

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

Бердақ атындағы Қарақалпақ мәмлекетлик университети

Улыўма физика кафедрасы

Б. Әбдикамалов

МОЛЕКУЛАЛЫҚ ФИЗИКА

пәни бойынша лекциялар текстлери

Физика кәнигелигиниң 1-курс студентлери
ушын дүзилген

Нөкис 2003

Мазмуны

Механика хәм молекулалық физика курслары ушын жазылған улыўмалық кирисиў	3
§ 2-1. Көп бөлекшелерден туратуғын системаларды үйрениў усыллары	5
§ 2-2. Математикалық түсиниклер	10
§ 2-3. Системалардың макроскопиялық хәм микроскопиялық халлары.	21
§ 2-4. Бирдей итималлықлар постулаты хәм эргодик гипотеза.	23
§ 2-5. Макрохаллар итималлығы.	28
§ 2-6. Флуктуациялар.	34
§ 2-7. Максвелл бөлистирилиўи.	38
§ 2-8. Басым	45
§ 2-9. Температура	47
§ 2-10. Больцман бөлистирилиўи.	50
§ 2-11. Энергияның еркинлик дәрежеси бойынша бөлистирилиўи.	55
§ 2-12. Броун қозғалысының мәниси.	57
§ 2-13. Максвелл-Больцман бөлистирилиўи.	58
§ 2-14. Термодинамиканың биринши басламасы.	60
§ 2-15. Дифференциал формалар хәм толық дифференциаллар.	65
§ 2-16. Қайтымлы хәм қайтымсыз процесслер.	67
§ 2-17. Жыллылық сыйымлылығы.	69
§ 2-18. Идеал газлердеги процесслер.	76
§ 2-19. Идеал газ энтропиясы.	82
§ 2-20. Цикллық процесслер.	88
§ 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.	112
§ 2-26. Фазалар хәм фазалық өтиўлер.	117
§ 2-27. Газ халынан суйық халға өтиў.	120
§ 2-28. Клапейрон-Клаузиус теңлемеси.	122
§ 2-29. Ван-дер-Ваальс теңлемеси.	125
§ 2-30. Джоул-Томсон эффекти.	129
§ 2-31. Бет керими.	134
§ 2-32. Суйықлықлардың пуўланыўы хәм қайнаўы.	137
§ 2-33. Осмослық басым.	139
§ 2-34. Қатты денелердің симметриясы.	141
§ 2-35. Қатты денелердің жыллылық сыйымлылығы.	148
§ 2-36. Қатты денелердің жыллылық кеңейиўи.	157
§ 2-37. Көшиў процесслери.	159
Қосымшалар	165

Механика ҳам молекулалық физика курслары ушын жазылған улыўмалық кирисиў

Улыўма физика курсының «Механика» ҳам «Молекулалық физика» бөлимлери бойынша лекциялар мазмуну Өзбекстан Республикасы университетлериниң физика қәнигелиги 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 китапларда 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 өзлиестириў 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) кітабынан алынған мағлыұматлар пайдаланылады. Соның менен бірге лекция курсы 19-әсирдің ақырында жазылған Петроград университети профессоры О.Д.Хвальсонның «Физика курсы» кітабынан мағлыұматлар келтирилген. Бул мағлыұматлар физика илимине болған көз-қараслардың бизиң күнлеримизге шекем қандай өзгерислерге ушырағанлығын айқын сәўлелендиреди.

Жоқарыда айтылғанлар менен бир қатарда лекция текстлерин таярлаўда соңғы ўақытлары раўажланған еллер жоқары оқыў орынлары менен колледжлеринде кеңнен танылған әдебиятлар да қолланылды. 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 кураллары 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 пайдаланылуы шегі. 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 қасийетлери материаллық нокат хәм абсолют қатты дене деп аталуышы 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 қасийетлерин үйрениу ұшын жарамайды. Бул ишки қурылыс пенен ұсы қурылысты пайда ететуғын бөлекшелердің қозғалысы пайда ететуғын қасийетлерди 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 ызамлық 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 алынуы мүмкин. Квант механикасы атомлар менен молекулалардың ишки қурылысы менен қасийетлерин толық үйрениуге мүмкиншилик береді. Сонлықтан да олардың қасийетлери 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 қасийетлерди есапқа алуы зәрүрлиги пайда болады. Бул ызамлар да квант механикасында белгили. Бул ызамлардың мазмуны бул курста әхмийетке ийе емес. Әхмийетлиси сол ызамлардың белгили екенлигинде. Сонлықтан *материаллық денениң модели қозғалыс ызамлары 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}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

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

формуласы менен анықланады. Бул жерде m_{mol} молекула массасының абсолют мәнісі. Сәйкес формула жәрдеминде m_{mol} 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 мұғдары. СИ есаплаулар системасында заттың мұғдары оның структуралық элементлериниң саны менен тәриппленеди. Бул шама *мол* лерде бериледи.

^{12}C углерод изотопының 0.012 килограмында (12 грамында) қанша структуралық элемент болса заттың 1 молинде де сондай структуралық элемент болады. Солай етип анықлама бойынша қалеген заттың 1 моли бирдей сандагы 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 хаққында 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 хаққындағы мағлыұмат баркулла келтирилиуи керек, себеби бундай болмаған жағдайда моллерде затлардың мұғдарын 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 H_2O 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 мұғдары 1 мол H_2O 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) турады.

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

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

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

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

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

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

Салыстырмалы атомлық массалар Менделеев дүзген элементлердің дәуірлік система-сында келтирилген.

Моллер шамасы ν 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 етисиінін изертлеулер олар арасында салыстырмалы үлкен қашықтықтарда тартысуының, ал киши қашықтықтарда ийтерисиінің болатуғынлығын көрсетеді. Өзлеринің тәбияты бойынша бул күшлер электромагнит күшлери болып табылады. Киши қашықтықтардағы ийтерисиінің 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 жиберіуши 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 суйықлық 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 суйықлық 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, кейин басқа бир молекула менен соқлығысуының ақыбетинде өзинің қозғалыс бағытын өзгертеди. Молекуланың бир соқлығысуы менен екінши соқлығысуы ортасындағы жүріп өткен орташа жолының шамасы сол молекула диаметринен мыңлаған есе үлкен. 1ш 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 денениң формасын да, көлемин де сақлауға қаратылған күшлер пайда болады. Қатты денелердің атомлары менен молекулалары белгили бир орынларды ийелеп, *кристаллық пәнжерени* пайда етеди. Олар *кристаллық пәнжерениң түйинлери* деп аталатуғын тең салмақлық халлары этирапында тербелмели қозғалыс жасайды.

Суйық халда затлар формасын сақламайды, ал көлеми турақлы болып қалады (салмақсызлық жағдайындағы суйықтықтың шар тәризли форманы ийелеуі бұған сәйкес келмейди). Суйықлық молекулалары бир бирине тийисип жақын жайласады. Бирақ олардың бир бирине

салыстырғандағы жайласулары белгиленбеген, олар бір бирине салыстырғанда салыстырмалы түрде әстелик пенен орынларын өзгертеді.

Идеал газ модели. Көп бөлекшелерден туратуғын системалардың ең әпиұайы түрі *идеал газ* болып табылады. Анықлама бойынша *бундай газ шекли массаға ийе ноқатлық ноқатлардан турып, бул материаллық ноқатлар арасында шарлардың соқлығысыу ызымлары бойынша соқлығысыу орын алады хәм өз-ара тәсирлесіу күшлериниң басқа түрлери болмайды.* Идеал газ бөлекшелери арасындағы шарлардың соқлығысыу ызымлары бойынша соқлығысыудың орын алатуғынлығын айрықша атап өтиу керек. Себеби ноқатлық бөлекшелер тек қапталы менен соқлығысады хәм сонлықтан соқлығысыуда олардың қозғалыу бағыты үлкен емес мүйешлерге өзгереді. Идеал газдың қасиетине жеткиликли дәрежеде сийреклетилген газлер сәйкес келеді.

