодинамикалық потенциалдың кемеиуі менен жүретуғын процесслер жүреді хәм **термодинамикалық потенциалдың минимумында хал орнықты болады.**

**Ле Шаталье-Браун принципі.** Бул параграфтың ақырында француз илимпазы Ле-Шаталье (1850-1936) тәрәпинен 1884-жылы келтирилип шығарылған, кейинирек 1887-жылы немис физиги Браун (1850-1918) тәрәпинен кеңейтилген принцип пенен танысамыз. Бул принцип турақлы түрдеги орнықтылық пайда етилген системаны сыртқы тәсирлердің себебинен сол орнықтылық халдан шығарғанда жүзеге келетуғын процесслердің бағытын анықлауға мүмкиншилик береді. Ле-Шаталье-Браун принципі термодинамиканың екінши басламасы сыяқлы әхмийети кең емес. Мысалы бул принцип жүзеге келетуғын процесслердің санлық тәрәпи хақында хеш нәрсе айта алмайды. Бул принциптің пайдаланыуы ушын сыртқы түсирилетуғын тәсирлердің салдарынан шығарылатуғын **орнықты теңсалмақтық халдың болыуы** шәрт. Оны системаларды орнықтырақ халларға өткеретуғын процесслер ушын қолланыуға болмайды (мысалы партланыуы ушын).

Ле-Шаталье-Браун принципі электродинамикадағы кеңнен белгили индукциялық токтың бағытын анықлайтуғын Ленц қәдесин улыұмаластырыудың нәтийжесинде келтирилип шығарылған.

Системаны тең салмақтық халдан шығарсақ бул системада системаны тең салмақтық халға қайтарыуға тырысатуғын факторлар пайда болады. Халдың орнықтылығы усы факторлардың пайда болыуына байланысly. Бул факторлардың пайда болыуының өзи орнықты халлардың бар болыуынан келип шығады. Ле-Шаталье-Браун принципинің мазмуны төмендегиден ибарат:

**Егер орнықты термодинамикалық тең салмақтықта турған системаға усы халдан шығарыуға бағытланған сыртқы факторлар тәсир етсе, системада сыртқы тәсирдің себебинен пайда болған өзгерислерди жоқ қылыуға бағдарланған процесслер пайда болады (жүзеге келеди).**

**Адиабаталық изоляцияланған системаның халы энтропияның мәниси максимал болғанда орнықты.**

**Көлеми хәм энтропиясы турақлы болған системаның халы ишки энергияның мәниси минимум болғанда орнықты.**

**Турақлы басымға хәм энтропияға ийе системаның халы энтальпияның минимумында орнықты.**

**Турақлы көлемге хәм температураға ийе системаның халы еркин энергияның мәниси минимум болғанда орнықты.**

**Турақлы температура хәм басымға ийе системаның халы Гиббстин термодинамикалық потенциалы минимум болғанда орнықты.**



## § 2-25. Молекулалардағы байланыс күштері

Молекулалардағы байланыс күштері. Ионлық байланыс. Коваленттік байланыс. Қатты денелердегі молекулалар арасындағы күштер. Сұйықтықтардың құрылысы. Ван-дер-Ваальс күштері. Молекулалар арасындағы өз-ара тәсірлесіу потенциалы. Молекулалар системасы. Сұйық хәм газ тәрізлі халлар.

**Молекулалар арасындағы өз-ара тәсірлесіу күштері тартысыу күштері, би-  
рақ киши аралықларда ийтерисіу күштері болып табылады. Өз-ара тәсір ети-  
сіу нәтижесі молекулалардың орташа кинетикалық энергиясы менен молеку-  
лалар арасындағы тәсір етисіуге сәйкес келетуғын орташа потенциал энергия  
арасындағы қатнасқа байланысly. Сұйық хал молекулалардың орташа толық  
энергиясының теріс мәніске шеккем кемейгенде жүзеге келеді.**

Атомдағы электронлар ядролар этирапында кулон күштері тәсірінде ұслап тұрылады. Толығы менен алғанда атом электрлік жақтан нейтрал. Молекулалар атомлардан тұрады. Молекулалардағы атомларды ұслап тұратуғын күштер де тәбияты бойынша электрлік күштер болып табылады. Бұл күшлердің пайда болуы құрамалырақ. Молекулалардағы атомлар арасындағы байланыстың тийкарынан еки түрі бар.

**Ионлық байланыс.** Гейпара жағдайларда электрлік жақтан нейтрал болған атом басқа сорттағы атомның электронларын өзине тартып алып теріс зарядқа ийе ионға айланады. Бир электронды тартып алған атом бир валентли ионға, еки электронлы тартып алған атом еки валентли ионға айланады. Ал электронын жоғалтқан атом да өз гезегінде оң зарядлы ионға айланады.

Заряды хәр қыйлы белгиге ийе ионлар арасындағы өз-ара тартысыу күші (Кулон күші) электрлік жақтан нейтрал молекулалардың пайда болуын тәмийинлейді.

Усындай молекулалар сыпатында NaCl молекуласын көрсетиу мүмкин. Бұл молекуланы ионлар түрінде былай жазу мүмкин  $\text{Na}^+\text{Cl}^-$ .  $\text{Na}^+$  менен  $\text{Cl}^-$  ионлары арасындағы тартысыу потенциал энергиясы (Cl системасында)

$$E_p(r) = - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon r_0} . \quad (25-1)$$

$r_0$  ионлар арасындағы тең салмақлық аралық. СГС системасында бұл формула әпиұайы түрге ийе болады:

$$E_p(r) = - \frac{e^2}{r_0} . \quad (25-1')$$

Бұл энергия менен бир қатарда оң мәніске ийе ионлар арасындағы өз-ара ийтерисіу энергиясы да бар (ийтерисіу хәр бир ионның белгилі бир көлемді ийелеуіне байланысly, ион менен ийеленген көлемге басқа ионлар кире алмайды). Усы ийтерисіу нәтижесінде ионлар бир бирине киши аралықларға жақынласа алмайды. Ийтерисіу күштері киши қашықтықларда үлкен мәніске ийе болып, қашықтық үлкейгенде тез киширейеді. NaCl молекуласының диссоциациясы үшін (24-1) формуласынан мынадай аңлатпа аламыз:

$$\Delta E = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_0}. \quad (25-2)$$

$r_0$  диң газ тәрізлі халдағы өзгерісі үшін  $r_0 = 2.5 \cdot 10^{-10}$  м. Демек  $\Delta E \approx 9 \cdot 10^{-19}$  Дж. Бул шама экспериментке 5 процентлик дәллікте сәйкес келеді. Усындай усыл менен басқа молекулалар ушында қанаатландырарлықтай нәтижелер алынады.




**Физикалық көз-қарас бойынша ионлық байланыс электронның зарядына еселік зарядлар алмасыу арқалы әмелге асады.**

**Егер электронның зарядына пүтин сан еселенбеген заряд алмасыу болған жағдайларда ковалентлик байланыс дүзиледи.**

**Ковалентлик байланыс.** Ионлық байланыс көп сандағы молекулалардың қалай пайда болатуғынлығы түсіндіре алмайды. Ондай молекулалар сыпатында, мысалы,  $O_2$ ,  $H_2$ ,  $N_2$  молекулаларын көрсетіуіге болады. Бул молекулалардың курамындағы атомлардың екеуі де тең хуқықлы. Сонлықтан олардың биреуі оң, екіншиси теріс зарядланады деп айта алмаймыз. Усындай молекулалардағы атомлар арасындағы байланыс *ковалент байланыс* деп аталады.

Ковалент байланысты түсиніу тек квант механикасы жәрдеминде әмелге асырылады. Бирак бул байланыстың физикалық мәніси классикалық физика тийкарында да берилиуі мүмкін.

Еки оң заряд бир биринен ийтериледи. Усы еки бирдей болған зарядтың ортасына абсолют мәніси бойынша еки оң зардтың қосындысына тең теріс зарядланған бөлекшени жайластырайық. Бундай жағдайда теріс заряд тәрәпинен оң зарядланған бөлекшелерге оң зарядланған бөлекшелердің ийтерисіу күшинен 4 есе үлкен болған тартысыу күши тәсир етеді. Нәтийжеде оң зарядланған бөлекшаларға оларды жакынластыратуғын күш тәсир етеді. Теріс зарядқа оң зарядлар тәрәпинен тәсир ететуғын күшлер өз-ара теңлеседи. Ковалентлик байланыс тап усындай жоллар менен әмелге асады. Бундай байланыс пенен еки кислород атомынан молекуланың пайда болыуы ушын байланыс дүзиуі еки атом сыртқы электрон қабығында жайласқан электронлардан орталыққа электронларын шығарады.

Бирдей белгиге ийе зарядқа ийе бөлекшелер бир бири менен ийтериседи.	
Егер оң зарядлы бөлекшелер ортасына абсолют шамасы оң зарядтай болған теріс зарядлы бөлекше орналастырылса оң зарядланған бөлекшелерге ийтерилисіу күшинен 4 есе артық болған тартысыу күши тәсир етеді.	
Нәтийжеде оң зарядланған бөлекшелерди бир бирине жакынлатыуға умтылдыратуғын (тартылыс) күши пайда болады.	

**Қатты денелердеги молекулалар аралық күшлер.** Қатты халдағы молекулалар арасындағы байланыс энергиясы олардың жыллылық қозғалысының кинетикалық энергиясынан артық болған жағдайда қәлиплеседи. Нәтийжеде еркин энергияның минимумына сәйкес келиуі кристаллық курылыс пайда болады.

Ионлық хәм ковалентлик байланыслар атомларды тек молекулаларда услап турыуда ғана емес, ал молекулалар менен атомларды қатты денелерде услап турыуда әхмийетке ийе болады.

Егер кристаллық курылыс ковалент байланыс есабынан пайда болса, бундай кристаллар ковалент кристаллар деп аталады (алмаз, германий хәм кремнийге усаған ярым өтгизгиш кристал-

лар). Байланыс ионлық байланыс тийкарында пайда болған кристалларды ионлық кристаллар деп есаплаймыз. Ковалент байланыстың пайда болуы механизми атомлар тәрепинен ортаға шығарылған электронлардың кристаллық пәнжерени пайда етиўши айқын атом ямаса молекула менен тығыз байланыспағанлығын көрсетеди. Бул жағдайда байланысты пайда етиўши электронлар ионлар арасында тарқалады. Әдетте бул электронлар ионлар аралықларында байланыс бағытлары деп аталатуғын бағытларда концентрацияланған болады. Ионлық кристалларда электронлық булт ионлардың этирапында жыйланған, ал ионлар арасында бундай ионлар дерлик болмайды.

**Сұйықлықлар қурылысы.** Газлер менен сұйықлықларда молекулалар бир бири менен стационар, орнықты байланыс пенен байланыспаған. Молекулалар өзлериниң салыстырмалы орындарын өзгерте алады. Газлердеги молекулалар арасындағы қашықлықлардың орташа мәниси үлкен хәм бир бирине салыстырғанда олар өзлериниң орындарын тез өзгерте алады.

Сұйықлықларда молекулалар арасындағы қашықлық аз, молекулалар сұйықлық ийелеген көлемди тығыз етип толтырып турады хәм бир бирине салыстырғандағы орындарын әсте-ақырынлық пенен өзгертеди. Салыстырмалы узақ ўақытлар ишинде молекулалар биригип молекулалар ассоциацияларын пайда ете алады. Бул молекулалар өзиниң қәсийетлери бойынша қатты денелерди еске салады.

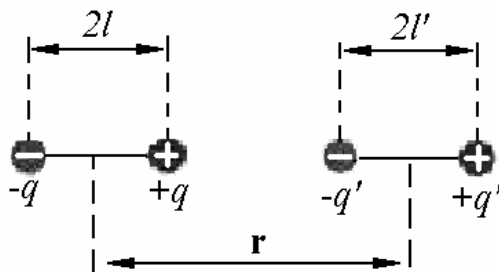
Солай етип сұйықлықлар өзиниң қурылысы хәм молекулалары арасындағы байланыслары бойынша газлердиң қәсийетлерине де, қатты денелердиң қәсийетлерине де ийе болады. Сонлықтан сұйықлықлар теориясы салыстырма түрде қурамалы хәм төмен изертленген.

**Ван-дер-Ваальс күшлери.** Салыстырмалы үлкен қашықлықларда молекулалар арасында Ван-дер-Ваальс күшлери деп аталатуғын тартылыс күшлери тәсир етеди.

Қурамындағы терис хәм оң зарядлары бир бирине салыстырғанда аўысқанда нейтрал молекула электрлик жақтан диполге айланады.

Дипол электр моменти менен тәрипленеди. Дипол моменти заряд муғдары менен усы зарядлар арасындағы қашықлықтың көбеймесине тең ( $\mathbf{p} = e \cdot \mathbf{d}$ ). Дипол өзиниң этирапында электр майданын пайда етеди хәм сол майдан арқалы басқа диполлар менен тәсир етиседи.

Турақлы дипол моментине ийе молекулалар болады. Бундай молекулаларды поляр молекулалар деп атаймыз. Олар жақынласқанда хәр қыйлы зарядлары менен қарап туратуғындай болып бир бирине салыстырғанда бурылады. Әдетте поляр молекулалар өз-ара тартысады. Бундай күшлерди **диполлық-ориентациялық** деп атаймыз.

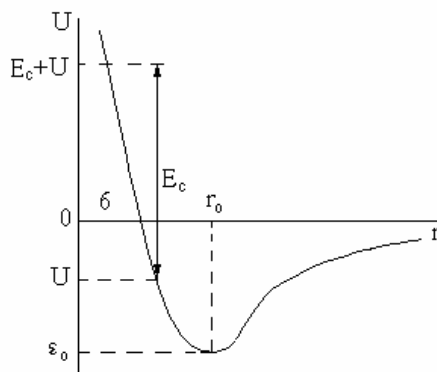


2-27 сүўрет. Ван-дер-Ваальс күшлериниң пайда болуўын түсиндиретуғын сүўрет

**Молекулалар арасындағы тәсир етисиўдиң потенциалы.** Киши қашықлықларда молекулалар арасында ийтерисиў күшлери орын алады. Ийтерисиў молекулалардың белгили бир көлем ийелейтуғынлығының, бул көлемге басқа молекулалардың кириўине жол қойылмай-

туғынлығының нәтижесі болып табылады. Бул ийтерисіу күшлері молекулалардың өлшем-лериндей аралықтарда орын алады.

Потенциал энергияның  $r$  қашықтыққа байланысы өзгерісі сүүретте көрсетілген.  $r > r_0$  қашықтықтарында молекулалар арасында тартысыу күшлері тәсір етеді, ал  $r < r_0$  қашықтықтарда ийтерисіу күші орын алады.  $E_n(r)$  ушын дәл тәріп-леме тек ғана айқын молекула ушын беріліуі мүмкін. Барлық молекулалар ушын  $E_n(r)$  ге универсал формула жоқ. Әдетте  $E_n(r)$  функциясы төмендегі формула жәрдеминде аппрокцияланады:



2-28 сүүрет. Молекулалық өз-ара тәсірлесіу потенциалы.

$$E_p = \frac{a_1}{r^n} - \frac{a_2}{r^m} \quad (25-3)$$

Бул формуладағы  $a_1$ ,  $a_2$ ,  $n$  хәм  $m$  реал потенциал ушын сайлап алынады. Изертлеулер көпшилик жағдайларда  $n = 12$ ,  $m = 6$ , айқын атомлар ушын алынған  $a_1$  менен  $a_2$  лерде қанаатландырырлық нәтиже алынуатынлығын көрсетеді, яғный

$$E_p(r) = 4\epsilon_0 \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r^6} \right) \right]. \quad (25-5)$$

Суйықтықлар хәм газлер теориясында кеңнен қолланылатуғын бул потенциал **Леннард-Джонс потенциалы** деп аталады.

Ван-дер-Ваальс күші төмендегі формула менен беріледі:

$$F(r) \sim \frac{1}{r^7}, \quad (25-6)$$

яғный бул күш қашықтыққа байланысы жүдә тез кемейеді. Сәйкес потенциал

$$E_p(r) \sim \frac{1}{r^6}.$$

Демек

Ван-дер-Ваальс күшлері заряд алмасыу пүткиллей болмайтуғын жағдайларда пайда болады.

**Молекулалар системалары. Сұйық хәм газ тәрізлі халлар.** Молекулалар арасындағы өз-ара тартысуы потенциал энергиясы терис мәниске ийе.

Егер система молекулаларының кинетикалық хәм потенциал энергияларының қосындысы оң шама болған жағдайда өз еркіне қойылған молекулалар бир биринен шексиз үлкен аралықларға қашықласуға умтылады. Бул газдың кеңейіуіге умтылыуына сәйкес келеди.

Газ қысылғанда тығызлығы артады хәм молекулалар арасындағы орташа қашықлық киширейеди. Усының менен бирге (24-5) ке сәйкес потенциал энергия да кемейеди.

*Егер орташа кинетикалық энергия жүдә үлкен болмаған жағдайда системадағы молекулалардың кинетикалық энергия менен потенциал энергиялардың қосындысы терис болатуғын жағдай пайда болады. Молекулалардың бундай системасы өзінше үлкен көлемде тарқала алмайды.*

Бул жағдайда байланысқан хал жүзеге келеди. Молекулалар үлкен аралықларға кете алмайды, ал керисинше шеклі көлемде бир биринің этирапында топланады. Молекулалар системасының бундай халы сұйық ямаса қатты хал болуы мүмкін. Көбинесе (барқулла емес, ал критикалық температуралардан төмен температураларда) газ қысылғанда сұйық хал пайда болады.

Қысқан жағдайда газ халынан сұйық халдың пайда болуы молекулалардың кинетикалық энергиясы жүдә үлкен болмаған жағдайда әмелге асады. Белгиси терис болған молекулалар арасындағы тәсирлесіу энергиясы шеклі мәниске ийе болады. Сонлықтан жеткиликли дәрежедеги жоқары температураларда кинетикалық энергия менен потенциал энергиялардың қосындысы хеш ўақытта да терис мәниске ийе болмайды. Сонлықтан белгили бир температурадан жоқары температураларда тек қысуы жолы менен газди сұйықлыққа айландыруы мүмкін емес. Температураның усы белгили мәнисин **критикалық температура** деп атаймыз.

Басым азайғанда процесс кери бағытта раўажланады - молекулалар системасы сұйық халдан газ тәрізлі халға өтеди.

**Молекулалар арасындағы тәсир етисіуді тәриплейтуғын универсал ңызам жоқ. Бундай тәсирлесіу молекулалардың қәсийетине, тәсир етисіу шараятларына хәм басқа да айқын факторларға байланыслы. Сонлықтан молекулалар арасындағы тәсирлесіу жуўық формулалар жәрдемінде тәриплениди. Бул формулалар қолланыуы шеклерине ийе болады.**

**Ионлық байланыс зарядлар менен толық алмасыу болғанда, ал ковалентлик байланыс зарядлар менен толық емес алмасыу болған жағдайларда жүзеге келеди. Ван-дер-Ваальс байланысы заряд алмасыусыз пайда болады. Металлық байланыс өзіннің физикалық тәбияты бойынша ковалентлик болып табылады, бирақ көп электронлардың улыўмалық электронларға айланыуы менен әмелге асады.**

**Егер молекуланың орташа кинетикалық энергиясы орташа потенциал энергиясының модулинен киши болса (яғный молекуланың толық энергиясы терис шама болғанда, толық энергия = потенциал энергия + кинетикалық энергия) молекулалардың байланысқан халы пайда болады. Нәтийжеде сұйықлық ямаса қатты дене қәлиплеседи.**

Сораўлар:

Қандай физикалық факторлардың есабынан Ван-дер-Ваальс күшинің шамасы аралықтың жетинши дәрежесине керип пропорционал болып кемейеди? Хәрқыйлы факторлар арасындағы усы кери жети дәрежени бөлистириң. Көпбөлекшелік күшлер дегенимиз не хәм бундай күшлердің

тутқан орны қандай жағдайларда үлкен әхмийетке ийе болады хәм қандай жағдайларда әхмийетке ийе болмайды?

Қандай себеплерге байланыслы молекулалық кристаллар арасында байланыс энергиясы жүдә киши болған кристаллар бар?

## § 2-26. Фазалар хәм фазалық өтиўлер

Фазалар хәм фазалық өтиўлер. Фазалық тең салмақлық. Полиморфизм. Биринши хәм екинши әўлад фазалық өтиўлер.

Фаза деп заттың басқа бөлимлеринен анық шегара менен бөлінген макроскопиялық жақтан бир текли бөлимине айтамыз. Сонлықтан фаза системадан механикалық жоллар менен бөлип алыныўы мүмкин.

Мысал ретинде жабық ыдыстағы суў менен оның үстиндеги хаўа менен суў пуўларының араласпасын көрсетиў мүмкин. Бул система **еки фазалы система** деп аталады. Бул зат еки фазадан турады: **суйық** (суў) хәм **газ тәризли** (хаўа менен суў пуўларының араласпасы). Егер хаўа болмағанда да системада еки фаза болған болар еди: суйық (суў) хәм газ тәризли (суў пуўлары). Суўға бир кесек муз таслаймыз. Бундай жағдайда система үш фазалы системаға айланады хәм қатты (муз), суйық (суў) хәм газ тәризли (суў пуўлары) фазалардан турады. Суўға белгили бир муғдардағы спирт қосамыз. Фазалар айырмасы өзгермейди. Себеби суў спирт пенен қосылып физикалық жақтан бир текли суйықлық алынады. Ал суўға сынап қосылсы сынап суў менен араласпайды. Бундай жағдайда **еки суйық фазадан** туратуғын система алынады. Газ тәризли фаза бурынғысынша хаўа, суў пуўлары хәм сынап пуўларының араласпасынан туратуғын бир фазадан турады. *Солай етип системада бир ўақытта бир неше қатты хәм суйық фазалардың болыўы мүмкин. Газлер бир бири менен араласып кететуғын болғанлықтан система тек бир ғана газ тәризли фазадан тура алады.*

Фазалар ҳаққындағы тәлиमतтағы ең әхмийетли мәселениң бири болған фазалар арасындағы тең салмақлық мәселесин қарайық. Бул жерде механикалық хәм жыллылық тең салмақлығын нәзерде тутамыз. Жыллылық тең салмақлығының орнаўы ушын системаның барлық фазалары бирдей температураға ийе болыўы керек. Ал фазалар арсындағы шегараның хәр тәрәпине түскен басымлардың өз ара теңлиги механикалық тең салмақлықтың зәрүрли шәрти болып табылады. Бул шәрт шегара тек тегис болған жағдайда толық орынланады. Иймек шегаралар жағдайында бет керимин есапқа алыўға туўра келеди. Мысалы суйықлық пенен оның пуўы арасындағы айырып туратуғын иймек бетте  $P_2 - P_1 = \sigma K$  ( $K = 1/R_1 + 1/R_2$ ) басымлар айырмасы орын алады.

Басымлар менен температуралардың теңлиги системаның тең салмақлықта турғанлығын билдирмейди. Себеби өз ара тийисип турған фазалар арасында бир бирине өтиўлердиң болыўы мүмкин. Бундай өтиўлерди **фазалық өтиўлер (фазалық айланыслар)** деп атаймыз. Фазалық өтиўлердиң нәтийжесинде бир фаза үлкейеди, екиншиси киширейеди, хәтте айырым фазалардың толық жоғалып кетиўи мүмкин. Тең салмақлық хал барлық фазалардың массаларының өзгериссиз қалыўы менен тәрипленеди. Демек фазалар арасындағы тең салмақлықтың және бир зәрүрли шәртиниң орынланыўы керек: **фазалар арасындағы өтиўге қарата тең салмақлық**. Бул шәрт фазалық өтиўлер менен фазалар арасындағы тең салмақлық ҳаққындағы тәлиमतтың тийкарын қурайды.

1- хәм 2-фазалардан туратуғын химиялық бир текли заттан туратуғын системаны қараймыз.  $m_1$  биринши, ал  $m_2$  екинши фазалар массалары болсын.  $\phi_1$  хәм  $\phi_1$  арқалы усы фазалардың салыстырмалы термодинамикалық потенциалларын белгилейик. Барлық системаның термодинамикалық потенциалы  $\Phi = m_1\phi_1 + m_2\phi_2$  ге тең болады. Системаның температурасы менен басымы өзгериссиз қалсын. Тек ғана басым менен температураға ғәрезли болғанлықтан  $\phi_1$  менен  $\phi_2$  лер

да өзгеріссіз қалады. Ал система массасы  $m = m_1 + m_2$  қосындысы да өзгеріссіз қалады. Ал  $m_1$  менен  $m_2$  лер фазалық өтіуде өзгеріске ұшырайды. Бул өзгерістер барысында термодинамикалық потенциал  $\Phi$  мүмкін болған киші мәніске ийе болыуға қарата ұмтылады. Егер  $\varphi_1 > \varphi_2$  болса 1-фазаның 2-фазаға айланысы  $\Phi$  тиң кишірейіуі менен жүреді. Бул айланыс 1-фаза орнықты болған 2-фазаға толық өткенше жүреді. Бундай жағдайда ең ақырында система бир фазалы системаға айланады, ал оның термодинамикалық потенциалы ең киші болған  $m\varphi_2$  шамасына жетеді. Керісінше, егер  $\varphi_1 < \varphi_2$  болған жағдайда 2-фаза ақыр-аяғында 1-фазаға өтеді. Тек ғана

$$\varphi_1(P, T) = \varphi_2(P, T) \quad (26-1)$$

болған жағдайда ғана фазалар бир бири менен тең салмақтық халда тура алады. Сонлықтан фазалар арасындағы тең салмақтық шәрті олардың салыстырмалы термодинамикалық потенциалларының теңдігінен ибарат болады.

Фазалық өтіулерге затлардың агрегат халының өзгеріуі мысал бола алады. Агрегат хал деп затлардың газ тәрізлі, сұйық хәм қатты халларын түсінеміз. Қатты хәм сұйық халлар **конденсацияланған халлар** болып табылады. Пуулананың менен пуудың пайда болыуын затлардың конденсацияланған халдан газ тәрізлі халына өтіуі деп атаймыз. Кери өтіуді конденсация деп атаймыз. Заттың қатты халдан бирден газ тәрізлі халыны өтіуін **сублимация** ямаса **возгонка** деп атайды. Қатты халдан сұйық халға өтіуді **еріу**, ал кери өтіуді **қатыу** деп атаймыз.

Затлардың қатты халы хәр қыйлы **кристаллық модификацияларда** қәлиплесіуі мүмкін. Бул қубылысты **полиморфизм** деп атаймыз. Мысалы қатты углерод тийкарынан алмаз хәм графит түрінде бақланады. Алмаз хәм графит кристаллық қурылысы (хәм усыған байланысly физикалық хәм химиялық қәсіятлери) бойынша паркланады. Қәдимги муздың да хәр қыйлы түрлери бар. Қатты халдағы темир төрт түрлі модификацияға ийе ( $\alpha$ -,  $\delta$ -,  $\gamma$ - хәм  $\delta$ -темир).

Хәр бир фазалық өтіу заттың қәсіятин тәрипплейтуғын қандай да бир физикалық шаманың секиріу менен өзгеріуі арқалы әмелге асады. Қәлеген фазалық өтіуде салыстырмалы термодинамикалық потенциал  $\varphi(T, P)$  дың үзликсиз болып өзгеретуғынлығы жоқарыда көрсетілген еди. Бирақ оның тууындылары үзилиске ұшырауы мүмкін.

**Термодинамикалық потенциал  $\varphi(T, P)$  ның биринши тәртипли тууындылары секиріу менен өзгеретуғын фазалық өтіулер биринши әулад фазалық өтіулер деп аталады. Усы функцияның биринши тәртипли тууындылары үзликсиз, ал екінши тәртипли тууындылары секирип өзгеретуғын фазалық өтіулер екінши әулад фазалық өтіулер деп аталады.**

Дәслеп биринши әулад фазалық өтіулерди қараймыз.

$$s = -\left(\frac{\partial \varphi}{\partial T}\right)_P, \quad v = \left(\frac{\partial \varphi}{\partial P}\right)_T \quad (26-2)$$

болғанлықтан биринши әулад фазалық өтіулеринде салыстырмалы энтропияның ямаса салыстырмалы көлемнің ямаса усы еки шаманың да бир ўақытта секирмели өзгеріуі бақланады. Салыстырмалы энтропияның секирмели өзгеріуі фазалық өтіудің жыллылық энергиясын жутыуы ямаса шығарыуы менен әмелге асатуғынлығын билдиреди (мысалы еріу жыллылығы). Массасы бир бирлікке тең заттың 1-фазасын 2-фазаға квазистатикалық жол менен өткеріу үшін керек болатуғын жыллылық муғдары  $q$  былай есапланады:

$$q = T(s_2 - s_1). \quad (26-3)$$

Усы ўақытқа шекем қарап өтилген фазалық өтиўлер (ериў, пуўланыў, қайнаў, возгонка, кристалланыў) жыллылықтың жутылыўы ямаса шығарылыўы менен әмелге асады. Сонлықтан олар биринши әўлад фазалық өтиўлери болып табылады.

Енди екинши әўлад фазалық өтиўлерин қараймыз. (26-2)- аңлатпалардан бундай өтиўлерде  $s$  пенен  $v$  шамаларының үзликсиз болып қалатуғынлығын көремиз.

Демек екинши әўлад фазалық өтиўлери жыллылықты жутыў ямаса шығарыў, сондай-ақ салыстырмалы көлемнің өзгеріўи менен әмелге аспайды. Екинши әўлад фазалық өтиўлеринде салыстырмалы термодинамикалық потенциалдың барлық ямаса базы бир екинши тәртипли туўындылары үзилиске ушырайды.

Хәр бир фаза ушын бул туўындылар үзликсиз өзгеретуғын мәнислерге ийе хәм төмендегидей түрлерде берилиўи мүмкин:

$$\frac{\partial^2 \phi}{\partial T^2} = - \left( \frac{\partial s}{\partial T} \right)_p = -c_p T,$$

$$\frac{\partial^2 \phi}{\partial T \partial P} = \frac{\partial^2 \phi}{\partial P \partial T} = \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p,$$

$$\frac{\partial^2 \phi}{\partial P^2} = \left( \frac{\partial v}{\partial P} \right)_T.$$

Бул шамалар тек фазалық өтиўлерде үзилике ушырайды. Бул формулалардан екинши әўлад фазалық өтиўлери төмендегидей шамалардың биреўиниң ямаса екеўиниң секирмели өзгериси менен жүреди:

1) салыстырмалы жыллылық сыйымлылығы  $c_p$  ;

2) жыллылыққа кеңейиў коэффициенти  $\alpha = \frac{1}{v_0} \boxed{\phantom{000000}} ;$

3) затты изотермалық қысыў коэффициенти  $\gamma = - \frac{1}{v} \boxed{\phantom{000000}} .$

Екинши әўлад фазалық айланысларына (өтиўлерине) мысал ретинде темирдің, никельдің, кобальттың ямаса магнитлик куймалардың бириниң **ферромагнит** халдан **парамагнит** халға өтиўин көрсетиўге болады. Бундай өтиў материалды қыздырғанда белгили бир температурада жүзеге келеди. Температураның бул мәнисин **Кюри нокаты** деп атаймыз. Сыртта магнит майданы болмаған жағдайда затлардың төменги температураларда (абсолют нолге жақын температураларда) аса өткізгішлік халға өтиўи де екинши әўлад фазалық өтиўлерине мысал бола алады.

Енди фазалық өтиўлерди тәриплейтуғын бир қанша мәселелер келтиремиз.

1-мәселе. Температурасы  $0^\circ\text{C}$  болған жабық ыдыста бир моль суў бар (18 г). Усы системаның температурасын  $100^\circ\text{C}$  ға шекем жоқарылатыў хәм соның менен бирге суўдың барлығы тойынған пуўға айланыўы ушын қаншама жыллылық муғдарын жумсаў керек? Турақлы басымда  $100^\circ\text{C}$  температурада суўдың қайнаў жылыўы 539 кал/г.  $0^\circ\text{C}$  да хәм ыдыс дийўалының жыллылық сыйымлылығын есапқа алмаймыз. Соның менен бирге тойынған пуўдың көлемине салыстырғандағы суўдың көлемин есапқа алмаймыз.



Шешими: Қыздырғанда системаның көлемінің өзгермейтуғынлығына байланысты жұмыс іспенбейди. Сонлықтан берилетуғын жыллылық толығы менен системаның ишки энергиясын арттырыўға жумсалады хәм системаны дәслепки халдан кейинги халға өткерий усылына ғәрезли емес. Бул өтиўди еки этапта әмелге асырамыз

1. Суўды  $0^{\circ}\text{C}$  дан  $100^{\circ}\text{C}$  ға шекем пуўланыў болмайтуғындай етип қыздырамыз. Бул ушын  $q_1 = 18 \cdot 100 = 1800$  кал/моль жыллылығын бериўимиз керек.

2.  $t = 100^{\circ}\text{C}$  турақлы температурасында суўды пуўландырамыз. Бул ушын  $q_2 = u_p - u_j$  жыллылық муғдарын бериўимиз керек ( $u_p$  менен  $u_j$  болса  $100^{\circ}\text{C}$  да хәм атмосфералық басымдығы бир моль пуў менен суўдың ишки энергиялары).  $u_p - u_j$  айырмасын анықлаў ушын термодинамиканың биринши басламысының  $q = u_p - u_j + A$  формуласын қолланамыз. Бул жерде  $q$  бир моль ушын пуўланыў жылыўы,  $q = 539 \cdot 18 = 9710$  кал/моль, ал  $A$  болса турақлы сыртқы басымды жеңиў ушын іспенген жұмыс ( $A = PV_p = RT = 1.98 \cdot 373 = 739$  кал/моль). Солай етип

$$q_2 = u_p - u_j = q - A = 8970 \text{ кал/моль.}$$

$$1 = 1_1 + 1_2 = 1800 + 8970 = 10\,770 \text{ кал/моль.}$$

Енди фазалық өтиўлердің ең әпиўайыларының бири пуўлынаў менен конденсацияны қараймыз.

## § 2-27. Газ халынан суйық халға өтиў

Газ халынан суйық халға өтиў. Эксперименталлық изотермалар. Критикалық хал. Еки фазалық хал областы. Тойынған пуў. Тойынған пуўдың тығызлығы. Критикалық халлардағы затлардың қасийетлери. Турақлы көлемде температура өзгергенде еки фазалық системаның қасийети.

**Экспериментте анықланған изотермалар.** Қысыў процессинде экспериментте анықланған реал газдың изотермалары төмендеги сүүретте келтирилген. Усы диаграмма бойынша  $T$  температурасындағы газди қысыў процесин қараймыз. Газди  $V_1$  көлемине шекем қысқанда оның басымы  $p$  ға шекем артады. Көлемнің буннан былай кемейиўинде газдың бир бөлими суйықлыққа айланады, ал басым  $p$  турақлы болып қалады. Демек диаграммадағы  $B$  дан  $C$  ға шекемги аралықта ыдыста бир ўақытта газ де, суйықлық та болады. Газ бенен суйықлықты айырып туратуғын бет суйықлық бети болып табылады. Физикалық жақтан система бөлінген бир текли бөлимлер фазалар деп аталады. Демек  $CB$  участкасында система суйық хәм газ фазалардан турады.  $B$  нокатында барлық көлем газ фаза менен толтырылған.  $B$  дан  $C$  ға жүргенде көлемнің газ фаза менен толған бөлеги кемейеди, ал суйық фаза менен толған бөлими үлкейеди.  $C$  нокатында барлық көлем  $V_2$  суйықлық пенен толады. Газдың суйықлыққа айланыўы толығы менен питеди. Көлемнің буннан былай киширейиўи суйықлықты қысыў менен әмелге асады. Өз гезегинде суйықлық қысыўға үлкен тосқынлық жасайды. Нәтийжеде басым тез үлкейеди.

**Критикалық хал.** Температура жоқары болғанда изотерманың суйық хәм газ фазаларға сәйкес келиўши участкасы киширейеди.  $T_{кр}$  температурада усы участка нокатқа айланады.

Усы нокатта газ бенен суйықлық арасындағы айырма жоғалады. Басқа сөз бенен айтқында критикалық нокатта газ бенен суйықлық бирдей физикалық қасийетке ийе болады.

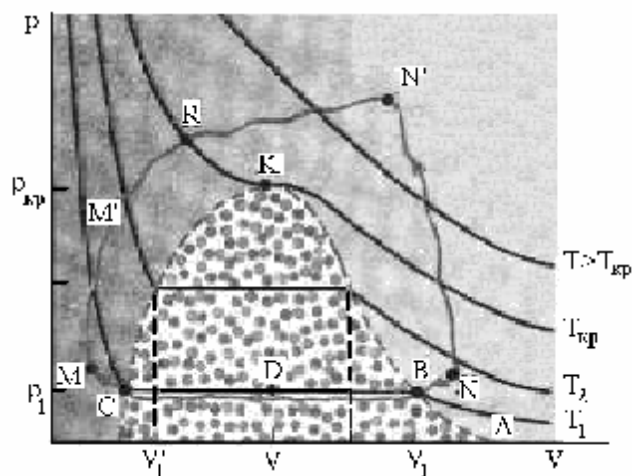
Бундай халды **критикалық хал** деп атаймыз.  $T_{кр}$ ,  $V_{кр}$  хәм  $p_{кр}$  шамаларын сәйкес критикалық температура, көлем, басым деп атаймыз. Критикалық температурадан жоқары температураларда газ басымды үлкейтиудің салдарынан сұйықлыққа айланбайды.

**Еки фазалы хал областы.** Сүүретте еки фазалы область С, К, В, А нокатлары арқалы өтиўши штрихланған сызық пенен айырып көрсетилген. Газ тәризли халдан сұйық халға өтиў еки жол менен асырылады: NBCM бойынша еки фазалы область ямаса NN'RM'M арқалы. Екинши жағдайда 4 нокатында еки фазалы областсыз сұйық халға өтиў әмелге асады. Бул нокатта сұйық хәм газ тәризли халлар арасындағы айырма жоғалады. Бирақ усы нокатқа қоңысы болған нокатларда сұйықлық пенен газдың қасийетлери хәр қыйлы болады.

**Тойынған пуў.** Еки фазалы системада сұйықлық пенен пуў динамикалық тең салмақлықта турады хәм бул халға анық басым менен тығызлық сәйкес келеди.  $p$  басымы  $T$  температурадағы тойынған пардың басымы деп аталады. Сүүретте температураның өсиўи менен тойынған пуў басымының да көтерилетуғынлығы көринип тур. Берилген температурада «тығызлаў» мүмкин болмағанлықтан пуў тойынған пуў деп аталады.