Динамикалық усыл. Соқлығысыулар арасында бөлекшелер тууры сызық бойынша қозғалады. Газ толтырылған ыдыстың дийуаллары менен соқлығысыу ызымлары да белгили. Сонлықтан белгили бир уақыт моментинде турған орны хәм тезлиги белгили болған бөлекшениң буннан кейинги қозғалысын есаплауға болады. Егер зәрүрлиги болса барлық бөлекшелердин буннан бурынғы орынлары менен тезликлеринде принципінде есаплау мүмкин. Қалеген уақыт моментиндеги бөлекшелердин ийелеген орнын хәм тезликлерин билиу аркалы сол бөлекшелерден туратуғын система хакқында толық информация алыу мүмкиншилигин береді.

Бирақ бул информацияны бизиң ойымызда сыйдырыу мүмкин емес. Сондай-ақ сәйкес есаплаулар жүргизиудиң өзи де барлық техникалық мүмкиншиликлерге сәйкес келмейди.

Хакыйқатында әдеттеги жағдайларда 1 см^3 газде шама менен $2.7 \cdot 10^{19}$ молекула жайласады. Демек базы бир уақыт моментиндеги барлық молекулалардың ийелеген орынларын (координаталарын) хәм тезликлерин жазыу ушын $692.7 \cdot 10^{19}$ сан керек болған болар еди. Егер қандай да бир есаплау машинасы секундына 1 млн. санды есапка алатуғын болса, онда $692.7 \cdot 10^{13} \approx 6$ млн. жыл керек болған болар еди. Тап усындай тезликлерде кинетикалық энергияны есаплау керек болса онда шама менен 21 млн. жыл керек болған болар еди. Мәселени бундай етип шешіудиң техникалық жақтан мүмкин емес екенлиги енди белгили болды.

Тек ғана бул жағдай динамикалық усыл менен мәселени қараудың керек емес екенлигин көрсетип ғана қоймай, басқа да әхмийетли жағдайды есапка алыуымыз керек. Мәселе соннан ибарат, *тиккелей хәр бир бөлекше хакқында информация алыу теориялық анализ жасау ушын жарамайды.*

Мысалы 1 см^3 көлемдеги 1 млрд. молекула санлық қатнаста Жерде жасаушы барлық адамға салыстырғандағы 1 адамға сәйкес келеді. Сонлықтан Жердеги барлық адамлар хакқында информацияға ийе болсақ, онда 1 адам хакқындағы мәлимлемени жоғалтыу биз қарап атырған системадағы 1 млрд. молекула хакқындағы мәлимлемелерди жоғалтқаннан әхмийетлирек болған болар еди. Соның менен бирге көп санлы бөлекшелерден туратуғын системаларды үйрениу ушын оншама көп мәлимлемелердин болыуы керек емес екенлиги де түсиникли.

Солай етип жуумақлап айтқанда *көп санлы бөлекшелерден туратуғын системаларды тәриплеу ушын динамикалық тәриплеу техникалық жақтан әмелге аспайды, теориялық жақтан жарамайды, әмелий көз-қарас бойынша пайдасы жоқ.*

Статистикалық усыл. Жоқарыда келтирилген көп сандағы бөлекшелерден туратуғын системаларды тәриплеудиң динамикалық усылы сондай системаны үйрениу ушын информациялар улыұмаластырылған характерге ийе болыуы хәм олар айырып алынған айырым бөлекшелерге емес, ал көп сандағы бөлекшелердин жыйнағына тийисли болыуы керек. Сәйкес түсиниклер айырым бөлекшелерге емес, ал бөлекшелердин үлкен жыйнағына қарап айтылыуы тийис. Бул түсиниклер мәселени қарап шығыудың басқа түрлерин талап етеді. Бул усыл *статистикалық усыл* деп аталады. Көп санлы бөлекшелерден туратуғын системалардың қасиетле-

рин статистикалық ұсыллар менен изертлеуден келтирилип шығарылған ызыамлар *статистикалық ызыамлар* деп аталады.

Физикада статистикалық ұсыллар динамикалық ұсылларға қарағанда көп қолланылады. Себеби динамикалық ұсыллар үлкен емес еркинлик дәрежесине ийе системалар ушын қолланылады. Ал көпшилик физикалық системалар оғада көп сандағы еркинлик дәрежелерине ийе болады хәм сонлықтан тек ғана статистикалық ұсыллар менен үйренилиуи мүмкин. Соның менен бирге квант-механикалық ызыамлар да өзиниң тәбияты бойынша статистикалық ызыамлар болып табылады.

Термодинамикалық ұсыл. Көп бөлекшелерден туратуғын системаларды оның ишки курылысын есапка 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 тәриппленеди. Эксперименталлық изертлеулер бундай шамалар арасындағы байланысларда табыу ушын исленеди. Ал теория болса базы бир улыўмалық жағдайлар тийкарында (мысалы энергияның сақланыу ызыамы) дүзилип, сол байланысларды түсиндириу ушын дүзиледи. Бундай теория өзиниң өзгешелиги бойынша феноменал теория болып табылады хәм қарап атырылған системаның толық қасийетлерин анықлайтуғын процесслердиң ишки механизмлери менен қызықпайды. Көп санлы бөлекшелерден туратуғын системаларды үйрениудиң бундай ұсылын *термодинамикалық ұсыл* деп атаймыз.

Көп санлы бөлекшелерден туратуғын системаларды үйрениудиң статистикалық хәм термодинамикалық ұсыллары бир бирин толықтырады. Термодинамикалық ұсыл өзиниң улыўмалығы менен тәриппленеди, кубылысларды олардың ишки механизмисиз үйрениуге мүмкиншилик бередид. Статистикалық ұсыл кубылыслардың мәнисин түсиниуге алып келеди. Дүзилген теория улыўма системаның қасийетлери менен айырым бөлекшелердиң қасийетлерин байланыстырады.

Затлардың агрегат халы молекулалардың орташа кинетикалық энергиясы менен сол молекулалар арасындағы өз-ара тәсир етисиуге сәйкес келетуғын орташа потенциал энергияның өз-ара қатнасына байланыс-лы: газлерде молекулалардың орташа кинетикалық энергиясы орташа потенциал энергиясының модулинен үлкен (тартылысқа сәйкес келиуи 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 әдеуир (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 тәрипплеуди техникалық жақтан әмелге асыруу мүмкин емес, бундай тәрипплеу теориялық көз-қарастан жарамсыз, ал әмелий жақтан пайдасыз болып табылады.

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

Сораулар:

Молекулалық физикадағы затлардың моделинің тийкарғы элементтерін айттып беріңіз.

Затлардың қар қыйлы агрегат қалларының белгилери нелерден ибарат?

Қандай себеплерге байланыслы көп бөлекшелерден туратуғын системаны динамикалық тәриплеуді техникалық жақтан әмелге асырыу мүмкин емес, бундай тәриплеу теориялық көз-қарастан жарамсыз, ал әмелий жақтан пайдасыз болып табылады?

Көп бөлекшелерден туратуғын системаны тремодинамикалық тәриплеудің тийкарғы өзгешеликлери нелерден ибарат?

§ 2-2. Математикалық түсиниклер

Тосаттан болатуғын қубылыслар қам шамалар. Итималлық. Итималлықты жийилиги бойынша анықлау. Итималлық тығызлығы. Итималлықларды улыума жағдайларда қосыу. Итималлықлардың нормировкасы. Шәртли түрдеги итималлық. Бир биринен ғәрезсиз уақыялар. Көп уақыялар ушын итималлықларды көбейтиу. Тосаттан болатуғын дискрет шаманың орташа мәниси. Дисперсия. Итималлықлардың тарқалыу функциясы. Гаусс бөлистирилиуи.

Бул параграфта итималлықлар теориясынан ең минимал болған мағлыұматлар келтириледи. Математикалық түсиниклердің физикалық айқынластырылыуы тийкарынан идеал газ мысалында әмелге асырылады.

Тосаттан болатуғын уақыялар. Қозғалысты динамикалық жақтан тәриплеуден бас тартыудың нәтийжесинде мәселени қойыуы өзгертиуге алып келеди. Егер ишинде идеал газ бар ыдыс ишинде базы бир көлемге ийе аймақ бөлинип алынып берилген бөлекше қашан усы аймақта болады деп мәселе қойылғанда анық жууап бериудің мүмкиншилиги болмайды. Қарап атырылған аймақта берилген бөлекше базы бир уақыт аралығында бола ма? деген сорауға да жууап бериудің мүмкиншилиги жоқ. Сонлықтан кеңисликтің базы бир аймағында бөлекшени табыу тосаттан болатуғын уақыя болып саналады.

Турмыстағы гейпара уақыялардың қашан болатуғынлығын билмеуимиздің себепинен солардың тосаттан жүз бериуи субъектив жағдай болып табылады. Бирақ көпшилик жағдайларда олардың тосаттан болыуы объектив қам принципаллық жағдай болып табылады. Сонлықтан тосаттан жүз беретугын уақыяны дәл болжау қарқындағы мәселениң қойылыуы физикалық мәниске ийе емес.

Тосаттан болатуғын уақыялар ушын арнаулы түсиниклер қам сәйкес математикалық аппарат бар. Бул мәселелер менен *итималлықлар теориясы* шуғылланады.

Тосаттан болатуғын шамалар. Идеал газде белгилери бир уақыт моментиндеги айырым молекулалардың координаталары менен тезликлери алдын ала белгилери болатуғын шамалар сыпатында қаралмайды. Олар тосаттан болатуғын шамалар болып табылады. Усындай тосаттан болатуғын санларға байланыслы ыызамлықлар *итималлықлар теориясында* қам *математикалық статистикада* үйрениледи.

Итималлық. Илим менен практикада тосаттан болатуғын оғада көп уақыялар үйрениледи. Усындай уақыяларға байланыслы болған улыұмалық нәтийже барлық уақытта да бирдей түрде айтылады: уақыя болып өтти ямаса уақыя болмады. Тосаттан болатуғын қубылыслар теория-

сының ұазыйпасы сол ўақыяның болатуғынлағына ямаса болмайтуғынлығына санлық мәнис беріў болып табылады. Бул «*итималлық*» түсиниги жәрдеминде әмелге асырылады.

Итималлықты жийилик бойынша анықлаў. Идеал газ толтырылған көлемди еки бирдей бөлимге бөлемиз. Мейли биз ҳәр бир бөлекшени бақлаў мүмкиншилигине ийе болған болайық (бөлекшелерге сезилерликтей тәсир етпей бир биринен айыра алыў хәм ҳәр бир бөлекшениң кейнинен гүзетиў мүмкиншилиги). Системаны қоршап турған орталық өзгермейтуғын болсын. Гүзетилип атырған бөлекшениң көлемниң бир бөлиминде болыў ўақыясын қараймыз. Нәтийже тек ғана бөлекше сол бөлимде «болды» ямаса «болмады» деген сөзлерден турады. Мейли N арқалы бақлаўлардың (сынап көриўлердиң) 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 жәрдеминде анықланады.

Бул жерде өзгерисиз қалатуғын сыртқы жағдайлардағы сынап көриўлер саны $N \rightarrow \infty$ шәрти үлкен әхмийетке ийе. Бир система үстинен жүргизилген көп санлы сынап көриўлер орнына көп сандағы бирдей системалар үстинен жүргизилген айырым сынап көриўлер ҳаққында 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 тәриппленетуғын 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 ΔV_i көлемлерине бөлемиз ($i = 1, 2, \dots$). Бундай көлемлер саны шексиз көп. Бақлаўлар (сынап көриўлер) санын N арқалы белгилеймиз. Ҳәр бир бақлаў актинде молекула қандай да бир ΔV_i көлеминде табылады. Мейли N рет бақлаў жүргизилгенде ($N \rightarrow \infty$) молекула N рет ΔV_i көлеминде табылсын. (2-1) анықламасына муўапық келеси бақлаўды молекуланы ΔV_i көлеминде табыўдың итималлығы

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

Егер салмақ күши бар болатуғын болса молекуланы ыдыстың төменинде табыўдың итималлығы жоқарысында табыўдың итималлығынан үлкен болады. Бул итималлық көлем ΔV_i ге де байланысly. 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 ΔV_i шексиз киширейип келип тирелетуғын ноқаттың координаталар x, y, z пенен белгиленген. Солай етип итималлық тығызлығы деп молекуланы шексиз киши көлемде табыў итималлығының сол көлемге қатнасын айтады екенбиз.

dV көлеминдеги x, y, z ноқатының этирапында N_0 бақлаў жүргизилгенде (2-2a) 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 есапланатуғынлығы 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 област-тағы итималлықты есаплауға болады. Ыдыс ишиндеги газ ушын ыдыстың сыртында итимал-лық тығызлығы нолге тең.

Егер V_1 кеңислиги ретинде пүткил кеңисликти ($V_1 \rightarrow \infty$) алынатуғын болса, онда усы көлемдеги баклаўлар саны сынап көриўлер санына тең, яғный $N(V_1 \rightarrow \infty) = N_0$. $V_1 \rightarrow \infty$ көлемин-де бөлешени табыў 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 баклаўда молекуланың кеңисликтің қандай да бир ноқатында табылатуғынлығын (басқа сөз бенен айтқанда молекуланың бар екенлигин) билдиреди.

Егер молекула дийўаллар 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 со-раў қойыў мәниске ийе емес. Орта әсирлерде бундай сораўлар көплен талқы-ланған. Ешекте теңдей қашықлыққа ешек жейтуғын еки порция шөп орна-ластырылған 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 логика-ны мақұламайды.

Ўақыялардың тосыннан болатуғынлығын мойынлаў сол ўақыялар арасын-дағы себеплик қатнастардың бар екенлигин бийкарламайды. Ўақыялар ара-сындағы себеплилик байланыс универсал мәниске ийе, ал усы себептің ха-рактери хәр қыйлы болыўы мүмкин. Мысалы себеплиликтің тек статисти-калық жақтан жүзеге келиўи орын ала алады. Ўақыялардың тосыннан бо-

лыұы бул ўақыяларды басқарыўға болмайтуғынлығын, олардың қадағалаўдан тыс екенлигин аңғартпайды. Мысалы лотореядан утыў мүмкиншилигин жоқарылатыў ушын көбирек билет сатып алыў керек.

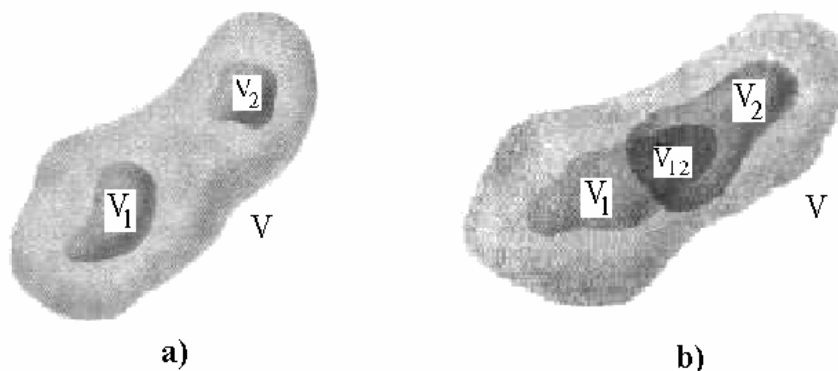
Бир бирин бийкарлайтуғын ўақыялар итималлықларын қосыў. Мейли бир бирин бийкарлайтуғын еки ўақыя бар болсын. Мысалы V көлеминде еки бир бири менен кесиспейтуғын еки V_1 хэм V_2 көлемлери бар болатуғын болса (сўўретте көрсетилген), онда бөлекшени V_1 көлеминде табыў V_2 көлеминде табыўды бийкарлайды. Солай етип егер бөлекше V_1 көлеминде табылған болса, бул ўақыя сол бөлекшени V_2 көлеминде табыўды бийкарлайды.

Бөлекшениң V_1 ямаса V_2 көлеминде табыў ўақыясын қараймыз. Бул ўақыяның 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 хэм V_2 көлемлеринде табыўдың итималлықларының қосындысы болып табылады. Бул формула бир бирин бийкарлайтуғын ўақыялардың итималлықларын қосыў қағыйдасын береді.

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



2-1 сўўрет.