Критикалық нокатта сұйық фазаның тығызлығы газ фазаның тығызлығына тең болады. Яғный

$$\rho_{кр} = M/V_{кр}.$$



2-29 сүүрет. Реал газ бенен сұйықлықтың изотермалары

**Затлардың критикалық халдағы қасийетлери.** Критикалық нокатта изотерма горизонт бойынша бағытланған. Сонлықтан  $(\partial p / \partial T)_T = 0$ , яғный басым (соның менен бирге тығызлық) көлемнен ғәрезсиз. Демек көлемнің бар бөлиминде бөлекшелер тығызлығы артса, бул тығызлықты кемейтиўге бағдарланған басым пайда болады. Сонлықтан критикалық халда тығызлық флуктуациялары өседі. Бул критикалық опалесценция кубылысының пайда болыўына алып келеди (тығызлық флуктуациясының өсиўиниң нәтийжесинде критикалық халда турған заттың жақтылық нурларын күшли шашыратыўы).

Сұйықлық халынан газ халына өткенде тураклы температурада системаға белгили бир муғдарда жыллылық берилиўи керек. Бул жыллылық заттың фазалық халын өзгертиў ушын жумсалады хәм **фазалық айланыс жыллылығы** ямаса **өтиўдің жасырын жыллылығы** деп аталады.

Жасырын жыллылығы бөлекшелер арасындағы тартысыў күшлерин жеңиў ушын жумсалады. Температура жоқарылаған сайын жасырын жыллылығының мәниси кемейеди. Критикалық температурада жасырын жыллылық нолге тең.

## § 2-28. Клапейрон-Клаузиус теңлемесі

**Клапейрон-Клаузиус теңлемесін келтіріп шығарыу.** Температураның өсіуі менен тойынған пуудың басымы да өседі. Усы екі шама арасындағы байланыс Клапейрон-Клаузиус теңлемесінде берілген.

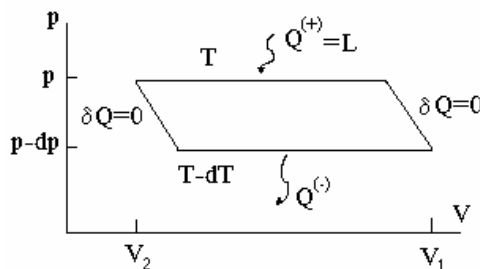
Шексіз киші Карно циклин қараймыз. Бул циклдің изотремалары  $T$  хәм  $T+dT$  температураларындағы екі фазалы область болсын. Бул циклдегі жұмыс

$$A = (V_1 - V_2) dp. \quad (28-1)$$

Сәйкес пайдалы тәсір коэффициенті

$$\eta = A/Q^{(+)} = (V_1 - V_2) dp / Q. \quad (28-2)$$

$Q$  берілген массадағы заттың өтуіндегі жасырын жыллылығы. Басқа тәрептен Карно цикли үшін пайдалы тәсір коэффициенті



2-30 сүүрет. Клапейрон-Клаузиус теңлемесін келтіріп шығарыуға арналған сүүрет

$$\eta = 1 - T_2/T_1 = 1 - (T - dT)/T = dT/T. \quad (28-3)$$

(28-2) менен (28-3) ти теңлестіріу арқалы

$$dp / dT = Q/[T(V_1 - V_2)]. \quad (28-4)$$

Бул теңлеме **Клапейрон-Клаузиус теңлемесі** деп аталады. Бул теңлеме екі фазалы система тең салмақтық халда тұрған жағдайдағы басым менен температура арасындағы байланысты береді. Егер жасырын жыллылығы  $l$ ,  $V_2$  хәм  $V_1$  көлемлері белгилі болса (28-4) теңлемесі басымды температураның функциясы сыпатында табыуға болады.

Молекулалық көз-қарастан сұйықтың пуұлыныуы үшін жыллылықтың не себептен керек екенлігін аңсат түсініуіге болады. Сұйықтық молекулаларының тезліктері Максвелл нызамы бойынша тарқалған. Сұйықтықтан қоршаған орталыққа тек ғана айырым тез қозғалатуғын молекулалар ұшып шығыуы мүмкін. Тек солар ғана сұйықтың бети қатламындағы тартылыс күшлерін жеңе алады. Бетлік қатлам арқалы өткенде молекулалардың тезлігі кемейеді хәм соның салдарынан пуудың температурасы сұйықтың температурасына тең болады. Тез қозғалатуғын молекулалар кетіп қалғанлықтан сұйықтық салқынлайды. Сонлықтан сұйықтың температурасын турақты етіп ұстап туруы үшін сырттан жыллылық беріу керек.

Басқа да фазалық өтиўлерде де сырттан қосымша жыллылықтың берилиўиниң керек екенлиги тәбийий нәрсе. Бирақ хәр айқын қандай жағдайларда қубылыстың механизмериниң хәр қыйлы болыўы мүмкин.

Клапейрон-Клаузиус теңлемеси тек пуўланыў ушын емес, ал жыллылықтың жутылыўы ямаса шығарылыўы менен жүретуғын басқа да фазалық өтиўлер ушын дурыс болады. Мысалы ериў ушын былай жаза аламыз:

$$dp/dT = Q_{23}/[T(v_2 - v_3)].$$

Бул аңлатпадағы  $Q_{23}$  ериўдин салыстырмалы жыллылығы,  $v_2$  хәм  $v_3$  лер суйық хәм қатты фазалардың салыстырмалы көлемлери,  $P$  басымындағы ериў температурасы  $T$  арқалы белгиленген.  $Q_{23}$  шамасы оң мәниске ийе. Сонлықтан, егер  $v_2 > v_3$  болған жағдайда  $dp/dT > 0$ . Бул басымның өсиўи менен ериў нокатының жоқарылайтуғынлығын билдиреди. Егер  $v_2 < v_3$  болса  $dp/dT < 0$ , яғный басым көтерилгенде ериў температурасы төменлейди. Усы аўхал суў ушын орынлы болады.  $0^\circ\text{C}$  да муз бенен суўдың салыстырмалы көлемлери арасындағы айырма шама менен

$$v_3 - v_2 = 9.19 \cdot 10^{-2} \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}.$$

Ериў жыллылығы

$$l = 80 \text{ кал} \cdot \text{г}^{-1} = 3.35 \cdot 10^9 \text{ эрг} \cdot \text{г}^{-1}.$$

Бул шамаларды пайдаланып төмендегини аламыз:

$$dp/dT = -3.35 \cdot 10^9 / (27399.1 \cdot 10^{-2}) = -1.35 \cdot 10^8 \text{ дин} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{град}^{-1} = 134 \text{ атм} \cdot \text{град}^{-1}.$$

Бул жерде басым бар атмосфераға үлкейгенде муздың ериў температурасының шама менен  $0.0075$  градуска төменлейтуғынлығы көринип тур. Ал Дьюар болса тәжирийбеде  $0.0072$  град\*атм<sup>-1</sup> шамасын алды. Бул шама есапланған шамаға толық сәйкес келеди.

Клапейрон-Клаузиус теңлемеси екінши әўлад фазалық өтиўлери ушын мәниске ийе болмай қалады. Бундай жағдайда (28-5) аңлатпасының оң тәрәпиндеги бөлшектің алымы да, бөлими де нолге тең. Сонлықтан екінши әўлад фазалық өтиўин жағдайында Клапейрон-Клаузиус теңлемесин **Эренфест** (1880-1933) қатнастары менен алмастырыўымыз керек.

Эренфест қатнастары салыстырмалы энтропия  $s$  тиң, салыстырмалы көлем  $v$  ның екінши әўлад фазалық өтиўлериндеги үзликсизлигиниң салдары болып табылады. Қандай да бир фазаның салыстырмалы энтропиясын температура менен басымның функциясы деп қарасақ, оның дифференциалы ушын төмендегини жазамыз:

$$ds = \left( \frac{\partial s}{\partial T} \right)_P dT + \left( \frac{\partial s}{\partial P} \right)_T dP,$$

ямаса

$$\left( \frac{\partial s}{\partial T} \right)_P = \frac{c_p}{T}, \quad \left( \frac{\partial s}{\partial P} \right)_T = - \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_P,$$

$$ds = \frac{c_p}{T} dT - \left[ \right].$$

Бул қатнасты екі фазаның хәр бири үшін жазамыз:

$$ds_1 = \frac{c_{1p}}{T} dT - \left( \frac{\partial v_1}{\partial T} \right)_p dP,$$

$$ds_2 = \frac{c_{2p}}{T} dT - \left( \frac{\partial v_2}{\partial T} \right)_p dP.$$

Тең салмақтық иймеклигінде  $(T, P)$  хәм  $(T + dT, P + dP)$  нокатларын алайық. Бундай жағдайда  $dP/dT$  усы иймектиктің қыялығын анықлайды. Соның менен бирге фазалық өтиуде  $ds_1 = ds_2$  екенлигин есапқа алсақ төмендегиге ийе боламыз:

$$(c_{2p} - c_{1p}) (dT/T) = \left[ \boxed{\phantom{0}} - \left( \frac{\partial v_1}{\partial T} \right)_p \right] dP,$$

ямаса қысқаша түрде

$$\Delta c_p = T \Delta \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \frac{dP}{dT}. \quad (28-6)$$

Бул аңлатпалардағы  $\Delta c_p$  менен  $\Delta \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p$  лар фазалық өтиўлердеги  $c_p$  шамасы менен  $\left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p$  шамаларының секириўине тең. (28-6) аңлатпасы **Эренфесттиң биринши қатнасы** болып табылады.

Тап усындай жоллар менен Эренфесттиң екінши қатнасы алынады. Бул жерде салыстырмалы энтропия  $s$  ти температура менен салыстырмалы көлемнің функциясы деп қараў керек. Бул қатнас төмендегидей түрге ийе болады:

$$\Delta c_v = T \Delta \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_v \frac{dv}{dT}. \quad (28-7)$$

Үшінши қатнасты алыўда салыстырмалы энтропия  $s$  ти  $v$  хәм  $P$  шамаларының функциясы деп қараў керек. Сонда:

$$\Delta \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p = \Delta \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_v \frac{dv}{dP}. \quad (28-8)$$

Эренфесттиң кейинги төртинши қатнасы салыстырмалы көлем  $v$  ның узликсизлигинен хәм оны  $P$  менен  $T$  ның функциясы деп қараўдың нәтийжесинде алынады:

$$\Delta \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p = - \Delta \left( \frac{\partial v}{\partial P} \right)_T \frac{dP}{dT}. \quad (28-9)$$

(28-7), (28-8) хәм (28-9) қатнастарында  $\frac{dv}{dT}$ ,  $\frac{dv}{dP}$  хәм  $\frac{dP}{dT}$  тууындылары теңсалмақтың сәйкес иймекликтери бойынша алынады.

## § 2-29. Ван-дер-Ваальс теңлемеси

Газлердің қасиетлеринің идеаллықтан өзгешелиги. Қысылыушылық. Вириал хал теңлемеси. Ван-дер-Ваальс теңлемеси. Ван-дер-Ваальс теңлемесинің вириаллық формасы. Ван-дер-Ваальс теңлемеси изотремасы. Метастабиллік хал. Критикалық параметрлер.

**Газлердің қасиетлеринің идеаллықтан өзгешелиги.** Газлерді экспериментте изертлеулер  $pV$  көбеймесинің  $T = \text{const}$  шәрти орынланғанда басымның үлкен диапазонында турақлы қалмайтуғынлығын көрсетеди.  $pV$  көбеймеси басымға байланысly киши басымларда қысылғышлық, ал үлкен басымларда басымға үлкен қарсылық көрсететуғын қасиетке ийе болатуғынлығын көрсетип өзгереди. Басқа сөз бенен айтқанда *газдің киши тығызлықларында тартылыс күшлери, ал үлкен тығызлықларда ийтерисиу күшлери тәсир етеди.*

**Қысылғышлық.** Турақлы температурадағы көлемнің салыстырмалы өзгеріуі  $\Delta V/V$  менен басымның өзгериси  $\Delta p$  арасындағы  $\chi$  коэффициенті **изотермалық қысылыушылық коэффициенті** деп аталады.

$$\Delta V/V = -\chi \Delta p. \quad (29-1)$$

Буннан

$$\chi = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T. \quad (29-2)$$

Идеал газ ушын  $\left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = -V/p$  хәм  $\chi = 1/p$ . Экспериментлер киши басымларда реал газлердің қысылыушылығының идеал газдің қысылыушылығынан кем екенлигин, ал үлкен басымларда реал газлердің қысылыушылығының идеал газлердің қысылыушылығынан артық екенлигин көрсетеди.

Суйықлықларда қысылыушылық аз. Себеби бул жағдайда молекулалар бир бирине туғыз етип жайласады. Соның ушын суйықтың көлемин өзгертиу ушын үлкен күш талап етиледи. Мысалы:

Суйықлық	Қысылыушылық, $10^{-9} \text{ Па}^{-1}$
Суу	0.47
Бензин	0.82
Глицерин	0.22
Ацетон	1.27

Бул кесте суйықлықлардың қысылғышлығы газлердің қысылғышлығынан мыңлаған есе киши екенлигин көрсетеди.

**Вириал хал теңлемеси.** Хал теңлемеси молекулалар арасындағы өз-ара тәсірлесиу нызамына ғәрезли. Сонлықтан

Хәр бир сорттағы молекула өзине тән хал теңлемесине ийе болады. Суйықлықлар хәм реал газлер ушын универсал хал теңлемеси жоқ.

Принципинде дәл хал теңлемеси вириал хал теңлемеси түринде көрсетилиуи мүмкин:

$$p V_m = RT + A_1(T)/V_m + A_2(T)/V_m^2 + \dots \quad (29-3)$$

$A_i(T)$  вириал коэффициентлер деп аталады. Бул теңлеме шексиз көп ағзадан туратуғын теңлеме болып табылады. Бул теңлемени шешиу ушын шексиз көп сандағы  $A_i(T)$  вириал коэффициентлерин билиуди талап етеди. Бундай көз-қарас пенен қарағанда (27-3) тек теориялық әхмийетке ийе болып, әмелий есаплауларда үлкен қыйыншылықтар пайда етеди.

Жууық хал теңлемелери арасында Ван-дер-Ваальс теңлемеси кең түрде белгили.

**Ван-дер-Ваальс теңлемеси.** Идеал газ теңлемеси болған  $pV = \frac{m}{M}RT$  теңлемесинде молекулалар арасындағы тартысыу хәм ийтерисиу күшлери есапқа алынбаған. Тартысыу күшлери молекулалар бир биринен узақласқанда тәсир етеди. Ал ийтерисиу күшлери бир молекула ийелеген көлемге екинши молекуланың кириуине қарсылық жасайды. Сонлықтан **молекулалар арасындағы ийтерисиу күшлери молекуланың эффектив көлеми менен тәриплениди.** Газдин массасына туура пропорционал болған молекулалардың эффектив көлемин  $mb'$  арқалы белгилеймиз. Бул көлем есапқа алынғанда хал теңлемесиндеги өзгериске ушырайтуғын көлем  $V$  емес, ал оның бөлими  $V - mb'$  болады.

Тартысыу күшиниң орын алыуы газге түсетуғын қосымша ишки басымның пайда болыуына алып келеди. Бул қосымша басымның шамасы бөлекшелер санына (концентрациясына) пропорционал болыуы керек. Өз гезегинде бул шама  $m/V^2$  салыстырмалы көлемге кери пропорционал. Қосымша басым сыртқы басымның киширейиуин әмелге асырады.

Усы жағдайларды есапқа алып **Ван-дер-Ваальс теңлемесин** жазамыз:

$$(p + \frac{m^2 a'}{V^2})(V - mb') = \frac{m}{M}RT. \quad (29-4a)$$

$a'$  хәм  $b'$  хәр қыйлы газлер ушын хәр қандай мәниске ийе болатуғын турақлылар. Бул шамалар **Ван-дер-Ваальс турақлылары** деп аталады.

Теңлемениң еки тәрепин де  $m$  ге бөлсек

$$(p + \frac{a'}{v^2})(v - b') = R_0 T \quad (29-4б)$$

теңлемесин аламыз. Бул жерде  $v = V/m$  - салыстырмалы көлем,  $R_0 = R/M$  - салыстырмалы газ турақлысы.

Көпишлик жағдайларда  $a = a'M^2$  хәм  $b = b'M$  шамаларын қолланады. Бундай жағдайда  $v = m/M$  екенлигин есапқа алып:

$$(p + \frac{a}{V_m^2})(V - vb) = vRT \quad (29-4в)$$

теңлемесін аламыз.  $a$  хәм  $b$  тұрақтылары да Ван-дер-Ваальс тұрақтылары деп аталады. Оларды  $a'$  хәм  $b'$  тұрақтылары менен аржастырмау керек.  $V_m = V/v$  екенлигі есапқа алып Ван-дер-Ваальс теңлемесінің ең көп ұшырасатуғын түрін аламыз:

$$\left(p + \frac{a}{V_m^2}\right)(V_m - b) = RT. \quad (29-4r)$$

Вириал түрде Ван-дер-Ваальс теңлемесін былай жазамыз:

$$pV_m = RT + \frac{RTb - a}{V_m} + RT \sum_{n=2}^{\infty} \frac{b^n}{V_m^n}. \quad (29-5)$$

Изотермаларды таллау үшін (29-4r) теңлемесін басқаша қолайлы етип жазамыз. Теңлемениң оң хәм шеп тәрептерін  $V_m^2$  қа көбейтип, қауысырмаларды ашып ийе боламыз:

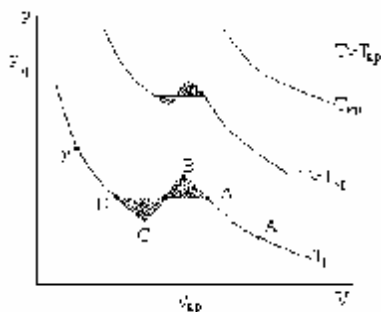
$$V_m^3 - \left(b - \frac{RT}{p}\right)V_m^2 + \frac{aV_m}{p} - \frac{ab}{p} = 0. \quad (29-6)$$

**Ван-дер-Ваальс теңлемесінің изотермалары.** Егер (29-6) ны  $T = \text{const}$  шәрті орынланған-да шешетуғын болсақ, онда  $p$  ның хәр қыйлы мәніслерінде  $V$  үш ямаса бір мәніске ийе болатуғынлығын көреміз.

Бұл теңлемени шешкенде алынатұғын  $p, V$  тегісliğіндегі изотерманың  $p = \text{const}$  туұрысын бір ямаса үш нокатта кесіп өтетуғынлығын билдиреди.

Сонлықтан Ван-дер-Ваальс теңлемесі изотермалары сүүретте көрсетілгендей түрге ийе болады.  $T_{кр}$  шамасы  $p = \text{const}$  туұрысын үш нокатты кесіуіші монотонлы емес изотерманы бір нокатта кесетуғын монотонлы изотермалардан айырып турады.  $T_{кр}$  изотермасы экспериментте алынған критикалық температурадағы изотермаға сәйкес келеді.  $T < T_{кр}$  температуралардағы изотермалар экспериментте алынған изотермалардан басқаша түрге ийе. Изотермадағы  $A'A$  хәм  $DD'$  бөлімлер газ тәрізлі хәм сұйық халларға сәйкес келеді.  $AB$  хәм  $CD$  изотермаларының қандай халға сәйкес келетуғынлығын анықлау керек болады. Себеби усы еки участкада да  $\partial p / \partial V < 0$  хәм усы бөлмлердің пайда болуы қадаған етилмейді. Экспериментте болса изотерма еки фазалы область болған  $T_1A'A F DD'$  сызықлары бойынша жүреді (2-31 сүүрет).

$AB$  хәм  $CD$  участкалары аса салқынлатылған пуу хәм аса қыздырылған сұйықлық областына сәйкес келеді. Аса салқынлатылған пуу халы - бул сондай хал, бул халда өзіннің параметрлери бойынша система сұйық халда болуы керек, бирақ қасийетлери бойынша система газ халында қалады. Ал аса қыздырылған сұйықлық - зат бул халда параметрлери бойынша газ халына өтиуі керек, бирақ қасийетлери бойынша сұйықлық болып қалуы дауам етеді.



2-31 сүүрет. Ван-дер-Ваальс изотермалары



**Аса салқынлатылған пуў хәм аса қыздырылған сұйықлық халлары абсолют орнықты халлар болып табылмайды. Хәлсиз сыртқы тәсирдин нәтижесинде система жақын тұрған тұрақты халға өтеди. Бундай хал метастабил хал деп аталады.**

**Критикалық параметрлер.**  $T > T_{kr}$  температураларында (29-6) тек бир ҳақыйқый түбирге, ал  $T < T_{kr}$  болғанда  $p$  ны базы бир мәнислеринде үш ҳақыйқый түбирге ийе болады. Температураның жоқарылауы менен усы үш түбирдин мәнислери бир бирине жақынлайды хәм критикалық температурада бир мәниске теңлеседи. Демек критикалық халда (29-6) төмендегидей түрге ийе болады:

$$(V - V_{kr})^3 = V^3 - 3V_{kr}V^2 + 3V_{kr}^2V - V_{kr}^3 = 0. \quad (29-7)$$

(26-6) хәм (26-7) теңлемелерин салыстырыў арқалы ийе боламыз:

$$V_{kr} = b + RT_{kr}/p_{kr}, \quad 3V_{kr}^2 = a/p_{kr}, \quad 3V_{kr}^3 = ab/p_{kr}. \quad (29-8)$$

(28-8) үш белгисизли  $(V_{kr}, p_{kr}, T_{kr})$  үш теңлемелер системасы болып табылады. Системаның шешими:

$$V_{кр} = 3b; \quad p_{кр} = \frac{a}{27b^2}; \quad T_{кр} = \frac{8a}{27rb}. \quad (29-9a)$$

$RT_{кр}/(p_{кр} V_{кр}) = 8/3$  шамасы критикалық коэффициент деп аталады. Ҳақыйқатында ҳәр қыйлы газлер ушын кристикалық коэффициентлер  $8/3$  тен өзгеше мәниске ийе болады хәм олардың барлығы да  $8/3$  тен үлкен мәниске ийе болады.

Усылай етип критикалық хал параметрлери Ван-дер-Ваальс теңлемесиндеги  $a$  хәм  $b$  тұрақлылары менен анықланады екен.

Солай етип Ван-дер-Ваальстинң еки тұрақлысы ушын үш теңleme орын алады екен. Бул теңлемелер егер  $r$  (29-9a) жәрдемінде анықланатуғын болса қанаатландырылады.

Бул теңлемелерди  $a$ ,  $b$  хәм  $r$  ге қарата шешсек:

$$a = 3p_{кр} V_{кр}^2, \quad b = V_{кр} / 3, \quad R = 8p_{кр} V_{кр} / (3T_{кр}). \quad (29-9б)$$

Бул теңлемелер ҳәр бир индивидуал газ ушын өзиниң газ тұрақлысын есаплаў керек екенлигин көрсетеди. Эксперимент бундай газ тұрақлысының моллик газ тұрақлысынан киши екенлигин көрсетеди.

**Ван-дер-Ваальс теңлемесине кириўши газ тұрақлысы критикалық халға жақынлағанда ҳәр бир зат ушын өзине тән мәниске ийе болады. Бул мәнис моллик газ тұрақлысынан өзгеше. Индивидуаллық газ тұрақлысының мәниси моллик газ тұрақлысының мәнисинен киши. Бул критикалық хал этирапында молекулалардың комплекслерге биригиўине сәйкес келеди. Критикалық халдан алыста Ван-дер-Ваальс теңлемесинде газ тұрақлысы сыпатында моллик газ тұрақлысын алыў**

мүмкін.

Молекулалары өз-ара тәсірлесіуі орын алатуғын хәр бир газ ушын өзіне тән хал теңлемеси бар болады. Реал газлер ушын универсал хал теңлемеси болмайды.

Сәйкес халлар нызамы: егер заттың еки келтирилген параметрлери бирдей болса үшінши параметри де бирдей болады.

Ван-дер-Ваальс теңлемесиндеги басымға дүзетиуі енгизиуі молекулалар арасындағы өз-ара тәсірлесіуі сол молекулалардың өлшемлеринен әдеуір үлкен болған аралықларға тарқалатуғынлығына сәйкес келеди. Бирақ экспериментлер молекуланың диаметринен бес есе көп қашықлықтарда тартылыс күшлериниң дерлик сезилмейтуғынлығын көрсетеди. Сонлықтан Ван-дер-Ваальс теңлемеси реал газдың қәсийетлерин тек сапалық жақтан тәриплей алады.

## § 2-30. Джоуль-Томсон эффекти

Дифференциал Джоул-Томсон эффектін есаплау. Интеграллық эффект. Ван-дер-Ваальс газиндеги Джоул-Томсон эффекти. Газлерди суйылтыу.

**Джоул-Томсон эффектиниң физикалық мәніси.** Кеңейгенде газ жұмыс ислейди. Газ изоляцияланған жағдайда газдың ишки энергиясы жұмыстың дереги болып табылады. Егер ишки энергия бөлекшелердің кинетикалық энергиясынан туратуғын болса газдың температурасы төменлеуі керек. Егер газдың кеңейиуінде жұмыс исленбесе температура өзгермеген болар еди.

Реал газде ишки энергия өзіне потенциал энергияны да алатуғын болғанлықтан жағдай басқаша болады. Молекулалар барлық ўақытта да қозғалыста болғанлықтан бөлекшелер арасындағы орташа қашықлық хәм орташа потенциал энергия хәкқында айтыуға болады. Орташа қашықлық тығызлыққа байланысly. Тығызлық қаншама көп болса орташа қашықлық соншама аз болады. Орташа қашықлық температураға да байланысly: температура қаншама жоқары болса орташа қашықлық соншама кемейеди. Температура жоқарылағанда молекулалардың кинетикалық энергиясы өседи. Сонлықтан соқлығысуі процессинде олар бир бирине жақынырақ келеди хәм бираз ўақытта бир бирине жақын аралықларда жайласады. Усындай жағдайлар орын алғанда

жыллылық алмасыуысyz реал газ кеңейгенде оның температурасының өзгеретуғынлығы түсиникли болады.

Егер газдың тығызлығы хәм температурасы жеткиликли дәрежеде үлкен болса молекулалар арасындағы орташа аралық  $r_0$  24-параграфта келтирилген сүүреттеги  $r_0$  ден киши болады.

Бул жағдайда көлем киши шамаға үлкейгенде, ал басым киши шамаға киширейгенде газдың температурасы өсиуі керек. Егер берилген басым менен температурада орташа қашықлық  $r_0$  ден үлкен болса көлемнің азмаз үлкейиуінде хәм соған сәйкес басым киши шамаға киширейгенде газдың температурасы төменлейди.

Реал газдың көлемі менен басымының усындай адиабаталық өзгеріуіндегі температураның өзгеріуі *Джоул-Томсонның дифференциал эффекти* деп аталады. Басымның үлкен мәніслерге өзгергенінде температураның киші өзгеріслерін қосып шығыу керек. Бул қосынды эффект *Джоул-Томсонның интеграллық эффекти* деп аталады.

**Джоул-Томсонның дифференциал эффектин есаплау.**  $V_1$  хәм  $V_2$  көлемлеріндегі газлерде усы көлемлерди айырып туратуғын дийуал аркалы тууырдан-тууы жыллылық алмасыу болмасын. Барлық система жыллылық өткермейтуғындай етип изоляция етилген болсын. Сонлықтан энергияның сақланыу нызамы тийкарында аламыз:

$$\Delta U_1 + p_1 \Delta V_1 = \Delta U_2 + p_2 \Delta V_2. \quad (30-1)$$

(30-1) диң еки тәрепинде турған ағза да қарап атырған муғдардағы газдың энтальпиясы болып табылады. Сонлықтан (30-1) теңлиги Джоул-Томсон эффектиниң турақлы энтальпияда жүретуғынлығын билдиреди. Бул теңлеме газдың базы бир массасы ушын төмендегидей түрге ийе:

$$H = U + pV = \text{const}. \quad (30-2)$$

Ғәрезсиз өзгеріушилер сыпатында  $T$  менен  $p$  ны қабыл етип (30-2) ден аламыз:

$$dH = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p dT + \left( \frac{\partial H}{\partial p} \right)_T dp = 0. \quad (30-3)$$

Энтальпияның дифференциалы төмендегі түрге ийе болады:

$$dH = C_p dT + \left[ V + T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \right] dp. \quad (30-4)$$

Бул аңлатпаны есапка алсақ

$$\left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p = C_p, \quad \left( \frac{\partial H}{\partial p} \right)_T = V + T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad (30-5)$$

екенлиги аламыз хәм соған сәйкес (28-3) тен аламыз

$$\left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_H = \frac{1}{C_p} \left[ T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p - V \right]. \quad (30-6)$$

Бул формула Джоул-Томсонның дифференциал эффектин тәриплейди.

Идеал газ ушын  $\left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{R}{p} = \frac{V}{T}$  хәм, соған сәйкес,  $\left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_H = 0$ , яғный Джоул-Томсон эффекти болмайды.

**Интеграллық эффект.** Джоул-Томсон процесси квазистатикалық Джоул-Томсон эффектлери избе-излиги түрінде берилиуі мүмкин. Хәр бир квазистатикалық эффектте басым  $dp$  шамасына өзгереді. Усындай процесслер избе-излиги ушын

$$T_2 - T_1 = \int_{p_1}^{p_2} \left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_H dp = \int_{p_1}^{p_2} \left[ T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p - V \right] dp. \quad (30-7)$$

(30-7) интеграл Джоул-Томсон эффектинің формуласы болып табылады.

**Ван-дер-Ваальс газіндегі Джоул-Томсон эффекти.** Ван-дер-Ваальс теңлемесі үшінші дәрежелі теңleme болғанлықтан улыўма жағдайда  $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$  туўындысын есаплаў курамалы математикалық процедура болып табылады. Сонлықтан (30-6) дағы  $a$  хәм  $b$  ларға қарата сызықлы болған ағзаларды есапқа алалатуғын жеткиликли дәрежеде сийреклетилген газди қараў менен шекленеміз.

Ван-дер-Ваальс теңлемесинің вириаллық түрін жазамыз:

$$V = \frac{RT}{p} + \frac{1}{pV} (RTb - a) = \frac{RT}{p} + \frac{1}{RT} (RTb - a) = \frac{RT}{p} + b - \frac{a}{RT}. \quad (30-8)$$

Бул теңлемеден

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{R}{p} + \frac{a}{RT^2} \quad (30-9)$$

екенлиги келип шығады. Демек дифференциал эффект ушын теңleme төмендегидей түрге ийе болады:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = \frac{1}{C_p} \left[ \frac{TR}{p} + \frac{Ta}{RT^2} - \frac{RT}{p} - b + \frac{a}{RT} \right] = \frac{1}{C_p} \left[ \frac{2a}{RT} - b \right]. \quad (30-10)$$

Бул формуладан жеткиликли төмен температурада  $\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H > 0$ , яғный газ кеңейгенде салқынлайды. Ал жеткиликли жоқары температурада  $\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H < 0$ , яғный газ кеңейгенде қызады. Газдің усындай қасиеті Джоул-Томсон эффектинің физикалық мәнісине толық сәйкес келеді.  $\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = 0$  ге сәйкес келіуші температура (усы температурада Джоул-Томсон эффектинің белгісі өзгереді) **инверсия температурасы** деп аталады:

$$T_{inv} = 2a/(Rb). \quad (30-11)$$

Джоул-Томсонның интеграл эффектін есаплаў ушын энтальпияның тұрақтылық шәрті болған  $H = U + pV = \text{const}$  аңлатпасынан пайдаланамыз. Мейли ыдыстың өткелінен өтпестен бурын газ  $V$  көлеміне, ал өткеннен кейін  $V'$  көлеміне ийе болған болсын. Газдің дәслепкі тығызлығына шек қоймаймыз, ал кейінгі халда жеткиликли дәрежеде сийреклетилген деп есаплаймыз. Бундай жағдайда энтальпияның тұрақтылық шәртінен

$$C_v T - a/T + pV = C_v T' + p'V' = C_v T' + RT'. \quad (30-12)$$

Штрихы бар шамалар кейінгі халға, ал штрихы жоқлары дәслепкі халға тийісли. Ван-дер-Ваальс теңлемесінен

$$pV = RTV/(V-b) - a/V = RT + bRT/(V-b) - a/b \quad (30-13)$$

екенлиги келип шығады. Сонлықтан (28-12) ден аламыз:

$$T'-T = \Delta T = \frac{1}{C_p} [(RTb/(V-b) - 2a/V). \quad (30-14)$$

$C_p = C_v + R$  екенлиги белгили. Бул формула Джоул-Томсонның интеграллық эффектинин формуласы болып табылады. Эффекттиң белгиси  $\Delta T = 0$  нокатында өзгереді, яғный

$$(RTb/(V-b) - 2a/V = 0, \quad (30-15)$$

$$T = \frac{2a}{Rb} (1 - b/V).$$

**Газлерди сұйылтыу.** Егер газ критикалық температурадан төмен температураларда тұрса оны қысыу аркалы сұйық халға өткеріу мүмкін. Бірақ көпшилик газлер ушын критикалық температура жүдә төмен. Мысаллар келтиремиз:

гелий 5.3 К;  
водород 33 К;  
азот 126.1 К  
кислород 154.4 К.

Газлерди нормал атмосфералық басымларда алыу хәм сақлау техникалық жақтан аңсатқа түседі. Бундай жағдайларда атмосфералық басымдағы сұйық халға өтиу температуралары:

гелий 4.4 К;  
водород 20.5 К;  
азот 77.4 К  
кислород 90 К.

Газди сұйылтыу ушын көпшилик жағдайдарда төмендеги усулды қолланады:

Комната температурасында газ изотермалық жағдайда бир неше жүзлеген атмосфера басымға шекем қысылады (ағып тұрған сууды қолланыу жолы менен қысылып атырған газдің температурасы турақлы етип ұсап тұрылады). Буннан кейин адиабаталық жол менен ямаса Джоул-Томсон процессинде газ кеңейтиледі. Еки жағдайда да газ салқынлайды. Буннан кейин бул салқынлатылған газ жоқары басымға шекем қысылған газдің екінши порциясын салқынлатыу ушын қолланылады. Солай етип газдің екінши порциясы кеңейгенде бирінши порциясына салыстырғанда әдеуір төмен температураға ийе болады. Усындай жоллар менен газдің үшінши, төртінши хәм басқа да порциялары зәрүрли температураға жеткенше салқынлатылады.

Хақыйқый хәрекет етиуши машиналарда салқынлатылған газдің порциясының бир бөлими қысылыу стадиясына қайтарылады. Буннан кейин Джоул-Томсон процессинде ямаса адиабаталық кеңейиу жолы менен салқынлатылады. Усы процесслер жүретуғын дүзилис **жыллылық алмастырыушы** деп аталады. Адиабаталық кеңейиу салдарынан газ салқынлайтуғын дүзилиси **детандер** деп атайды.

**Затлардың 0 К қасындағы қасийетлери.** Жыллылық сыйымлылығы  $C_v$  оң мәниске ийе функция болғанлықтан ишки энергия  $U$  температураның монотонлы функциясы болып табылады.

Температураның төменлеуі менен ишки энергия кемейеди хәм 0 К де өзиниң ең минималлық мәнисине жетеди. Сонлықтан **0 К де системаның барлық бөлімлериниң ишки энергиясы өзиниң минимум мәнисине жетеди, яғный системаның қалеген бөліми минимал энергияға ийе тийкарғы халында турады.**

$\delta Q = TdS$  аңлатпасынан температура төменлегенде энтропияның кемейетуғынлығы келип шығады. Өзиниң кемейуі барысында энтропия белгили бир мәниске умтылама деген сорау тууылады. Бул сорауға **Нернс принципи** жууап береді. Бул принцип термодинамиканың биринши хәм екинши басламаларынан келтирилип шығарылыуы мүмкин болмағанлықтан **термодинамиканың үшінши басламасы** деп те аталады. Энтропия 0 К температураға жақынласқанда энтропия анық бир шекке умтылатуғын болғанлықтан бул принцип 0 К де системаның бир тең салмақлық халдан екинши өтиуі энтропияның өзгерисисиз әмелге асады деп тастыйықлайды. Бул тастыйықлаудан

Энтропия 0 К температурада системаны тәриплейтуғын параметрлердиң мәнислерине ғәрезли емес.

деп жууақ шығарамыз.

Энтропияның 0 К температурадағы мәниси анықланбаған. Сонлықтан бул мәнисти 0 ге тең деп қабыл етиу қолайлы болады.

Усындай етип анықланған энтропия **абсолют энтропия** деп аталады. Оның системаның қалеген халындағы мәниси

$$S = \int_{T=0}^T \frac{\delta Q}{T}$$

интегралын есаплау арқалы анықланады.

Нернст принципнен бир қатар әхмийетли жууақлар шығарылыуы мүмкин. Ең дәслеп бул принциптен

0 К температураға шекли сандағы операциялар жәрдемінде жетиу мүмкин емес

екенлиги келип шығады.

**Реал (хақыйқый) газде тартылыс күшлери менен ийтерилис күшлери арасында турақлы қарсы турыу орын алады. Егер басым базы бир шамаға өзгергенде молекулалар арасындағы өз-ара тәсирлесу энергиясы кемейетуғын болса газ қызады, ал сол энергия үлкейген жағдайда газ салқынлайды. Бул Джоул-Томсон эффектиниң белгисин анықлайды. Эффект басымның хәр қыйлы мәнислеринде хәр қыйлы белгилерге ийе болыуы мүмкин.**

**0 К ге жақынлағанда системаның барлық бөлімлериниң ишки энергиясы өзиниң ең киши мәнисине, энтропия - анық мәниске ийе болған шекке умтылады. Системаны бир теңсалмақлық халдан екинши теңсалмақлық халға өткизетуғын процесслер 0 К де энтропияның өзге-**

риўисиз әмелге асады.