- а). Итималлықларды континуал интерпретациялаў;
 б). Итималлықлар менен шэртли итималлықты қосыў ушын арналған сўўрет.

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

Бундай ўақыя ушын улыўма формуланы былай жазамыз

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

Бул формулада A ямаса B ўақыясының жүзеге келиў итималлығы $P(A+B)$ аркалы белгиленген. A хэм B ўақыяларының бир ўақытта жүзеге келиўи болмайды, ал соның менен бирге усы еки ўақыяның бир ўақытта жүзеге келмеўи орын алады деп есапланады.

Базы бир бирин бийкарлайтуғын хэр қандай ўақыялардың жыйнағынан туратуғын берилген системадағы бирдей мүмкиншиликлерде орынланған сынаўлардың саны берилген болсын. Бул ўақыяларды 1, 2, ... n индекслери 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 $P_i = i$ -ўақыя итималлығы.

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

формуласы итималлықтарды нормировкалау шәрти деп аталады. *Бул формула қарап атырылған бир бирин бийкарлаушы ўақыялар жыйнагының толық есапқа алынганлығы билдиреди.*

Итималлықтарды 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 теңдиктиң 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.

Шәртли итималлық. B ўақыясынан кейин A ўақыясының шәртли түрде жүзеге келиў итималлығы A ўақыясының жүзеге келиўиниң шәртли итималлығы деп аталады.

N_B B ўақыясы жүзеге келген сынақлар нәтийжеси саны болсын. Бул сан ишинде N_{AB} рет A ўақыясы 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 бөлімін N ге бөлсек

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

$P(AB)$ (2-8) жәрдемінде анықланған A хәм B ўақыяларының бир ўақытта жүзеге келиў итималлығы.

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

түрінде көширип жазылған (2-10) формуласы *итималлықларды көбейтиў формуласы* деп аталады.

Ғәрезсиз ўақыялар. Егер бир ўақыяның жүзеге келиўи екинши ўақыяның жүзеге келиўине байланыссыз болса бундай ўақыяларды ғәрезсиз ўақыялар деп атаймыз. Мысалы A ўақыясы B ўақыясынан ғәрезсиз болса $P(A/B) = P(A)$. Ғәрезсиз ўақыялар ушын (2-11)

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

түрине ийе болады.

Көп ўақыялар ушын итималлықларды көбейтиў формуласы. Бул формула (2-11) формуласынан тиккелей алынады. Мысалы A , B хәм C ўақыяларының бир ўақытта жүзеге келиў итималлығы

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

Егер ўақыялар ғәрезсиз болса

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

Бул теңлик *үш ўақыяның ғәрезсизлигиниң зәрүр хәм жеткиликли шәрти* болып табылады.

Дискрет тосаттан болатуғын шаманың орташа мәніси. Егер тосаттан болатуғын X саны x_1, x_2, \dots, x_N мәніслерин қабыл ететуғын болса, онда бул шаманың орташа мәніси

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

x_i шамаларының арасында өз ара тең келетуғынлары болыўы мүмкин. Сонлықтан (2-15) қосындысының оң тәрәпин тек ғана хәр қыйлы болған x_i кириўи ушын топарларға бөлиў 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 болыў итималлығы болғанлықтан орташа мәністи есаплаў (2-16) формуласын былайынша жазамыз:

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

Бұл формула *итималлықты есапқа алып тосаттан болатуғын шаманы математикалық күтиўди* анықлайды.

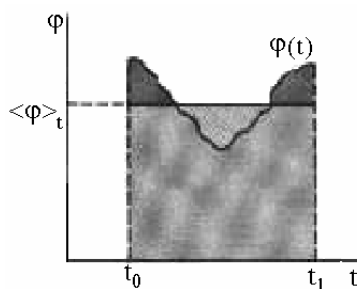
Үзликсиз өзгериўши шаманың орташа мәниси. Орташа мәнис (2-15) сәйкес келиўши формула тийкарында есапланыўы керек. Мейли $\varphi(t)$ ўақыт t ның функциясы болсын. Бундай жағдайда t_0 ден t_1 ге шекемги интервалда орташа мәнис

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

формуласы жәрдеминде анықланады. $\langle \varphi \rangle$ шамасының геометриялық интерпретациясы 3-сүўретте берилген.

(2-17) аңлатпасы тосаттан болатуғын үзликсиз өзгеретуғын шама ушын былайынша улыўмаластырылады:

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



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

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

Дисперсия. Шаманың орташа мәниси этирапындағы шашылыўы *дисперсия* менен тәрипленеди. Дисперсия карап атырылған шаманың орташа мәнисинен аўысыўының 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 аўысыў* деп аталады.

(2-17) хәм (2-18) формулалар жәрдеминде (2-19a) бирқанша толық жазылыўы мүмкин.

а) дискрет тосаттан болатуғын шама ушын

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

б) үзлексіз өзгеретуғын тосаттан болатуғын шама ушын:

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

Итималлықтың бөлистирилиў формуласы. Тосаттан болатуғын x шамасының базы бир x_0 шамасынан киши болыў 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 бөлистирилиў функциясы деп аталады. Үзлексіз өзгеретуғын шама ушын $F(x_0)$ итималлық тығызлығы менен төмендегідей 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 ҳалда басқаша көширилип жазылыўы мүмкин. Мысалы (2-18)-формула былай көрсетиледи:

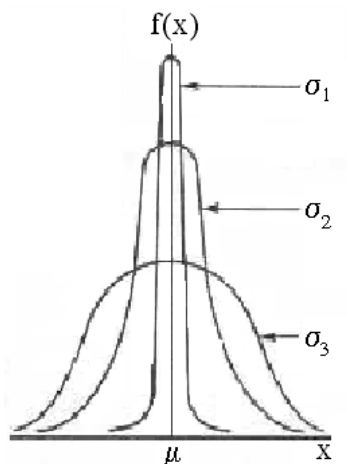
$$\langle x \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} x dF(x). \quad (2-23)$$

Сондай-ақ (2-20) менен (2-21) ди есапқа алып тосаттан болатуғын x шамасының $x_1 < x < x_2$ интервалында болыў 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 бөлистирилиўи. Мейли декарт координаталар системасында O нокатынан адымлап нокат шықсын. Хәр бир адым барлық бағытлар бойынша теңдей итималлықта, ал адымның шамасы ықтыярлы нызам бойынша бөлистирилген болсын. Адымлар бир бирине ғәрезли емес. Жеткиликли дәрежеде үлкен сандағы адымлардан кейин нокатлардың координаталарының бөлистирилиўи қандай болады деп сораў бериледи.



2-3-сүрөт. Гаусс бөлистирилиуінің түрінің дисперсияға байланыслы өзгериуі

Барлық бағытлардың эквивалент екенлиги түсиникли, ал ноқаттың X хэм : көшерлери бағытындағы аўысыўлары бир биринен ғәрезсиз. Ноқаттың X көшериниң оң хэм терис бағытлары бойынша бирдей итималлықта екенлигине байланыслы ноқат тың x координатасын ийелеў итималлығының тығызлығы x^2 қа байланыслы болады, яғный $\varphi(x^2)$ қа тең. Усыған сәйкес : координатасы ушын $\varphi(y^2)$. (x,y) координаталарына ийе $dS = dx dy$ майданы элементинде жайласыў итималлығы:

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

Енди координата системасын X' көшери усы майданша аркалы 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

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

φ функциясының түрін анықлаў ушын керек болған функционаллық теңleme. Бул теңleme x пенен y тиң қәлеген ықтыярлы өзгерислери ушын дурыс болыўы керек. Аңлатпаның еки тәрепин де логарфмлеймиз хэм 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

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

Бул теңлемени интеграллап

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

екенлигіне 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 $x = 0$ нөкітіне туура келеді. Егер бұл максимум « нөкітіне туура келетуғын болса, онда

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

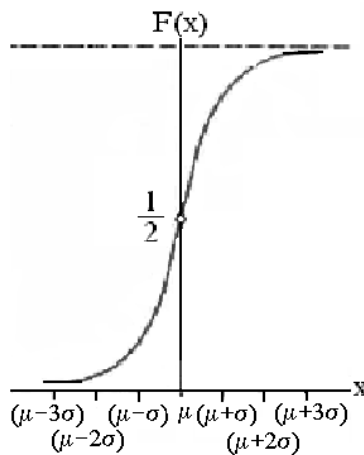
$$\int_{-\infty}^{+\infty} \exp(-x^2) dx = \sqrt{\pi} \text{ екенлігін есепке алып, нормировка шәртінен}$$

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

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

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

Енді x шамасының орташа мәнісі менен σ^2 дисперсияны есеплейміз:



2-4-сүрөт. Гаусс итималдык функциясының бөлістиріліуі

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

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

Демек $\alpha = 1/(2\sigma^2)$ хэм итималдықтың бөлістиріліуінің тығызлығы стандарт формада былай жазылады:

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

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

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

Бул функция бөлістиріліудің **Гаусс** ямаса **нормал нызамы** деп аталады. $\frac{x-\mu}{\sigma} = z$ деп белгилеп

$$\Phi(z) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^z \exp(-z^2/2) dz \quad (2-32)$$

бөлістиріліудің стандарт нормал нызамы формуласын аламыз.