**0 К температураға шекли санлағы операциялар жәрдемінде жетиў мүмкин емес (термодинамиканың үшінши басламасы).**

**Джоул-Томсонның дифференциал эффектиниң белгиси ҳәр қыйлы басымларда ҳәм температураларда ҳәр қыйлы болады. Джоул-Томсонның интеграллық эффектиниң белгиси де араметрлердиң өзгериў аймағында ҳәр қыйлы болыўы мүмкин.**

## § 2-31. Бет керими

Еркин бетлик энергия. Бет керими. Бет кериминиң пайда болыў механизмлери. Бет кериминиң әпиўайы көринислери. Еки суйықлық арасындағы айырылып турыў шегарасындағы тең салмақлық шәрти. Суйықлық-қатты дене шегарасындағы тең салмақлық шәрти. Иймейген бет астындағы басым. Капилляр кубылыслар.

**Еркин бетлик энергия.** Суйық ҳал молекулалар арасындағы өз-ара тартысыўға сәйкес келиўши потенциал энергияның абсолют мәниси кинетикалық энергиядан көп болған жағдайда пайда болады. Суйықлықтағы молекулалар арасындағы тартылыс күшлери молекуланы суйықлық ийелеп турған көлемде ушлап турыўды тәмийинлейди. Солай етип суйықлықта оның көлемин шеклеп туратуғын бет пайда болады. Берилген көлемди шеклеп туратуғын бет формаға байланыслы болады. Геометриядан берилген көлемди шеклеп туратуғын ең минимал бетке шар ийе екенлиги мәлим.

*Егер беттиң пайда болыўы изотермалық жол менен әмелге асырылса, терис белгиси менен алынған потенциал бетлик энергия усы бетти пайда этиў ушын жумсалған энергияға тең болады.*

Екинши тәрәптен изотермалық процеслерде потенциал энергияның тутқан орнын еркин энергия  $F$  ийелейди. Демек

$$dF = -dA. \quad (31-1)$$

Бул теңликтеги  $dA$  арқалы  $dF$  энергиясының пайда болыўына байланыслы болған жумыстың мәниси белгиленген.

Беттиң бир теклигинен еркин бетлик энергияның беттиң майданына пропорционал екенлиги келип шығады:

$$F = \sigma S. \quad (31-2)$$

Бул формуладағы  $\sigma$  бетлик еркин энергияның салыстырмалы тығызлығы.

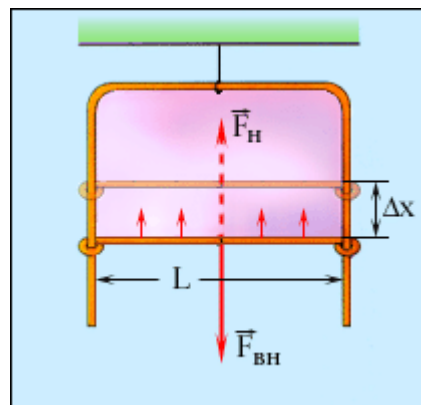
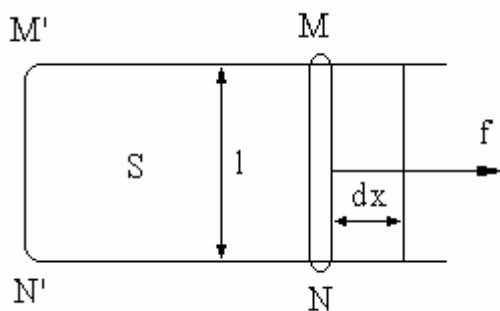
**Бет керими.** Механикадағы жағдайдағыдай система ең кем потенциал энергияға жетиўге умтылады. Усындай ҳал ең орнықты ҳал болып табылады. Термодинамикада система изотермалық шараятларда ең аз еркин энергиясы бар ҳалға жетиўге умтылады. Сонлықтан

**суйықлықтың бети қысқарыўға умтылады. Усыған байланыслы суйықлық-**

**лық беті бойынша бет керими деп аталатынын күштер тәсір етеді.**

Бұл жерде сұйықтық бет тегісliğінде барлық бағыттар бойынша изотропты керілген жуқа резина пленка сыпатында қабыл етіледі.

Бет керимінің бар екенлігі сабын көбіктері жәрдемінде анық көрінеді. Егер сұйықтағы MN жиілікке сымы сүйкеліссіз қозғалатынын болса, онда бет керім күштері бұл сымды MM' хәм NN' бағытында тартады хәм пленка майданы кемейеді. Пленканың майданын үлкейтіу үшін сымға  $f$  күшін түсіріу керек. Сым оң тәрепке қарай  $dx$  аралығына қозғалғанда  $dA = f dx$  жұмысы іспленеді. Ал сабын пленкасының майданы  $dS = Q dx$  шамасына үлкейеді. Сонлықтан



2-32 сұйрет. Бет керимін есаплау үшін сабын пленкасын пайдаланыу.

Сымнан соғылған рамканың қозғалыушы бөлімінің сыртқы  $F_{ВН}$  хәм бет керими күштері  $F_H$  теңлескен моментіндегі аұхалы.

$$dF = 2\sigma dS = -f dx = f dS / l. \quad (31-3)$$

Бұл формуладағы 2 пленканың екі бетінің бар болғанлығынан келип шыққан;  $f / (2l) - MN$  узынлығының бир бирлігине екі бет тәрепінен тәсір етеуінің күш. Сан шамасы бойынша бұл күш бетлік еркин энергияның тығызлығына тең. Өлшем бирлігі  $1 \text{ Дж/м}^2 = 1 \text{ Н/м}$ . Сонлықтан  $\sigma$  **беттік керім** деп аталады. Хәр қандай сұйықтықтар үшін  $10^{-2}$  ден  $10^{-1} \text{ Н/м}$  ге шекемгі хәр қандай мәніслерге ийе болады. Мысалы

эфирде  $1.71 \cdot 10^{-2}$ ;  
ацетонда  $2.33 \cdot 10^{-2}$ ;  
бензолда  $2.89 \cdot 10^{-2}$ ;  
глицеринде  $6.57 \cdot 10^{-2}$ ;  
сууда  $7.27 \cdot 10^{-2}$ ;  
сынапта 0.465.

Бұл жерде өлшем бирлік Н/м лерде берілген.

**Бет керимінің пайда болыу механизмі.**  $\sigma$  менен тәріппленетуының еркин энергияның салыстырмалы тығызлығы сұйықтықтың үлкен емес беттік қатламында локалласқан хәм, сонлықтан, жуқа беттік қатламда тәсір етеді. Сонлықтан да жуқа беттік қатлам сұйықтықты қоршап туратуының резина пленкадай болып хызмет етеді. Резина қабықтан паркы, сұйықтық беттің формасының өзгеріуіне ғәрезсіз барлық уақытта да бирдей бет кериміне ийе.

Бет керими сұйықтықтың беті тийіп турған заттың қасиетлеріне байланысly. Бұл әсіресе  $\sigma$  ны еркин энергия тығызлығы деп интерпретациялауда анық көрінеді. Себебі сұйықтық тийіп



турған заттың молекулалары да усы сұйықтың бетлік қатламындағы молекулалары менен тәсир етиседи хәм молекулаларды сұйықтың ишине тартыушы күшлерди өзгертеди. Бул бет керими  $\sigma$  ның өзгеретуғынлығын аңлатады. Сонлықтан бет керими хакқында гәп етилгенде тек сұйықтың өзи емес, ал усы сұйықлық тийисип турған зат та есапқа алыныуы керек. Яғный  $\sigma$  бир бирине тийисип турған еки орталыққа тийисли еки индекс пенен тәмийинленген болыуы керек, мысалы  $\sigma_{12}$ ,  $\sigma_{23}$  х.т.б. Еки сұйықты бөлип турған беттеги бет керими еркин бет керимине салыстырғанда кем болыуы кереклиги түсиникли. Мысалы су менен эфирди бөлип турған беттиң керими 0.0122 Н/м, ал су-бензол жағдайында 0.0336 Н/м.

Қатты дене менен сұйықты айырып туратуғын бетте де бет керими кемейеди. Мысалы өжире температураларында сынаптың еркин бетиндеги  $\sigma = 0.465$  Н/м, ал су менен тийисиу бетинде 0.427 Н/м, спирт пенен 0.399 Н/м.

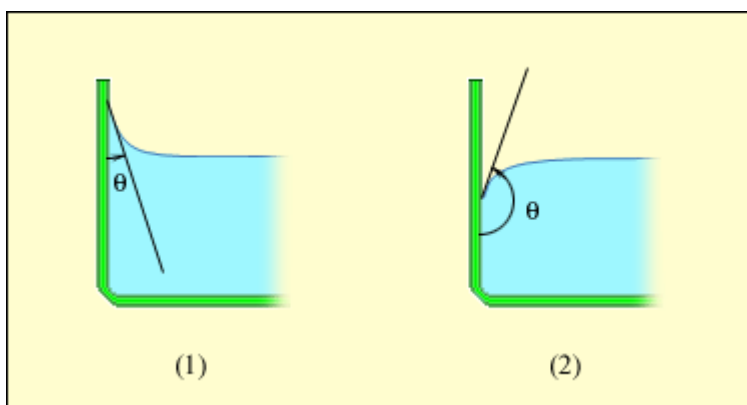
**Сұйықлық-қатты дене шегарасындағы тең салмақлық шәрти.** Егер сұйықлық ыдысқа қуйылған болса, онда сұйықтың ыдыстың вертикал дийуалы менен тийисиуи еки түрли болады. Егер сұйықлық дийуалға жуғатуғын болса а) сұүреттеги аұхал жүзеге келеди. Жуқпайтуғын жағдайда б) аұхал орын алады. Тап сол сыяклы сұйықты жүзетуғын денелер жағдайында да еки аұхал бақланады. Егер сұйықлық денеге жуғатуғын болса в) сұүретте көрсетилген аұхал бақланып сұйықтың көтериу күши кемейеди. Ал жуқпайтуғын сұйықлық жағдайында (г-сұүрет) көтериу күши артады. Усындай кубылыстың салдарынан, мысалы, гейпара насекомалар суудың бет кериминен суу бетинде жууырып жүре алады.

**Майысқан бет астындағы басым.** Бундай басымды есаплау үшін сабын көбигин қараймыз. Атмосфералық басымды көбик ишиндеги  $p'$  басымы хәм сұйықтың бет керими теңестирип тұрады. Көбиктиң ишиндеги басым көбейгенде, оның радиусы  $dr$  шамасына артады хәм  $4\pi r^2 p' dr$  жұмысы исленеди. Бул жұмыс көбик бетиниң  $\sigma dS$  еркин энергиясына айланады,  $dS$  сабын көбигиниң ишки хәм сыртқы бетлериниң өсимлериниң қосындысы. Яғный  $dS = 2d(4\pi r^2) = 298\pi r dr$ . Энергияның сақланыуы нызамы бойынша

$$4\pi r^2 p' dr = 2\sigma 98\pi r dr. \quad (31-4)$$

Буннан

$$p' = 292\sigma/r. \quad (31-5)$$



2-33 сұүрет. Жуғатуғын (1) хәм жуқпайтуғын (2) сұйықлықлар жағдайындағы сұйықлық пенен ыдыс дийуалы арасындағы көринислер.

Бул басым сабын көбигиниң иймейген еки бети тәрәпинен пайда етиледі. Бир бет еки есе кем басым пайда етеді:

$$p = p'/2 = 2\sigma/r. \quad (31-5a)$$

Улыўма жағдайда иймеклик еки иймеклик радиусы жәрдемінде анықланады. Сонлықтан

$$p = s \left( \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \quad (31-6)$$

Бул формула **Лаплас формуласы** деп аталады.  $r_1 = r_2$  болғанда бул формула (31-5) ке өтеди.

**Капилляр кубылыстар.** Ыдыстың дийўалы менен тәсир етискенде бет керими суйықлықтың қәдін көтеріўге (а сүүрет) ямаса төменлеетіўге умтылады (б сүүрет).

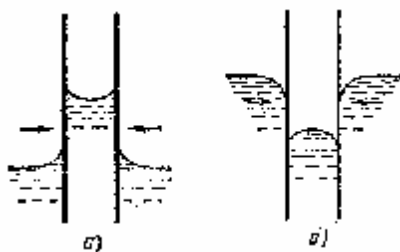
Егер ыдыстың дийўалына суйықлық жуғатуғын болса суйықлық көтеріледі. Жуқпайтуғын жағдайда суйықлықтың қәдді төмен түседі. (31-5) формулаға сәйкес

$$\rho gh = 2\sigma/R = 2\sigma \cos\theta/r. \quad (31-7)$$

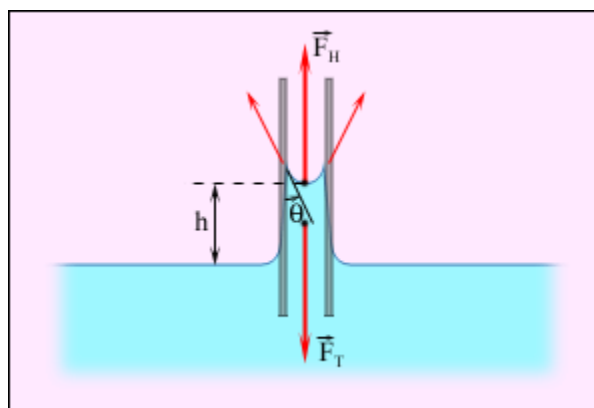
Бул формулада  $\rho$  - суйықлықтың тығызлығы,  $R$  - суйықлық бетинің иймеклик радиусы,  $r$  - трубканың радиусы ( $r = R \cos\theta$ ). Демек

$$h = 2\sigma \cos\theta/(\rho g r). \quad (31-8)$$

Усындай жоллар менен суйықлықтың қәдді төтменлеген жағдайдағы тереңлик те есапланады. (31-8)-формуладан бийикликтің найдың радиусына кери пропорционал екенлиги көринип тұр. Капилляр най деп аталатуғын жиңишке найларда жуғатуғын жағдайда суйықлық үлкен бийикликлерге көтеріледі. Сонлықтан да қарап атырған жағдайдағы бет керими капилляр бет керими деп аталады.



2-34 сүүрет. Капиллярлық кубылыстар.



Жуғатуғын суйықлықтың капилляр түтикшеде көтерілиўин есеплаў ушын арналған сүүрет.

## § 2-32. Суйықлықлардың пуўланыўы хәм қайнаўы

Динамикалық тең салмақлық. Пуў-суйықлық системасы. Суйықлықтың иймейген бети қасындағы тойынған пуў басымы. Қайнаў. Аса қыздырылған суйықлық. Көбик камералар. Аса суўытылған пуў. Вильсон камерасы.

**Пуўланыў.** Жоқарыда айтылғанындай молекулалардың бир бири менен тәсирлесіўинің себебинен суйықлықтың бетинде беттиң пайда болатуғынлығы талқыланды. Бул бет молекулалардың суйықлықты таслап кетіўине жол қоймайды. Бирақ жыллылық қозғалысларының салдарынан молекулалардың айырым бөлегі суйықлықты таслап кеткендей жеткиликли тезликке ийе

болады. Бул кубылыс **пуўланыў** деп аталады. Пуўланыў қалеген температурада бақланады, бирак оның интенсивлиги температураның көтерілиўи менен жоқарылайды.

**Динамикалық тең салмақлық. Пуў-суйықлық системасы.** Егер суйықлықты таслап кеткен молекулалар суйықлықтан үлкен аралықларға қашықласа, ақыр-аяғында барлық суйықлық пуўланып кетеди. Егер сол молекулалар үлкен қашықлықларға кетпесе. Ал бир ыдыстың ишинде сақланатуғын болса, процесс басқаша раўажланады. Суйықлықты таслап кеткен молекулалар пуўды пайда етеди. Пуў молекулалары суйықлыққа жақынлағанда тартысыў күшлери тәсиринде суйықлыққа қосылып пуўланыў кемейеди.

**Пуўдың тығызлығы артқанда белгили бир ўақыт ишинде суйықлықты таслап кеткен молекулалар саны сондай ўақыт ишинде суйықлыққа қайтып келген молекулалар санына тең болады. Бундай ҳалды динамикалық тең салмақлық ҳал деп аталады. Динамикалық тең салмақлық ҳалдағы пуўды тойынған пуў деп атаймыз.**

Пуў газ емес. Газ бул берилген температура менен басымдығы заттың агрегат ҳалы. Пуў заттың агрегат ҳалы болып табыламайды. Себеби берилген температура менен басымды агрегат ҳал суйықлық болып табылады. Усыған байланыслы пуўдың қасийетлери газдың қасийетлеринен айырылады. Мысалы идеал газлерде басым көлемге дәл кери пропорционал. Усындай ғәрезлилик реал газлерде де жеткилики дәлликте орынланады. Тойыныўға жақынласқан пуўда болса (әсиресе тойынған пуўда) басым көлемге сезилерликтей байланыслы емес, ал тойынған пуўда болса басым көлемге байланыслы емес. Турпайы жуўықлаўда газ ызамларын тойынбаған пуўға қолланыўға болады.

**Қайнаў.** Суйықлықты қыздырғанда тойынған пуўдың басымы сыртқы басымға тең болғанда суйықлық пенен тойынған пуў арасында тең салмақлық орнайды. Суйықлыққа қосымша жыллылық берилсе сәйкес массаға ийе болған суйықлықтың пуўға айланыўы орын алады. Усындай жағдайда суйықлықтың интенсивли түрде пуўға айланыўы суйықлықтың барлық көлеми бойынша әмелге асады. Бул процесс қайнаў деп аталады.

Тойынған пуўдың басымы сыртқы басымға тең болған температура қайнаў температурасы деп аталады. Басым үлкейсе қайнаў температурасы көтеріледі, басым кемейсе қайнаў температурасы төменлейди.

**Аса қыздырылған суйықлық.** Енди аса қыздырылған суйықлықтың пайда болыўын түсиндириўге болады. Егер суйықлықтың қурамында басқа қосымталар хәм көбикшелер болмаса, қайнаў температурасына жеткенде суйықлықта көбикшелер пайда болыўға умтылыў орын алады.

Усындай көбикше суйықлықтың ишинде пайда болғанлықтан хәм көбикше ишиндеги пуў суйықлықтың тегис бетине салыстырғанда (тегис бети ушын) тойынған болса да суйықлықтың иймейген бетине салыстырғанда тойынған болмай қалады. Сонлықтан көбикше тез арада суйықлыққа конденсацияланады хәм көбикше жоғалады.

**Көбикшели камералар.** Егер аса қыздырылған суйықлық арқалы зарядланған бөлекше ушып өтегуғын болса, бул бөлекше өз жолында суйықлық молекулаларын ямаса атомларын ионластырады. Нәтийжеде ушыўшы бөлекше молекула ямаса атомға өз энергиясының бир бөлегин береді хәм ақыбетинде суйықлықтың қайнаўын, яғный көбикшелердің пайда болыўын болдырады. Басқа сөз бенен айтқанда аса қыздырылған суйықлық зарядлы бөлекшениң траекториясы бойынша қайнайды хәм көбикшелерден туратуғын из пайда болады. Сонлықтан биз сол траекторияны анық көриўимиз хәм сўўретке алыўымыз мүмкин.

Бул фото сўўретлер зарядланған бөлекшелердің қозғалысын, басқа да бөлекшелер менен тәсир етисийүн үйрениў ушын үлкен әхмийетке ийе. Эксперименталлық изертлеўлерде суйықлық ретинде әдетте суйық водород қолланылады. Бундай усул элементар бөлекшелерди изертлегенде кеңнен қолланылады.

**Аса суўтылытған пуў.** Базы бир температурада тойынған пуў төменирек температурада аса тойынған пуў болып табылады. Сонлықтан температура төменлегенде тойынған пуўдың бир бөлеги суйықлыққа айланады. Бул кубылыс **конденсация** деп аталады. Әдеттегідей жағдайларда суў пуўлары пуўдың барлық көлеми бойынша майда тамшылар - думан түрінде конденсация басланады. Бірақ усы пуў жайласқан хаўа хәр қандай қосымталардан жеткиликли дәрежеде тазаланған болса пуў суйықлыққа айланбайды. Усының менен бирге аса суўтылытған пуў деп аталыўшы метастабил хал жүзеге келеди.

Тойынған пуў салқынлатылғанда суйықлықтың майда тамшылары пайда болады. Бірақ бул тамшылар көп ўақыт жасай алмайды. Себеби сол тамшылар пайда болған тойынған пуў өз гезегинде тамшының иймейген бети ушын тойынбаған пуў болып табылады. Сонлықтан тамшылар суйықлықлары тез арада пуўланады хәм тамшылар жоғалады.

**Вильсон камерасы.** Аса салқынлатылған пуўда ушып баратырған зарядланған бөлекше өзиниң жолында пуў молекулаларын ионластырады. Өз гезегинде ионлар конденсация орайлары болып табылады хәм нәтийжеде суйықлық тамшылары пайда болады. Усының нәтийжесинде траектория бойлап думан пайда болады хәм траектория көринетуғын болады. Бул зарядланған бөлекшелерди, усы бөлекшелердиң басқа бөлекшелер менен тәсирлесиўин изертлеўге мүмкиншилик береді. Усындай принципте ислеитуғын әсбап **Вильсон камерасы** деп аталады. Вильсон камерасы элементар бөлекшелерди изертлеўде үлкен орын ийеледі.

Неликтен ионлар конденсация зародышлары болып табылады? Бул конденсация энергиясы, бет энергиясы хәм кулон энергиясы балансының салдары болып табылады.

## § 2-33. Осмослық басым

Осмослық басымның (диффузиялық басымның) пайда болыўы. Осмослық басым ызымалары.

Осмослық басым еритпелерде орын алады. Сонтықтан бул параграфта гәп етилетуғын мәселелер еритпелер физикасына тийисли мәселелер болып табылады.

**Еритпе деп еки ямаса бирнеше затлардың физикалық жақтан бир текли (яғный гомоген) араласпасына айтады.**

Физикалық бир теклилик (гомогенлик) молекулалардың теңдей араласыўы менен әмелге асырылады. Усындай қасиетлери бойынша еритпелер механикалық араласпалардан айрылады. Механикалық араласпада заттың макроскопиялық бөлекшелери (молекулалары емес) араласқан. Егер еритпедіе бир заттың муғдары екінши заттың муғдарынан көп болса, көп болған зат **еритиўши (ериткиш)**, ал басқасы **ериген зат** деп аталады.

Ерийтуғын заттың ериткиште ериў процесси әдетте **жыллылықтың бөлинип шығарылыўы** ямаса **жыллылықтың жутылыўы** менен әмелге асады. Егер ериў процессинде жыллылық бөлинип шықса жыллылық эффекти оң мәниске ийе, ал жыллылық жутылса жыллылық эффекти терис деп есапланады.

**Ериў жыллылығы деп ериткиште ериўши заттың 1 моли еригенде бөлинип шығатуғын жыллылыққа айтамыз.**

Төменде базы бир затлар ушын ериў жыллылығының мәнислери келтирилген:

нашатыр ( $\text{NH}_4\text{Cl}_2$ , қаттысы)

- 16.5 қДж/моль;

калий гидроокиси (KOH, қаттысы)	+ 54.2 кДж/моль;
күкірт кислотасы (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , сұйық)	+ 74.5 кДж/моль.

Улыұма жағдайда қатты затлар сұйықлықтарда ерип бір текли орталық пайда ететұғынлығы мәлим. Бірақ еритпе бір бири менен реакцияға кириспейтұғын газлердің әпиұайы араласпасы емес. 1865-1887 жыллары жүргизилген тәжирийбелеринде Д.И.Менделеев еритпениң көлеминиң ериткиш пенен ериген заттың көлемине тең болмайтұғынлығын бақлады. Ериұ процесси жыллылықтың жутылыұы ямаса температураның жоқарылаұы менен әмелге асады. Менделеев ериткиш пенен ериген заттың белгили бир салмақ қатнасларына сәйкес келетұғын айрықша ноқатлардың бар болатұғынлығын анықлады. Усылардың барлығы да ериткиш пенен ериген зат молекулаларының арасында өз-ара тәсирлесийұдың бар екенлигин, бул тәсирлесийұге белгили бир энергияның сәйкес келетұғынлығын және еритпениң химиялық қоспаларға жақын екенлигин көрсетеди. Бундай эффектлердің хәлсиз еритпелерде (ериген затлардың концентрациясы аз болған жағдай) тутқан орнының нәзерге алмас дәрежеде екенлиги тәбийий нәрсе. Буннан былай биз ериген заттың бир молекуласының ериткиштиң көп санлы молекулаларына сәйкес келетұғын аса хәлсиз еритпелерди қарастырамыз. Бундай жағдайда ериген зат молекулалары арасындағы тәсирлесийұ хәлсиз болады хәм бундай көз-қараста газ молекулаларына усайды. Бірақ усының менен бирге ериген зат молекулалары менен ериткиш молекулалары арасында үзликсиз соқлығысыұ орын алатұғын болғанлықтан ериген зат молекулалары қыйыншылық пенен қозғалады хәм усы арқалы газ молекулаларынан парқланады.

**Осмослық басымның пайда болыұ механизми.** Мейли базы бир заттың еритпеси хәм таза ериткиш ярым өткизийұши дийұал менен ажыратылған болсын. Дийұал ериген заттың молекулаларын өткермейтұғын, тек ғана ериткиштиң өзін қана өткеретұғын болсын. Бундай өткел көбинесе өсимликлерден ямаса ҳайұанлардан алынады. Физикалық тәжирийбелер ушын жасалма түрде алынған ярым өткизгиш дийұал қолланған қолайлы. Бундай пленкалар қатарына [Cu<sub>2</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>] бирикпеси киреди хәм олар суұ молекулаларын өткереді, ал көплеген еритилген затларды (мысалы қантты) өткермейди.

Еритпе таза ериткиштен жоқарыда айтылғандай ярымөткизгиш дийұал арқалы ажыратылған болса, бул дийұал арқалы ериткиш молекулалары еритпе тұрған тәрепке өте баслайды. **Бул қубылысты осмос деп атаймыз.** Жеткиликли ұақыт өткеннен кейин тең салмақлық хал орнайды хәм ериткиш молекулалары өз-ара өткел арақалы еркин тәсир етиседи. Тең салмақлық халда өткелге еки тәрептен ериткиш тәрепинен түсирилетұғын басым бирдей болыұы керек. түсириледі. Демек өткелдің бир тәрепинен түсетұғын басым екинши тәрептен түсетұғын басымға тең болмай шығады. Нәтийжеде таза ериткиштиң қәдди еритпениң қәддинен төмен болады. Егер дәслеп еки тәрептеги сұйықлықтың қәдди теңдей болған болса, ериткиштиң еритпе тәрепине өтиұиниң салдарынан еритпениң қәдди көтериледи. Ярым өткизгиш өткел арқалы ериткиштиң өтиұи осмос деп аталады.

**Таза ярым өткизгиш дийұал менен айрылып қойылған ериткиш хәм еритпе арасындағы пайда болған басымлар айырмасы осмослық басым деп аталады.**

**Осмослық басым нызамлары.** Сұйық еритпелердеги ериген заттың молекулаларын сийреклетилген газ молекулалары сыпатында қараұға болады. Олардың кинетикалық энергиясы тек температураға ғәрезли болады. Осмослық басым р сийреклетилген газдың басымына тең хәм идеал газлер ушын төмендегидей формула жәрдеминде есапланады:

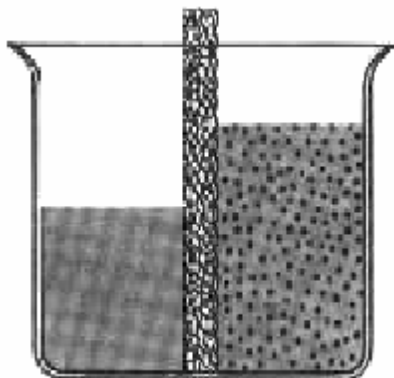
$$p = \frac{nkT}{V} = \frac{vRT}{V}. \quad (33-1)$$

V көлеміндеги ериген зат молекулаларының саны n арқалы белгиленген. v - молекулалардың моллер саны. (33-1) Вант-Гофф нызамын аңғартады.

Хәлсиз еритпнениң осмослық басымы ериткиш пенен ериген заттың тәбиятына ғәрезли емес, ал тек ғана ериген заттың моллик концентрациясына байланысly.

Вант-Гофф формуласынан төмендегидей жуўмақлар келип шығады:

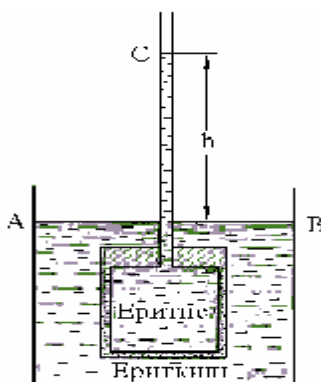
1. Турақлы температурада ериген хәр бир заттың осмослық басымы  $p$  сол заттың концентрациясы  $C$  ға туўры пропорционал;



2-35 сүүрет.

2. Концентрация турақлы болғанда ериген хәр бир заттың осмослық басымы  $p$  еритпнениң абсолют температурасы  $T$  ға туўры пропорционал;

3. Бирдей концентрацияларда хәм бирдей температураларда ериген хәр түрли затлардың осмослық басымлары  $p$  олардың молекулалық самақларына кери пропорционал.



2-36 сүүрет. Осмослық басымды өлшейтуғын осмометр деп аталатуғын әсбаптың сүүрети. АВ хәм С сызығы арасындағы суйықлық бағанасының салмағы осмослық басымның өлшеми сыпатында хызмет етеди:  $P_{osm} = \rho gh$ . Бул жерде  $\rho$  - еритпнениң тығызлығы,  $h$  еритпе бағанасының бийиклиги.

Ван-Гофф ызамы теңлемесиниң идеал газ халы теңлемесине уқаслығы еритилген заттың молекулаларының сол молекулалардың концентрациясы жоқары болмағанда идеал газ молекулаларындай қасийетке ийе болатуғынлығын көрсетеди. Сонлықтан Ван-Гофф ызамын былайынша айтамыз:

***Еритпнедеги еритилген зат усы зат газ тәризли халда еритпе ийелеген көлемде хәм температурада жайласқан жаздайда пайда этиўи керек басымға тең басым пайда етеди.***

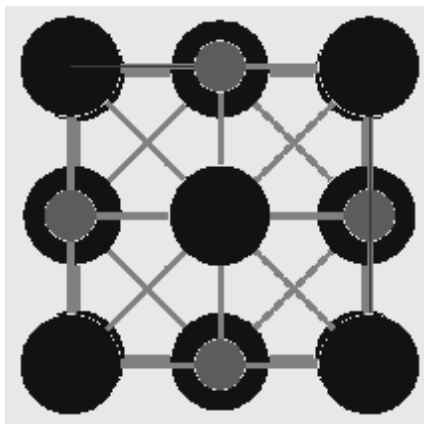
Хәлсиз еритпелердиң көпшилигинде (33-1)-формула дәл нәтийжелер береди. Бирақ бир қатар етитпелерде (мысалы органикалық емес дузлардың еритпелеринде) басым (33-1) дегиден әдеўир артық болып шығады. Себеби бундай дузлар еригенде молекулалары бир неше бөлекшелерге (ионларға) ыдырайды. Бундай кубылыс диссоциациялану деп аталады. Нәтийжеде еритпнениң көлем бирлигиндеги молекулалардың концентрациясы  $n$  артады хәм соған сәйкес осмослық басым артады.

(33-1)-формулаға бағынатуғын еритпелер электр тоғын өткізбейди, ал осмослық басымы бул формуладағыға қарағанда үлкен болатуғын еритпелер электр тоғын жақсы өткізеди. Бундай еритпелер әдетте электролитлер деп аталады.

## § 2-34. Қатты денелер симметриясы

Симметрияның анықтамасы. Симметрия көшерлері. Симметрия тегисликтері. Симметрия орайы. Симметрияның нокатлық топарлары. Трансляциялық симметрия. Ашық хәм жабық симметрия элементлери. Эпиұайы пәнжере. Пәнжере симметриясы элементлери. Кеңисликтеги симметрия топарлары. Кристаллық класслар менен кристаллографиялық координаталар системасы.

Бул параграфта биз тийкарынан кристаллық қатты денелерди қараймыз. Кристалларда атомлар ямаса молекулалар бир бирине салыстырғанда белгили бир тәртіпте жайласады. Мысал ретинде NaCl кристалындағы  $\text{Na}^+$  ямаса  $\text{Cl}^-$  ионларының жайласыулары сүүретте көрсетилген (сүүреттиң эпиұайылығы ушын бир сорттағы ионлардың сүүретлери салынған). Атомлар ямаса молекулалар кристалда тығыз болып жайласыуға умтылады. Егер кристалдағы бирдей аұхалларда турған атомларды (биз қарап атырған жағдайдарда ионларды) ямаса молекулаларды бир бири менен тутастырып шықсақ кристаллық пәнжере сүүретин аламыз. Бундай жағдайда атом ямаса молекула пәнжерениң түйини менен алмастырылады. Сонлықтан да кристаллық пәнжере деп кристалл ушын кейинирек гәп етилетуғын белгили қағыйдалар тийкарында дүзилген математикалық образды айтамыз.



2-37 сүүрет. NaCl типиндеги кристаллардағы ионлардың жайласыуы

Жоқарыдағы сүүретте тек бир сорттағы ионлар ушын дүзилген қурылыс сәўлендирилген. Бул қурылыс тийкарында төбелеринде хәм қаптал бетлери орталарында ионлар жайласқан куб турады. Әдетте бул кубты кристаллық пәнжерениң элементар қутышасы, ал қарап атырған жағдайдағы қурылысты қапталдан орайласқан каублық қурылыс деп атайды. Мәселен NaCl кристалы ушын куб қабырғасының узынлығы  $5.64 \text{ \AA} = 5.64 \cdot 10^{-8} \text{ см}$ . Бул узынлық кристаллық пәнжере турақлысы деп аталады.

Көпшилиқ металлар (алтын, гүмис, мыс хәм басқалар) қапталдан орайласқан кублық қурылысқа ийе. Бундай қурылыста атомлар менен молекулалар тығыз жайласады хәм сонлықтан тығыз етип жайластырылған қурылыс деп те аталады.

Кублық қурылыс бир дана а турақлысы менен тәриппленеди. Ал улыўма жағдайдарда кристаллық қурылыс өлшемлерин анықлаў ушын 6 турақлы шама қолланылады (кубтың орнына келетуғын параллелопипедтиң а, b хәм c қабырғалары хәм олар арасындағы  $\alpha$ ,  $\beta$  хәм  $\gamma$  мүйеш-

лери). Бул жагдай төмендеги сүүрете сәулеленген. **a**, **b** хәм **c** векторлары кристаллык пәнжерениң трансляция векторлары деп аталады.

Кристаллык денениң симметриясы дегенимизде усы денени қозғалтқанда ямаса басқа да операциялардың нәтийжесинде өз-өзине үйлесиў қәбилетлигин нәзерде тутады. Усындай үйлесиўлерди пайда етиўши усылардың саны қаншама көп болса, дене симметриялырақ болады. Мысалы туўры дөңгелек цилиндр көшери дөгерегинде қанша мүйешке бурылса да өзиниң дәслепки ҳалындай ҳалға өтеди. Бундай цилиндр көшерге перпендикуляр болған қалеген көшердиң дөгерегинде  $180^\circ$  қа бурылғанда да өзиниң дәслепки ҳалындай ҳал менен үйлеседи. Шар тәризли дене алынған жагдайда ол орайы арқалы өтиўши қалеген көшер дөгерегинде бурылғанда өзиниң дәслепкидей аўхалы менен үйлеседи. Сонлықтан да шарды цилиндрге қарағанда симметриялық фигура деп есаплаймыз.

Бирақ бир қатар денелер өзиниң дәслепки ҳалындай ҳалға тек ғана кеңисликтеги көшириўлер ямаса бурыўлар жәрдемінде өтпейди. Мысалы адам денесиниң шеп ярымы оң ярымы менен кеңисликтеги қозғалтыўлар арқалы үйлеспейди. Басқа сөз бенен айтқанда шеп қолдың қолғабын оң қолға кийиўге болмайды. Бул жагдайда айналық симметрия ҳаққында сөз етиледі. Адамның оң ярымы шеп ярымына адамның ортасы арқалы өтиўши тегисликке қарата симметриялы. Бул тегислик симметрия тегислиги деп аталады.

Қатты денелерде төмендегидей симметрия элементлериниң болыўы мүмкин:

1). Симметрия орайы. Айырым денелер ноқатқа қарата симметриялы болыўы мүмкин. Бундай ноқатты симметрия орайы деп атаймыз хәм оны *C* ҳәрипи менен белгилейди.

2). Симметрия көшерлери. Жоқарыда шар менен цилиндрдеги бурыў көшерлери ҳаққында гәп етилген еди. Мәселен цилиндрдиң көшерине перпендикуляр болған көшердиң дөгерегинде  $180^\circ$  қа бурғанда өзиниң дәслепки ҳалындай ҳалға келетуғынлығы айтылды. Бул жагдайда  $360/180 = n = 2$  – тәртипли симметрия көшерине ийе боламыз. Кристаллык денелердеги атомлар менен молекулалардың жайласыўында 1-, 2-, 3-, 4- хәм 6-тәртипли симметрия көшерлери болады. Мысалы 6-тәртипли симметрия көшериниң дөгерегинде фигураны  $360^\circ$  қа бурғанда 6 рет өзиниң бирдей ҳаллары арқалы өтеди.

Кристаллык денелерде 5-, 7- хәм жоқары тәртипли симметрия көшерлери болмайды. Бирақ соңғы ўақытлары углеродтың қурамалы болған модификацияларында (мысалы  $C_{60}$  модификациясы) 5-тәртипли симметрия көшериниң орын алатуғынлығы дәллиленди).

Симметрия көшерлерин 1, 2, 3, 4 хәм 6 деп белгилеў қабыл етилген. Бундай жагдайда бул санлар атлық болып табылады. Ал симметрия көшерлериниң тәртиби ҳаққында айтылғанда санның кейнине - (инши) белгиси қойылады. Демек 1 фигураны өз дөгерегинде  $360^\circ$  қа бурыўшы көшер болып табылады.

3). Симметрия тегисликтери. Егер дене өз-өзи менен айналық шағылыстырыўдың жәрдемінде үйлестирилетуғын болса, онда бул айналық бетти симметрия тегислиги деп атайды. Мысалы адам фигурасының шеп тәрәпи менен оң тәрәпи адамның ортасы арқалы өлетуғын тегисликте қарата симметриялы. Квадрат болса тәрәпилерине параллел, квадраттың орайы арақалы өтиўши еки тегисликке хәм квадраттың диагоналары арқалы өлетуғын еки тегисликке қарата симметриялы. Демек квадрат 4 дана симметрия тегислигине ийе болады. Кристаллографияда симметрия тегислигин *m* арқалы белгилейди.

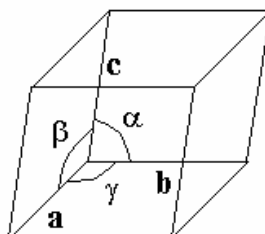
Жоқарыда келтирилген симметрия элементлери жабық симметрия элементлери деп аталады. Себеби бул элементлердиң жәрдемінде исленген симметриялық операциялар (шағылыстырыўлар хәм бурыўлар) нәтийжесинде фигураның ең кемінде бир ноқаты өз орнында қозғалмай қалады.

Ашық симметрия элементлери фигураға тәсир еткенде (басқа сөз бенен айтқанда ашық симметрия элементлери жәрдемінде исленген симметриялық операциялар әмелге асырылғанда) фи-



гура өз орнында қалмайды. Бундай симметрия элементи қатарына биринши гезекте кристаллардағы жоқарыда айтылған трансляциялар киреди.

Егер кристалды кураўшы атомлар ямаса молекулалардың бир туўры бойынша дизбегин алып қарасақ, онда 1 см узынлықта шама менен  $10^8$  атомның жайласатуғынлығын көремиз. Бундай жағдайда усы туўры бойынша кристалды  $a$ ,  $b$  ямаса  $c$  аралығына жылыстырып қойғанымыз бенен биз курылыста базы бир өзгеристиң болғанлығын сезбеймиз. Усындай көз-қарастан трансляцияларды симметрия элементлери деп атаймыз.



2-38 сүүрет. Элементар қутыша.  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$  хәм  $\gamma$  лар элементар қутышаның (кристалдың) тұрақлылары болып табылады.

Симметрия көшерине усы көшер бағытындығы трансляцияны қосып винтлик симметрия көшерлерин аламыз. Ал симметрия тегислигине усы бетке параллел бағыттағы трансляцияны қосыў арқалы жылжып шашыратыўшы симметрия тегисликлерине ийе боламыз. Винтлик симметрия көшерлери хәм жылжып шашыратыўшы симметрия тегисликлери ашық симметрия элементлери болып табылады.

Симметрия элементлери жәрдеминде симметриялық операциялар (бурыўлар, шағылыстырыўлар) әмелге асырылады.

Симметрия элементлерин бир бирине қосыў арқалы басқа симметрия элементлери алынады. Мысалы 2 ге бойында симметрия орайы қосылса усы көшерге перпендикуляр бағытланған хәм  $C$  арқалы өтиўши симметрия тегислиги  $m$  алынады. Бундай мысалларды көплек келтириўге болады.

Айқын бир кристалдағы мүмкин болған симметриялық операциялар жыйнағы математикалық топарды пайда етеди. Бундай топарды симметрия топары деп атаймыз.

Жабық симметриялық операциялардан курылған топарлар симметрияның ноқатлық топарлары деп аталады. Бундай топарлардың саны 32. Симметриясы берилген топарға кириўши кристаллар кристаллографиялық класларды пайда етеди. Сонлықтан да тәбиятта бар барлық кристаллық денелер симметриясы бойынша 32 кристаллографиялық классқа бөлинеди.

Ал мүмкин болған барлық симметриялық операциялардан курылған топарлар симметрияның кеңисликтеги топарлары деп аталады. Бундай топарлардың саны 230. 1890-жылы биринши рет бул топарларды келтирип шығарған рус кристаллографы Е.С.Федоровтың хұрметине бул топарларды Федоров топарлары деп те атайды.

Математикалық топар, соның ишинде симметриялық операциялардан туратуғын топарлар төмендеги аксиомаларды қанаатландырады:

1. Топардың еки элементиниң көбеймеси ямаса қәлеген элементиниң квадраты усы топарға тийисли элемент болып табылады.

2. Топардың қәлеген үш элементи ушын ассоциативлик нызам орынланады, яғный  $a(bc) = (ab)c$ .

3. Топарда бирлик (нейтрал) элемент ( $e$  ямаса  $1$ ) болып, ол  $ae=ea=a$  шәртин қанаатландырады.
4. Топарда қәлеген  $a$  элементке кері болған  $a^{-1}$  элементи болып  $aa^{-1}=a^{-1}a=e$  шәрти орынланады.

**Кристаллографиялық координаталар системасы.** Кристаллардың қурылысын изертлегенде кристаллографиялық координаталар системасын қолланыу қабыл етилген. Бул жағдайда әдетте  $X$  көшери  $\mathbf{a}$ ,  $Y$  көшери  $\mathbf{b}$ ,  $Z$  көшери  $\mathbf{c}$  трансляциясының бағытында алынады. Координата басы ретінде кристаллық пәнжерениң қәлеген түйини алыныуы мүмкин. Хәр бир көшер бойынша узынлық бирлиги ретінде Бравэ параллелопипединиң сәйкес қабырғасының узынлығы алынады. Сонлықтан атомлардың (түйинлердің) координаталары пүтин сан менен бериледи. Усындай координаталар системасы кристаллографиялық координаталар системасы деп аталады.

Координаталар көшерин сайлап алыу усы параграфтағы биринши кестеде келтирилген.

Кублық, тетрагонал хәм ромбалық системаларда координаталар системасы туұры мүйешли, ал қалғанларында туұры мүйешли емес.

**Әпиұайы пәнжере.** Биз жоқарыда кристаллық пәнжерениң айқын кристаллар ушын дүзилген математикалық образ екенлигин айтқан едик. Пәнжередеги түйинлер кристалды кураушы атомлардың, ионлардың ямаса молекулалардың тең салмақлық халдағы орынлары болып табылады. Жоқарыда келтирилген сүүреттеги элементар қутышаны кеңисликте  $\mathbf{a}$ ,  $\mathbf{b}$  ямаса  $\mathbf{c}$  бағытларында сәйкес  $a$ ,  $b$  хәм  $c$  шамаларына шексиз көп көширип шықсақ әпиұайы кристаллық пәнжерени аламыз. Сонлықтан кристаллық пәнжере кеңислик бойынша шекленбеген образ болып табылады.

Координата басын базы бир ықтыярлы түйинде орналастырып қәлеген түйиннің радиус-векторын былай есаплауға болады:

$$\mathbf{r} = n_1\mathbf{a} + n_2\mathbf{b} + n_3\mathbf{c}. \quad (34-1)$$

Бул жерде  $n_1$ ,  $n_2$ ,  $n_3$  пүтин санлар (нол болыуы да мүмкин),  $\mathbf{a}$ ,  $\mathbf{b}$ ,  $\mathbf{c}$  векторлары базислик векторлар, ал усы үш вектордың жыйнағы пәнжере базиси деп аталады. Демек  $\mathbf{a}$ ,  $\mathbf{b}$ ,  $\mathbf{c}$  векторларынан туратуғын параллелопипед кристаллық пәнжерениң элементар қутышасы деп аталады. Егер  $n_1$ ,  $n_2$ ,  $n_3$  пүтин санлары  $-\infty$  ден  $+\infty$  ге шекемги мәнислердің барлығын қабыл ететуғын болса (34-1) менен анықланған радиус-вектордың ушы барлық түйинлерде болып шығады.

О.Бравэ 1848-жылы кристаллық қурылыстың барлық көплигин кристаллық пәнжерениң 14 типі жәрдемінде тәриплеудің мүмкинлигин көрсетти. Бул пәнжерелер Бравэ пәнжерелери деп аталып, олар бир биринен элементар қутышаларының формалары хәм орайласыуы бойынша айырылады. Пәнжере түйини элементар қутышалардың төбелери менен қатар қаптал бетлерінде, орайында да болыуы мүмкин. Усыған байланысly қутышалардың (пәнжерениң) орайласыуына қарай пәнжерелер былайынша төртке бөлинеди:

а. Түйин тек ғана элементар бөлекшениң төбелерінде жайласады. Бундай жағдайда пәнжерени әпиұйы пәнжере деп атаймыз хәм  $P$  хәрипи менен белгилеймиз.

б. Түйин элементар қутышаның төбелерінде хәм  $X$ ,  $Y$  ямаса  $Z$  көшерлерине перпендикуляр болған қапталлары орайларында да жайласады. Бундай жағдайда базада орайласқан пәнжереге ийе боламыз. Мысалы  $X$  көшерине перпендикуляр қаптал орайласқан болса  $A$  пәнжере,  $Y$  көшерине перпендикуляр бет орайласса  $B$  пәнжере хәм  $Z$  көшерине перпендикуляр бет орайласқан жағдайда  $C$  пәнжереге ийе боламыз.

с. Түйин элементар қутышаның төбелерінде хәм орайында жайласады. Бундай пәнжере көлемде орайласқан пәнжере деп аталады хәм  $I$  хәрипи менен белгиленеди.

d. Түйіндер элементар қутышалардың төделерінде хәм қаптал бетлери орайларында жайласады. Бундай жағдайда F хәрипи менен белгиленетуғын қапталдан орайласқан пәнжереге ийе боламыз.

Бравэ қутышасын сайлап алыў ушын төмендегидей үш шәрт қойылады:

1) элементар қутышаның симметриясы кристалдың симметриясына сәйкес келиўи, ал элементар қутышаның қабырғалары пәнжерениң трансляциялары болыўы керек;

2) элементар қутыша максимал мүмкин болған туўры мүйешлерге, бир бирине тең болған мүйешлерге хәм қабырғаларға ийе болыўы керек;

3) элементар қутыша минималлық көлемге ийе болыўы керек.

Усындай шәртлер тийкарында 7 түрли сингонияға (сингония сөзи уқсас мүйешлер деген мәнини аңартады) ийе элементар қутышалар хәм 14 типтеги Бравэ пәнжерелери қурылады.

Дәслеп 8 түрли сингониядағы элементар қутышалардың параметрлери менен танысамыз:

Сингония	Трансляциялар	Мүйешлер	Пәнжере типі
Кублық	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	P, I, F
Тетрагонал	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	P, I
Гексагонал	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$	P
Тригонал (ромбоэдрлик)	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	P
Ромбалық	$a \neq b \neq c, a \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	P, C, I, F
Моноклинлик	$a \neq b \neq c, a \neq c$	$\alpha \neq \gamma \neq 90^\circ, \beta = 90^\circ.$ $\alpha \neq 90^\circ.$	P, B
Тригоналлық	$a \neq b \neq c, a \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$ $\alpha \neq 90^\circ, \beta \neq 90^\circ.$	P

**Атомлық тегисликлерди белгилеў.** Кристалда хәр қайсысының бетинде шексиз көп атомлар жайласқан шексиз көп тегисликлерди жүргизиў мүмкин. Өз ара параллель болған тегисликлерди тәриплеў ушын олардың биреўин сайлап алыў жеткиликли.

Туўры сызықлы (туўры мүйешли болыўы шәрт емес) координаталардағы қәлеген тегислик-тиң теңлемеси

$$x/|OA| + y/|OB| + z/|OC| = 1$$

түрине ийе болады (сызылмада келтирилген). Жоқарыдағы формуладағы  $|OA|$ ,  $|OB|$ ,  $|OC|$  шамалары пүтин санлар етип алыныўы керек. Сонлықтан

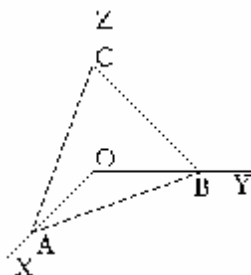
$$x/|OA| + y/|OB| + z/|OC| = 1$$

теңлемесиниң орнына

$$hx + ky + lz = D$$


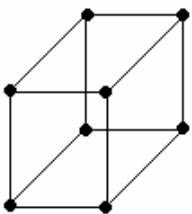
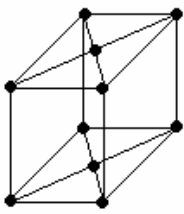
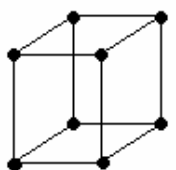
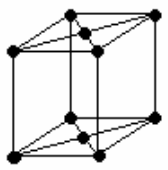
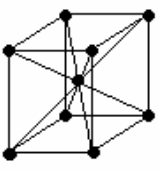
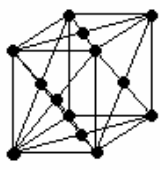
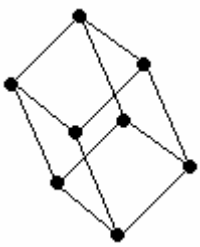
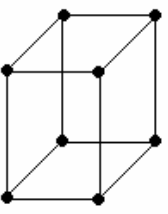
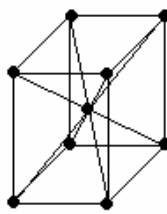
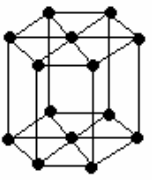
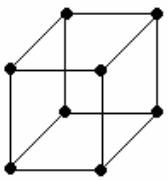
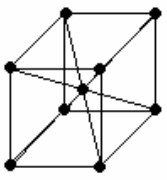
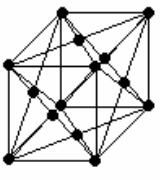
теңлемесин алыў мүмкин. Бул теңлемедегі h,k,l шамалары пүтин мәниске ийе болады хәм **Миллер индекслери** деп аталады хәм (hkl) түринде жазылады.

**Бағытларды белгилеу.**  $(hk1)$  кристаллографиялық тегисликлерине перпендикуляр болған кристаллографиялық бағыт сол хәриптер менен белгиленеди хәм квадрат қаўсырмаға алынады:  $[hk1]$ .



2-39 сүўрет. Тегисликлердиң Миллер индекслерин табыўға мүмкиншилик беретуғын сүўрет.

## 14 типтеги Бравэ пәнжерелери ҳаққында мағлыўмат

Сингония	Пәнжере типии			
	Эпиўайы	Базада орайласқан	Көлемде орайласқан	Қапталда орайласқан
Триклинлик				
Моноклинлик				
Ромбалық				
Тригоналлық (ромбоэдрлик)				
Тетрагоналлық				
Гексагоналлық				
Кублық				

## § 2-35. Қатты денелердің жыллылық сыйымлылығы

Класлық деп аталыушы дәслепки теориялар хәм олардың нәтийжелери. Дюлонг-Пти нызамы. Эйнштейн модели. Эйнштейн температурасы. Эйнштейн теориясының кемшилиги. Элементар қозыулар. Нормал модалар. Фононлар. Дебай модели. Дисперсиялық қатнас. Модалар санын анықлау. Дебай температурасы.

**Класлық деп аталыушы дәслепки теориялар хәм олардың нәтийжелери.** Атомлары өзлеринің тең салмақлық аўхаллары этирапында бир биринен ғәрезсиз өз-ара перпендикуляр үш тегисликте тербелетуғын қатты дене модель сыпатында қабыл етиледі. Тербелиушы атомлар ямаса молекулалар усы өз-ара перпендикуляр бығытларға қарата сызықлы осциллятор болып табылады. Энергияның еркинлик дәрежелери бойынша теңдей бөлистирилиу нызамы бойынша хәр бир осциллятор  $kT$  энергиясына ийе болады. Бул энергия  $(1/2)kT$  кинетикалық хәм  $(1/2)kT$  потенциал энергиядан турады.

Демек  $n$  атомнан туратуғын дене жыллылық қозғалыслары нәтийжесинде

$$U = 3nkT \quad (35-1)$$

энергиясына ийе болады. Бул дененің жыллылық сыйымлылығы

$$C_v = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_v = 3nk. \quad (35-2)$$

Демек қатты дененің жыллылық сыйымлылығы турақлы шама болады. Егер заттың молекулаларының моли алынатуғын болса, онда  $n = N_A$ ,  $nk = R$  - моллик газ турақлысы. Ондай болса (35-2) ден моллик жыллылық сыйымлылығының  $3R$  ге тең екенлиги хәм температурадан ғәрезсизлиги келип шығады. Бул **Дюлонг-Пти нызамы** болып табылады.

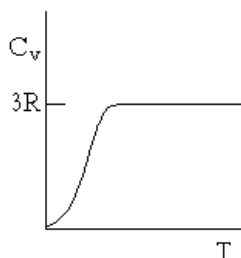
**Экспериментлер төменги температураларда қатты дененің жыллылық сыйымлылығының  $C_v \sim T^3$  нызамы бойынша нолге умтылатуғынлығын көрсетеді.**

Қатты денелердің экспериментлерде алынған жыллылық сыйымлылығы сүүретте көрсетилген. Жыллылық сыйымлылығының усындай ғәрезлиги тек метал емес қатты денелерде орын алады. Бундай денелердеги бирден бир энергия атом ямаса молекулалардың тең салмақлық халы дөгерегиндеги тербелислери болып табылады. Металларда болса еркин электронлар болып, олар да жыллылық сыйымлылығына өзлеринің үлесин қосады. Бирақ бул үлес онша үлкен емес. Себеби жыллылық қозғалысларына энергиясы Ферми бети энергиясы жақын болған электронлар ғана қатнасады. Тек тийкарғы жыллылық сыйымлылығы күшли кемейетуғын төменги температураларда электронлық жыллылық сыйымлылығы ең баслы жыллылық сыйымлылығына айланады.

**Эйнштейн модели.** Жыллылық сыйымлылығының температураға ғәрезлигин түсиндириу мақсетинде А.Эйнштейн 1907-жылы қатты денелерди пайда ететуғын осциллятордың энергияларының дискретлигин есапқа алыуды усынды. 1900-жылы М.Планк абсолют қатты дененің нурланыуын түсиндириу ушын усындай усыныс жасаған еди. О.Д.Хвольсон бул хаққында былай жазады:

“Электродинамика көз-қарасы бойынша Планк гипотезалары материаллық денелер тәрәпинен нур энергиясы менен алмасыу, яғный нур энергиясын шығарыу менен жутыу секириу менен әмелге асатуғынлығы тастыйықлауға алып келеді. Қала берсе Планк тиң биринши теориясы бойынша (1901-жыл) дене энергияны пүтин сан еселенген  $\varepsilon = h\nu$  шамасына тең муғдарда жута алады ямаса шығара алады. Хвольсон бойынша  $n$  тербелислер саны,  $h$  базы бир универсал шама. Ал Планк тың екінши теориясы бойынша (1909-жыл) тек ғана энергияның шығарылуы бул нызамға бағынады,

ал жутыў болса үзликсиз әмелге асады... Plank тың биринши теориясы бойынша абсолют нол температурадағы энергия нолге, ал екінши теорияда шекли шамаға тең”.



2-40 сүўрет. Метал емес қатты денениң жыллылық сыйымлылығының температураға ғәрезилиги.

Хвольсон бойынша “1907-жылы Einstein ниң усы мәселеге катнасы бар биринши жумысы жарық көрди. Оның тийкарғы пикири төмендегидей: денелердиң молекулалары вибраторлар менен жыллылық тең салмақлығында турады, еки еркинлик дәрежесине ийе вибраторлардың хәр бир еркинлик дәрежесине қанша жыллылық энергиясы сәйкес келсе, молекулалардың да хәр бир еркинлик дәрежесине орташа соншама энергия сәйкес келеди. Бундай пикирди Einstein алты еркинлик дәрежесине ийе болатуғын бир атомлы қатты денелерге қолланды. T температурасындағы атомның орташа энергиясы  $3i$  ге тең, ал грамм-молекуланың орташа энергиясы  $J = 3Ni$  ге тең болыўы керек. Яғный

$$J = 3R \boxed{\phantom{000000}}.$$

Бул аңлатпадан T бойынша туўынды алсақ

$$C_v = 3R \left( \frac{\beta v}{T} \right)^2 e^{\frac{\beta v}{T}} \frac{1}{(e^{\beta v/T} - 1)^2} = 3R F(\beta v) = \Phi(T/\beta v)$$

ямаса

$$C_v = 3R \boxed{\phantom{000000}} = 3R F(\theta) = 3R \Phi\left(\frac{1}{x}\right)$$

формулаларын аламыз.

*Бул формулалар илимде дәслеп жыллылық сыйымлылығы ҳаққындағы, ал кейин жыллылық қубылыслары ҳаққындағы жаңа дәўирди (эраны) ашты. Жыллылық сыйымлылығы  $C_v$  температура T ның анық түрдеги функциясы болып шықты”.*

Мейли сызықлы осциллятор ийе бола алатуғын энергияның элементар порциясы E ге тең болсын. Усы энергия фотонның энергиясы жийилик пенен қандай болып байланысқан болса, тап сондай болып жийилик пенен байланыссы деп есаплаймыз. Ондай болса

$$E = \hbar\omega. \quad (35-3)$$

Осциллятордың ең киши энергиясының нолге тең екенлиги ҳеш қайдан келип шықпайды. Сонлықтан усы ең киши энергияны турақлы шама деп қабыл етемиз хәм  $E_0$  арқалы белгилеймиз. Жыллылық сыйымлылығын дәл есаплаўда  $E_0$  диң мәниси әҳмийетке ийе емес. Сонлықтан осциллятор ийе бола алатуғын энергияның мүмкин болған мәнислери мына түрде жазылады:

$$E_n = E_0 + nE \quad (n = 0, 1, 2, \dots). \quad (35-4)$$

Осциллятор Ұалының итималлығы Больцман формуласы менен бериледи деп болжағанымыз дурыс болады. Сонлықтан

$$P_n = A \exp[-E_n/(kT)] = A \exp[-(E_0 + nE)/(kT)] \quad (35-5)$$

екенлигин аламыз. А нормировкаланған турақлы шама. Бул шаманы нормировка шәрти тийкарынан аламыз:

$$P_n = \exp[-E_0/(kT)] \exp[-nE/(kT)] A \sum_{n=0}^{\infty} \exp[-nE/(kT)] = 1. \quad (35-6)$$

Енди осциллятордың орташа энергиясын есаплау мүмкин:

$$\langle E \rangle = \langle E \rangle = \sum_{n=0}^{\infty} E_n P_n = E_0 + \{ E \sum_{n=0}^{\infty} n \exp[-nE/(kT)] \} / \{ \sum_{n=0}^{\infty} \exp[-nE/(kT)] \}. \quad (35-7)$$

Геометриялық прогрессия үшін формуладан:

$$\sum_{n=0}^{\infty} \exp[-nE/(kT)] = \{ 1 - \exp[-E/(kT)] \}^{-1}. \quad (35-8)$$

Бул теңликтің еки тәрәпин де Е бойынша дифференциаллап ийе боламыз:

$$\sum_{n=0}^{\infty} n \exp[-nE/(kT)] = \exp[-E/(kT)] \{ 1 - \exp[-E/(kT)] \}^{-2}. \quad (35-9)$$

Енди (35-7) төмендегидей түрге ийе болады:

$$\langle E \rangle = E_0 + \frac{E}{\exp[E/(kT)] - 1}. \quad (35-10)$$

Буннан осцилляторлардың бир молинің энергиясы үшін аламыз:

$$U = 3N_A \langle E \rangle = 3N_A E_0 + \frac{3N_A E}{\exp[E/(kT)] - 1}. \quad (35-11)$$

Бундай жағдайда турақлы көлемдеги жыллылық сыйымлылығы:

$$C_v = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_v = 3N_A k \left( \frac{E}{kT} \right)^2 \exp\left( \frac{E}{kT} \right) / \{ \exp\left( \frac{E}{kT} \right) - 1 \}^2. \quad (35-12a)$$

Бул **жыллылық сыйымлылығы үшін Эйнштейн формуласы** болып табылады. Бул формуладан жеткиликли дәрежеде жоқары температураларда (яғный  $T \rightarrow \infty$  болғанда)  $C_v \rightarrow 3R$ , ал  $T \rightarrow$

$$0 \text{ де } C_v \rightarrow 3R \left( \frac{E}{kT} \right)^2 \exp\left( -\frac{E}{kT} \right) \rightarrow 0.$$

**Эйнштейн формуласы.** Е «энергияның элементар порциясы» қатты дененің қасиетине байланысly болады. Дененің «қаттылығы» артқан сайын бул энергияның мәніси артады, себеби



тербеліс жиілігі  $\omega$  ның артыуы керек. Бұл энергияны *Эйнштейн температурасы* жәрдеминде былайынша тиккелей тәріптеу қабыл етілген:

$$k\theta_{\text{Э}} = E. \quad (35-12б)$$

Енді формула (35-12а) былай жазылады:

$$C_V = \{3R(\theta_{\text{Э}}/T)^2 \exp(\theta_{\text{Э}}/T)\} / [\exp(\theta_{\text{Э}}/T) - 1]^2. \quad (35-12в)$$

**Эйнштейн теориясының кемшіліктері.** Санлық жақтан (35-12а) эксперимент пенен сәйкес келмейді. Бұл формула бойынша температура нолге жақынлағында жыллылық сыйымдылығы  $C_V \sim \exp[-E/(kT)]$  - экспонента бойынша кемейіуі керек, ал эксперимент болса  $C_V \sim T^3$  екенлігін көрсетеді. Солай етип

*Эйнштейн формуласы жыллылық сыйымдылығын есеплеу үшін жарамайды. Сондықтан бұл формула басқа формула менен алмастырылуы керек.*

Эйнштейн бойынша қатты дене хәр биринің энергиясы  $E = \hbar\omega$  болған бир биринен ғәрезсиз сызықты осцилляторлардың жыйнағы болып табылады. Демек газдеги молекулалардың қозғалысындай қатты денелердеги атомлар ямаса молекулалардың қозғалыслары Эйнштейн бойынша бир биринен ғәрезсиз. Бундай моделдің қабыл етилиуінің өзи кәтелік.

*Қатты денелердің атомларының қозғалысын бир биринен ғәрезсиз деп қарау на-  
дурис болып табылады. Олардың коллективлік өз-ара тәсірлесіуін дыққатқа алыу  
керек. Усындай тәсірлесіуді есепке алыу эксперимент пенен толық сәйкес келе-  
туғын жыллылық сыйымдылығы теориясының пайда болыуын тәмийінлейді.*

**Элементар қозыұлар.** Қатты денени қурайтығын атомлар системасы 0 К де ең киши энергия менен өзинің тийкарғы халында турады. 0 К қасындағы жыллылық сыйымдылығын талқылау үшін сол температурада атомлар системасы ийелей алатуғын энергиялардың мәніслери табыу керек. Энергия бериудің нәтижесінде базы бир атом өзинің тең салмақтық халынан белгили бир бағытта шығады деп есеплаймыз. Усы атомды өзинің тең салмақтық халына ийтеріуші күш қоңысылас атомлар тәрепинен тәсир ететуғын ийтеріу күши болып табылады. Солай етип өзинің тең салмақтық халынан шыққан атом белгили бир күш пенен қоңысы атомларға тәсир етеді. Нәтижеде сол атомлар да өзлеринің тең салмақтық халларынан шығады хәм бир атомның қозғалысы қатты денеде толқын түрінде тарқалады. Сонлықтан қозғалыс коллективлік түрге ийе болады.

*Атомлардың усундай коллективлік қозғалысы қатты денедеги сес толқы-  
ны болып табылады. Солай етип сес тербеліслери элементар қозыұлар болып  
табылады.*

**Нормал модалар.** Жоқарыдағыдай болып тәсірлесетуғын атомлар системасы байланысқан осцилляторлар жыйнағы түрінде қаралады. Бундай жағдайда атомлар системасының қәлеген қозғалысы нормал тербеліслер ямаса системаның нормал модалары суперпозициясы сыпатында көрсетиледі. Нормал модалардың хәр қайсысы өзинің жиілігине ийе болады, яғный  $\omega_i$  жиілігі модасы

$$E_i = \hbar\omega_i. \quad (35-13)$$

энергиясына ийе болады ( $E_0$  қалдырылған). Қатты денеде усы моданың бир-еки (бир-екиден артық болыуы да мүмкин) тербеліси қозады. Егер усы моданың  $n$  тербеліси қозған болса

$$E_{in} = n \hbar \omega_i. \quad (35-14)$$

Берілген мода менен  $E_{in}$  энергиясының байланыссы болыуы Больцман бөлістирилиуіне бағынады деп есептейміз хәм сонлықтан

$$P_{in} = A \exp[-E_{in}/(kT)] = A \exp[-n \hbar \omega_i/(kT)] \quad (35-15)$$

Берілген мода тербеліслерінің орташа саны

$$\langle n_i \rangle = \langle E_{in} \rangle / (\hbar \omega_i) = 1/(\hbar \omega_i) \sum_n n \hbar \omega_i P_{in} = \frac{1}{\exp(\hbar \omega_i/kT) - 1}. \quad (35-16)$$

Енді толық энергияны есеплеу нормал модалар жийіліктері менен олардың санын есеплеуға алып келинді.

**Фононлар.** Жийілігі  $\omega$  болған тербеліс модасы менен байланыссы энергия үшін жазылған (35-13) формуласы усындай моданы квазібөлекше сыпатында қарау хакқында пикирді пайда етеді. Сес тербеліслері модалары менен байланысқан усындай квазібөлекше **фонон** деп аталады. Фонон түсинігін пайдалану талқылауларды аңсатластырады және математикалық есеплеуларда да бирқанша жеңіллік пайда етеді. Фотонлар үшін қолланылған бирқанша математикалық операциялар фононлар үшін да жемісли түрде қолланылады. Себеби еки жағдайда да бирдей болған толқынлық процеске ийе боламыз. Бирақ бул процесслердің физикалық мәнісі пүткиллей хәр қыйлы. Сонлықтан:

**Фотонларды айқын энергияға ийе хәм өзінше тәбиятқа ийе, жеке түрде жасай алатуғын бөлекшелер сыпатында деп қарау мүмкиншілігін фононлар үшін қоллана алмаймыз. Себеби фононлар сондай қасиетлерге ийе бөлекшелер болып табылмайды. Сонлықтан да фононлар квазібөлекшелер деп аталады. Физикада фононлардан басқа магнонлар, поляритонлар, экситонлар х.т.б. деп аталатуғын квазібөлекшелер белгили.**

**Дебай модели.** Қатты денелерде хәр қандай тезліклерге ийе бойлық хәм көлденең толқынлардың таралуы мүмкин. Көлденең толқынлар өз-ара перпендикуляр болған еки түрлі бағытқа ийе поляризацияға ийе болыуы мүмкин. Сонлықтан үш поляризацияға ийе узын толқынлы сес толқынларының модалары хакқында айтыуға болады.

Эпиуайылық үшін изотроп қатты дене жағдайына итибар береміз. Хәр бир поляризация үшін модалар санын есеплеу бирдей. Дебайдың жыллылық сыйымлылығы теориясы қатты дененің сес толқынлары модаларын есеплеуға тийкарланған.

Жийілікті  $\omega = 2\pi/T$  хәм толқынлық санды  $k = 2\pi/\lambda$  деп белгилейміз.  $\lambda$  - толқын узынлығы,  $T$  - тербеліс дәуири. Бундай жағдайда жийілік пенен толқын саны арасындағы қатнасты тәріптейтуғын

$$\omega = \pm vk \quad (35-7)$$

формуласы **дисперсиялық қатнас** деп аталады. Бул формуладағы  $v^2 = \partial p / \partial p$  - басымнан тығызлық бойынша алынған дара тууынды,  $v$  - толқынның таркалыу тезлиги. (35-17) де көлденең хәм бойлық толқынлар бирдей  $v$  тезлиги менен таркалады деп есепланған. Сонлықтан изотроп қатты денелер жағдайында дисперсиялық қатнас эпиуайы түрге ийе болады. Басқа жағдайларда курамалы формулалардан алынуы мүмкин. Бул қатнас толқынлық санлар белгили болғанда модалар жийіліклерін хәм сол жийіліклерге сәйкес хәр бир моданың энергияларының мәніслерін анықлауға мүмкиншілік береді.

**Модалар санын анықлау.** Шекли өлшемлерге ийе болған денелерде турғын толқынлар пайда болады. Дененің шегарасы еркін тербеледі хәм бул жерде хеш қандай кернеулер пайда бол-

майды. Көлемі  $1^3$  қа тең болған куб тәрізлі дене алайық. Координата басын кубтың төбелерінің бирине жайластырамыз. X көшери бағытындағы тегіс турғын толқынларды қараймыз.  $\xi$  арқалы тербеліуші нокаттың тең салмақлық халдан ауысуыын белгилейміз.

X көшери бағытында  $v$  тезлиги менен тарқалыушы толқынды тәриплейтуғын дифференциал теңдеме төмендегидей түрге ийе болады:

$$\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} - \frac{1}{v^2} \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = 0. \quad (35-18)$$

Физикада бул теңдеме толқын теңдемеси деп аталады. Кубтың бетлери еркін болғанлықтан (яғный кубтың бетінде тербеліслер нәтийжесінде кернеулер пайда болмайды) бул теңдеме ушын шегаралық шәрт былай жазылады:

$$\left. \frac{\partial \xi}{\partial x} \right|_{x=0 \text{ and } x=L} = 0. \quad (35-19)$$

(34-19) ға сәйкес келиуші (34-18) диң шешими былай жазылады:

$$\xi = \exp(i\omega t) (A \sin kx + B \cos kx). \quad (35-20)$$

Бул формуладағы  $\omega$  хәм  $k$  дисперсиялық қатнас (35-17) арқалы байланысқан. (35-19) дың қанаатландырылыуы ушын (35-20) да  $A = 0$  деп есаплау керек хәм  $k$  ға  $kL = n\pi$  шәрти қойылады. Бул жерде  $n = 1, 2, \dots$ . Алынған қатнастар турғын толқынлардың пайда болыуына сәйкес келетуғын толқынлық санлардың дискрет жыйнағын анықлайды. Усы формулаларға сәйкес келиуші формулалар басқа координаталар көшерлери ушын да алынады. Сонлықтан тербеліслер модаларын пайда етиуші турғын толқынлардың төмендегидей толқынлық санларын аламыз:

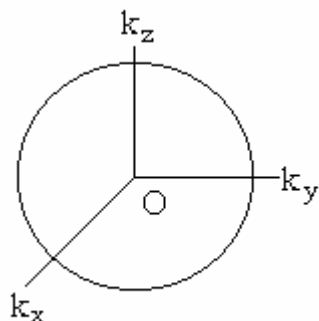
$$\begin{aligned} k_x &= \pi n_x / L & (n_x &= 1, 2, \dots), \\ k_y &= \pi n_y / L & (n_y &= 1, 2, \dots), \\ k_z &= \pi n_z / L & (n_z &= 1, 2, \dots). \end{aligned} \quad (35-21)$$

$n_x, n_y, n_z$  санлары бир биринен ғәрезсиз мүмкин болған барлық мәніслерине ийе болыуы мүмкин. Енди модалар санын анықлау ( $n_x, n_y, n_z$ ) санларының хәр қандай жыйнақларының санын анықлауға алып келинди. Басқа сөз бенен айтқанда Декарт координаталар системасындағы ( $n_x, n_y, n_z$ ) нокатларының санын есаплаймыз.

Тәреплерінің узынлығы  $\Delta n_x, \Delta n_y, \Delta n_z$  болған көлемдеги нокатлар саны  $\Delta n_x \Delta n_y \Delta n_z$  қа тең. Бул санларға сәйкес келиуші модалар саны

$$dN = \Delta n_x \Delta n_y \Delta n_z = (1/\pi^3) dk_x dk_y dk_z. \quad (35-22)$$

Бул жерде  $\Delta n_x = (1/\pi) dk_x$  қатнасы (35-21) ден тиккелей алынады. (35-22) ниң оң тәрепинде  $dk_x, dk_y, dk_z$  дифференциаллары жазылған. Себеби  $L$  толқын узынлығынан әдеуір үлкен.



2-41 сүрөт.

$dN$  ниң мәнислерин есаплаў ушын  $k_x$ ,  $k_y$  хәм  $k_z$  лер тек оң мәнислерди қабыл ететуғын болғанлықтан сфералық координаталарға өткен қолайлы болады. (35-22) де  $dk_x dk_y dk_z = (4\pi/8)k^2 dk$  деп болжаў керек. Нәтийжеде  $k$  дан  $k+dk$  интервалындағы модалар саны ушын (35-22) ден аламыз

$$dN = \frac{4\pi L^3}{(2\pi)^3} k^2 dk. \quad (35-23)$$

Бул формулада  $4\pi$  сфералық координаталарда есаплаўлардың жүргизилип атырғанлығын аңлатыў ушын бөлиминдеги  $2\pi$  менен арнаўлы түрде қысқартылмаған. Енди (35-19) дисперсиялық қатнасынан пайдаланамыз. Бул қатнастан

$$k^2 dk = (1/v^3) \omega^2 d\omega. \quad (35-24)$$

Демек  $\omega$  менен  $\omega + d\omega$  аралығындағы жийиликлерге ийе модалар саны

$$dN = \frac{4\pi L^3}{(2\pi)^3 v^3} \omega^2 d\omega. \quad (35-25)$$

**Модалар концентрациясы.** Жийиликлер интервалына сәйкес келиўши модалар саны модалар концентрациясы деп аталады:

$$\rho(\omega) = dN/d\omega. \quad (35-26)$$

Сонлықтан (35-25) тен

$$\rho(\omega) = \frac{4\pi L^3}{(2\pi)^3 v^3} \omega^2. \quad (35-27)$$

Усындай есаплаўларды көлденең толқынлардың хәр бири ушын ислеў мүмкин. Бойлық хәм көлденең толқынлардың тезликлерин сәйкес  $v_b$  хәм  $v_k$  деп белгилейик. Барлық модалардың концентрациясы айырым модалар концентрациясының қосындысынан турады деп есаппап

$$\rho(\omega) = \frac{4\pi L^3}{(2\pi)^3} (1/v_b^3 + 2/v_k^3) \omega^2 \quad (35-28)$$

екенлигине ийе боламыз.

Қатты денелердің атомлық-кристаллық құрылысын есепке алмағандықтан (35-28) жүдә қысқа толқынлар үшін дурыс нәтиже бермейді. Жоқарыдағы есаплауларда денелердің құрылысы көлеми бойынша бір текли үзликсиз деп есапланды. Узынлығы атомлар арасындағы орташа қашықтықтардан әдеуір үлкен болған, ал атомлардың тең салмақтық халдан ауысуы үлкен болмаған толқынлар үшін (34-28) дурыс нәтиже береді. Усы жағдай қатты денелердің төменгі температуралардағы жыллылық сыйымлылығын есаплау үшін керек.