Көп бөлекшелерден туратуғын системаны динамикалық тәріптейтін мүмкін емес екенлігі себепті оның микрохалын бақылау мүмкін емес. Қала берсе микрохалдардың өзгерісін бақылау да мүмкін емес. Усы микрохалдардың бар екенлігін хэм олардың өзгеретуғынлығын қалай дәлелдеуге болады? Биз айырым бөлекшенің халын тәріптейтін хәрқыйлы параметрлерді өлшейміз хэм усы бөлекшенің система менен тәсірлесіуін бақылау аламыз. Усыннан бөлекшелер системасының микрохалы хэм бул микрохалдың өзгеріуі хакқында жуымак шығарамыз.

Сораулар:

Итималлықтың анықтамасын бериңіз.

Ұақыялар жыйнағының қандай қасиеті итималлықты нормиравкалау мүмкін-шилигин береді?

Улыұма жағдайларда итималлықтарды қосыу формуласы менен бир бирин бий-карлайтуғын ұақыялар формуласынан айыратуғын шаманың мәнісі неден ибарат?

Шаманың орташа мәнісі орташалау алынып атырған өзгеріушінің мәнісіне ғәрезли ме? Усы жууапты тастыйықлайтуғын мысаллар келтириңіз.

§ 2-3. Системалардың макроскопиялық хәм микроскопиялық халлары

Системалардың макроскопиялық хәм микроскопиялық халлары. Тең салмақлық хал. Системалардың статистикалық ансамбли. Микроканоник ансамбль.

Анықламалар. *Кеңісликтің шекленген областына жайласқан изертленетугын физикалық объектлердің жыйнағы система* деп аталады. Система шегарасы материаллық дене (мысалы ыдыстың дийұалы) болыуы да, соның менен бирге ойлап табылған кеңісликте жүргизилген шегаралар болыуы да мүмкін. Шегара қозғалмайтуғын да, қозғалатуғын да болады. Соның менен бирге шегара затларды яки энергияны өткізетуғын ямаса өткізбейтуғын да болады.

Система шегарасы менен бирге усы системаға кириуши затлардың физикалық хәм химиялық қасиетлерине де тәриппленеди. Үйрениу басланатуғын ең биринши система идеал газ болып табылады (идеал газ ушын анықлама 1-параграфта берилген).

Макроскопиялық хал. Мейли базы бир V көлеминде идеал газ болсын (салып қойылсын). Газ молекулаларының ыдыс дийұалына урылыуы абсолют серпимли болсын, ал урылыудың салдарынан ыдыстың дийұаллары 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 ұақыт өткеннен кейин газдың халы стационар халға келеди хәм бул хал ұақыттың өтиуи менен өзгермейди. Бул тастыйықлауда «жеткиликли ұақыт өткеннен кейин» хәм «газдың халы стационар болады» сөзлери еле анық емес айтылған. Дәл анықлама кейинирек бериледи.

«Жеткиликли ұақыт өткеннен кейин» ұақты дегенимизде басымлар менен температуралар теңлесетуғын ұақытты түсинемиз. Бул ұақыт көшиу кубылысларын үйрениудің нәтийжесинде бахаланыуы мүмкін. Хәзирше теңлесиу сес тезлиги $v_{сес}$ менен болады деп қабыл етемиз. Егер 1 ыдыстың сызыклы өлшемлери болатуғын болған жағдайда басымлардың теңлесетуғын ұақты шама менен $1/v_{сес}$ ке тең. Узынлығы 1 м ге тең ыдыс ушын $3 \cdot 10^{-3}$ секундты курайды. Егер үйреншикли макроскопиялық сезимлер тийкарында айтсақ бул ұақыт жүдә киши ұақыт. Ал микроскопиялық кубылыслар көз-қарасынан бул үлкен ұақыт. Мысалы, нормал жағдайларда 1 молекула 1 секунд ұақыт ишинде шама менен 10^9 рет басқа молекулалар менен соқлығысады.

Демек $3 \cdot 10^{-3}$ секунд ишінде молекула миллионлаған рет соқлығысыұларға ушырайды. **Басым, температурасы хәм көлеми менен тәрипленетугын газдың қалы макроскопиялық қал деп аталады.**

Басым, температура хәм көлем системаның макроскопиялық қалын тәриплейтугын макроскопиялық параметрлерге мысаллар болып табылады. Бундай параметрлер ишки хәм сыртқы параметрлер болыуы мүмкин. Ишки параметрлер деп системаның физикалық объектлери тәрепинен анықланатугын параметрлерге айтамыз. Ал сыртқы параметрлер система құрамына кирмейтугын физикалық объектлер тәрепинен анықланады.

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

Микроскопиялық қал. Газди кураўшы 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 тәрипленетугын газдың қалы микроскопиялық қал деп аталады.**

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

Жоқарыда айтылғанлар газдиң микроскопиялық қалын тек статистикалық жақтан тәриплейўдиң керек екенлигин билдиреди.

Теңсалмақлық қал. Сыртқы орталықтан бөлип алынған (изоляцияланған) көлеми V болған газдиң стационар макроскопиялық қалы теңсалмақлық қал деп аталады. Усындай қалда оның макроскопиялық тәриплемелери - басым, температура, көлем ўақыттың өтиўи менен өзлериниң мәнислерин турақлы етип сақлайды. Соның менен бирге көлемниң барлық ноқатларында басым менен температуры турақлы мәнислерине ийе болады.

Теңсалмақлық қалға анықлама бергенде системаның изоляцияланғанлығы аҳмийетке ийе. Егер система изоляцияланған болмаса теңсалмақлық емес стационар қаллардың болыуы мүмкин.

Мысалы газ жайласқан ыдыс дийўалының хәр қыйлы бөлимлери сыртқы дереклердиң жәрдемінде хәр қыйлы, бирақ турақлы температураларда услап турылыўы мүмкин. Бундай жағдайда газде ўақытқа байланыслы өзгермейтугын стационар қал пайда қәлиплеседи. Бирақ бул қал тең салмақлы 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 қал ансамблдиң хәр қыйлы микроскопиялық қалларында турған көп санлы системаларында жүз береді.

Микроканоник ансамбль. *Бірдей энергияға ийе изоляцияланған хәм өз-ара бірдей болған системалар микроканоник ансамбль деп аталады.* Статистикалық физикада микроканоник ансамблден басқа каноник ансамблдер де үйрениледі. Ансамблдер усылы статистикалық физикаға 1902-жылы Америка физиги Гиббс (1839-1903) тәрәпинен киргизилди.

Система изоляцияланған болмаса тең салмақтық емес болған стационар халлардың болыуы мүмкин.

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

Сораулар:

Газдеги басымның теңлесиуі ушын керек болатуғын ўақыттың шамасын қалай анықлаўға болады?

Газдің макроскопиялық хәм микроскопиялық халлары қандай шамалар менен тәрипленеди?

Макро- хәм микрохаллар арасында қандай улыўмалық қатнастар бар?

§ 2-4. Бірдей итималлықлар постулаты хәм эргодик гипотеза

Теңдей итималлықлар постулаты. Ансамбль бойынша орташа мәнислерди есаплаў. Эргодик гипотеза.