Температура хәм кТ жүдә төмен болғанда (35-28)  $\hbar\omega \gg kT$  болған жийиликлерге шекемгі жийиликлер үшін дурыс нәтиже береді. Бул областта (35-16)-формуладағы бөлшектің бөліміндегі  $\exp \frac{\hbar\omega}{kT}$  үлкен мәніске ийе хәм жоқары жийиликли модалардың орташа саны экспоненциал аз. Сонлықтан бул модалардың улыўма энергияға қосқан үлеси де аз. Сонлықтан (35-28)-формуланы жоқары жийиликли модалар үшін пайдаланыўға болады.

**Төменгі температуралардағы жыллылық сыйымлылығы.** Жыллылық энергиясы менен байланысқан тербелістердің барлық модаларының толық энергиясы

$$U = \int_0^\infty \langle n(\omega) \rangle \rho(\omega) \hbar\omega d\omega = \frac{4\pi L^3 \hbar}{(2\pi)^3} \left( \frac{1}{v_b^3} + \frac{2}{v_k^3} \right) * \int_0^\infty \frac{\omega^3 d\omega}{\exp[\hbar\omega/(kT)] - 1} =$$

$$= \frac{4\pi L^3}{(2\pi \hbar)^3} \left( \frac{1}{v_b^3} + \frac{2}{v_k^3} \right) (kT)^4 \int_0^\infty \frac{\xi^3 d\xi}{e^\xi - 1}. \quad (35-29)$$

$\int_0^\infty \frac{\xi^3 d\xi}{e^\xi - 1}$  интегралы комплекс өзгериўши функциялары усыллары менен есапланыўы мүмкін хәм ол  $\pi^4/15$  ке тең.

(34-29) жыллылық сыйымлылығын есаплауға мүмкиншилик береді:

$$C_v = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_v \sim T^3. \quad (35-30)$$

Жыллылық сыйымлылығының температурадан усындай ғәрезлилиги 0 К ге жақын температуралардағы экспериментлер нәтижелерине сәйкес келеді.

**Дебай температурасы.** Жоқарыда келтирилген барлық есаплаулар жеткиликли дәрежеде узын болған толқынлар үшін дурыс. Сонлықтан (35-28) де жүдә жоқары емес жийиликлер үшін дурыс. Бирақ жоқары жийиликтегі толқынлардың жыллылық сыйымлылығына қосатуғын үлеси хакқындағы ескертиўлерди есапқа алып бул формуланы жоқары жийиликли толқынларға қолланғанда да үлкен қәтелик жиберилмейтуғынлығын аңғарыўға болады. Сонлықтан бул формуланы ең үлкен болған  $\omega_{\max}$  жийиликлерине шекемгі толқынлар үшін қолланамыз. Бундай жағдайда модалардың толық саны  $3N_A$  ға тең болыўы керек. Демек

$$3N_A = \int_0^{\omega_{\max}} \rho(\omega) d\omega. \quad (35-31)$$

Жийилик  $\omega_{\max}$  ның мәніси материалдың серпимли қәсийетлерине байланыслы. Соның менен бирге  $\omega_{\max}$  шамасы поляризацияның хәр қандай бағытлары үшін да хәр қандай мәніске ийе болыўы керек. Бирақ (35-31) формуласын әпиуайыластырыў үшін базы бир орташаланған максимал жийилик алынған. (35-28) ди (35-31) ге қойып

$$\omega_{\max} = 2\pi\langle v \rangle \left( \frac{3N_A}{-\pi L^3} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (35-32)$$

екенлигине ийе боламыз. Бул жерде  $\langle v \rangle$  шамасы  $\left( \frac{1}{v_b^3} + \frac{2}{v_k^3} \right) = 3/(\langle v \rangle)^3$  формуласы жәрдеминде алынған сестің орташа тезлиги. (35-31) жәрдеминде алынған максималлық жийиликти Дебай температурасы  $\theta_D$  арқалы аңлатады:

$$k\theta_D = \hbar\omega_{\max}. \quad (35-33)$$

Әдетте Дебай температурасы 100 ден 1000 К ге шекемги интервалда жатады. Мысалы мыс (Cu) үшін  $\theta_D = 340$  К, ал алмаз үшін  $\theta_D \approx 2000$  К.

**Қәлеген температурадағы жыллылық сыйымлылығы.** (35-29) дағы  $U$  есапланғанда  $\omega_{\max}$  есапқа алынбады. Есапқа алған жағдайда

$$U = \frac{12\pi L^3}{(2\pi\hbar)^3 (\langle v \rangle)^3} \int_0^{\omega_{\max}} \frac{\omega^3 d\omega}{\exp[\hbar\omega/(kT)] - 1} \quad (35-34)$$

формуласын аламыз. Бул жерде  $\langle v \rangle$  ның шамасы  $\frac{1}{v_b^3} + \frac{2}{v_k^3} = \frac{3}{(\langle v \rangle)^3}$  формуласы жәрдеминде есапланады.

$$\xi = \frac{\hbar\omega}{kT}$$

өлшем бирлиги жоқ өзгеріушіге өтемиз. Бундай жағдайда (35-33) ти есапқа алып

$$U = 9N_A kT \left( \frac{T}{\theta_D} \right)^3 \int_0^{\theta_D/T} \frac{\xi^3 d\xi}{\exp \xi - 1} \quad (35-35)$$

аңлатпасына ийе боламыз. Жыллылық сыйымлылығын (35-35) ти интеграллау жәрдеминде табылады.  $T \ll \theta_D$  болғанда интегралдың жоқарғы шегі  $\infty$  ке шекем тарқалады хәм  $C_V = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \sim T^3$  аңлатпасын аламыз.

$T \gg \theta_D$  жағдайында интегралдың жоқарыдағы шегі нолге тең. Бундай жағдайда  $\exp \xi \approx 1 + \xi$  хәм

$$U = 9N_A kT \left( \frac{T}{\theta_D} \right)^3 \int_0^{\theta_D/T} \frac{\xi^3 d\xi}{\xi} = N_A kT = 3RT. \quad (35-36)$$

Демек жоқары температуралардағы жыллылық сыйымлылығы үшін Дюлонг-Пти нызамы  $C_V = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = 3R$  ди аламыз.

## § 2-36. Қатты денелердің жыллылық кеңейіуі

Температура жоқарылағанда көпшилик қатты денелердің көлемінің үлкейетуғынлығы белгили кубылыс. Бул кубылысты **жыллылық кеңейіуі** деп атаймыз. Қыздырғанда қатты денелердің көлемінің үлкейіуі себеплерин қараймыз.

Кристалдың көлемінің үлкейіуі атомлар арасындағы орташа қашықтықтың өсіуіне байланыслы екенлиги хәммеге түсиникли. демек температураның өсіуі атомлар арасындағы қашықтықтарыдың өсіуіне алып келеди деп жуўмақ шығарамыз. Ал қыздырғанда атомлар арасындағы қашықтықтық үлкейіуі қандай себеплерге байланыслы деген сораў қойылады.

Кристалдың температурасының артыуы менен атомлардың жыллылық тербеліслеринің энергиясы да артады. Нәтийжеде бул тербеліслердің амплитудалары үлкейеди.

Егер атомлардың тербеліси гармоникалық болғанда, онда қоңысылас атомлар арасындағы орташа қашықтық өзгермеген хәм жыллылық кеңейіуі бақланбаған болар еди. Ал ҳақыйқатында кристалды қураўшы атомлар гармоникалық тербеліс жасамайды. Бул жағдай сүүретте көрсетилген.

Сүүретте  $R_0$  аралығы атомлар арасындағы ең төмен температуралардағы орташа қашықтыққа сәйкес келеди. Бул жағдайда тербеліс қатаң гармоникалық болды. Температураның өсіуі менен атомның да энергиясы өседі. Сонлықтан дәслепп  $k_1 m$  сызығы бойынша тербеліс жасайтуғын атом  $k'1'm'$  сызығы бойынша тербеліс жасай баслайды. Бул сызықлардың ортасы (қара нокатлар менен көрсетилген)  $R_0$  шамасынан үлкен болады.

Сүүретте температура қаншама жоқары болса энергия  $U$  дың мәнісинің жоқарылайтуғынлығы хәм соған сәйкес атомлар арасындағы орташа қашықтықтың үлкейетуғынлығы көринип тур. Басқа сөз бенен айтқанда температура көтерілген сайын атомлар арасындағы тартысуы күшине салыстырғанда ийтерисиу күши үлкейеди.

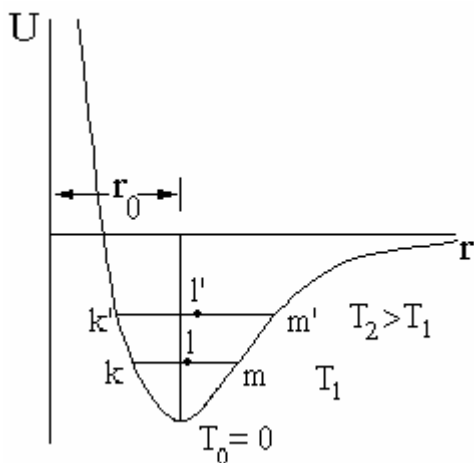
Демек **атомлардың тербеліуіндеги ангаромнизмнің** салдарынан жыллылық кеңейіуі жүзеге келеди екен. Кристаллық денелерди қурайтуғын атом ямаса молекулалар гармоникалық тербеліс жасайтуғын болғанда жыллылық кеңейіуі болмаған болар еди.

Жыллылық кеңейіуі санлық жақтан сызықты хәм көлемлик кеңейіуі коэффициентлери менен тәрипленеди. Мейли 1 узынлығындағы дене температура  $\Delta T$  шамасына көтерілгенде өз узынлығын  $\Delta Q$  шамасына өзгертетуғын болсын. Сызықты кеңейіу коэффициенти былай анықланады:

$$\alpha = \frac{1}{l} \frac{\Delta l}{\Delta T}.$$

Демек сызықты кеңейіуі коэффициенти температура бир градусқа өзгергендеги дене узынлығының салыстырмалы өзгерисине тең екен. Тап сол сыяқты көлемлик кеңейіуі коэффициенти  $\beta$  былайынша анықланады:

$$\beta = \frac{1}{V} \frac{\Delta V}{\Delta T}.$$



2-42 сүрөт. Кристалдағы тербеліуші атомлардың ангармоникалық тербеліс жасайтуғынлығын көрсететугын сүрөт.

Бул формулалардан дененің  $T$  температурасындағы ұзындығы менен көлеми былай анықланатынын келип шығады:

$$l_T = l_0(1 + \alpha \Delta T), \quad V_T = V_0(1 + \beta \Delta T).$$

Бул аңдатпаларда  $l_0$  хәм  $V_0$  арқалы дененің дәслепки ұзындығы менен көлеми белгиленген.

Кристаллардың анизотропиясының салдарынан хәр қыйлы кристаллографиялық бағытларда сызықты кеңейіу коэффициентлери хәр қыйлы мәніске ийе болады. Демек, егер биз кристалдан шар соғып алсақ, температура үлкейгенде ол өзінің сфералық формасын өзгертеди. Улыўма жағдайда шар көшерлери кристаллографиялық бағытлар менен байланысқан **үш көшерли эллипсоидқа** айланады.

Бул эллипсоидтың үш көшери бойынша жыллылық кеңейіуи коэффициентлери кристалдың **кеңейіуінің бас коэффициентлери** деп аталады. Оларды  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$  хәм  $\alpha_3$  арқалы белгилесек, онда кристалдың көлемлик кеңейіу коэффициенти

$$\beta = \alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3.$$

Кублық симметрияға ийе кристаллар ямаса изотроп денелер ушын

$$\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha_3 = \alpha \text{ хәм } \beta = 3\alpha.$$

Усындай кристалдан соғалған шар қыздырылғаннан кейин де шар болып қалады (әлбетте диаметри үлкенирек болған шарға айланады).

Гейпара кристаллар ушын (тетрагонал хәм гексагонал кристалларда)

$$\alpha_1 = \alpha_2 \neq \alpha_3 \text{ хәм } \beta = 2\alpha_1 + \alpha_3.$$

Кристаллардың сызықты хәм көлемлик кеңейіу коэффициентлери температура киши интервалларда өзгергенде, температураның мәнісинің өзі де жоқары болғанда басым көпшилик жағдайларда турақлы болып қалады. Ал улыўма жағдайда жыллылық кеңейіу коэффициенти температураға байланыссы өзгереді хәм температура түменлегенде  $\alpha$  менен  $\beta$  коэффициентери температураның кубына пропорционал киширейеди хәм температура нолге умтылғанда кристаллардың жыллылық сыйымлылығы сыяқлы олар да нолге умтылады. Бул жағдай сүрөтте көрсетілген  $T = 0$  нокатына сәйкес келеди.

Температура абсолют нолге умтылғанда жыллылық кеңейіуінің де, жыллылық сыйымлылығының да нолге умтылыуы таң қаларлық нәрсе емес. Себеби бул физикалық қасиетлердің



екеуі де атомлардың тербелісі менен байланыссы. Сонлықтан жыллылық кеңейіуі менен жыллылық сыйымлылығы арасында белгилі бір байланыстың болыуы керек. Бул байланысты биринші болып Грюнайзен ашты хам оның аты менен **Грюнайзен нызамы** деп аталады:

Берілген қатты зат үшін жыллылық кеңейіуі коэффициентинің атомлық жыллылық сыйымлылығына қатнасы температурадан гәрезсіз турақлы шама болып табылады.

Қатты денелердің жыллылық кеңейіу коэффициентлери

Зат	$\alpha$	Зат	$\alpha$
Алюминий	$26 \cdot 10^{-6}$	Қалайы	$19 \cdot 10^{-6}$
Гүмис	$19 \cdot 10^{-6}$	Дюралюминий	$22.6 \cdot 10^{-6}$
Кремний	$7 \cdot 10^{-6}$	Молибден	$5 \cdot 10^{-6}$
Темир	$12 \cdot 10^{-6}$	Фосфор	$124 \cdot 10^{-6}$
Вольфрам	$4 \cdot 10^{-6}$	Мыс	$17 \cdot 10^{-6}$
Натрий	$80 \cdot 10^{-6}$	Цинк	$28 \cdot 10^{-6}$

## § 2-37. Көшіу процеслери

Релаксация ўақыты. Жыллылық өткізгішлік. Диффузия. Жабысқақлық. Көшіудің улыўмалық теңлемеси. Жыллылық өткізгішлік. Өзинше диффузия. Көшіу процесин тәриплеуши коэффициентлер арасындағы байланыс. Ўақытқа байланыссы болған диффузия теңлемеси. Релаксация ўақыты. Концентрация үшін релаксация ўақыты.

*Өзи өзине қойылған система жоқары итималлыққа ийе теңсалмақлық халға өтиўге умтылады. Усының салдарынан системаны тәриплеуши параметрлер теңсалмақлық мәнислерине жетеди (теңсалмақлық халдағы мәнислерине жетеди). Бул процесс сәйкес молекулалық белгилердің көшіуи сыпатында тәриленеди.*

Өз-өзине қойылған система тең салмақлық халына өтиўге умтылады. Усының нәтийжесинде система параметрлери тең салмақлық халға сәйкес келиуши мәнислерине жеткенше өзгереді. Бул процесс сәйкес молекулалық белгилердің көшіуи сыпатында тәриленеди. Системаның тең салмақлық халға жетиуи үшін зәрүр болған ўақыт **релаксация ўақыты** деп аталады.

*Системаның Максвелдің тең салмақлық бөлистирилиуинен аўытқыуи ҳәр қандай параметрлер бойынша жүреди. Бул параметрлер үшін ҳәр қыйлы релаксация ўақыты орын алады. Мысалы газдың қурамындағы ҳәр қандай сортағы молекулалар концентрацияларының, тығызлықлардың хам басқа да параметрлердің тең салмақлық халға өтиуи ҳәр қыйлы ўақыт аралықларында болатуғынлығы тәбийий нәрсе.*

Система үшін бөлистириудің Максвелл бөлистирилиуине айланыуи үшін кететуғын ўақытты Максвелл **белестирилиуине релаксация ўақыты** ямаса **термализация ўақыты** деп аталады.

**Жыллылық өткізгішлік.** Тең салмақтық халда системаның (ендигиден былай фазаның деп та атаймыз) барлық нокатларында температура бирдей мәніске ийе болады. Температураның тең салмақтық халдан ауытқыуының ақыбетінде температураның мәнісин барлық нокатларда бирдей болып қалатуғындай бағдарларда системаның бир бөлиминен екінші бөлиминге жыллылықтың қозғалыуы жүзеге келеді. Усындай қозғалыстар менен байланыссы болған жыллылықтың көширилиуі **жыллылық өткізгішлік** деп аталады.

Газлердің жыллылық өткізгішлігі. Егер газ бир текли қыздырылған болмаса (яғный газдің бир бөлиминде температура жоқары, ал екінші бир бөлиминде температура төмен) температура-ның теңлесиуі бақланады: газдің көбирек қыздырылған бөлими салқынлайды, ал салқын бөлиминнің температурасы жоқарылайды. Бул қубылыс газдің көбирек қыздырылған бөлиминен кемирек қыздырылған бөлиминге жыллылықтың ағысы менен байланысқан. Усындай болып газде-ги (басқа да денелердеги) жыллылық ағысының пайда болыуына **жыллылық өткізгішлік** деп атаймыз. Әлбетте, жыллылық ағысы газ молекулаларының илгерилемели қозғалыстарындағы соқлығысыулары нәтийжесінде әмелге асады. Суйықтықларда болса жыллылық ағысы тербелиуші молекулалардың соқлығысыуы нәтийжесінде жүзеге келеді. Жоқары энергияға ийе молекулалар үлкен амплитудаға ийе тербелістерге қатнасады. Олар амплитудалары киши молекулалар менен соқлығысқанда оларды күшлірек тербелтеді хәм өз энергиясының бир бөлимин береди.

Жыллылық ағысы бағыты температураның төменлеу бағытына сәйкес келеді. Тәжірибеге жыллылық ағысы  $Q$  дың температура градиентіне пропорционал екенлігін көрсетеді, яғный

$$Q = - \chi (dT/dx).$$

Бул аңлатпадағы  $\chi$  жыллылық өткізгішлік коэффициенті деп аталады. Жыллылық ағысы деп майданның бир бирлігі аркалы уақыт бирлігінде ағып өтетугын жыллылық мұғдарын түсінеміз.

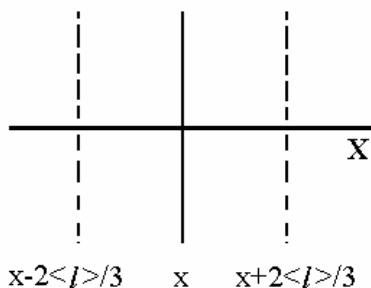
СИ бирліклер системасында жыллылық өткізгішлік коэффициенті Дж/м<sup>2</sup>·с·К ямаса Вт/м<sup>2</sup>·К бирлігине, ал СГС системасында эрг/см<sup>2</sup>·с·К бирлігине ийе. Техникада болса  $\chi$  ушын кДж/м<sup>2</sup>·саат·К өлшем бирлігі көбирек қолланылады.

**Диффузия.** Тең салмақтық халда фазаны қураушы хәр бир компонентінің тығызлықтары хәр бир нокатта бирдей мәніске ийе болады. Тығызлықтың тең салмақтық халдан ауытқыуы нәтийжесінде заттың компоненттерінің қозғалысы басланады хәм бул қозғалыс тең салмақтық халға өткенше дауам етеді. Усы қозғалысқа байланыссы болған заттың система бойынша көшиуі **диффузия** деп аталады.

**Жабысқақтық.** Тең салмақтық халда фазаның хәр қандай бөлімлері бир бирине салыстырғанда тынышлықта турады. Олардың бири басқа бөлімлерге салыстырғанда қозғалысқа келтирилген жағдайда усы қозғалыушы бөлімнің тезлігін кемейтуге бағдарланған күшлеп пайда болады. Яғный **тормозланыу** ямаса **жабысқақтық** пайда болады деп айтамыз. Газлердеги жабысқақтық (тормозланыу) қозғалыушы хәм қозғалмайтуғын қатламлар (бөлімлер) арасындағы импульслер алмасыуға (яғный тәртіплескен қозғалыс импульсінің көшиуіне) алып келинеді.

*Сонлықтан газлер менен суйықтықлардағы сүйкеліс күшлерінің пайда болыуы көшиу процеслеріне, атап айтқанда молекулалардың тәртіплескен қозғалысы импульсінің көшиуіне байланыссы болады.*

**Газлердегі көшиудің улыуа теңлемесі.** Мейли  $G$  бир молекулаға сәйкес келиуші базы бир молекулалық қасиетті тәріплесін. Бул қасиет энергия, импульс, концентрация, электр заряды хәм басқалар болыуы мүмкін. Тең салмақтық халда  $G$  барлық көлем бойынша бирдей мәніске ийе болатуғын жағдайда  $G$  ның градиенті орын алғанда усы шаманың кемейу бағытындағы қозғалысы басланады.



2-43 сүрөт. Көшиүдң улыўма теңлемесин келтирип шығарыў ушын арналған сүрөт.

Мейли  $X$  көшери  $G$  ның градиенти бағытында бағытланған болсын (сүрөтте көрсетилген). Соңғы соқлығысудан кейин  $dS$  майданын кесип өтетуғын молекулалардың жүрген жолының орташа мәнісі  $\frac{2}{3} \langle l \rangle$  ге тең. Көпшилик жағдайларда бул шама жеткиликли дәрежеде аз хәм сонлықтан  $dS$  тен  $\frac{2}{3} \langle l \rangle$  қашықлығындағы  $G$  ның мәнісин былай жазамыз:

$$G\left(x \pm \frac{2}{3} \langle l \rangle\right) = G(x) \pm \frac{2}{3} \langle l \rangle \frac{\partial G(x)}{\partial x}. \quad (37-1)$$

Бул жерде  $x$  ноқатындағы Тейлор қатарына жайғандағы биринши ағза менен шекленилген.

$X$  көшери бағытындағы молекулалар санының ағысы  $n_0 \langle v \rangle / 4$  ке тең. Демек  $X$  көшериниң терис тәрәпинде  $G$  ның  $dS$  майданы арқалы ағысы

$$I_G^{(-)} = -\frac{1}{4} n_0 \langle v \rangle \left\{ G(x) + \frac{2}{3} \langle l \rangle \frac{\partial G(x)}{\partial x} \right\}, \quad (37-2)$$

ал  $X$  көшериниң оң бағыты ушын бул аңлатпа

$$I_G^{(+)} = -\frac{1}{4} n_0 \langle v \rangle \left\{ G(x) - \frac{2}{3} \langle l \rangle \frac{\partial G(x)}{\partial x} \right\} \quad (37-3)$$

түрине ийе болады.

Демек қосынды ағыс ушын төмендегидей теңleme аламыз:

$$I_G = I_G^{(+)} + I_G^{(-)} = -\frac{1}{3} n_0 \langle v \rangle \langle l \rangle \frac{\partial G}{\partial x}. \quad (37-4)$$

Бул теңleme  $G$  муғдарының **көшиўиниң тийкаргы теңлемеси** болып табылады.

**Жыллылық өткизгишлик.** Бул жағдайда  $G$  бир молекулаға сәйкес келиўши жыллылық қозғалысының орташа энергиясы. Егер бир ноқаттан екінши ноқатқа өткенде температура өзгеретуғын болса жыллылық өткизгишлик те өзгермели шама болып табылады. Бундай жағдайда жыллылық ағысы  $I_G$  шамасын  $I_g$  арқалы белгилеймиз. Еркінлик дәрежеси бойынша теңдей бөлистрилиў теоремасынан

$$G = \frac{i}{2} kT = \frac{i}{2} \frac{k N_A}{N_A} T = \frac{i}{2} \frac{R}{N_A} T = \frac{C_v}{N_A} T. \quad (37-5)$$

Бундай жағдайда көшиў теңлемеси (37-4) мынадай түрге ийе болады:

$$I_G = -\frac{1}{3}n_0 \langle v \rangle \frac{\partial T}{\partial x} = -\lambda \frac{\partial T}{\partial x}. \quad (37-6)$$

$$\lambda = \frac{1}{3}n_0 \langle v \rangle \frac{C_v}{N_A} = \frac{1}{3}\rho \langle v \rangle c_v \quad (37-7)$$

**жыллылық өткізгішлік** деп аталады.  $\rho = n_0 m$ ,  $c_v = C_v / (N_A m)$  шамалары сәйкес газдың тығыздығы және турақлы көлемдегі газдың салыстырмалы жыллылық сыйымдылығы. (37-6) **жыллылық өткізгішлік үшін Фурье теңлемесі** ямаса **Фурье нызамы** деп аталады.

Жыллылық өткізгішлік хакқындағы тәлімат XVIII әсирдің екінші ярымында раўажлана баслады және Ж.Б.Ж.Фурьенің (1768-1830) 1822-жылы баспадан шыққан «Жыллылықтың аналитикалық теориясы» китабында тамамланды.

Жыллылық өткізгішлік әдетте көплеген усыллар менен өлшенеди. Молекуланы қатты сфера тәрізлі дене деп  $\langle l \rangle$  ди молекула радиусы  $r_0$  аркалы аңлатыўға болады. (37-7) деги басқа шамалар экспериментте өлшенеди, ал  $\langle v \rangle$  болса берілген температура ушын Максвелл бөлистирилиўинен анықланады. Бундай жағдайда  $r_0 \approx 10^{-8}$  см орташа шамасы алынады. Мысалы водород молекуласының радиусы кслород молекуласының радиусынан шама менен 1.5 есе киши болып шығады. Соның ушын барлық молекулалар ушын радиуслар дерлик бирдей деп есаплай аламыз.

Хәр қандай газлер ушын жыллылық сыйымдылығы  $C_v$  да бир биринен аз паркланады. Сонлықтан берілген концентрацияларда жыллылық өткізгішлік тийкарынан молекулалардың орташа тезлиги  $\langle v \rangle$  дан ғәрезли болып шығады.

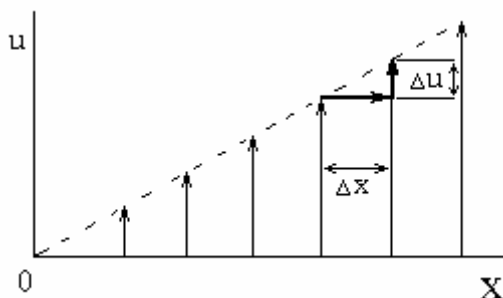
***Нәтиьжеде жеңил газлер аўыр газлерге қарағанда әдеўир үлкен жыллылық өткізгішлікке ийе болады.***

Мысалы әдеттеги жағдайларда кслородтың жыллылық өткізгішлиги 0.024 Вт(м\*К), ал водородтики болса 0.176 Вт(м\*К).

$n_0 \langle l \rangle = 1/\sigma$  басымға ғәрезли емес,, ал  $\langle v \rangle \sim T^{1/2}$  шамасы да басымнан ғәрезсиз.

***Демек жыллылық өткізгішлік басымға ғәрезли емес, ал темперарутаның квадрат коренине пропорционал өзгереді. Бул жағдайлар экспериментте тастыйықланады.***

**Жабысқақлық.** Жоқарыда айтылғандай жабысқақлық ямаса газлердеги ишки сүйкеліс газ қатламларының қозғалысы бағытында молекулалар импульслерин көшириўге байланыслы пайда болады. Сүўретте Х көшерине перпендикуляр болған и қатламларының тезликлери векторлары көрсетілген. Ықтыярлы түрде сайлап алынған қатлам оң тәрепинде турған қатламға салыстырғанда киширек тезлик пенен, ал шеп тәрепинде турған қатламға салыстырғанда үлкенірек тезлик пенен қозғалады. Қатламларға бөлиў шәртли түрде жүргизилгип, тезлиги  $\Delta u$  ге паркланатуғын қатламның қалыңлығы  $\Delta x$  деп белгиленген.



2-44 сүўрет. Жабысқақтың пайда болуы механизми.

Жыллылық қозғалыстары нәтижесінде бір қатламнан екінші қатламға молекулалар ушып өтеді хәм өзи менен бирге бир қатламнан екінші қатламға тәртіпті түрдегі қозғалыстың  $mu$  импульсын алып өтеді. Усындай импульс алмасуыдың нәтижесінде киши тезлик пенен қозғалыушы қатламның тезлиги үлкейеди. Ал үлкен тезлик пенен қозғалыушы қатламның тезлиги кемейеди. Нәтижеде

**Тез қозғалыушы қатлам тормозланады, ал киши тезлик пенен қозғалыушы қатлам тезленеди. Хәр қандай тезликлерде қозғалыушы газ қатламлары арасындағы ишки сүйкелістің пайда болуының мәніси усыннан ибарат.**

Газдың бир бири менен сүйкелісетуғын бетлеринің бир бирлигине сәйкес келиуши сүйкеліс күшін  $\tau$  арқалы белгилеймиз. Өз гезегінде  $\tau$  тезлик бағытына перпендикуляр бағыттағы тәртіплескен қозғалыс импульсының ағысына тең. Бул жағдайда

$$G = mu \quad (37-8)$$

хәм (37-4) мынадай түрге енеди:

$$I_G = -\frac{1}{3} n_0 \langle v \rangle \langle l \rangle m \frac{\partial u}{\partial x} = -\theta \frac{\partial u}{\partial x} = \tau. \quad (37-9)$$

Бул жерде

$$\eta = \frac{1}{3} n_0 \langle v \rangle \langle l \rangle m = \frac{1}{3} \rho \langle v \rangle \langle l \rangle \quad (37-10)$$

**динамикалық жабысқақтық** деп аталады.  $\rho = n_0 m$  - газдың тығызлығы.  $\tau$  дың белгиси үлкенірек тезлик пенен қозғалыушы қатламларға тәсир етиуши сүйкеліс күшлери тезликке қарама-қарсы бағытланғанлығын есапқа алған.

Бул жағдайда да  $n_0 \langle l \rangle = 1/\sigma$  басымға ғәрезли емес, ал  $\langle v \rangle \sim T^{1/2}$  шамасы да басымнан ғәрезсиз. Сонлықтан динамикалық жабысқақтық басымға байланыссы емес, ал температураның квадрат коренине байланыссы өзгереді.

Динамикалық жабысқақтықтың, яғный сүйкеліс күшлеринің басымнан, соған сәйкес газдың тығызлығынан ғәрезсизлиги дәслеп түсиниксиз болып көринеди. Мәселе төмендегіше түсиндириледі:

Еркин қозғалыу жолы басымға кери пропорционал өзгереді, ал молекулалар концентрациясы басымға пропорционал. Молекула тәрәпинен алып жүрилген тәртіплескен қозғалыс импульсы еркин жүриу жолына туура пропорционал (яғный басымға кери пропорционал). Импульс алып жүриуши молекулалардың концентрациясы басымға туура пропорционал болғанлықтан бирлиги бир уақыт ишинде хәм көлемдегі молекулалар тәрәпинен алып өтилген импульс басымға байланыссыз болып шығады. Бул жуумақ экспериметте жақсы тастыйықланады.

Динамикалық жабысқақтықтың бирлиги паскаль-секунд (Па\*с) болып табылады.

$$1 \text{ Па*с} = 1 \text{ Н*с/м}^2 = 1 \text{ кг/(м*с)}.$$

Динамикалық жабысқақтық пенен бирге **кинематикалық жабысқақтық** та қолланылады:

$$\nu = \theta/\rho. \quad (37-11)$$

Кинематикалық жабысқақтықтың өлшеми  $1 \text{ м}^2/\text{с}$  болып табылады.

**Өзлик диффузия.** Молекулалар механикалық хәм динамикалық қасиетлери бойынша бирдей болған жағдайды қараймыз. Бундай жағдайда молекулаларды реңи бойынша айыратуғын болайық хәм

$$G = n_1/n_0.$$

Келтирилген формулада  $n_0$  тең салмақтық концентрация,  $n_1$  биринши сорт молекулалар концентрациясы. Бул жағдайда

$$I_{n_1} = -\frac{1}{3} n_0 \langle \nu \rangle \left\langle \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{n_1}{n_0} \right) \right\rangle = -D \frac{\partial n_1}{\partial x}. \quad (37-12)$$

Бул жерде

$$D = \frac{1}{3} \langle \nu \rangle \quad (37-13)$$

**диффузия коэффициенти** деп аталады. (37-12) теңлемеси Фик теңлемеси деп аталады.

Температураның белгили мәнисинде  $\langle \nu \rangle$  шамасы тураклы шама болып табылады., ал  $1 \sim 1/\rho$ . Демек тураклы температурада  $D \sim 1/\rho$ . Екинши тәрептен тураклы басымда  $\langle 1 \rangle \sim T$ , ал  $\langle \nu \rangle \sim T^{1/2}$ . Демек тураклы басымда  $D \sim T^{3/2}$ . Бул жуўмақлар экспериментте жеткиликли дәрежеде тексерилген.  $D \sim 1/\rho$  қатнасын  $D\rho = \text{const}$  деп жазған қолайлы. Бул экспериментте жүдә тығыз болмаған газлерде басымның кең интервалында дәл тастыйықланады (проценттиң оннан бириндей дәлликте).

Нормал температураларда кислород пенен азоттың хаўадағы диффузия коэффициенти шама менен  $10^{-5} \text{ м}^2/\text{с}$  қа тең.

**Көшиў процесслерин характерлеўши коэффициентлер арасындағы байланыслар.** (37.7), (37.10) хәм (37.13)- аңлатпалардан

$$\lambda = \frac{\eta C_v}{m N_A} = \eta c_v, \quad (37-14)$$

$$D = \eta / \rho = \frac{\lambda}{c_v \rho} \quad (37-15)$$

екенлиги келип шығады. Бул аңлатпаларда  $c_v$  аркалы тураклы көлемдеги жыллылық сыйымлылығы, ал  $\rho$  аркалы заттың тығызлығы белгиленген.

## ҚОСЫМШАЛАР

### Идеал газдың хал теңлемесі

Термодинамикалық системаның хал теңлемесі системаның халының параметрлерін байланыстыратуғын аналитикалық формула болып табылады. Егер системаның халы үш параметр жәрдемінде толық анықланатуғын болса (басым  $P$ , көлем  $V$  хәм температура  $T$ ) хал теңлемесі улыўма түрде былай жазылады:

$$F(P, V, T) = 0 \quad (1)$$

Бул формуланың айқын түри қарап атырылған термодинамикалық системаның физикалық қасиетлерине байланысly.

Көп санлы эксперименталлық мағлыўматларды улыўмаластырыў газлардың көпшилигинин өжире температурасында хәм шама менен бир атмосфера басымында (әдеттеги шараятлар) *Клапейрон-Менделеев теңлемесі* деп аталатуғын теңлемениң жәрдемінде жеткиликли дәрежедеги жокары дәлликте тәриппленетуғынлығын көрсетеди:

$$PV = \nu RT. \quad (2)$$

Бул аңлатпадағы  $P$  газдың басымы,  $V$  газ ийелеп турған көлем,  $\nu$  газдың моллеринин саны,  $R$  универсал газ турақлысы,  $T$  абсолют температура. (2)-теңлеме француз физиги Бенуа Поль Эмил Клапейронның (1799 - 1864) хәм орыс химиги Дмитрий Иванович Менделеевтиң (1834 - 1907) хұрмети менен аталады.

Термодинамикалық жақтан  $P$ ,  $V$  хәм  $T$  параметрлерин байланыстыратуғын теңлеме (2)-Клапейрон-Менделеев теңлемесі болатуғын болса, онда усындай шәртлерге бағынатуғын газди *идеал газ* деп атайды. Нормал жағдайларда водород хәм гелий өзлеринин қасиетлери бойынша идеал газлерге жүдә ұксас газлер болып табылады.

(2)-теңлемени таллаўды *абсолют температура* деп аталатуғын  $T$  шамасын талқылаўдан баслаймыз. (2) ден көлем менен заттың муғдары турақлы болғанда температура  $T$  ның идеал газдың басымы  $P$  ға туўры пропорционал болатуғынлығы көринип тур. Ал бул жағдай егер температура-ны өлшеў көлемі турақлы болған газ термометри менен өлшенсе хәм газ идеал газ болса, онда алынған термометр температура бойынша сызықлы шкалаға ийе болатуғынлығын аңлатады. Бирак соны есапқа алыў керек, термометрлик дене ретинде газ пайдаланылатуғын газ термометринин абсолют термператураны өлшеў имканиятлары шекленген. Себеби термометрлик дене ретинде хақыйқый (реал) газ пайдаланылады, ал реал газ ушын (2)-теңлеме жуўық орынланады. Төменги температураларда идеал газ суйық халға өтеди. Сонлықтан хақыйқый газлерди термометрдин жумысшы денеси ретинде пайдаланыў мақсетке муўапық келмейди.

Идеал газ термометри менен өлшенген абсолют температура  $T$  Цельсия шкаласында анықланған температура менен былай байланысқан:

$$T = t + 273,15. \quad (3)$$

Бул аңлатпадағы  $t$  арқалы Цельсия шкаласындағы температураның мәнисі берилген. Температураның абсолют шкаласындағы температураны өлшеў бирлиги кельвин ( $K$ ) болып табы-

лады хәм ол санлық жақтан Цельсия шкаласындағы температураны өлшеу бирлиги Цельсия градусы ( $^{\circ}\text{C}$ ) менен тең.

(2)-формулаға сәйкес абсолют температура нолге тең ( $T=0$ ) болғанда  $PV$  көбеймеси нолге тең болады. Температураның бул мәнісі *температураның абсолют ноли* деп аталады. Басым менен көлемнің көбеймеси  $PV$  терис мәніске ийе бола алмайтуғыны сыяқлы абсолют температура да терис мәніске ийе бола алмайды. (3) тен температураның абсолют нолине Цельсия шкаласындағы  $t = -273,15^{\circ}\text{C}$  температураның сәйкес келетуғынлығы көринип тур.

(2)-формуладағы заттың муғдарын (бул жағдайда идеал газдың) тәриплейтуғын  $\nu$  параметрин таллауға өтейик. Молекулалық-кинетикалық көз-қарастан бул шама системаға кириўши молекулалардың санына пропорционал. Системадағы молекулалар санынан оның тепрмодинамикалық қәсийетлери ғәрезли екенлиги анық. Сонлықтан  $\nu$  да  $P$ ,  $V$  хәм  $T$  сыяқлы системаның термодинамикалық параметри болып табылады хәм (2) хал теңлемеси барлық төрт термодинамикалық параметрди байланыстырады.

Термодинамика затлардың молекулалық қурылысын изертлемейтуғын болғанлықтан оның рамкаларында затлар муғдары эксперименталлық мағлыўматлар тийкарында тек термодинамикалық қатнаслар тийкарында анықланыўы мүмкин.

Өткерилген тәжирийбелер  $P$ ,  $V$  хәм  $T$  параметрлери арасындағы қатнастың олардың массалары арасында белгили бир турақлы қатнас сақланғанда бирдей болып калатуғынлығын көрсетеди. Мысалы газдың басымы менен көлеминиң көбеймеси  $PV$  хәм температура  $T$  арасындағы пропорционаллық коэффициент 2 грамм водород хәм 32 г кислород ушын бирдей болып калады. Буннан затлардың муғдары  $\nu$  ди газдың массасы  $M$  ниң усы газ ушын турақлы болған  $\mu$  шамасына қатнасы сыпатында анықлаўдың керек екенлиги келип шығады:

$$\nu = \frac{M}{\mu}. \quad (4)$$

Бул аңлатпадағы  $\nu$  *моллик масса* ямаса *заттың бир молиниң массасы* деп аталады.

Тарийхый жақтан заттың муғдары түсиниги дәслеп химиялық реакцияға кириўши хәм реакцияның нәтийжесинде алынатуғын химиялық затлардың массаларының қатнасынан киргизилген. Бул жағдай заттың муғдарының өлшеу бирлигиниң атына өз изин калдырды. Затлардың муғдары моллерде өлшенеди. Бул өлшеу бирлиги СИ системасының тийкарғы бирликлериниң диминине киргизилген.

*Қәлеген заттың бир молинде  $^{12}\text{C}$  углерод изотопының 12 граммындағы молекулалар санындай муғдарда молекула болады.*

Қәлеген заттың бир молиндеги молекулалар саны бирдей болады хәм ол сан *Авагадро саны* деп аталады (Италиялы физик хәм химик Амедео Авагадроның (1776-1856) хұрметине). Бул турақлының мәнісі экспериментте анықланған хәм мынаған тең:

$$N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}. \quad (5)$$

Авогадро турақлысы макро- хәм микродүньядағы массалардың масштабларының қатнасын береді хәм термодинамикалық системадағы бөлекшелердиң санының өлшем бирлиги болып табылады. Бул шама системаларды тәриплегендеги термодинамиканы пайдаланыўдың қолланылыўының критерийин береді. Егер системадағы бөлекшелер саны Авогадро саны менен салыстыралықтай ямаса оннан көп болса, онда бул система ушын термодинамикалық тәриплеу жүргизиў мүмкин.



Авогадро турақлысы *массаның атомлық бирлиги* (*м.а.б*) шамасы менен байланысly. Бул ша-  
ма  $^{12}\text{C}$  изотопының массасының он екиден бирине тең:

$$M_{\text{м.а.б.}} = 1,66 \cdot 10^{-27} \text{ кг} = 1,66 \cdot 10^{-24} \text{ г}. \quad (6)$$

Бир граммның ( $10^{-3} \text{ кг}$ ) массаның атомлық бирлигине қатнасы Авагадро санына тең.

Бир атомның массасы  $m_a$  массаның атомлық массасы  $M_{\text{м.а.б.}}$  менен Менделеевтің дәуірлік системасында көрсетілген элементтің атомлық массасы  $A$  ға көбейткенге тең:

$$M_a = M_{\text{м.а.б.}} \cdot A \quad (7)$$

Бир молекуланың массасы  $m$  усы молекулаға кириўши атомлардың массаларының қосындысы түрінде анықланады. Алынған аңлатпаны Авагадро турақлысына көбейтиў *заттың молекулалық массасын* береді:

$$\mu = m N_A. \quad (8)$$

Молекулалық масса кг/моль де өлшенеди.

(2)-Клапейрон-Менделеев теңлемесинде  $PV$  хәм  $T$  шамалары арасындағы пропорционаллық коэффициенті сыпатында заттың муғдары  $\nu$  диң  $R$  коэффициентине көбеймеси тур.  $R$  универсал газ турақлысы деп аталады. Оның шамасы барлық газлер ушын бирдей хәм мынаған тең:

$$R = 8,31 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}. \quad (9)$$

Заттың муғдары ушын жазылған (4) аңлатпаны (2) Клапейрон-Менделеев теңлемесине қойсақ, оны ақырғы түрге алып келемиз:

$$PV = \frac{M}{\mu} RT. \quad (10)$$

Клапейрон-Менделеев теңлемеси идеал газдиң тең салмақлық халын, демек ондай газде жүре алатуғын қәлеген қайтымлы процесслерди тәриплейди. Системаға қосымша шәртлер қойылғанда *термодинамикалық процесслердиң теңлемелерин* хәм сәйкес ызыамларды алыў мүмкин. Бул ызыамлар шекли түрдеги қолланыўларға ийе болып, (2) теңлеме тәрепинен руқсат етилетуғын термодинамикалық процесслердиң дара жағдайлары болып табылады.

*Бойл-Мариот ызыамына сәйкес турақлы температурадағы массасы өзгермей қалатуғын газдың басымы көлемге кері пропорционал өзгереді.* Бул ызыам менен тәрипленетуғын процесс изотермалық процесс ( $T = \text{const}$ ) деп аталады, ал оның теңлемеси мына түрге ийе:

$$PV = \text{const}. \quad (11)$$

Газдиң басымы менен көлеми арасындағы усындай байланыс XVII әсирдиң екінши ярымында бир биринен ғәрезсиз англичан Роберт Бойл (1627 - 1691) хәм француз физиги Эдмон Мариот (1620 - 1684) тәрепинен ашылды. XVII әсирдиң алпысыншы жыллары Бойл тәрепинен өзгермейтуғын белгили бир муғдардағы хаўаның көлеминиң басымға ғәрезли өзгериўлери изертленди. Бул тәжирийбелер әмелий характерге ийе хәм хаўа насосларын соғыў хәм оларды

жетилистиріу менен байланысly болды. Өзиниң тәжирийбелери ушын Бойл бир ушы кепсерленген шийше най соқты хәм оған найдың кепсерленген ушында ҳаўаның көбигин қалдырып сынап қуйды. Атмосфералық басымнан үлкен басымлар ушын V тәризли иймейтиллен най, ал атмосфера басымынан киши басымлар ушын туўры най қолланылды хәм найдың бир ушын ишинде сынап қуйылған ыдысқа отырғызылды. Көбиктиң көлеми хәм сынап бағанасының бийиклиги бойынша Бойл ҳаўаның басымы менен көлеми арасындағы қатнасты тапты. Алынған нәтийжелер ҳаўаның басымы менен көлеми арасындағы кері ғәрезиликтиң бар екенлигин тастыйықлады. 1676-жылы Бойл нызамы Мариот тәрeпинен ашылды. Бул нызамды ол газлердиң фундаменталлық қәсийетлериниң бири деп карады.

Температураны өлшеу усылларының раўажланыуы барысында газлердиң көлеминиң температаға ғәрезилиги бойынша санлық қатнасларды алыудың мүмкиншилиги пайда болды. *Жозеф Луи Гей-Люссак* (1778 - 1850) хәр қыйлы газлер ушын тәжирийбелер сериясын өткерди хәм турақлы басымда хәм заттың бирдей муғдары ушын температура бирдей шамаларға көтерилгенде газлердиң кеңейиуи бирдей болатуғынлығын анықлады. Бун нызам *Гей-Люссак нызамы* деп аталады. Буннан бурынырақ XVIII әсирдиң ақырында бул нызам *Жак Александр Цезар Шарл* (1746 - 1823) тәрeпинен ашылған еди (бирақ ол өз мийнетин баспада шығарған жоқ).

Гей-Люссак нызамы изобаралық процессти ( $P = \text{const}$ ) тәриплейди:

$$\frac{V}{T} = \text{const} \quad (12)$$

ямаса

$$V = V_0(1 + \alpha t). \quad (13)$$

Бул аңлатпадағы  $V_0$  газдың Цельсия шкаласы бойынша нолге тең болғандағы көлеми,  $\alpha$  газдың кеңейиуиниң температуралық коэффициенти (идеал газ ушын  $1/273,15$  шамасына тең болыуы керек). Нормал шараятлар ушын ҳақыйқый газлер ушын да  $\alpha$  ның мәниси усы мәниске жақын.

Егер газдиң көлемин өзгериссиз қалдырсақ (бундай аўхал турақлы көлемли газ термометринде орын алады), онда бундай жағдайда өтетуғын процессти *изохоралық* процесс ( $V = \text{const}$ ) деп атаймыз хәм бундай процесс мына теңлеме менен тәрипленеди:

$$\frac{P}{T} = \text{const}. \quad (14)$$

Бул нызам Шарл нызамы деп аталады.

Халдың параметрлериниң биреуи (температура, басым ямаса көлем) турақлы болып қалатуғын жағдайларда идеал газлерде өтетуғын процесстерди ((11), (12) хәм (14)) *изопроцесстер* деп атайды. Бул процесстердиң жүриуи бир хал параметрин турақлы етип қалдыратуғын қосымша сыртқы тәсирлер менен шекленген. Сонлықтан бул процесстерди тек дара жағдайлар деп карау керек (идеал газлерде мүмкин болған процесстердиң дизими тек усы үш процесстен турмайды, ал көп санлы процесстерди өз ишине қамтыйды).

### **Термодинамиканың биринши хәм екнши басламалары ҳаққындағы улыўмалық ескертиўлер**

Термодинамиканың биринши басламасы тәбияттағы процесстердиң бағыты ҳаққында хеш қандай көрсетпелер бермейди. Мысалы, изоляцияланған система ушын термодинамиканың би-

ринши басламасы барлық процесслерде системаның энергиясының тұрақты болып қалыуын талап етеді. Егер системаның екі халы 1- және 2-халлар деп белгіленсе бірінші баслама системаның 1-халдан 2-халға өтетұғынлығы немесе 2-халдан 1-халға өтетұғынлығы жаққында хеш нәрсе де айтпайды. Улыұма айтқанда термодинамиканың бірінші басламасы тийкарында изоляцияланған системада қандай да бір процесстің жүретұғынлығы жаққында гәп етиұ мүмкин емес.

Мейли адиабаталық изоляцияланған система бир бири менен тәсирлесетуғын, бирақ баска денелер менен тәсирлеспейтуғын еки денеден туратуғын болсын. Бундай жағдайда сол еки дене арасындағы жыллылық алмасыұ  $Q_1 = - Q_2$  шәртинге бағынады. Бир дене тәрәпинен алынған  $Q_1$  жыллылығы екинши дене тәрәпинен берилген  $Q_2$  жыллылығына тең. Жыллылықтың қайсы тәрәпке берилетуғынлығын термодинамиканың бірінші басламасы айта алмайды. Сонлықтан жыллылық салқынырақ денеден қыздырылған денеге өз-өзинен өтетұғын болса бирінші басламаға қайшы келмеген болар еди. Температураның санлық мәниси жаққындағы мәселе термодинамиканың бірінші басламасы ушын жат мәселе болып табылады. Сонлықтан бирінші баслама температураның хеш бир рационаллық шкаласын дүзиұге алып келмейди.

Термодинамиканың екинши басламасы болса керисинше жақыйқатта жүретұғын процесслердің бағыты жаққында гәп қылыұға мүмкиншилик береди. Бирақ термодинамиканың екинши басламасының әхмийети усының менен тамам болмайды. Екинши баслама температураның санлық өлшеми жаққындағы мәселени шешиұге, термометрлик денени сайлап алыұдан хәм термометрдің қурылысынан ғәрезсиз болған рационал температураның шкаласын сайлап алыұға толық мүмкиншилик береди. Термодинамиканың бірінші басламасы менен бирликте екинши баслама термодинамикалық тең салмақлық халында тұрған денелердің макроскопиялық параметрлери арасындағы дәл санлық қатнастарды анықлаұға мүмкиншилик береди. Усындай дәл қатнастардың барлығы *термодинамикалық қатнастар* деген ат алды.

Термодинамиканың екинши басламасының тийкарын салған Француз инженери менен физиги Сади Карно болып табылады деп есапланады. 1824-жылы жарық көрген «Оттың қозғаұшы күши хәм усы күшти пайдаланыұшы машиналар жаққында» деген китабында Сади Карно жыллылықтың жұмысқа айланыуының шәртлерин изертледиди<sup>2</sup>. Бирақ сол ўақытлары Карно теплород теориясы көз-карасларында турды хәм сонлықтан ол термодинамиканың екинши басламасының анық формулировкасын бере алмады<sup>3</sup>. Анық формулировка 1850-1851 жыллары бир биринен ғәрезсиз немис физиги Рудольф Клаузиус хәм Шотландия физиги Вильям Томсон (лорд Кельвин) тәрәпинен берилди. Олар термодинамиканың екинши басламасын аңлататуғын тийкарғы постулатты келтирип шығарды хәм оннан баслы нәтижелерди алды.

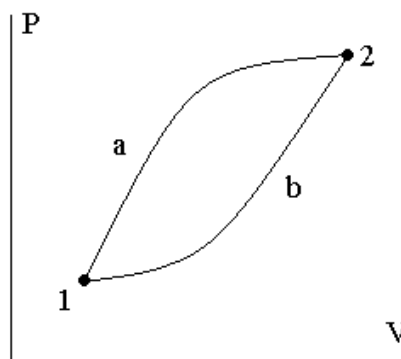
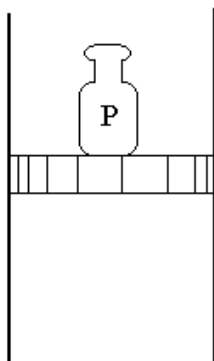
### **Термодинамиканың екинши басламасын аңлататуғын тийкарғы постулаттың хәр қыйлы анықламалары**

Изоляцияланған система денелериниң басланғыш халының қандай болыуына қарамастан бул системада акыр-аяғында барлық макроскопиялық процесслер тоқтайтуғын термодинамикалық тең салмақлық орнайды. Бул аұхал термодинамикада әхмийетли орынды ийелейди хәм *постулат түринде қабыл* етиледи. Бул постулатты *термодинамиканың улыұмалық басламасы* деп те атайды.

Термодинамиканың екинши басламасының анықламасын бериұ ушын идеялардың тарийхый раўажланыуына сәйкес жыллылық машинасының жұмысын схема түринде көремиз.

<sup>2</sup> Яғный Р.Майер, Джоуль хәм Гельмгольц тәрәпинен термодинамиканың бірінші басламасы ашылмастан бурын.

<sup>3</sup> Кейинирек ол теплород теориясы көз-карасларынан бас тартты.



Машинаның цилиндрінде (сүүретте келтирилген) жұмысшы дене деп аталатуғын газ ямаса басқа зат бар болсын. Анықлық үшін жұмысшы денени газ деп есаплаймыз. Мейли  $PV$  диаграммасында жұмысшы дененің дәслепки халы 1 ноқаты менен белгиленсин. Цилиндрдің түбин температурасы сол дененің (яғный цилиндрдегі газдың) температурасынан жоқары болған *қыздырғыш* пенен жыллылық контактына алып келемиз. Газ қызады хәм кеңейеди – бул процесс 1a2 сызығы менен сүүретленген. Жұмысшы дене қыздырғыштан  $Q_1$  жыллылығын алады хәм  $A_1$  ге тең оң мәнисли жұмыс истейди. Биринши баслама бойынша

$$Q_1 = U_2 - U_1 + A_1.$$

Енди поршенди дәслепки халына алып келиў керек, яғный газды қысыуымыз керек. Буны қысылғанда исленген жұмыс  $A_2$  ниң шамасы  $A_1$  диң шамасынан киши болатуғындай етип әмелге асыруымыз керек. Усындай мақсет пенен цилиндрдің түбин температурасы цилиндрдегі газдың температурасынан төмен болған *салқынлатқыш* пенен жыллылық контактине келтиремиз хәм 2b1 жолы менен газды қысамыз. Нәтийжеде газ дәслепки 1-халға қайтып келеди хәм усы процесстің барысында салқынлатқышқа  $Q_2$  жыллылығын береді. Биринши баслама бойынша

$$-Q_2 = U_1 - U_2 - A_2.$$

Буннан  $Q_1 = U_2 - U_1 + A_1$  формуласы менен комбинацияны пайдалансақ

$$Q_1 - Q_2 = A_1 - A_2$$

екенлиги келип шығады. Солай етип машина айланбалы процессти басынан кеширди. Усының нәтийжесінде қыздырғыш  $Q_1$  жыллылығын берди, салқынлатқыш  $Q_2$  жыллылығын алды.  $Q = Q_1 - Q_2$  жыллылығы  $A_1 - A_2$  жұмысын ислеўге жумсалды.

$$\eta = \frac{A}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1}$$

қатнасы жыллылық машинасының *пайдалы тәсир коэффициенті* ямаса *экономикалық пайдалы тәсир коэффициенті* деп аталады.

Салқынлатқышсыз дәуірлі рәуиште иштейтуғын жыллылық машинасын соғыў мүмкин бе деген сораў туўылады. Бундай жағдайда  $Q_2 = 0$  хәм соған сәйкес  $\eta = 1$ . Бундай машина қыздырғыштан алынған жыллылықты толығы менен жұмысқа айландырған болар еди. Бундай машинаның мүмкин екенлиги энергияның сақланыў нызамына қайшы келмейди хәм өзинің әмелий әхмийети бойынша перпетуум мобиледен төмен болмас еди. Бундай жыллылық машинасы океанлар менен теңизлердің суўларындағы, атмосферадағы, Жердің ишки қабатларындағы дерлік теўсилмейтуғын ишки энергияны механикалық энергияға айландырған болар еди. Бундай машинаны Вильгельм Оствальд (1853-1932) *екинши әулад перпетуум мобиле* деп атады. Ал *биринши*

*әулад перпетуум мобиле* болса җәш нәрсесиз җумыс ислеуи керек. Бул энергияның сақланыуы нызамы тәрәпинен толық бийкарланады.

Сади Карноның өзи бундай машинаның принципаллық җактан мүмкин емес екенлигин түсинди. Жыллылық двигателлериниң җумысын ол суу двигателлериниң җумысы менен салыстырды. Бундай двигателлерде җумыс суудың жоқарыдан төменге карай түсиуиниң есабынан исленеди. Усыған сәйкес Карно жыллылық машиналарында җумыстың ислениуи жыллылықтың жоқарырақ қыздырылған денелерден төменирек қыздырылған денелерге берилиуиниң салдарынан болады деп есаплады. Усы аналогия тийкарында С.Карно биз кейинирек танысатуғын бир катар дурыс жууақларға келди. Соның менен бирге Карно өзиниң заманласлары менен жыллылық дөретилмейди де, жоқ етилмейди де деп надурис түсинди (теплород теориясы).

Тәжирийбелер жууақлары екинши әулад перпетуум мобилелерди дөретиудиң мүмкин емес екенлигин көрсетеди. Соның ушын усындай перпетуум мобилени соғыудың мүмкин емес екенлиги постулат рангасына көтерилди. Бул *термодинамиканың екинши нызамының постулаты* болып табылады җәм тәжирийбеде алынған нәтийжелерди улыуамаластырыу жолы менен келтирилип шығарылған. Бул постулаттың дәлили усы постулаттан келип шығатуғын барлық нәтийжелердиң тәжирийбелер нәтийжелери менен сәйкес келиуинде болып табылады. Сонлықтан термодинамиканың екинши басламасының постулаты исенимли эксперименталлық тийкар устинде тур.

Термодинамиканың екинши басламасының постулатының үш дәл формулировкасын келтиремиз:

1. Вильям Томсон (илимде қосқан үлеслери ушын кейинирек лорд Кельвин деген атты алды) 1951-жылы термодинамиканың екинши басламасының төмендегидей анықламасын берди: *«Бирден бир нәтийжеси жыллылық сақлағышты салқынлатыу арқалы җумыс ислеитугын айланбалы процесстиң жүриуи мүмкин емес»*.

Жыллылық сақлағышы деп ишки энергия запасына ийе денени ямаса ишки энергия запасына ийе өз-ара термодинамикалық тең салмақлықта турған денелер системасын түсинемиз. Бирақ жыллылық сақлағыштың өзи макроскопиялық җумыс ислемейди, ал тек ғана өзиниң ишки энергиясын басқа денеге ямаса басқа денелер системасына береді. Егер система жыллылық сақлағыштың ишки энергиясы есабынан җумыс ислеитугын болса, онда ол термодинамикада *җумышы дене (җумыс ислеитугын дене)* деп аталады. Солай етип Томсон бойынша: *«Бирден бир нәтийжеси жыллылық сақлағыштың ишки энергиясының есабынан җумыс ислеитугын айланбалы процесстиң жүриуи мүмкин емес»*.

2. Сыртқы җумыс ислеу дегенимиз нени аңлататуғынлығын җәм тийкаргы постулаттың анықламаларын қандай жоллар менен алынғанлығын айқынластырыу мүмкин. Сол анықламалардың бири М.Планкке (1858-1947) тийисли. Оның мәниси томендегидей: *«Бирден бир нәтийжеси жыллылық сақлағышты салқынлатыу арқалы жүкти көтериу болған дәуирли җәрекет ететугын машинаны соғыу мүмкин емес»*.

Планк берген анықламадағы машинаның дәуирлилигин атап өтиу әҳмийетли нәрсе. Тап сол сыяқлы Томсон анықламасында да процесстиң айланбалы болыуы әҳмийетке ийе. Ғақыйқатында да бирдин бир нәтийжеси жүкти көтериу болған жыллылық сақлағыштың ишки энергиясы есабынан ислеитугын процесстиң (айланбалы емес процесстиң) жүриуи мүмкин. Планк мынадай мысал келтиреді: Мейли поршени бар цилиндрде идеал газ җайласқан болсын. Поршень устинде салмағы Р болған жүк турсын. Цилиндрдиң ултанын җеткиликли дәрежеде үлкен, ал температура-сы идеал газдаң температурасынан шексиз киши шамаға жоқары болған жыллылық сақлағыш пенен тутастырамыз. Кейин поршенди шексиз киши порциялар менен жүклей баслаймыз. Бундай җағдайда газ жүкти көтерип изотермалық рәуиште кеңейе баслайды җәм жүкти көтериу бойынша А җумысын ислеиди. Биринши баслама бойынша

$$Q = U_2 - U_1 + A.$$

Идеал газдың ишкі энергиясы тек  $U$  тек температурадан ғарезли болғанлықтан (изотермалық процессте ишкі энергия өзгермейді)  $Q = A$  шәрті орынланады. Солай етип жыллылық сақлағыштан алынған  $Q$  жыллылығы толығы менен жүкті көтеріу үшін жумсалды. Бул термодинамиканың екінші басламасына қайшы келмейді, себеби бул процесс айланбалы процесс, ал машина да дәуірлі хәрекет ететугын машина емес. Егер қандай да бир усыллар менен жүкті көтерилген халда калдырып, газды болса кысып дәслеппи халына алып келинетугын хәм поршенди де сырттағы барлық денелерде хеш қандай өзгерис болмайтуғындай етип орнына кайтарып алып келинсе (әлбетте жыллылық сақлағыштағы жыллылықтың кемейгенлигин есапқа алмаймыз) термодинамиканың екінші постулаты менен қарама-қарсылық пайда болған болар еди. Себеби термодинамиканың екінші басламасының постулаты бундай өзгерислерди хеш қандай усыл менен әмелге асырыу мүмкин емес деп тастыйықлайды.

Планк анықламасы Томсон анықламасынан тек формасы менен ғана өзгеше. Ендигиден былай Томсон-Планк процесси деп бирден бир нәтижеси жыллылық сақлағышты салқынлатыу менен жумыс исленетугын айланбалы процесстин жүриуі мүмкин емес деп айтамыз. Онда постулат мына тастыйықлауға алып келинеди: *Томсон-Планк процессинің жүриуі мүмкин емес*.

Клаузиус (1822-1888) 1850-жылы тийкарғы постулаттың пүткиллей басқа анықламасын берди. Ол мынадай жағдайды усынды: *«Жыллылық төменирек қыздырылған денеден жоқары қыздырылған денеге өзинше<sup>4</sup> өте алмайды»*. Жыллылық деп бул жерде ишкі энергияны түсиниу керек. Бул жерде еки дене жыллылық контактына келсе барлық ўақытта да жыллылық көбирек қыздырылған денеден кемирек қыздырылған денеге өтеди деген келип шықпайды. Бундай етип тастыйықлау физикалық ызыамның мәнисин курамайды, ал тек ғана қайсы денени көбирек қыздырылған, ал қайсы денени кемирек қыздырылған деп есаплауға ғана байланыслы. Жыллылықтың өтиуі (дәлиреги ишкі энергияның бир денеден екінші денеге өтиуі) тек жыллылық контактында емес, ал басқа да көп сандағы усыллар менен әмелге асады. Мысалы барлық денелер көзге көринетугын ямаса көзге көринбейтуғын нурларды (электромагнит толқынларын) шығарады хәм жутады. Бир денениң нурланыуын линза ямаса сфаралық айна менен екінші денеге жыйнап, усы усыл менен екінші денени қыздырыуға болады. Бирақ барлық өтиулер мүмкин емес. Клаузиус постулатының мәниси мынадан ибарат: кемирек қыздырылған денеден жыллылықты алып, оны толығы менен көбирек қыздырылған денеге тәбиятта басқа хеш қандай өзгеристи болдырмай алып беріудің хеш қандай усылы жоқ. Усындай етип алып беріудің кеуілдеги процесси *Клаузиус процесси* деп аталады. Солай етип *Клаузиус процессинің мүмкин емес* екенлигин постулат тастыйықлайды.

### Термодинамиканың екінші басламасына байланыслы мәселелер

1. Клаузиус Әлемди туйық система деп қарап термодинамиканың екінші басламасының мазмунын «Әлемнің энтропиясы максимумға умтылады» деп тастыйықлауға алып келди. Усы максимумға жаткен ўақытта Әлемдеги барлық процесслер тоқтайды. Хәқыйқатында да, хәр бир процесс энтропияның өсиуіне алып келеди. Энтропия өзинің максимумына жеткенликтен бундай процесстин жүриуі мүмкин емес. Солай етип Клаузиус бойынша Әлемде ең ақырында абсолют тең өлшеулі халдың орнауы керек. Бундай халда хеш бир процесстин жүзеге келиуі мүмкин емес. Бундай хал *«Әлемнің жыллылық өлими»* деп аталды. Бирақ усындай жуўмақ шығарыу үшін энтропия түсинигин ямаса оның өсиу ызыамын пайдаланып отырыудың кереги жоқ. Хәқыйқатында да бул жуўмақ пүткил Әлем үшін пайдаланылған термодинамиканың улыўмалық басламасы болып табылады. Бирақ термодинамиканың улыўмалық басламасы да, энтропияның өсиу ызыамы да *шекли системаларға* тийисли тәжирийбеде алынған мағлыўматларды улыўмаластырыу жолы менен келтирилип шығарылған. Оларды Әлем үшін қолланыу экстрополяция болып табылады. Ал бундай экстрополяция үшін тийкар жоқ. Әлем болса тутасы менен үзликсиз хәм монотонлы рәуиште эволюцияға ушырай алады хәм соның нәтижесинде хеш қашан термодинамиканық тең салмақлыққа келмеуі мүмкин. Усындай мүмкиншиликке Эйнштейннің гравитация теориясында жол қойылады: гравитациялық майданлардың бар болыуының салдарынан гигант космологиялық системалар үзликсиз түрде энтропияның өсиу тәрепине қарай эволюцияланады. Соның менен бир-

<sup>4</sup> «Өзинше» деген сөз айтылғанда этираптағы басқа денелерде хеш қандай өзгеристің болмауы нәзерде тутады.

ге энтропияның максимумы қалына хеш кашан да келмейди. Себеби Әлем ушын бундай қал болмайды.

Әлемнің жыллылық өлими концепциясына басқаша сынды Больцман берди. Оның мәніси төмендегилерден ибарат.

Энтропияны термодинамикалық көз-қарастан анықлағанда бул түсиниктин термодинамикалық *тең салмақты емес процесслерге* пайдаланғанда бир қанша қыйыншылықтарға алып келетуғынлығы мәлим. Больцман тәрәпинен алынған  $S = k \ln P$  формуласы усы қыйыншылықтардан қутылыудың принципіаллық усылын береді. Бул формулаға *энтропияның анықламасы* сыпатында қарау лазым. Бирақ бул анықламаның айқын түрдегі мәниге ийе болыуы ушын зәрүр болған барлық жағдайлар ушын халлардың итималлықтарын есаплау усыллары менен толықтыру керек. Бирақ буны илемеседе *энтропияның усындай етип түсінгенде оның өсиу нызамының характеринің пүткіллей өзгеретуғынлығы көринип тур.* Ол (нызам) өзинің абсолюттылығын жоғалтады хәм статистикалық нызамға айланады. *Туйық системаның энтропиясы тек өсе бермейди, ал кемейе де алады. Егер жеткіліклі дәрежеде көп уақыт күтип турылса энтропия қақыйқатында да кемейеди.* Бирақ кемейіу процесси буннан кейін өсиу процесси менен алмасады. Бундай жағдайда «термодинамиканың екінші басламасынан не қалады?» деген сорау тууылады. Оның физикалық мәніси неден ибарат? Оның мәніси былайынша түсиндириледі: қандай да бир халдан кейін басым көпшилик жағдайда бул халға қарағанда итималлығы жоқарырақ болған хал жүзеге келеді. Егер система үлкен болса, ал оның дәслепки халы тең салмақтық халына онша жақын болмаса, онда системаның итималлығы кем болған халларға өтиуінің итималлығы соншама киши итималлыққа ийе болып, практикада хеш қандай әхмийетке ийе болмайды. Бундай жағдайда энтропияның өсиу нызамы әмелде абсолют дәлликте ақланады.

2. Жоқарыда Клаузиус тәрәпинен усынылған Әлемнің жыллылық өлими концепциясы гәп етилген еді. Бул концепцияға Больцман тәрәпинен қарама-қарсы мәніске ийе болған *флуктуациялық гипотеза* деп аталатуғын концепция исленип шығылды. Больцман термодинамиканың екінші нызамының пүткіл Әлем ушын қолланыла алынатуғынлығын бийкарлаған жоқ. Бирақ термодинамиканың екінші басламасы статистикалық нызам хәм усыған байланыссы термодинамикалық тең салмақтықтың бузылыуына алып келетуғын флуктуациялардың орын алыуынан қашып болмайды. Әлемнің хәзиргі уақытлардағы халы тең салмақтық хал емес. Бул халды Больцман гигант флуктуация деп есаплады. Бул флуктуацияның жоғалыуы керек. Бундай жағдайда Әлемнің жыллылық өлими басланады. Бирақ бул хал уақытша хал болып табылады. Базы бир уақыт өткеннен кейін және де тап сол сыяқты гигант флуктуация орын алады хәм Әлем жыллылық өлими халынан қайтадан шығады. Егер Клаузиустың концепциясы бойынша жыллылық өлими Әлемнің қайтып шыға алмайтуғын ең ақырғы халы болса, Больцман бойынша Әлем дәуірлі түрде жыллылық өлими халына келеді хәм өзинен өзі бундай халдан шығады. Бирақ биринен соң бири келетуғын гигант флуктуациялар арасындағы уақытлардың үлкенлиги сол халлардың жасау уақытларынан жүдә үлкен болады. Сонлықтан флуктуациялық гипотеза бойынша Әлемді «жылылық өлими» халында «дерлік барлық уақыт жасайды» деп есаплау мүмкін.

Солай етип флуктуациялық гипотеза Клаузиус концепциясынан түп тийкарынан айрылады. Бирақ соның менен бирге дерлік бирдей ақырғы жуумаққа келеді (Әлем «жылылық өлими» халында «дерлік барлық уақыт жасайды»). Сонлықтан термодинамиканың екінші басламасын статистикалық нызам деп қарасақ та, оны Әлемге экстраполяция кылыуға болмайды.

3. Термодинамикада энтропия ықтыярлы аддитив турақты дәллігине шекем анықланады. Физикалық мәніске энтропияның өзі емес, ал олардың айырмасы ийе болады. Бирақ Больцманның  $S = k \ln G$  формуласы энтропияны системаның итималлығы арқалы бир мәнісли анықлайды. Бул базы бир қарама-қарсылықтың бар екенлигіндей пикирге алып келеді. Егер итималлықты бир мәнісли етип анықлаудың шәрт емес екенлигін итибарға алсақ, қарама-қарсылық толығы менен жоғалады. *Хәр қандай халлардағы итималлықтардың өзлери бир мәнісли анықланбайды, ал сол хәр қандай халлардағы итималлықтардың қатнастары бир мәніске ийе бо-*

лады. Сонлықтан итималлықтардың өзлеринің ықтыярлы аддитив турақлы  $S$  дәллігине шекем анықланатуғынлығы келип шығады<sup>5</sup>. Демек итималлық ықтыярлы аддитив турақлы  $S$  дәллігине шекем анықланады. Санлы көбайтиўшиниң бар екенлиги  $S$  ушын жазылғн формулада  $\ln S$  аддитив турақлысының пайда болыўында көринеди.

Егер итималлық  $S = k \ln G$  шәрти менен нормировкаланған болса, онда ол *математикалық итималлық* деп аталады. Больцман формуласын пайдаланғанда Планк тәрәпинен усынылған нормировканың пайдаланған қолайлы. Бундай жағдайда барлық итималлықтар (егер олар мүмкин болса) пүтин санлар менен аңлатылады. Усындай етип нормировкаланған итималлықты *статистикалық салмақ* ямаса *халдың термодинамикалық итималлығы* деп атайды. Статистикалық салмақты биз  $G$  хәрипи менен белгилеймиз хәм Больцман формуласын  $S = k \ln G$  түринде жазамыз.

### Термодинамиканың екінши басламасын хәр қыйлы түсиниў

«Термодинамиканың екінши басламасы» түсиниги физикада шама менен 130 жылдан артық ўақыттан бери қолланылады. Бирақ усы ўақытларға шекем хәр қыйлы авторлар хәр қыйлы мазмун береді. Бул мәселе терминологиялық мәселе болса да, усы мәселеге кеўил бөлиў пайдалы. Екінши баслама сыпатында тийкарғы постулатты қолланатуғын авторлар мәселени дурыс түсинеди. Тийкарғы постулат дегенде Томсон-Планк постулатын, Клаузиус постулатын хәм оларға эквивалент болған тастыйықлаўларды түсинемиз.

Басқа авторлар екінши басламаның мәнисин тийкарғы постулаттың төмендегидей жағдайларына алып келеді: 1) энтропия  $S$  тиң хал функциясы екенлигине, 2) энтропияның өсиў принципине. Бул еки жағдай логикалық жақтан бир бирине ғәрезли емес (Т.А.Афанасьева-Эренфест, 1876-1964). Хәқыйқатында да  $S$  функциясының бар екенлиги тийкарғы постулаттың анықламасында сәўлеленген тәбийий процесслердиң қайтымсызлығынан пүткіллей ғәрезли емес. Бул мынадан көринеди: энтропия  $S$  тиң бар екенлигиниң дәлилиниң тийкарына мәниси қарама-қарсы болған постулатты қойыў мүмкин (мысалы «бирден бир нәтийжеси механикалық жумыстың есабынан жыллылық сақлағышты қыздырыў болған айланбалы процесстиң болыўы мүмкин емес»). Энтропияның өсиўиниң дәлили болса тийкарғы постулатқа сүйенеди (оған қарама-қарсы тастыйықлаўға емес). Егер кері тастыйықлаў дурыс болатуғын болса адиабаталық изоляцияланған истеманың энтропиясы өспей, киширейген болар еді.

Бир канша авторлар Афанасьева-Эренфесттиң мысалындай термодинамиканың екінши басламасы дегенде тийкарғы постулаттың тек бир нәтийжесин, атап айтқанда энтропияның хал функциясы сыпатында бар болатуғынлығын алады. Бундай түсиниўге мына жағдай тийкар болады: термодинамиканың екінши басламасынан келтирилип шығарылатуғын теңликлер түриндеги қатнастар энтропияның тек бир қәсийетин – оның шексиз киши өсиминиң толық дифференциал болатуғынлығын пайдаланады.

### Термодинамикалық функциялар

Термодинамикада энтропия менен бир қатарда усы энтропия менен байланысқан көп сандағы хал функциялары қолланылады. Олардың ең баслыларын қарап өтемиз.

Егер процесс квазистатикалық болса  $\delta Q = TdS$ . Бундай процесс ушын биринши басламаның теңлемеси

$$\delta Q = dU + PdV \quad (q1)$$

ны былайынша көширип жазамыз

<sup>5</sup> Бирден бир мүмкин болған барлық хәм бир бири менен сәйкес келмейтуғын ўақыялардың қосындысы  $P_1 + P_2 + \dots + P_n = 1$  етип алынғанлықтан бул жағдайды түсиниў қыйын емес.



$$dU = TdS - PdV. \quad (q2)$$

Егер энтальпия  $I = U + PV$  ны пайдалансақ, онда  $U$  ды жоғалтып

$$dI = TdS + VdP \quad (q3)$$

екенлигине ийе боламыз.

$TdS = \delta Q$  болғанлықтан тұрақты басымда  $dI = \delta Q$ . Буннан энтальпияның тұрақты басымдағы квазистатикалық процессте өсими система тәрәпинен алынған жыллылық  $Q$  ға тең болған хал функциясы екенлиги келип шығады. Усыған байланысly энтальпияны *жыллылық функциясы* ямаса *жыллылық сақлау* деп те атайды.

Термодинамикада айрықша әхмийетли орынларды еки хал функциясы ийелейди: Гельмгольц тәрәпинен киргизилген *еркин энергия*  $\Psi$  хәм Гиббс тәрәпинен киргизилген *термодинамикалық потенциал*  $\Phi$ . Бул хал функциялары төмендегидей аңлатпалар менен анықланады

$$\Psi = U - TS, \quad (q4)$$

$$\Phi = \Psi + PV = U - TS + PV. \quad (q5)$$

Олардың дифференциаллары ушын аламыз:

$$d\Psi = -SdT - PdV, \quad (q6)$$

$$d\Phi = -SdT + VdP. \quad (q7)$$

Изотермалық процессте  $dT = 0$ , сонлықтан  $d\Psi = -PdV = \delta A$ . Буннан  $A = \Psi_1 - \Psi_2$ . Демек еркин энергия хал функциясы болып табылады, оның квазистатикалық изотермалық процесстеги кемейиуи система тәрәпинен исленген жұмысты береди.