Микрохаллар арасындағы айырма. Бир макрохалда турып система өзинің микрохалларын өзгертеди. Микрохаллар бөлекшелердің үзликсиз өзгеретуғын координаталары менен тизликтери жәрдемінде тәрипленетуғын болғанлықтан сораў пайда болады: микрохаллардың өзгермей қалыуы ушын бул шамалар қаншаға өзгериуі керек? «Система берилген халда турыпты» сөзи тек бир ўақыт моментине тийисли, ўақыт бойынша узынлыққа ийе болмаса, өткен мәхәл менен келеси мәхәлди айырып туратуғын «Система берилген халда турыпты» сөзи нени аңғартыуы мүмкин?

Атомлар менен молекулалардың белгили бир өлшемлерге ийе болатуғынлығы жақсы белгили. Олардың диаметри $\sim 10^{-8}$ см = 10^{-10} м. Демек молекула ямаса атом $d^3 \sim 10^{-24}$ см³ көлемди ийелейди. «Көлемди ийелейди» сөзи егер усы көлем бир молекула менен ийеленген болса, онда басқа молекула менен ийелениуі мүмкин емеслигин аңғартады. Демек бөлекше өзинің **көлемдеги аўхалын** өзгертти деген сөз бөлекшениң ийелеген бир көлемди таслап, екінши көлемге өткенлигинен дерек береді. Усындай көз-қараста барлық көлем бөлекшелер менен ийеленген көлеми d^3 болған көлемлерге бөлінген түрінде қабыл етилиуі керек. Бөлекшелердің қозғалысы бир қутышадан екінши қутышыға секириу менен өтиўлерден турады. Хәр бир қутышада бөлекше шама менен d/v ўақыт интервалы даўамында турады (v арқалы бөлекшениң тезлиги белгиленген).

Енди микрохалларды бөлекшелердің аўхаллары арқалы айырыуға болады. Көлемдеги аўхал бойынша микрохал пүткил көлемди бөлиўден пайда болған қутышылар бойынша бөлекшелердің бөлистирилиуі менен тәрипленеди. бөлекшениң бир қутыдан екінши қутыға өтиўлери системаның микрохалларының өзгериуінің мәнисин береді. Усындай көз-қарастан пайдаланыу ушын газдің бөлекшеси ҳақыйқатында да d өлшеминен ийе деп қараў талап етилмейди. Бурынғысынша идеал газдің молекулалары ноллик геометриялық өлшемлерге ийе, бирақ қозғалыс нызамлары бойынша хәр бир қутышада тек бир бөлекше бола алады деп есаплаў мүмкин. Ендигиден былай идеал газ бойынша тап усындай пикирде боламыз.

Жоқарыда айтылғанындай 1 см^3 көлемде барлығы болып $N = 1/d^3 \approx 10^{24}$ қутыша болыуы керек. Нормал атмосфера басымында 1 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 басым көпшилигі бос, тек айырым қутышалар ғана бөлекшелер менен ийеленген болып шығады. Егер қутышалырды 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 сызықтық өлшемлерінен 30 есе көп дегенді билдиреді.

Енди микрохалларды бір биринен тезликлер бойынша айырыудың усылын табыуымыз керек.

Бөлекшениң қозғалыс халы өзгерди деп есаплауға болатуғын тезликтің өзгерисин табыу мәселесине келип соғамыз. Басқа сөз бенен айтқанда координата сыяқты тезликлер ушын да «тезликлер» қутышаларын пайда етиуимиз керек. Классикалық теория бул мәселени шеше алмады. Мәселе тек квант механикасының пайда болыуы менен шешилди.

Квант механикасы ең алды менен бөлекшениң кеңіслікте қандай да бір көлемди, сондай-ақ тезликлер бойынша да «көлем» ди ийелемейтуғынлығы көрсетти. Бөлекшениң кеңіслік бойынша хәм тезликлер бойынша тәриплемелери өз-ара байланысқан хәм оларды бір биринен айырыу мүмкин емес. Бөлекшениң қозғалысы оның тезлиги v менен емес, ал импульсы p жәрдемінде анықланады. Бір бөлекше тәрәпинен ийеленуі мүмкин болған қутыша координаталар ямаса импульслар кеңіслігінде емес, ал фазалық кеңіслік деп аталатуғын координаталар-импульслар кеңіслігінде анықланады. Бір бөлекше тәрәпинен ийеленетуғын фазалық кеңісліктегі қутышаның көлеми

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

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

Теңдей итималлықлар постулаты. Мироканоник ансамблдің хәр бір системасына кириуши бөлекшелер номерленген деп есапланады. Сондай-ақ бөлекшелер жайласатуғын қутышалар да номерленген болыуы мүмкин. 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 жайласыуға тийкар жоқ. Барлық қутышалар да бірдей бахаға 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 кириуши барлық n бөлекшениң жайласыулары менен тәрипленеди (яғный көлем бөлінген барлық қутышалар бойынша бөлекшелердің жайласыулары менен тәрипленеди).

Хәр бір бөлекше ушын бәрше қутышалар бірдей мүмкин болғанлықтан бөлекшелердің қутышалар бойынша барлық бөлистириулері бірдей мүмкинлікке ийе. Бул барлық микрохаллардың бірдей итимал екенлігін билдиреди. Бул теңдей итималлықлар постулаты деп аталады.

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

Ансамбль бойынша орташа мәніслерди есаплау. Айқын бөлекше менен байланысқан базы бир шама болған оның координатасының квадратын алайық. Координаталар системасының жайласуы ықтыярлы болуы мүмкін. Бірақ система ансамблдің барлық системаларына салыстырғанда бірдей болуы керек. Статистикалық ансамблдің і-системасындағы бөлекшенің координаталарын і индекси менен номерлейміз. Бундай жағдайда шаманың орташа мәнісін анықтамасы бойынша ийе боламыз:

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

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

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

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

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

Бұл жерде x_j j-қутышаның x координатасы, N_{aj} -j-қутыша бөлекше менен ийеленген ансамблдегі 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. Бұл жерде x_j j-қутышаның x координатасы, P_j - бөлекшенің усы қутышада жайласуы итималлығы. Бұл формула тосаттан болатуғын шаманың математикалық күтилиуін тәріплейтуғын (2-17)-формулаға сәйкес келеди. Оның оң тәрәпинде системалар ансамбли хәққында тиккелей хеш нәрсе жоқ.

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

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

Бөлекшенің бир қутышадан екінши қутышаға избе-из секириулерін і индекси жәрдеминде белгілейміз. і-секириуден кейин бөлекше өтетуғын қутышаның координатасы x_i . Δt_i усы қутышада бөлекшенің туруы ұақты. Усы айтылғанлардан (4-6) интегралын былай түрлендіриу мүмкін:

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

Бул жерде T ўакты ишиндеги секириўлер саны m арқалы 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 ўакты ишинде j -кутышада

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

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

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

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

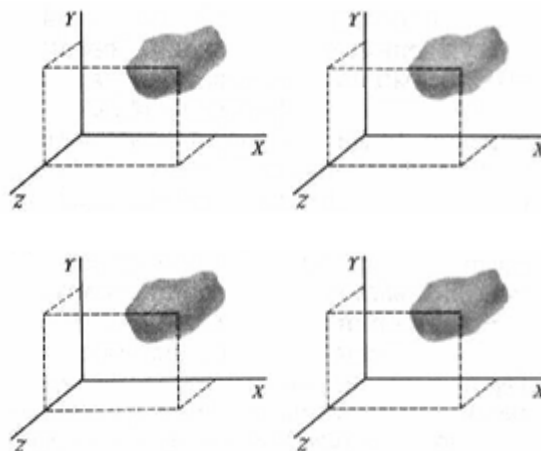
(4-6) ны (4-7а.б) менен (4-8) ди есапқа алып көширип жазамыз:

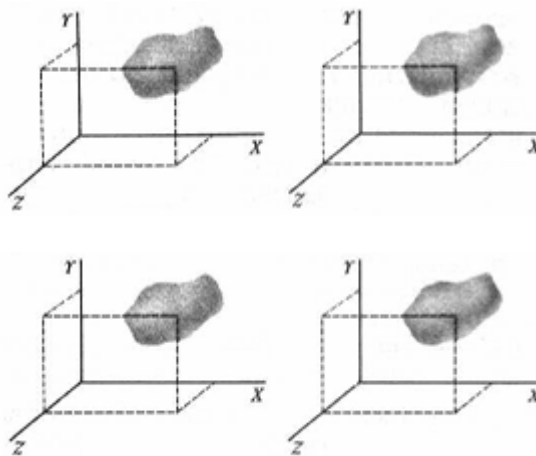
$$\langle x^2 \rangle_t = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \sum_{j=1}^N T_j x_j^2 = \sum_j \tilde{P}_j x_j^2 . \quad (4-10)$$

Бул формулада

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

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





2-5 сүрет. Статистикалық ансамбль

Эргодик гипотеза. (4-11) итималлығы (4-3) итималлығына тең бе деген сорау бериледи. Жоқарыда келтирилген талқылаулар бул сорауға жуап бере алмайды. Бирақ интуиция жәрдеминде «тең» деп жуап бериуге болады. Демек

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

деп тастыйықлау *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) уақыт бойынша орташаға (шамаға) тең. Улыұма жағдай ушын бул жағдай усы уақытларға шекем дәллиленбеген. Бул гипотеза статистикалық физиканың ең тийкаргы болжауларының бири болып саналады.

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

Барлық бөлекшелер өзлериниң ишки характеристикалары бойынша бирдей болса да бөлекшелер системасында уақыттың хәр бир моментинде белгили бир «иерархия» (мысал ретинде иерархия деп төменги дәрежелилердин жоқары дәрежилилерге бағыныу тәртибине айтамыз) орын алады. Бирак жеткиликли үлкен уақыт ишинде барлық бөлекшелер сол «иерархиялық баспалдақтың барлық текшелеринде» болып шығады. Қала берсе хәр барлық бөлекшелер де сол текшелердин хәр биринде орташа бирдей уақыт аралығында болады.

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

Эргодик гипотеза тең салмақтық халда ансамбль бойынша орташа шама

§ 2-5. Макрохаллар итималлығы

Макрохаллар итималлығы. Элементар комбинаторика формулалары. Макрохаллардың итималлығын есаплау. Стирлинг формуласы. Макрохал итималлығы формуласы. Бөлекшелер санының ең итимал мәнісі. Биномиаллық бөлістирилиуі хәм оның шеклі мәніслериниң формуласы. Пуассон бөлістирилиуі.

Макрохаллар итималлығы. Макрохал үлкен сандағы микрохаллар тийкарында жүзеге келеди. Егер берілген макрохалдың белгилери белгилі болса, онда принципінде усы макрохалға сәйкес келиуіши барлық микрохалларды табыуға болады. Γ_α арқалы микрохаллар санын белгилеймиз. α макрохалды тәриплейди. Макрохалдың белгисин $\Gamma(\alpha)$ арқалы белгилейик. Γ_0 арқалы эргодик гипотеза тийкарында алыныуы мүмкін болған халлардың улыума саны. Бундай жағдайда қарап атырылған макрохал итималлығы

$$P_\alpha = \Gamma_\alpha / \Gamma_0. \quad (5-1)$$

Микрохаллар саны Γ_α макроскопиялық халдың **термодинамикалық итималлығы** деп те аталады. Математикалық мәністе P_α итималлық болып табыламайды. Себеби ол бирге я тең, ямаса киши мәніске ийе, ал Γ_α үлкен сан. Бирақ соған қарамастан (5-1) (термодинамикалық) итималлық атын алды. Себеби (5-1) диң жәрдемінде сәйкес макрохал итималлығы есапланады.

Теория алдында турған мәселе (5-1) формулаға кириуіши халлардың санын табыудан ибарат болады. Әлбетте тиккелей халлар санын есаплау тек айырым жағдайларды әмелге асырылады. Сонлықтан көпшилик жағдайларда теорияның алдына бирим-бирим есапламай-ақ халлар санын ямаса P_α ниң мәнісин анықлаудан ибарат мәселе қойылады.

Идеал газ жағдайында микрохаллар саны салыстырмалы жеңіл есапланады.

Элементар комбинаторика формулалары. Микрохаллар санын тууырдан-тууыры есаплау ушын жайластырыулар теориясының бирқанша формулалары керек болады.

Мейли n дана орын хәм 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. Екинши зат тап сондай жол менен $n-1$ орында жайластырылыуы мүмкін. Демек еки зат n орында хәр қандай $n(n-1)$ усыл менен жайластырылып шығыуы мүмкін. Хәр бир $n(n-1)$ жайластырыуда үшінши зат $n-2$ орында жайластырылады. Сонлықтан үш зат n орында $n(n-1)(n-2)$ усыл менен жайғасады. Демек n зат n орында

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

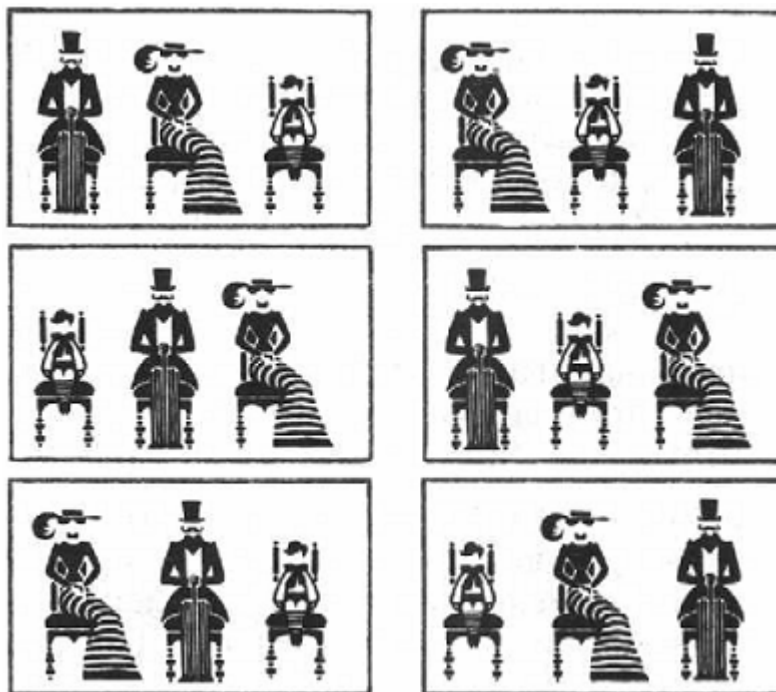
дана хәр қыйлы усыл менен жайласыуы мүмкін.

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

Мейли енди m дана хәр қыйлы зат берілген 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 мүмкин екенлигин көрсетиуге болады.



Енди барлық затлардың бир биринен паркы болмаиуғын жағдайды қарайық. Еки зат орын алмастырған жағдайдағы жайласулар бирдей деп есапланады. Бундай жағдайда m дана затты жайластырғанда $m!$ рет орынларын алмастырыуымыз мүмкин. 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 бөлемиз. 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 дүзиуге болады? Топардағы затлардың избегизлиги әхмийетке ийе емес. Бул мәселени төмендегидей етип шешемиз. Егер топарға бир зат киретуғын болса n заттан n дана хәр қыйлы топар дүзиуге 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

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

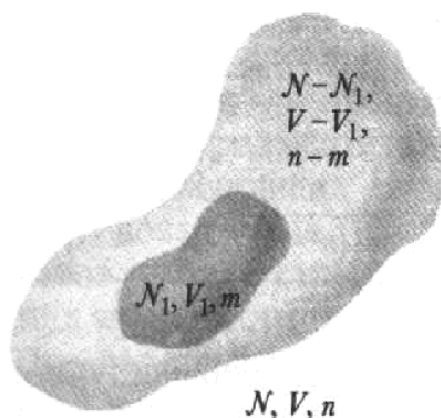
формуласын аламыз.