(q2), (q3), (q6), (q7) қатнастары  $U$  ишки энергияны  $S$  хәм  $V$  аргументлериниң,  $I$  энтальпияны  $S$  хәм  $P$  аргументлериниң,  $\Psi$  еркин энергияны  $T$  хәм  $V$  аргументлериниң,  $\Phi$  термодинамикалық потенциалын  $T$  хәм  $P$  аргументериниң функциялары түринде карау мүмкин деген ойға алып келеди:

$$U = U(S, V), \quad (q8)$$

$$I = I(S, P),$$

$$\Psi = \Psi(T, V),$$

$$\Phi = \Phi(T, P).$$

Усындай түрдеги (әулад) қатнастар зат халының *каноникалық теңлемелери* деп аталады. Олар термодинамикаға Гиббс тәрәпинен системалы түрде киргизилди. Гиббс усы каноникалық теңлемелердиң хәр қайсысы затлардың қәсийетлери хәққында термо ямаса калориялық хал теңлемелерине карағанда байырақ информацияларды беретугынлығын атап өтти. (q8) *де келтирилген қайсы формада алынғанлығына карамастан каноникалық хал теңлемелери заттың жыллылық (термикалық) хәм калориялық қәсийетлери хәққында толық мағлыұматларға ийе болады*. Хәқыйқатында да (q8) ден төмендегилерди аламыз:

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

$$dI = \left( \frac{\partial I}{\partial S} \right)_P dS + \left( \frac{\partial I}{\partial P} \right)_S dP, \quad (q9)$$

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

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

Бул қатнастарды (q2), (q3), (q6) хәм (q7) аңлатпалары менен салыстырыў төмендегилерди береді:

$$T = \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_V, \quad P = - \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_S \quad (q9)$$

$$T = \left( \frac{\partial I}{\partial S} \right)_P, \quad V = \left( \frac{\partial I}{\partial P} \right)_S \quad (q10)$$

$$S = - \left( \frac{\partial \Psi}{\partial T} \right)_V, \quad P = - \left( \frac{\partial \Psi}{\partial V} \right)_T \quad (q11)$$

$$S = - \left( \frac{\partial \Phi}{\partial T} \right)_P, \quad V = - \left( \frac{\partial \Phi}{\partial P} \right)_T \quad (q12)$$

Келтирилип шығарылған теңлемелердің келип шығатуғын еки жағдайды атап өтеміз:  $\Psi$  хәм  $\Phi$  функцияларының анықламаларынан  $U = \Psi + TS$ ,  $I = \Phi + TS$  екенлиги келип шығады. Усы аңлатпаларға (q11) хәм (q12) аңлатпаларынан энтропия ушын аңлатпаларды қойып мына формулаларды аламыз

$$U = \Psi - T \left( \frac{\partial \Psi}{\partial T} \right)_V, \quad (q13)$$

$$I = \Phi - T \left( \frac{\partial \Phi}{\partial T} \right)_P. \quad (q14)$$

Бул теңлемелер *Гиббс-Гельмгольц* теңлемелери деп аталады. Усы теңлемелерден алынуатынын пайданы атап өтеміз. Көп жағдайларда  $\Psi$  еркин энергиясын тек температураға ғәрезли болған қосымша дәллігінде аңсат анықлауға болады. Буны система тәрәпинен исленетуғын изотермалық жұмысты есаплау арқалы әмелге асырады. Бундай жағдайда (q13) формуласы тап сондай анықсызлықта системаның ишки энергиясын есаплауға да мүмкиншилик береді.

Егер  $U=U(S,V)$  функциясы белгили болса, онда оны  $S$  хәм  $V$  бойынша дифференциаллау арқалы системаның температурасы менен басымын анықлау мүмкин (яғный термо қәсийетлер ҳаққында толық мағлыұматлар алыуға болады). Буннан кейин (q1) формуласы жәрдемінде  $\delta Q$  ды хәм сәйкес жыллылық сыйымлылықларын анықлауға болады. Бундай жағдайда калориялық қәсийетлер ҳаққында толық мағлыұматлар алынады. Тап сондай есаплауларды қалған үш каноникалық ҳал теңлемелеринен де алыу мүмкин.

Енди (q9) қатнастарын және бир рет дифференциаллау арқалы табамыз:

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

Буннан математикалық анализдің белгили болған дифференциаллаудың тәртибин өзгертиу ҳаққындағы теоремедан

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

екенлиги келип шығады. Тап сол сыяқлы

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P, \quad (q16)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V, \quad (q17)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P. \quad (q18)$$

Усы хәм усыған уқсас қатнастар *Максвелл қатнастары* деп аталады. Бул қатнастар системаның термодинамикалық тең салмақтық халын характерлеуші шамалар арасындағы қатнастарды келтирип шығаруы үшін кеңнен қолланылады. Келтирип шығаруының усындай усылын (методын) *термодинамикалық функциялар усылы* ямаса *термодинамикалық потенциаллар* усылы деп аталады. Буны түсіндириу үшін еки мысал келтиремиз:

1-мысал. Шексиз киши квазстатикалық изотермалық процессти қараймыз. (q2) қатнасын dV ға бөлип

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

аңлатпасын аламыз ямаса (q17) ден мынаған ийе боламыз:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T - P. \quad (q19)$$

2-мысал. Усындай процесс үшін dP ға бөлиу арқалы (q3) тен

$$\left(\frac{\partial I}{\partial P}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T + V,$$

ал (q18) тийкарында

$$\left(\frac{\partial I}{\partial P}\right)_T = V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \quad (q20)$$

аңлатпаларын аламыз. Бундай аңлатпаларды басқа да усыллар менен алыу мүмкин (мысалы циклдер усылы). Бирақ термодинамикалық функциялар усылы басқа усылларға салыстырғанда әпиұайырақ.

Гәп етилген I, Ψ хәм Φ функциялары *еки еркинлик дәрежесине ийе* системалар үшін алынған еди (яғный ишки халлары еки параметр менен анықланатуғын системалар). Жоқарыда айтылғанларды есапка алып сол аңлатпаларды *көп сандлы еркинлик дәрежесине ийе системалар* үшін да улыұмаластырыуға болады. Буның үшін барлық аңлатпалардағы  $\delta A = PdV$  аңлатпасын  $\delta A = A_1 dA_1 + A_2 dA_2 + \dots + A_n dA_n$  аңлатпасы менен алмастырыу керек. Сонда төмендегидей анықламалар алынады:

$$I = U + \sum A_i a_i \text{ (энтальпия)}, \quad (q21)$$

$$\Psi = U - TS \text{ (еркин энергия)} \quad (q22)$$

$$\Phi = \Psi + \sum A_i a_i \text{ (термодинамикалық потенциал)} \quad (q23)$$

Сәйкес функциялардың дифференциаллары үшін ийе боламыз:

$$dU = TdS - \sum A_i da_i, \quad (q24)$$

$$dI = TdS + \sum a_i dA_i, \quad (q25)$$

$$d\Psi = -SdT - \sum A_i da_i, \quad (q26)$$

$$d\Phi = -SdT + \sum a_i dA_i. \quad (q27)$$

### Тең салмақлық флуктуациялар

Термодинамикалық системаның тең салмақлық қалпын статистикалық тәріптеу тарқалыу функциясы тийкарында оның қалының макроскопиялық параметрлерін анықлауға мүмкіншілік береді. Бірақ қалеген, хәтте тең салмақлы системада, усындай орта мәніслерден тосыннан болатуғын аұйтқыұлар болып турады. Бундай аұйтқыұларды экспериментлерде системаның қалын көп ұақытлар даұамында өлшеулердің барысында бақлау мүмкін. Мысалы газдың үлкен емес көлемінің температурасын жоқары дәллікте ұзақ ұақытлар даұамында өлшеулердің барысында хәтте сыртқы жыллылық тәсірлері болмағанда да температураның тосыннан киши шамаларға өзгеретуғынлығы бақланады. Басымның тосыннан өзгеріслерінің болатуғынлығын орталықтағы бөлекшелердің хаотикалық қозғалыслары (буны броун қозғалысы деп атаймыз) көрсетеді.

Система қалының термодинамикалық параметрлерінің орташа мәнісінен тосыннан аұйтқыұы *флуктуациялар* деп аталады. Флуктуациялар термодинамикалық системаның бөлекшелерінің хаотикалық жыллылық қозғалысларының себебінен болады. Биз бул параграфта тең салмақлық системадағы флуктуацияларды карап өтемиз. Бундай флуктуациялар *тең салмақлық флуктуациялары* деп аталады.

Мейли системаның тең салмақлық қалы базы бир  $\chi$  параметрі менен тәріпленетуғын болсын. Оның орташа мәнісі  $\langle \chi \rangle$  ға тең. Бундай жағдайда усы параметрдің флуктуациясы оның мәнісінің орташа мәністен аұйтқыұы түрінде анықланады:

$$\Delta x = x - \langle x \rangle. \quad (1)$$

(1) формуладан флуктуация  $\langle x \rangle$  тың орташа мәнісінің нолге тең екенлігі көрінеди:

$$\langle \Delta x \rangle = \langle x - \langle x \rangle \rangle = \langle x \rangle - \langle x \rangle = 0. \quad (2)$$

Флуктуациялардың шамасын санлық жақтан бақалау үшін  $x$  параметрінің аұысыұының орташа квадратының оның орташа мәнісінен аұйтқыұын пайдаланыуға болады:

$$\langle (\Delta x)^2 \rangle = \langle (x - \langle x \rangle)^2 \rangle = \langle x^2 \rangle - 2\langle x \rangle \langle x \rangle + \langle x \rangle^2 - \langle x \rangle^2. \quad (3)$$

Тап усындай формуланы қалеген  $\varphi(x)$  функциясының флуктуацияның орташа квадраты  $\Delta\varphi(x) = \varphi(x) - \langle\varphi(x)\rangle$ :

$$\langle(\Delta\varphi(x))^2\rangle = \langle(\varphi(x))^2\rangle - \langle\varphi(x)\rangle^2. \quad (4)$$

Флуктуацияларды санлық жақтан бахалау үшін орташа квадраттан алынған квадрат түбір кең қолланылады. Бул шама  $\sqrt{\langle(\Delta\varphi)^2\rangle}$  болып табылады хэм орташа квадратлық флуктуациялар деп аталады. Оның орташа мәніске қатнасы  $\frac{\sqrt{\langle(\Delta\varphi)^2\rangle}}{\langle\varphi\rangle}$  орташа квадратлық салыстырмалы флуктуация деп аталады.

Жоқарыда келтирилген барлық орташа мәніслерди есаплағанда белгили болған  $\langle\varphi(x)\rangle = \int_a^b \varphi(x)f(x)dx$  формуласынан пайдаланыу мүмкин. Бул формула термодинамикалық системаның қалеген параметрлериниң орташа мәнісин табыуға мүмкиншилик береді (егер оның динамикалық параметрлериниң тарқалыу функциясы белгили болса). Ал термодинамикалық системаның тең салмақлық қалы үшін тарқалыу функциясын табыу мәселеси жеткиликли улыўмалық жағдайларда шешилиуи мүмкин. Усындай тарқалыу функциялары үшін мысал ретинде Максвелл-Больцман хэм Гиббс тарқалыу функцияларын көрсетиўге болады.

Солай етип тең салмақлық қалларды статистикалық тәриплеу тек ғана системаның термодинамикалық параметрлериниң орташа мәніслерин анықлауға мүмкиншилик берип коймай, оның флуктуацияларын да табыуға мүмкиншилик береді.

Жоқарыда алынған аңлатпаларды бир атомлы идеал газдиң кинетикалық энергиясының флуктуацияларын есаплауға қолланамыз. Белгили  $\langle\varphi(x)\rangle = \int_a^b \varphi(x)f(x)dx$  хэм

$F_E(E_K) = \frac{2\pi}{(\pi kT)^{3/2}} \sqrt{E_K} \exp\left(-\frac{E_K}{kT}\right)$  формулаларына сәйкес молекуланың кинетикалық энергиясының орташа мәніси мына формула жәрдемінде анықланады:

$$\langle E_K \rangle = \frac{2\pi}{(\pi kT)^{3/2}} \int_0^\infty E_K^{3/2} \exp\left(-\frac{E_K}{kT}\right) dE_K = \frac{3}{2} kT. \quad (5)$$

Ал усы энергияның квадратының орташа мәніси мына түрге ийе болады:

$$\langle E_K^2 \rangle = \frac{2\pi}{(\pi kT)^{3/2}} \int_0^\infty E_K^{5/2} \exp\left(-\frac{E_K}{kT}\right) dE_K = \frac{15}{2} (kT)^2. \quad (6)$$

Бундай жағдайда кинетикалық энергияның флуктуацияларының орташа квадраты (4)-формулаға сәйкес мынаған тең:

$$\langle (E_K)^2 \rangle = \frac{15}{2} (kT)^2 - \frac{9}{2} (kT)^2 = \frac{3}{2} (kT)^2. \quad (7)$$

Енди улыўмалырақ жағдайды қарап өтеміз. Мейли идеал газ молекуласына сырттан күш майданы тәсір ететугын болсын хәм оның тарқалыў функциясы Максвелл-Больцман тарқалыўы

$$f(\mathbf{r}, \mathbf{v}) = \frac{1}{\Theta} \exp\left(-\frac{E_p(\mathbf{r}) + E_k(\mathbf{v})}{kT}\right) \quad (8)$$

менен тәрипленсин болсын: Бундай жағдайда молекуланың толық энергиясының орташа мәніси мынаған тең болады:

$$\langle E \rangle = \frac{1}{\Theta} \int_{rv} E \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) dV_{rv}, \quad (9)$$

ал бул энергияның квадратының орташа мәніси сәйкес

$$\langle E^2 \rangle = \frac{1}{\Theta} \int_{rv} E^2 \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) dV_{rv}. \quad (10)$$

Бул жерде  $dV_{rv} = dV_d V_v$  арқалы координаталар хәм тезликлер кеңислигиндеги элементар көлем белгиленген.

$\Theta$  шамасы нормировка шәртинен анықланады хәм мына түрге ийе болады

$$\left( \Theta = \iint_{V_v V} \exp\left(-\frac{E_p(\mathbf{r}) + E_k(\mathbf{v})}{kT}\right) dV_d V_v \right):$$

$$\Theta = \int_{V_{rv}} \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) dV_{rv}. \quad (11)$$

(11)-аңлатпаның температура  $T$  бойынша туўындысын табамыз:

$$\frac{d\Theta}{dT} = \frac{1}{kT^2} \int_{V_{rv}} E \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) dV_{rv} = \frac{\Theta \langle E \rangle}{kT^2}. \quad (12)$$

(9) ды температура  $T$  бойынша дифференциалласақ:

$$\begin{aligned} \frac{d\langle E \rangle}{dT} &= -\frac{1}{\Theta^2} \frac{d\Theta}{dT} \int_{V_{rv}} E \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) dV_{rv} + \frac{1}{\Theta} \frac{1}{kT^2} \int_{V_{rv}} E^2 \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) dV_{rv} = \\ &= \frac{1}{kT^2} \langle E \rangle^2 + \frac{1}{kT^2} \langle E^2 \rangle \end{aligned} \quad (13)$$

ямаса

$$\langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2 = kT^2 \frac{d\langle E \rangle}{dT}. \quad (14)$$

(14)-аңлатпа алынғанда (9)-, (10)- хәм (12)-формулалар пайдаланылған.

Онда (4) теңлигине сәйкес сыртқы потенциал майданда турған идеал газдың молекуласының флуктуацияларының орташа квадраты ушын аңлатпаға ийе боламыз:

$$\langle (dE)^2 \rangle = kT^2 \frac{d\langle E \rangle}{dT}. \quad (15)$$

Жоқарыда жазылған (7)-формуланың (15)- аңлатпаның дара жағдайы екенлигин атап өтеміз.

Енди N молекулаға ийе хәм турақлы көлемди ийелдейтуғын идеал газдың ишкін энергиясының флуктуацияларын есаплаўға өтеміз. Бундай газ ушын ишкі энергия молекулаларының энергияларының қосындысынан турады деп есаплаўға болады:

$$U = \sum_{i=1}^N E_i \quad (16)$$

Онда ишкі энергияның орташа мәніси:

$$\langle U \rangle = \sum_{i=1}^N \langle E_i \rangle = N \langle E \rangle, \quad (17)$$

ал оның квадраты сәйкес мына формула менен анықланады:

$$\langle U^2 \rangle = \left\langle \left( \sum_{i=1}^N E_i \right)^2 \right\rangle = \sum_{i=1}^N \langle E_i \rangle^2 + \sum_{\substack{i,j=1 \\ i \neq j}}^N \langle E_i \rangle \langle E_j \rangle = N \langle E^2 \rangle + N(N-1) \langle E \rangle^2. \quad (18)$$

(17)-(18) формулаларды есаплағанымызда идеал газдың молекулаларының энергияларының статистикалық ғәрезсизлиги есапқа алынды. Соның менен бирге бул жерде қарап атырылған газ тең салмақлық халда турыпты хәм оның молекулаларының барлығы бирдей орташа энергияға ийе болады деп болжанды.

(17)-(18) формулалар барлық газдың ишкі энергиясының флуктуациясының квадраты менен бир молекуланың энергиясының флуктуациясының квадраты арасындағы қатнасты жазыўға мүмкиншилик береді:

$$\langle U^2 \rangle - \langle U \rangle^2 = N \left( \langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2 \right) \quad (19)$$

ямаса

$$\langle (\Delta U)^2 \rangle = N \langle (\Delta E)^2 \rangle. \quad (20)$$

Кейинги формулаға молекуланың флуктуацияларының квадраты ушын жазылған (15) ти қойсақ:

$$\langle (\Delta U)^2 \rangle = kT^2 \frac{d\langle U \rangle}{dT}. \quad (21)$$

Бул жерде газдың ишкін энергиясының орташа мәнісі үшін жазылған (17) есапқа алынған.

Бир атомлы идеал газдың ишкі энергиясы мына формула менен анықланады:

$$\langle U \rangle = \nu C_V T. \quad (22)$$

Бул аңлатпадағы  $\nu = \frac{N}{N_A}$  аркалы заттың моллериниң саны белгиленген.  $C_V = \frac{3}{2}R$  бир атомлы газдың моллик жыллылық сыйымлылығы,  $N_A$  Авагадро саны,  $R$  универсал газ турақлысы.  $R = kN_A$  екенлигин есапқа алып ийе боламыз:

$$\langle U \rangle = \frac{3}{2} NkT. \quad (23)$$

(23) ти дифференциалласак хәм алынған нәтийжени (21) ге қойсак мынаны аламыз:

$$\langle (\Delta U)^2 \rangle = \frac{3}{2} Nk^2 T^2. \quad (24)$$

Усы аңлатпаларды есапқа алып ишкі энергияның орташа квадратлық салыстырмалы флуктуациясын мына түрде жаза аламыз:

$$\frac{\sqrt{\langle (\Delta U)^2 \rangle}}{\langle U \rangle} = \sqrt{\frac{2}{3N}}. \quad (25)$$

Бул формуладан макроскопиялық системалар үшін  $N \gg 1$  болғанда ишкі энергияның салыстырмалы флуктуацияларының есапқа алмастай киши екенлиги көринип тур.

Тең салмақлық халда флуктуацияға тек ишкі энергия емес, ал системаның басқа да термодинамикалық параметрлери ушырайды (басым, температура, көлем, энтропия х.б.). Усы айтылған барлық параметрлер үшін олардың салыстырмалы флуктуацияларының мәнісі системадағы бөлекшелердің санының квадрат түбирине кери пропорционал:

$$\frac{\sqrt{\langle (\Delta x)^2 \rangle}}{\langle x \rangle} \sim \sqrt{\frac{1}{N}}. \quad (26)$$

Бул формулада пропорционаллық коэффициенті шама менен бирге тең.

(26)-формуланы тек ғана тең салмақлық халларды талқылағанда ғана пайдаланыў мүмкин. Тең салмақлық халға алыс халлар жағдайында (мысалы сұйықлық-газ фазалық өтиўиндеги критикалық нокатта ямаса системаға жокары интенсивликтеги сыртқа тәсирлер тәсир еткен жағдайда) флуктуациялар әдеўир өседі хәм олардың шамалары флуктуацияланатуғын параметрлердің шамалары менен барабар болып калады. Бундай термодинамикалық системалардағы флуктуациялар қайтымлы емес процесслердің жүриў характерин анықлайды хәм



олардың теориясын ислеу шығыс тең салмақты емес термодинамиканың мәселесі болып табылады.

*Мәселе:* Газдың бір моли бар газ термометріндегі температураның салыстырмалы тең салмақтық флуктуацияларының шамасын бақылаңыз.

*Шешімі:* Газдың бір моли Авогадро санына тең молекулаға ие болады:  $N_A = 6,022 \cdot 10^{23}$  моль<sup>-1</sup>. (26)-формулаға сәйкес қарап атырылған газ термометрі үшін температураның салыстырмалы флуктуацияларының мәнісі мынаған тең:

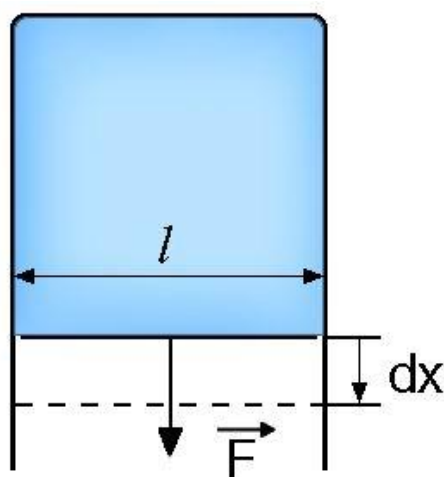
$$\frac{\sqrt{\langle (\Delta T)^2 \rangle}}{\langle T \rangle} \sim \sqrt{\frac{1}{N_A}} = 1,3 \cdot 10^{-12}.$$

Әлбетте, усындай киші флуктуацияларды регистрациялау әмелі жасақтан мүмкін емес.

### Газ, сұйықтық және қатты денелер арасындағы шегарада бақыланатын құбылыстар

Тәжірибелер сұйықтықтардың бетінің мүмкін болғанынша киші майданға тең етіуге ұмтылатындығын көрсетеді. Бұл құбылыс сұйықтықтың бетіне механикалық күштердің тәсір етіуінің салдары болып, бұл механикалық күштер беттің майданын кишірейтуге тырысады. Усындай күштер *бет керімі күштері* деп аталады.

Сұйықтық пенен газ арасындағы шегарада пайда болатын құбылыстарды қарап өтеміз. Мейлі сұйықтықтың пленкасы бар болсын (мысалы сабынлы суудың пленкасы), ол пленка бір тәрепін қозғалатуын сым рамка менен керіп туыратуын болсын (сұйретте келтірілген).



Сұйық пленкалы рамка

Бет керімі күштерінің есабынан пленка өзінің майданын кишірейтуге ұмтылады. Бұл күшке кесент жасау үшін рамканың қозғалышы тәрепін (қозғалышы сымға)  $F$  күші менен тәсір етіуіміз керек. Тәжірибелер бұл күштің шамасының пленканың бет майданына ғарезсіз екенлігін, ал сол тәрептің ұзындығы  $l$  ге пропорционал екенлігін көрсетеді:

$$F = 2\sigma l. \quad (1)$$

Пропорционаллық коэффициенті  $\sigma$  *бет керімі* (*бет керімі коэффициенті*) деп аталады. (1)-формуладағы 2 саны сұйықтықтың пленкасының екі бетке ие болатындығына байланысты пайда болған. Себебі пленканың қалыңдығы молекулалар арасындағы қашықтықтан үлкен болса екі беттің де қозғалышы сымға бір бирінен ғарезсіз тәсір етіуі орын алады. Әлбетте  $F$  күші бет керімі күшіне тең және сондықтан (1)-формуладан *бет керімі күшінің сан жағынан бет ке-*

рими  $\sigma$  менен пленка менен сымның контакти сызығының еки узынлығы  $2l$  ге көбеймесине тең. Бул күш пленканың бетине түсірілген урынба бағытында болады.

Қозғалыушы сымды әсте-ақырынлық пенен  $dx$  шамасына көшірсек пленканың бети

$$dS_{\text{бет}} = 2l dx. \quad (2)$$

шамасына өседі. Әсте-ақырынлық пенен көшіріу процессти изотермалық хәм квазистатикалық (қайтымлы) деп қарау үшін зәрүр.

(1)-формула тийкарында бет керими күшлерине қарсы исленген жұмыс  $\delta A'$  былайынша анықланады:

$$\delta A' = F dx = 2\sigma l dx = \sigma dS_{\text{бет}} \quad (3)$$

Усыған сәйкес бет керими күшлери тәрәпинен исленген жұмыс  $dA = dA'$  мына түрге ийе болады:

$$\delta A = -\sigma dS_{\text{бет}}. \quad (4)$$

(3) тен бет кериминиң санлық жақтан беттиң майданын қайтымлы изотермалық процессте бир бирликке үлкейтиу үшін исленген жұмысқа тең екенлиги келип шығады. Бул жұмыс сұйықтың бетиниң энергиясының өсиуі үшін жұмсалады (еркин бетлик энергияның өсиуі үшін жұмсалады). Демек бет керими саны жағынан салыстырмалы еркин бет энергиясына тең.

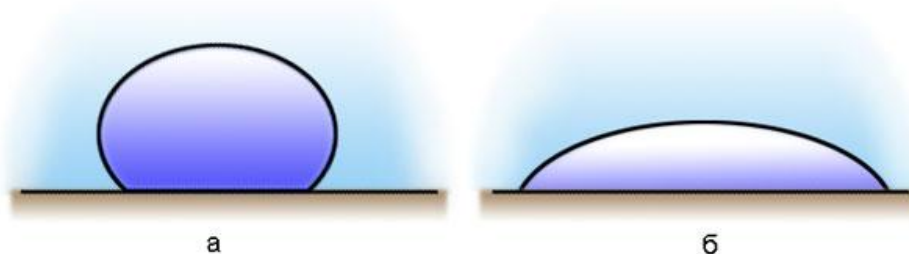
Еркин бетлик энергияның бар болыуы сұйықтың молекулалары арасындағы тартысу күшиниң бар екенлигиниң нәтижеси. Усындай күшлердиң тасиринде бет қатламындағы молекулалар сұйықтың ишине тартылады, ал сұйықтың ишинде жайласқан молекулалар үшін тең тәсир етиуіш тартылыс күшиниң шамасы нолге тең. Тап усандай жағдай Ван-дер-Ваальс газинде де орын алады. Ал бул өз гезегинде газдың ыдыстың дийуалына түсиретуғын басымын азайтады. Сұйықтықта да молекулалар арасындағы тартылыс күшлери оның бетине түсиретуғын басымды азайтады.

Молекулалар аралық күшлерди жеңиу үшін газ молекуласы устинен жұмыс ислеу керек. Бул жұмыс молекуланы сұйықтың ишинен оның бетине шығарғанда исленген жұмысқа тең. Бул жұмыстың сан шамасы молекуланың потенциал энергиясының өсимине тең болып, тап усы жұмыстың өзи бет керими күшлериниң пайда болыуына алып келеди. Бетлик қатламдағы молекулалардың саны беттиң майданына пропорционал болғанлықтан, барлық молекулалардың еркин энергиясы да (еркин бетлик энергия) беттиң майданына тууры пропорционал.

Гравитациялық тартысу ямаса басқа да сыртқы күшлер болмағанда сұйықтың берилген көлемине сәйкес келиуіш беттиң майданы минималлық мәнисине ийе болады (салмақсызлық жағдайларында сұйықтық тамшыларының шар тәризли формаға ийе болатуғынлығын еске түсиремиз, соның менен бирге сабын көбиги де салмағының киши болғанлығы себепли дерлик шар тәризли формаға ийе болады).

Енди қатты денениң бетиндеги сұйықтың тамшысының кандай аұхалларда болатуғынлығын карап өтемиз. Бул жағдайда фазалар арасындағы үш шегара болады: газ-сұйықтық, сұйықтық-газ, газ-қатты дене. Сұйықтық тамшысының қасийетлери (поведениеси) көрсетилген шегарадағы бет кериминиң шамасы менен анықланады (еркин бетлик энергияның салыстырмалы шамалары менен). Сұйықтық пенен газдиң шегарасындағы бет керим күшлери тамшыға сфералық форма бериуге тырысады. Бул жағдай егер сұйықтық пенен қатты дене арасындағы бет керими газ бенен қатты дене арасындағы бет кериминен үлкен болған жағдайда орын алады. (а сүүретте келтирилген). Бул жағдайда сұйық тамшыны сфераға тартыу процесси

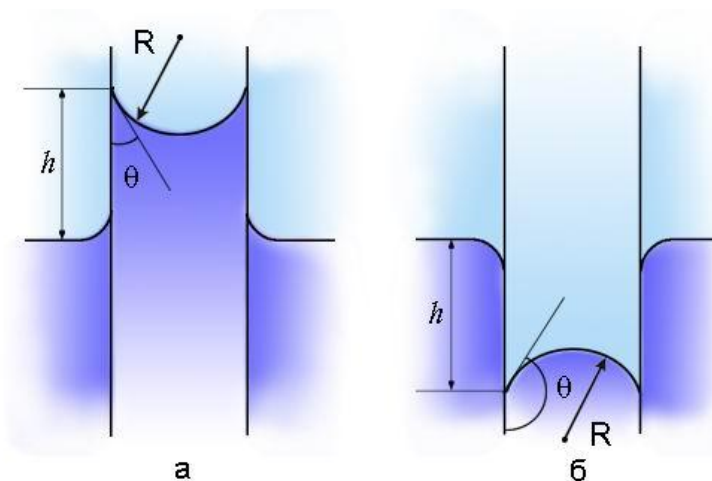
сұйықлық-қатты дене шегарасының бет майданын киширейтiуғе алып келеди хәм усының менен бир ўақытта газ-сұйықлық шегарасының бет майданы үлкейеди. Бундай жағдайларда қатты денениң бетине сұйықлықтың *жуқпаслығы* орын алады. Тамшының формасы бет керими күшлери менен салмақ күшиниң тең тәсир етиўшиси менен анықланады. Егер тамшы үлкен болса бетте «жалпайады», ал киши болса шар тәризли формаға ийе болады.



Қатты денениң бетиндеги тамшының хәр қыйлы формалары - (а) *жуқпайтуғын* хәм (б) *жуғатуғын* сұйықлықлар.

Егер сұйықлық пене қатты денениң шегарасындағы бет керими газ бенен қатты дене арасындағы бет кериминен киши болса, онда тамшы газ-қатты дене шегарасының бетиниң майданын киширейтiуғе умтылады, яғный сұйықлық тамшысы қатты денениң бетинде жайылады (б сүўрет). Бул жағдайда қатты денениң бетине сұйықлықты жуғады деп есаплаймыз.

Қатты денениң бетине сұйықлықтың жуғыўы ямаса жуқпаслығы *капилляр эффект* деп аталатуғын эффекттиң жүзеге келиўине алып келеди. Капилляр деп ишине сұйықлық куйылған ыдыска салынған жиңишке найды түсинемиз. Капиллярлық эффект сұйықлықтың най дийўалына жуғатуғынлығына ямас жуқпайтуғынлығына байланыслы капилляр ишинде сұйықлық ойық ямаса дөңес форманы алады. Биринши жағдайда сұйықлықтың ишиндеги басым сыртқы басымға салыстырғанда киширейеди хәм сұйықлық капиллярдың ишинде жоқарыға көтериледи (а сүўрет). Ал екинши жағдайда басым үлкейеди, ал бул өз гезегинде капиллярдағы сұйықлықтың қәдиниң ыдыстағы сұйықлықтың қәддине салыстырғанда төменлеўине алып келеди (б сүўрет).



Жуғатуғын (а) хәм жуқпайтуғын сұйықлықлардағы капилляр

Капиллярдағы сұйықлықтың көтерилюи хәм қосымша басым потенциал энергия  $E_p$  ның минимум шәртинен анықланады:

$$\frac{dE_p}{dh} = 0. \quad (5)$$

Бул аңлатпада  $dh$  арқалы капиллярдағы сұйықтық бағанасының элементар өзгерісі белгіленген.

Цилиндр тәрізлі капиллярдағы сұйықтықтың қадін  $dh$  намасына өзгертісі үшін салмақ күшлеріне қарсы мынадай жұмыс ісlenеді:

$$\delta A'_{\text{salmaq}} = \rho g h \pi r^2 dh \quad (6)$$

Ал бет керімі есабынан ісlenген жұмыс мынаған тең:

$$\delta A'_{\text{kerim}} = (\sigma_{23} - \sigma_{13}) 2\pi r dh. \quad (7)$$

Бул жерде  $\rho$  сұйықтықтың тығызлығы,  $g$  еркін түсісі тезленісі,  $h$  сұйықтықтың капиллярдағы көтерілісі бийіклігі,  $r$  капиллярдың радиусы,  $\sigma_{13}$  хәм  $\sigma_{23}$  лер арқалы сәйкес газ хәм капилляр, сұйықтық хәм капилляр араларындағы бет керімі берілген. Бундай жағдайда энергияның өзгерісі

$$dE_p = \delta A'_{\text{salmaq}} + \delta A'_{\text{kerim}} \quad (8)$$

ямаса

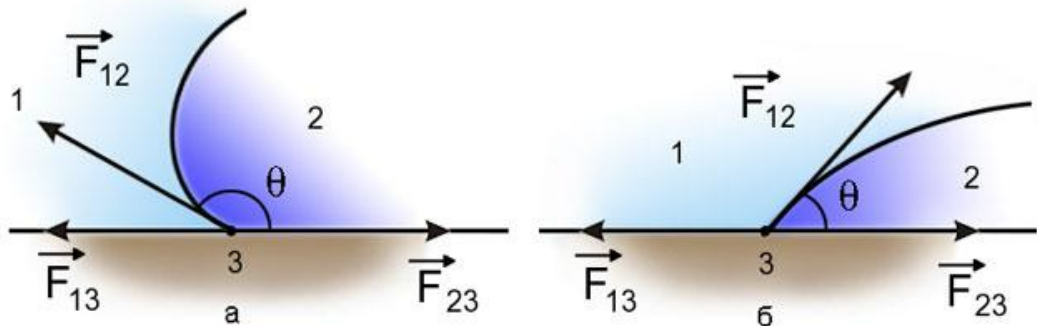
$$dE_p = \rho g h \pi r^2 dh + (\sigma_{23} - \sigma_{13}) 2\pi r dh.. \quad (9)$$

Солай етип (5)-шәрт мына түрге ийе болады:

$$\rho g h r^2 + (\sigma_{23} - \sigma_{13}) 2\pi r = 0. \quad (10)$$

Бул аңлатпаны мына түрге алып келеміз

$$\rho g h r - 2\sigma_{12} \cos \theta = 0. \quad (11)$$



$\theta$  мүйешінің мәнісін түсіндіретугын сүретлер

Бул аңлатпадағы  $\sigma_{12}$  газ бенен сұйықтық арасындағы бет керімі. Буннан сұйықтықтың капилляр бойынша көтерілісі бийіклігін анықлаймыз:

$$h = \frac{2\sigma_{12} \cos\theta}{\rho g r}. \quad (12)$$

Бул формуладан  $0 < \theta < \pi/2$  де капиллярда сұйықтың бийиклігінің өсетуғынлығы, ал  $\pi/2 < \theta < \pi$  болғанда төменлейтуғынлығын көреміз.

Сұйықтың бети тәрәпинен пайда етилетуғын қосымша басым  $\Delta P$  гидростатикалық басымды теңлестіріп тұрыуы керек. Сонлықтан

$$\Delta P = \frac{2\sigma_{12} \cos\theta}{r} \quad (13)$$

ямаса

$$\Delta P = \frac{2\sigma_{12}}{R}, \quad (14)$$

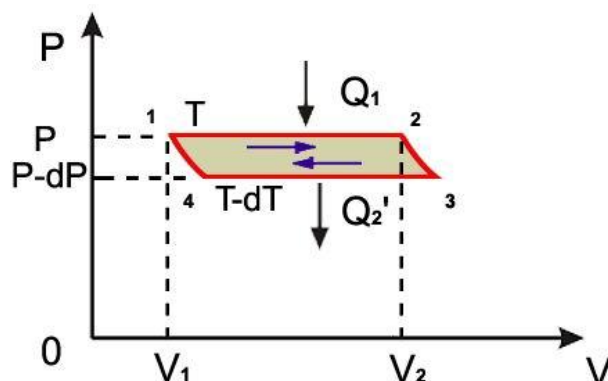
бул жерде сұйықтың сфералық бетинің радиусы  $R = r/\cos\theta$  пайдаланылған (сұйретти қараңыз). (14)-формула бет *керими үшін Лаплас формуласы* деп аталады.

### Биринши әуәлад фазалық өтиўлери

Биринши әуәлад фазалық өтиўлерин тәриплеу үшін фазалық өтиў нокатларындағы  $P = P(T)$  басымның температураға ғәрезлиги анықлау керек (яғный еки фазаның тең салмақлық иймеклигинің формасын билиу керек). Тең салмақлы термодинамика усыллары бул ғәрезликтиң биринши туўындысын, яғный тең салмақлық иймекликтиң қыялығын анықлауға мүмкиншилик береді.

Мейли еки фазалы системаның бир фазасына базы бир  $Q_1$  жыллылығы берилгенде заттың массасы  $M$  болған бөлеги бир фазадан екинши фазаға өтетуғын болсын. Қарап атырылған өтиў квази тең салмақлық болғанлықтан өтиў барысында басым да, температура да турақлы калады, яғный  $P = \text{const}$ ,  $T = \text{const}$ . Салыстырмалы көлем (көлемнің массаға катнасы) биринши фаза үшін  $v_1$  ге, ал екинши фаза үшін  $v_2$  ге тең. Массасы  $M$  болған заттың муғдары биринши фазада  $V_1 = v_1 M$  көлемин, ал екинши фазада  $V_2 = v_2 M$  көлемин ийелейди.

Заттың биринши фазадан екинши фазаға өтиуі базы бир айланбалы процесстиң 1-2 участкасы сыпатында сұйретте келтирилген. Усындай айланбалы процесстиң жәрдемінде массасы  $M$  болған зат қайтадан дәслепки биринши фазаға қайтарылады. Бул айланбалы процессти Карно цикли деп қараймыз. Бундай жағдайда 2-3 хәм 4-1 процесслер адиабаталық, ал изотермалық 3-4 процесс зат екинши фазадан биринши фазаға өткендеги жыллылықты кайтып бериуді тәриплейди. 3-4 процесси  $P-dP$  басымында хәм  $T-dT$  температурасында әмелге асады хәм олардың шамалары 1-2 процесс жүретуғын басымның  $P$ , температураның  $T$  мәнислерине шексиз жақын деп есаплаймыз.



Биринши әулад фазалық өтиўин есаплаў ушын арналған сүўрет

Карноның биринши теоремасы тийкарында қарап атырылған циклдің пайдалы тәсир коэффициенті (п.т.к.) ушын мына аңлатпаны жаза аламыз<sup>6</sup>:

$$\eta = \frac{\delta A_{12}}{Q_1} = \frac{T - (T - dT)}{T} = \frac{dT}{T} \quad (1)$$

Бул аңлатпадағы  $\delta A_{12}$  цикл барысындағы исленген жумыс. Биринши жуўықлаўда (при первом приближении)  $dP$  шамасының шексиз киши екенлигин есапқа алсақ Карноның бир циклинде исленген жумыс  $\delta A_{12}$  тың шамасы шексиз киши бийикликке ийе туўры мүйешлик болған циклдің жумысына жақын деп есаплаймыз. Бул Карно циклинің қапталындағы адиабаталарды  $V = \text{const}$  вертикал кесиндилери менен алмастырыўға мүмкиншилик береді (яғный Карно циклин бийиклиги шексиз киши  $dP$  ға тең туўры мүйешлик түрінде караймыз). Усындай жуўықлаўда мынаған ийе боламыз:

$$\delta A_{12} = P(V_2 - V_1) - (P - dP)(V_2 - V_1) = M(v_2 - v_1)dP \quad (2)$$

Биринши әулад фазалық өтиўлери санлық жақтан фазалық өтиўдің салыстырмалы жыллылығы менен характерленеди. Бул фазалық өтиў ушын заттың бир бирлик массасына берилетуғын жыллылық болып табылады:

$$q_{12} = \frac{Q_1}{M} \quad (3)$$

Бундай жағдайда (2)- хәм (3)- формулаларды есапқа алып (1) ди мына түрге келтириў мүмкин:

$$\frac{(v_2 - v_1)dP}{q_{12}} = \frac{dT}{T} \quad (4)$$

<sup>6</sup> Карноның (биринши) теоремасы: Карно цикли менен ислейтуғын жыллылық машинасының пайдалы тәсир коэффициенті тек қыздырғыш пенен салқынлатқыштың температуралары  $T_1$  менен  $T_2$  ға ғана ғәрезли болып, машинаның дүзилисине және пайдаланылатуғын жумысшы заттың тәбиятына ғәрезли емес. Карноның екінши теоремасы: Қәлеген жыллылық машинасының пайдалы тәсир коэффициенті қыздырғышының хәм салқынлатқышының температуралары тап сондай болған Карно цикли менен ислейтуғын идеал машинаның пайдалы тәсир коэффициентинен үлкен бола алмайды. Яғный

$$\frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} \leq \frac{T_1 - T_2}{T_1}.$$

ямаса

$$\frac{dP}{dT} = \frac{q_{12}}{T(v_2 - v_1)}. \quad (5)$$

Бул аңлатпа *Клапейрон-Клаузиус теңлемеси* деп аталады хәм ол тең салмақлық биринши әўлад фазалық өтиўиндеги өтиўдин салыстырмалы жыллылығы, температурасы, дәслепки хәм ақырғы фазалардың салыстырмалы көлемлерине ғәрезли басымнан теспература бойынша алынған туўындыны береді.

Клапейрон-Клаузиус теңлемесин салыстырмалы термодинамикалық потенциалдың жәрдеминде де алыўға болады. Буның ушын еки фазаның турақлы термодинамикалық тең салмақлықта турғанда олардың салыстырмалы термодинамикалық потенциалларының теңлигинен пайдаланамыз:

$$\varphi_1(P,T) = \varphi_2(P,T)$$

Бул теңликтин еки тәрәпин де дифференциаллаймыз:

$$d\varphi_1(P,T) = d\varphi_2(P,T) \quad (6)$$

ямаса ( $s_2 - s_1 = q_{12}/T$  формуласын қараңыз)

$$-s_1 dT + v_1 dP = -s_2 dT + v_2 dP. \quad (7)$$

Бул жерде  $s_1$  хәм  $s_2$  лер арқалы биринши хәм екинши фазалардың салыстырмалы энтропиясы белгиленген.

(7) ден мынаған ийе боламыз:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{s_2 - s_1}{v_2 - v_1}. \quad (8)$$

Заттың бир фазадан екинши фазаға өтиўи тең салмақлық процесс деп қаралатуғын хәм турақлы температурада жүретуғын болғанлықтан салыстырмалы энтропиялардың айырмасын мына түрде анықлаў мүмкин:

$$s_2 - s_1 = \frac{q_{12}}{T}. \quad (9)$$

Бул аңталатпаны (8)-формулаға қойыў (5)- Клапейрон-Клаузиус теңлемеси түрине алып келеди.

Клапейрон-Клаузиус теңлемесине сәйкес  $dP/dT$  туўындысының белгиси фазалардың салыстырмалы көлемлериниң қатнасынан ғәрезли. Егер жыллылық берилгенде суйықлық газ тәризли халға өтсе салыстырмалы көлемлердин өсиўи орын алады ( $v_2 > v_1$ ) хәм туўынды  $dP/dT > 0$ . Сонлықтан усындай өтиўлерде басымның өсиўи қайнаў температурасының көтерилиўине алып келеди. Тап усындай ғәрезлилик көпшилик қатты денелердин ериўинде де (балқыўында да) бақланады (айырым затларда ериў салыстырмалы көлемлердин киширейиўи менен жүреді, яғный  $v_2 < v_1$ ). Усындай затқа мысал ретинде суўды келтириў мүмкин. Суў қатты халдан (муз халынан)

сұйық халға өткенде өзінің салыстырмалы көлемін кишірейтеді. (сұйықтың тығызлығы мұздың тығызлығынан үлкен). Бұндай заттарға басым жақарылағанда еріу температурасының төмендеуі тән.

### Хал диаграммалары

Заттардың халларын хәм оның фазалық өтйүлерін графикалық тәріплегенде әдетте Р хәм Т өзгеріушілері қолланылады. Графиклерде берілген заттағы фазалық өтйүлердегі тең салмақлық иймекликлері сызылады. Р хәм Т өзгеріушілерінде сызылған диаграмманы *хал диаграммасы* деп атайды. Усы диаграммадағы хәр бир нокатқа белгили бир тең салмақлық хал сәйкес келеди. Бул диаграмма анаў ямаса мынаў процесте кандай фазалық өтйүлердің болатуғынлығын көрсетеди.

Тең салмақлық халда физика-химиялық қәсийетлери бойынша бир текли заттың бирден үш тең салмақлық халда туратуғын жағдайды қараймыз (мысалы мұз, сұй хәм пуў). Бұндай системаның тең салмақлығы бул үш фазаның тең салмақлығына сәйкес келетуғын үш шәрттиң бир ўақытта орынланғанда орын алады. Бул шәртлерди улыўма жағдайда былайынша жазамыз:

$$\varphi_1(P, T) = \varphi_2(P, T) = \varphi_3(P, T) \quad (1)$$

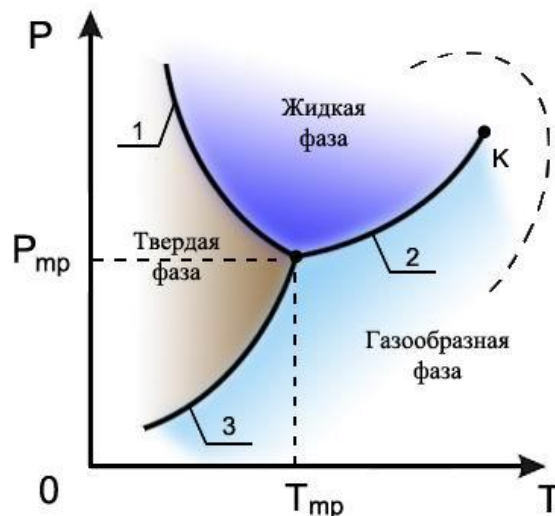
(1)-теңлик еки бир биринен ғәрезсиз теңлемелер системасының пайда болыўына алып келеди:

$$\varphi_1(P, T) = \varphi_2(P, T), \quad (2)$$

хәм

$$\varphi_2(P, T) = \varphi_3(P, T). \quad (3)$$

Бул теңлемелер системасын (химиялық реакциялар болмайтуғын шәрти орынланғанда) шешиў сол үш фаза бир ўақытта бола алатуғын басым  $P_{u'sh}$  хәм температура  $T_{u'sh}$  ның анық мәнислерін береді. Р хәм Т өзгеріушілеріндегі хал диаграммасындағы жоқарыда келтирилген басым менен температураның мәнислерине сәйкес келетуғын нокат (сўўретте берілген) *үшлик нокат* деп аталады. Бул нокатта қатты хәм сұйық тәрізли фазаларды бөлип турыўшы 1, сұйық хәм газ тәрізли фазаларды айырып туратуғын 2 *пуўланыў сызығы*, қатты хәм газ тәрізли фазаларды айырып турыўшы 3 *возгонка* иймеклиги бар болады.



Хал диаграммасы. 1-ериў иймеклиги, 2-пуўланыў иймеклиги, 3-возгонка иймеклиги.



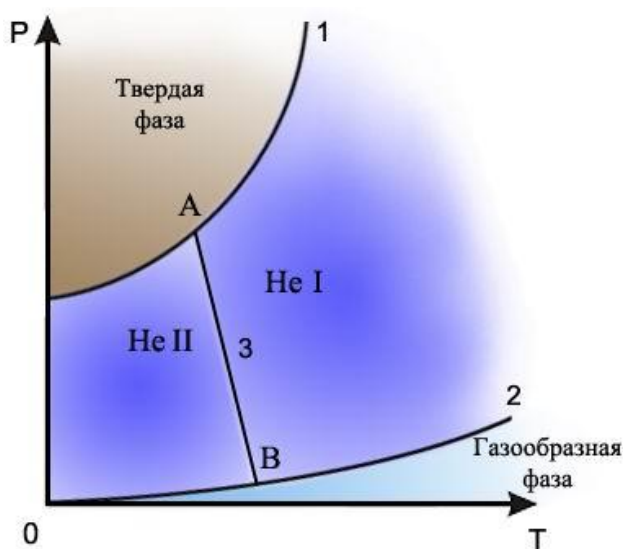
2-пуўланыў иймеклиги *критикалық ноқатта* (К) тамам болады. Бул ноқатта сұйық хәм газ тәризли фазалар арасындағы айырма жоғалады. Егер фазалық өтиў критикалық ноқатты айланып өтиў арқалы әмеге асса (сүўреттеги пунктир сызық түрінде көрсетилген), пуўланыў иймеклигиниң кесип өтиўи орын алмайды хәм фазалық өтиў фазалар арасындағы шегара пайда болмай үзликсиз өтиў менен әмелге асады.

Өзиниң физика-химиялық қәсийетлери бойынша бир текли затларда бир ўақытта ең көп болғанында тек үш фаза (мысалы заттың үш агрегат халы) тең салмақлықта тура алады. Үш фазадан артық сандағы фазалардың бир ўақытта жасай алатуғын ноқаттың болыўы мүмкин емес.

Үш хәр қыйлы агрегат халға сәйкес келиўши затлардың халлары үшлик ноқатқа сәйкес келмейтуғын басым менен температураның мәнислеринде де бир ўақытта жасайтуғын жағдайлар бар. Мысалы тәбиятта хәр қыйлы хаўа райларында бир ўақытта муз, суў хәм пуўды көриў мүмкин (әлбетте пуўды тиккелей көре алмаймыз, оны көриў ушын басқа әсбаплардан пайдаланамыз). Бирақ бул халлар тең салмақлық халлар емес (үшлик ноқаттағы халлар тең салмақлық халлар еди). Сонлықтан тәбияттағы муз, суў хәм пуўлар арасында барлық ўақытлары өтиўлер болып турады.

Үшлик ноқаттағы басым менен температураның мәнислери көпшилик затлар ушын жүдә тураклы келеди. Соның ушын үшлик ноқатлар хәр қыйлы температуралық шкалаларды калибровкалаў ушын пайдаланылады. Суўдың үшлик ноқаты Кельвин хәм Цельсия шкалалары ушын тийкаргы реперлик ноқаттың орнын ийелейди.

Гелийдиң диаграммасында үшлик ноқат болмайды (бул оның ең тийкаргы өзгешелиги болып табылады, сүўретте келтирилген). Демек гелийде қатты, сұйық хәм газ тәризли фазалар бир ўақытта жасамайды деген сөз.



Гелийдиң хал диаграммасы. 1-ериў иймеклиги, 2-пуўланыў иймеклиги, 3- Сұйық He I хәм He II сұйық фазаларын айырып турыўшы иймеклик, А хәм В лар үшлик ноқатлар.

Сүўретте гелийде ериў хәм пуўланыў иймекликлериниң кесилиспейтуғынлығы көринип тур. Себеби гелийдиң қатты фазасы тек 25 атм басымнан жоқары басымларда ғана пайда болады. Басым 25 атм нан киши болғанды гелий теператураның абсолют нолине шекем сұйық болып қалады (гелийдиң бул қәсийети квант механикасын пайдаланып түсиндириледи). Бирақ бул гелийде үшлик ноқаттың жоқ екенлигин түсиндире алмайды. Мәселе соннан ибарат, гелий қәсийетлери хәр қыйлы болған еки сұйық фазаға ийе: He I хәм He II. Сүўретте келтирилген А хәм В ноқатлары үш фаза да тең салмақлық халда туратуғын үшлик ноқатлар болып табылады хәм бул ноқатта үш фаза тең салмақлықта турады: He I, He II хәм (сәйкес) кристаллық гелий (А ноқаты) ямаса газ тәризли гелий (В ноқаты). В ноқатына сәйкес келиўши температура шама менен 2,2 К ге тең.

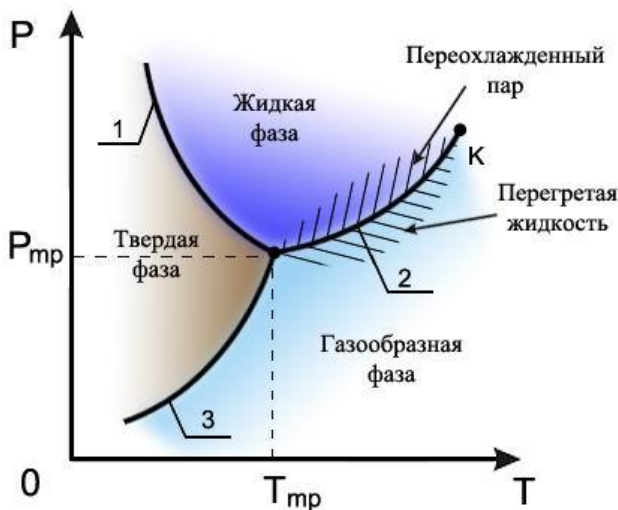
Әдетте барлық қатты затлар бир неше фазалық халларда бола алады. Олар бир биринен структуралары хәр қыйлы болған *кристаллық модификациялары* менен айрылады. Бул фазалар өз-

ара да, хәр қыйлы агрегат халлар менен байланысқан фазалар менен де тең салмақлық халларда бола алады. Хал диаграммасында усы фазалардың тең салмақлық шәрти болып фазалық өтиўлердеги тең салмақлық иймекликлери хызмет етеди. Үшлик ноқатлар да болады. Бундай ноқатларда үш фаза тең салмақлықта турады. Олардың екеўи кристаллық модификациялар болып, үшіншиси газ тәризли ямаса қатты фаза болып табылады. Ал базы бир затларда үшлик ноқатта тең салмақлықта туратуғын фазалардың барлығы да қатта халдағы фазалар болып табылады.

Затлардың бир неше кристаллық модификацияларға ийе болыў қасийети *полиморфизм* деп аталады. Усындай қасийетлерге, мысалы, күкирт, углерод, қалайы, темир хәм басқа затлар ийе болады. Муз бир неше кристаллық модификацияға ийе. Бир кристаллық модификациядан екінши модификацияға фазалық өтиў *полиморфлық айланыс* деп аталады. Полиморфлық айланыслар көпшилик жағдайларда биринши әўлад фазалық өтиўлери болып табылады хәм фазалық өтиўдің барысында жыллылықтың жутылыўы ямаса шығарылыўы орын алады.

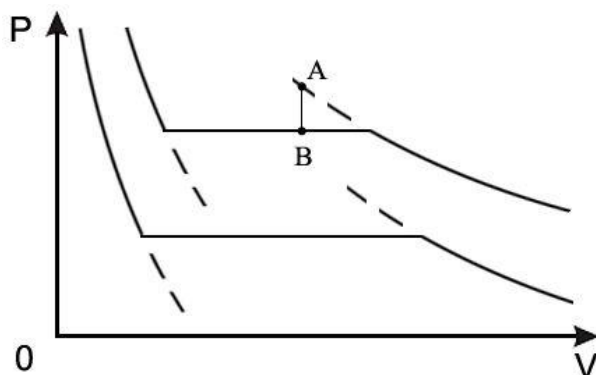
Хәр қыйлы кристаллық модификациялар ушын *метастабиллик халлардың* бар болыўы тән (бундай халларда бир фаза екінши фазаның температуралар хәм басымлары областында жасайды). Тап усындай фазалық өтиўлер үшлик ноқат жанында бир агрегат халдан екінши агрегат халға өткенде де орын алады.

Төмендеги сүўретте суйықлық-газ фазалық өтиўіндеги метастабиллик областлары схема түринде көрсетилген. 2-сызыктан жоқарыда *көбирек салқынлатылған* пуўға, ал төменде *көбирек қыздырылған* суйықлыққа сәйкес келиўши областлар көрсетилген. Усындай метастабил халлардағы затлар Вильсон камерасы хәм көбикли камера усаған физикалық әсбапларда қолланылады. Олардың жұмыс ислеў принциплери төменде келтирилген.



Суйықлық-газ фазалық өтиўіндеги метастабиллик халлар диаграммасы. 1-ериў иймеклиги, 2-пуўланыў иймеклиги, 3-возгонка иймеклиги.

Еки фазалы суйықлық-газ системасының изотермаларын сәўлелендиретуғын болсак (төмендеги сүўретте), изотермалардың горизонт бағытындағы бөлими заттың фазалық өтиўине сәйкес келеди, горизонтал бөлимнен оң тәрәпте газ тәризли фазаның изотермалары, ал шеп тәрәпине суйық фазаның изотермалары жайласады. Пунктир сызықлар метастабил халларға сәйкес келеди. Оң тәрәпте көбирек салқынлатулған пуў, шеп тәрәпте көбирек қыздырылған суйықлық орын алған. Бул халлар егер басқа фазаның *зародышлары* (сәйкес тамшылар, көбикшелер) еле пайда болмаған болса ямаса оларда жоқ болыў тенденциясы орын алған жағдайда жүзеге келеди. Зародышлардың пайда болыўына хәр қыйлы қосымталар хәм бир теклиликтің жоқлығы алып келеди. Сонлықтан метастабиллик халлар жақсы тазаланған затлар ушын тән.



Сұйықтық-газ екі фазалы  
системасының изотермалары

Көбірек салқынлатылған пуудың басымы сол температурадағы тойынған пуудың басымынан жоғары болатынын болғанлықтан, бұндай пуу *көбірек тойынған пуу* деп аталады. Бұндай пуудағы сұйық фазаның зародышларының пайда болуы және өсіуі көп факторларға байланысты болады (бірінші гезекте зародыштардың өлшемлерінен, температурадан, *көбірек тойыну дәрежесі*  $S_p$  дан). *Көбірек тойыну дәрежесі* ұсындай пуудың тығызлығының *тойынған пуудың тығызлығына қатынасы түрінде анықланады*:

$$S_p = \frac{\rho}{\rho_{\text{ko'b.toy.}}}, \quad (4)$$

ал, адиабаталық кеңейісте оның мәнісі

$$S_p = \frac{P_1}{P_2} \left( \frac{V_1}{V_2} \right)^\gamma \quad (5)$$

аңдатпасы менен анықланады. Бұл жерде  $P_1$ ,  $V_1$  және  $P_2$ ,  $V_2$  пуудың дәслепкі және ақырғы басымдары менен көлемлері.

XIX ғасырдың орталарында өткерліген тәжірибелер егер пууда шаңның бөлекшелері болса хәтте үлкен емес тойынуға да думанның пайда болатындығын және А нокатынан В нокатына өтуінің орын алатындығын көрсетті (жоғарыдағы сурет). Ұсындай процесс конвекцияның салдарынан пайда болған ағыстар суу пуулары бар қауаны көтергенде жүреді. Ұсының нәтижесінде температураның төмендеуі менен ол кеңейеді. Бұл думанның пайда болуына және жауын тамшыларының өсіуіне алып келеді (тойынған қалға салыстырғанда пуудың артық концентрациясының есабынан).

1870-жылы Томсон (лорд Кельвин) тәрепіннен бет керімі салдарынан радиусы  $r$  болған тамшының бетіндегі тойынған пуудың басымы  $p_r$  дың сұйықтың тегіс бетіндегі пуудың басымы  $p_{\text{bet}}$  тен үлкен екендігін көрсетілді. Сол екі басым төмендегі қатынас пенен байланысқан:

$$\frac{p_r}{p_{\text{bet}}} = \exp \left( \frac{2\sigma}{r} \frac{\mu}{\rho RT} \right) \quad (6)$$

Бұл аңдатпадағы  $\sigma$  бет керімі,  $\mu$  менен  $\rho$  сұйықтың молярлық массасы менен тығыздығы,  $T$  абсолют температура,  $R$  универсал газ тұрақтысы. Бұл аңдатпадан егер пуудың көбірек тойыну дәрежесі (6)-аңдатпа тәрепіннен берілетуын шамадан артық болса тамшылардың үлкейетуіндігі және думанның пайда болатындығы келіп шығады.

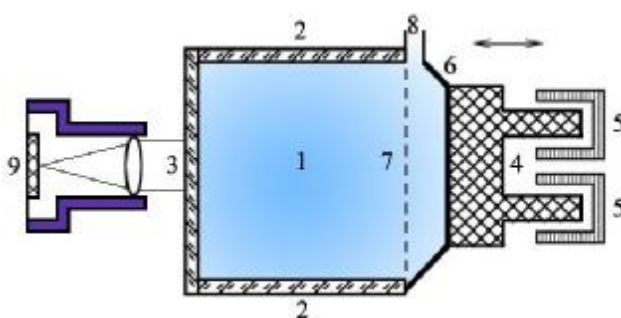
Тамшылар майда болған сайын ұсы тамшылардың пууланып кетпеуі, ал өсіуі үшін көбірек тойыну керек болады. Суу үшін  $r = 2 \cdot 10^{-8}$  см де  $S_p = 235$  ке ийе боламыз, яғни молекулалар

әдетте конденсация орайлары бола алмайды. Бірақ эксперименттер  $S_p > 8$  болғанда суұ пуұларында думанның пайда болатуғынлығын көрсетеді. Англиялы физик Джозеф Джон Томсон (1856 - 1940) бул кубылысты былай түсіндірді: тәсірлесиұдың (каогуляцияның) салдарынан суұ молекулалары тамшы пайда етеді. Бул тамшылардың ең үлкен өлшемлери  $r = 5 \cdot 10^{-8}$  см, ал бул шамаға  $S_p = 8$  шамасы сәйкес келеді.  $S_p$  ның киширек мәнислеринде тек басқа «бөлекшелер» (мысалы шаң) болғанда ғана думан пайда болады.

Англиялы физик *Чарльз Томсон Рис Вильсон* (1869 - 1959) эксперименте белгили бир шараятлар пайда етилгенде думанның зарядланған ионларда эффективли түрде пайда болатуғынлығын көрсетти. Зарядланған тамшының бетине жақын орынлардағы басымды өзгертетуғын электростатикалық күшлер тәсир етеді. Бул өз гезегинде конденсация шәртлерин өзгертеді. Бул жағдай Вильсонға 1912-жылы ядролық нурланыұ бөлекшелерин регистрация ислеитуғын әсбапты ислеп шығыұға алып келді. Бул әсбапты *Вильсон камерасы* деп атаймыз<sup>7</sup>.

Бул әсбапта көбирек тойынған пуұ (әдетте суұдың, спирттиң хәм инерт газлердиң араласпасынан туратуғын) мөлдир дийұаллары бар ыдыстағы поршенниң жәрдеминде адиабаталық кеңейтиұ жолы менен пайда етиледі. Ионластырыұшы нурлар бөлекшелери ыдысқа келип түскенде олардың траекториялары бойлап ионлардан туратуғын из калады. Бул ионларда суйықлықтың конденсациясы орын алады хәм суйықлықтың тамшыларынан туратуғын көзге көринетуғын трек (из) пайда болады. Солай етип метастабил халда топланған энергия ядролық нурланыұды визуализация ушын пайдаланылады. Бөлекшениң изин хәм оның формасын орталықтың фотосұүретин түсириұ жолы менен әмелге асырылады.

Вильсон камерасының принципаллық схемасы төмендеги сұүретте келтирилген. 1 изоляцияланған жумыс көлеминде көбирек тойынған, бірақ тойынған халға жақын халдағы суұ менен спирттиң пуұлары жайластырылады. 4 поршенди тартатуғын 6 диафрагманың бирден қозғалыұы 1 көлемдеги усы пуұлардың тез адиабаталық кеңейиұге алып келинеді. Усы жол менен пуұлардың көбирек тойыныұ дәрежеси жетиледи (әдетте 1,25 тен 1, 37 ге шекем). Оны бахалаұ ушын (5)-аңлатпаның қолланылыұы мүмкин.



Вильсон камерасының схемасы. 1 изоляцияланған жумыс көлем, 2 шийше цилиндр, 3 фотосұүрет түсириұ ушын арналған шийше айна, 4 жылжыұшы поршен, 5 поршенниң жүрисин ретлеұши, 6 резина диафрагма, 7 диафрагма қозғалғанда турбулентликти кемейтетуғын сым тор, 8 суұ-спирт араласпасын жибериұши тесикше (жумыс ўақытында жабық турады), 9 сұүретке алыұшы аппарат.

1 көлеми арқалы бөлекшелер өткенде олардың траекториялары бойлап думаннан туратуғын треклер пайда болады хәм бул треклер сұүретке түсириледи. Усыннан кейин Вильсон камерасы дәслепки халына қайтып алып келинеді, яғный оның жумыс ислеұи процесси цикллық болып табылады. Цикллердиң саны минутына 1 ден 6 ға шекем болады. Жумыс ислеұиниң киши тезлиги Вильсон камерасының белгили бир кемшиликлеринен болып есапланады. Мысалы Англиялы физик *Патрик Мейнард Стюарт Блэкеттке* (1897 - 1974)  $\alpha$  бөлекшелериниң азоттағы миллиондай сұүретин түсириұге туұры келді. Усы миллиондай сұүреттиң ишинде  $\alpha$  бөлекшесиниң азот атомлары тәрeпинен услап қалынып, усының нәтийжесинде протонды шығарыұы 20 рет ғана сұүретке алынған.

Вильсон камерасының басқа бир кемшилиги ретинде оның жумысшы камерасының үлкенлигинде (әдетте оның диаметри бир неше онлаған сантиметрге жетеді). Бул жағдайдың

<sup>7</sup> Усындай камераны дөреткени ушын Вильсно 1927-жылы Нобел сыйлығын алыұға миясар болды.

ақыбетинен жоқары энергиялы бөлекшелердің треклерин изертлеуге мүмкіншилик бермейди. Бул кемшиликтен кутылыу үшін тығызырақ жумысшы заттан пайдаланыу керек. Бундай затлардаға бөлекшелердің жүриу узынлығы әдеуір киширейеди. Усыған байланысly *көбикшели камералар* ислеп шығылған. Бундай камераларда бөлекшелердің треклериниң визуализациясы ушын (көриниуи ушын) бөлекше ушып өткенде бөлинип шығатуғын көбирек қыздырылған суйықлықтың ишки энергиясы пайдаланылады. Суйықлық хал диаграммасындағы пунктир сызықлар менен көрсетилген халда турады. Усындай суйықлыққа зарядланған бөлекше келип түссе оның траекториясы бойлап пуудың көбикшелеринен туратуғын из пайда болады.

Көбикшели камераның принципаллық схемасы Вильсон камерасының схемасына уксас. Метастабиллик хал (көбирек қыздырылған суйықлық) Вильсон камерасындағыдай басымды тез киширейтиу жолы менен алынады. Треклерди фотосүүретке түсириу ушын суйықлық мөлдир болыуы шәрт. Көбикшели камераларда жумысшы дене ретинде жақсы тазартылған суйық водород, пропан хәм ксенон пайдаланылады. Бундай камералардың цикллериниң жийилиги минутына бир неше онға жетеди.

### Екинши әўлад фазалық өтиўлери

Екинши әўлад фазалық өтиўлерин баянлауды 1933-жылы физик-теоретик Паул Эрэнфест (1880 - 1933) тәрэпинен усынылған усыл менен алып барамыз. Бундай өтиўлер ушын Клапейрон-Клаузиус теңлемесин қолланыуға болмайды. Себеби салыстырмалы термодинамикалық потенциалдың биринши тәртипли туўындыларының теңлиги шәртинен

$$\left(\frac{\partial \phi_1}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial \phi_2}{\partial T}\right)_P, \quad (1)$$

$$\left(\frac{\partial \phi_1}{\partial P}\right)_T = \left(\frac{\partial \phi_2}{\partial P}\right)_T \quad (2)$$

қосымшалардағы «Хал диаграммалары» параграфындағы (1)- хәм (2)- формулалардан салыстырмалы энтропиялар менен көлемлердің теңлиги келип шығады:

$$s_1 = s_2, \quad (3)$$

$$v_1 = v_2. \quad (4)$$

Бул жағдай мынаған алып келеди:  $\frac{dP}{dT} = \frac{s_2 - s_1}{v_2 - v_1}$  теңлемесиниң оң тәрэпиниң алымы да,

бөлими де бир ўақытта нолге айланады хәм Клайперон-Клаузиус теңлемесинде де 0/0 түриндеги анықсызлық пайда болады.

(3)- хәм (4)- формулаларға сәйкес салыстырмалы энтропиялар менен салыстырмалы көлемлердің толық дифференциалларын табамыз хәм оларды бир бири менен теңлестиремиз:

$$\left(\frac{\partial s_1}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial s_1}{\partial P}\right)_T dP = \left(\frac{\partial s_2}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial s_2}{\partial T}\right)_T dP, \quad (5)$$

$$\left(\frac{\partial v_1}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial v_1}{\partial P}\right)_T dP = \left(\frac{\partial v_2}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial v_2}{\partial T}\right)_T dP. \quad (6)$$

Алынған аңлатпалар ушын түрлендириу өткеремиз. Қайтымлы процессте салыстырмалы энтропиядан температура бойынша алынған туўынды мына түрге ийе болады:

$$\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_P = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial q}{\partial T}\right)_P = \frac{1}{T} c_P \quad (7)$$

Бұл аңлатпада  $q$  салыстырмалы жыллылық,  $c_P$  салыстырмалы изобаралық жыллылық сыйымдылығы.

Салыстырмалы термодинамикалық потенциалдың екінші туындасы үшін мына теңлік жазылатуғын болғанлықтан

$$\frac{\partial^2 \varphi}{\partial P \partial T} = \frac{\partial^2 \varphi}{\partial T \partial P}, \quad (8)$$

төмендегідей аңлатпаны жаза аламыз (қосымшалардағы «Хал диаграммаалары» параграфындағы (1)- хәм (2)- формулаларды қараңыз):

$$-\left(\frac{\partial s}{\partial P}\right)_T = \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P. \quad (9)$$

(7)- хәм (9)- аңлатпаларды есапқа алғанда (5)- хәм (6)- аңлатпалар береді:

$$\begin{aligned} \frac{dP}{dT} &= -\frac{(\partial s_2 / \partial T)_P - (\partial s_1 / \partial T)_P}{(\partial s_2 / \partial P)_T - (\partial s_1 / \partial P)_T} = \\ &= \frac{c_{P2} - c_{P1}}{T((\partial v_2 / \partial T)_P - (\partial v_1 / \partial T)_P)} = \frac{\Delta c_P}{T \Delta (\partial v / \partial T)_P}, \end{aligned} \quad (10)$$

$$\frac{dP}{dT} = -\frac{(\partial v_2 / \partial T)_P - (\partial v_1 / \partial T)_P}{(\partial v_2 / \partial P)_T - (\partial v_1 / \partial P)_T} = -\frac{\Delta (\partial v / \partial T)_P}{\Delta (\partial v / \partial P)_T}. \quad (11)$$

Бұл аңлатпаларда  $\Delta$  символы менен сәйкес шамалардың айырмасы белгиленген.

Алынған аңлатпалар басымның температурадан алынған туындасын ( $dP/dT$ , тең салмақтық иймеклигинің қыялығы) салыстырмалы изобаралық жыллылық сыйымдылығы  $c_P$  хәм  $\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P$ ,

$\left(\frac{\partial v}{\partial P}\right)_T$  шамалары менен байланыстыратуғын теңлемелерді жазыуға мүмкіншілік береді. Бұл шамалардың өзлери көлемлік кеңейудің температуралық коэффициенті хәм

$$\alpha_P = \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P \quad (11)$$

изотермалық қысылу коэффициенті

$$\beta_T = -\frac{1}{v} \left( \frac{\partial v}{\partial P} \right)_T. \quad (12)$$

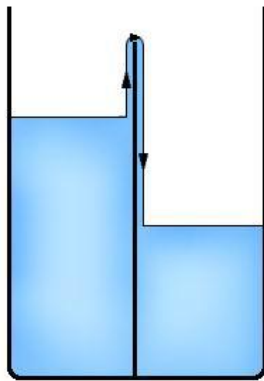
менен байланысқан. Бул теңдемелер Эренфест теңдемелери деп аталады хәм мына түрге ийе болады:

$$\Delta c_P = T \frac{dP}{dT} \Delta \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_P, \quad (13)$$

$$\Delta \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_P = -\frac{dP}{dT} \Delta \left( \frac{\partial v}{\partial P} \right)_T. \quad (14)$$

Екинши әўлар фазалық өтиўлериниң ең көргизбели мысалы 2,2 К температурадағы суйық Не I диң суйық Не II ге айланыўы болып табылады (төмендеги сүўретте көрсетилген). Усы фазалық өтиў менен Не II де пайда болатуғын *аса аққышлық* квант қубылысы байланысқан. Бул қубылыс 1938-жылы П.Л. Капица тәрeпинен ашылды хәм оның теориялық түсиндирилиўи *Лев Давыдович Ландау* (1908 - 1968) тәрeпинен берилди. Аса аққышлықтың феноменологиялық теориясы Не II ниң еки суйықлықтың араласпасынан туратуғыллығына тийкарланған (квант физикасы бойынша Не II атомларын еки түрге бөлиўге болмаса да). Бирақ классикалық аналогия көргизбалилик ушын қолайлырақ хәм усыған байланыслы Не II ниң бир қураўшысы аса аққыш, ал екинши қураўшысы нормал (аса аққыш емес) болып табылады. Солай етип Не II ниң ағысын еки суйықлықтың ағыслары түринде көз алдымызға келтиремиз, соның ишинде аса аққыш қураўшысының жабысқақлығы нолге тең.

Аса аққышлық қубылысының өзи атап айтқанда Не II ниң жабысқақлығының жоқлығында. Жабысқақлықтың жоқлығынан Не II суйықлығы жүдә жиңишке капиллярлар арқалы өте алады (П.Л. Капица Не II ниң еки шлифовкаланған шийше арқалы өтиўи бойынша тәжирийбелер қойды). Ал дийўал менен еки бөлимге ажыратылған ыдыстағы Не II ниң қәдди сол дийўал арқалы өрмелеўиниң салдарынан теңлеседи (сүўретте көрсетилген).



Не II қуйылған ыдыстағы өрмелеўши пленканың пайда болыўы

Өрмелеўши пленка  $10^{-5}$  см ден де киши қалыңлыққа ийе болады. Бул пленка секундына бир неше онлаған сантиметр тезлик пенен қозғалады хәм сонлықтан суйықлық ыдыстың бир тәрeпинен екинши тәрeпине өтеди.

Нормал қураўшы өзиниң қозғалыў барысында жыллылықты өзи менен алып жүреди, ал аса аққыш қураўшы болса жыллылықты алып жүрмейди. Не II жуқа саңлақ арқалы өткенде тийкарынан аса аққыш қураўшы өтеди. Сонлықтан өрмелеўши Не II ниң температурасы өрмелеў әмелге асатуғын бөлимдеги Не II диң температурасынан төмен болады. Бул қубылыс аса төмен температураларды алыў ушын қолланылды (кельвинниң оннан бир үлеси).

Екинши әўлад фазалық өтиўлерине айырым затлардың аса өткизгишлик ҳалына өтиўи де киреди. Бундай өтиў *аса өткизгишлердиң* электрлик қәсийетлериниң нолге шекем төменлеўи менен жүзеге келеди.

Екинши әўлад фазалық өтиўлерине мысал ретинде темирдиң Кюри нокатында ферромагнит ҳалдан парамагнит ҳалына өтиўин көрсетиўге болады. Соның менен бирге екинши әўлад фазалық өтиўлерине айырым кристаллық пәнжерениң симметриясының өзгериўи менен болатуғын өтиўлери де киреди. Бул жағдайда фазалық өтиў нокатында пәнжерениң симметриясының типин өзгередиди (мысалы кублық пәнжерениң тетрагоналлық пәнжереге өтиўи). Әдетте температура төменлегенде жүретуғын екинши әўлад фазалық өтиўлеринде кристаллық пәнжерениң симметриясы төменлейди. Сонлықтан жоқары температураларда екинши әўлад фазалық өтиўлери орын алатуғын кристалларда мумкин болған ең жоқары симметрия орын алады.

Екинши әўлад фазалық өтиўлеринде затлардың барлық қәсийетлери затлардың барлық көлеми бойынша үзликсиз түрде өзгередиди. Сонлықтан екинши әўлад фазалық өтиўлеринде биринши әўлад фазалық өтиўлери ушын тән болған метастабиллик ҳаллардың пайда болыўы мумкин емес.