Макрохаллар итималлығын есаплау. Идеал газ ийелеген көлем V , бул көлемдеги бөлекшелер саны n болсын. Бөлекше ийелеуи мүмкин болған кутышалар саны $N = V/d^3 \approx 10^{24}$ см³ болсын. Бул сан жүдә үлкен хәм барлық уақытта $N \gg n$ шәрти орынланады. V көлеми ишинде алынған V_1 көлеминде m бөлекше турууының 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 көлеміндегі қутышалар саны $N_1 = V_1/d^3$, сондықтан $N_1 \geq m$.

Микрохаллардың улыұма саны n бөлекшени N қутышаға жайластырыулар санына тең. Бөлекшелер бір биринен айрылады деп болжаймыз (мысалы номерленген). Бул бөлекшелер орынлары менен алмасқандағы пайда болған микрохаллар бір биринен айрылады дегенди аңлатады. Соның менен бирге қарап атырылған бөлекшелер қасиетлери бойынша бирдей. Сонлықтан бөлекшелер орын алмастырғанда пайда болған микрохаллар қасиетлери 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



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

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

аңлатпасын аламыз. V_1 көлемінде m бөлекше болған жағдайдағы қарап атырылған макрохалға сәйкес келиуши микрохаллардың санын есаплайық. Бул санды $\gamma(V_1, m)$ деп белгилейик. Егер V_1 көлемінде 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 бөлими $V - V_1$ де қалған $n - m$ бөлекше болады. Олар ушын 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 ушын макрохалды қәлиплестиретуғын микрохаллар саны $\gamma(V_1, m)$ $\gamma(V - V_1, n - m)$ ге тең. Бирақ бул көбейме макрохалды пайда етиуши барлық микрохалларды бермейди. Бул V_1 көлеміндегі m дана айқын бөлекшелер жыйнағына тийисли микрохаллар. Бирақ n бөлекшениң ишиндегі m бөлекшени $n!/[m!(n - m)!]$ усыл менен сайлап алыуға болады [(5-4) ти қарау керек]. Сонлықтан макрохалды пайда етиуши 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 ушын

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

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

Жүдә үлкен n санында

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

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

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

Үлкен n лерде Δn 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 ушын формула. (5-10) дағы барлық факториалларды (5-11) бойынша дәреже түрінде көрсетиў зәрүр. Стирлинг формуласын пайдаланғанда $N_1 \gg m$, $N-N_1 \gg n-m$, $N \gg n$ екенлиги дыққатқа алыныўы 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

$$P(V_1, m) = \frac{n!}{m!(n-m)!} * \frac{N_1^m (N-N_1)^{n-m}}{N^n} = \frac{n!}{m!(n-m)!} * \left(\frac{N_1}{N} \right)^m \left(1 - \frac{N_1}{N} \right)^{n-m} \quad (5-14)$$

теңликлерин аламыз. Олар әпиўайы мәниске ийе: $p = (N_1/N) = (V_1/V)$ бөлекшени V_1 көлеминде табыўдың итималлығы, $q = 1 - N_1/N = 1 - p$ бөлекшени көлемнің басқа бөлиминде $(V-V_1)$ табыўдың итималлығы. $p+q = 1$ болыўы керек. (5-14) ти p хәм q арқалы басқаша жазамыз

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

Бул бөлистирилиў *биномиал бөлистирилиў* деп аталады. (5-15а) теңлигинде көлем V_1 көлеми ҳеш қандай әҳмийетке ийе болмайды. Бул бөлистирилиўди басқаша да жаза аламыз:

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

Бөлекшелердиң ең итимал саны. m ниң жүдә киши $m \rightarrow 0$ хәм жүдә үлкен $m \rightarrow \infty$ мәнислеринде

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

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

m ниң базы бир аралықтағы мәнисинде $P(V_1, m)$ максимумға жетеди. Бул жағдайды табыў ушын $dP(V_1, m)/dm = 0$ теңлемесин шешиўимиз керек.

Бул туўындыны V_1 хәм p жеткиликли дәрежеде киши, ал q бирге жақын болған жағдай ушын шешемиз. Бирақ V_1 дым киши болмаўы керек. Бул жағдайда p^m дым аз болады. Усындай жағдайларда m ниң жеткиликли дәрежеде үлкен мәнислеринде максимум алынады. (5-15а,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 (5-15а)

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

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

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

$q \approx 1$ болғанлықтан

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

Есаплаўлардың барлығы да жуўық түрде исленди. Сонлықтан (5-19) тек жуўық мәнисти береді. Дәлирек баҳалаўлар V көлеминдеги n ниң үлкен мәнислеринде хәм V_1 диң жүдә киши болмаған мәнислеринде үлкен дәлликке ийе болатуғынлығын көрсетеди. Бул нәтийженің мәниси әпиўайы. $n/V = n_0$ - көлемдеги бөлекшелер концентрациясы (егер бөлекшелер көлемде тең өлшеўли тарқалған болса), $n_{\text{макс}} = m_0/V_1$ - V_1 көлеминдеги ең итимал концентрация. $p = V_1/V$ екенлигин есапқа алып (5-19) ды былай жазамыз

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

Демек V_1 көлеміндегі ең итимал концентрация бөлекшелердің барлық көлем бойынша тең өлшемлі бөлістирилиуіне сәйкес келеді. V_1 көлемін V көлемі ишінде сайлап алыу ықтырлы болғанлықтан бөлекшелердің концентрациясының ең итимал бөлістирилиуі тең өлшеулі бөлістирилиуі болып табылады. Тұйық системаның ұсындай халы стационар хәм тең салмақты болып табылады. Соның ұшын алынған жуумақты былайынша жазамыз:

Системаның тең салмақтық халы оның ең итимал халы болып табылады.

Биномиал бөлістирилиуі. Ньютон биномы формуласына мууапық (5-15а) биномиал бөлістирилиуі деп аталады. Ньютон биномы былай жазылады:

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

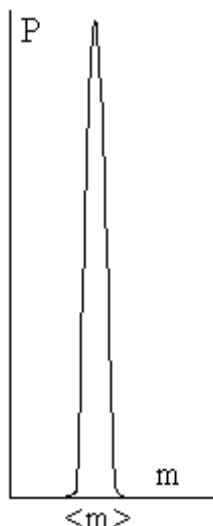
$p + q = 1$ болғанлықтан (5-21) итималлықтың нормировкасы шәртіне айланады:

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

$P(V_1, m)$ ниң m нен ғәрезлилиги сүүретте көрсетілген. Иймеклик $m_{\text{макс}} = m/V$ шамасында максимумға ийе. Пиктиң бийиклиги менен кеңлиги нормировка шәрті менен байланысқан

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

Бул жерде Δm - пиктиң кеңлиги.



Демек, V_1 көлеміндегі бөлекшелер саны $m_{\text{макс}}$ нан ауысыуы жүдә аз шама болады. Усы ауысыу менен P ның мәнісі тез кемейеди. Бирақ соған қарамастан барлық ұақытта $m_{\text{макс}}$ ға тең емес, ал усы шама дөгерегинде тербеледі. Бул ауытқыулар **флуктуациялар** деп аталады.

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

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

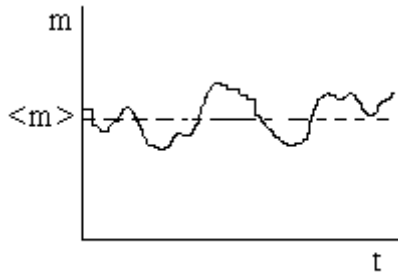
$$P(m) = \lim_{n \rightarrow \infty} P_n(m) = \frac{(<m>)^m}{m!} * e^{-<m>} \quad (5-23)$$

2-7 сүүрет. n менен $<m>$ ниң үлкен мәніслерінде- ги биномлық бөлістирилиуі.

бөлістирилиуі Пуассон бөлістирилиуі деп аталады.

§ 2-6. Флуктуациялар

Көлемдегі бөлекшелер санының орташа мәнісі. Жоқарыда айтылғанындай көлемдегі бөлекшелердің орташа мәнісі тұрақты болып қалмайды, үлкен емес шеклерде өзгеріске ұшырайды. Принципында үлкен ауысыулар да мүмкін, бірақ итималлығы кем хәм сонлықтан жүдә сийрек болады. V_1 көлеміндегі бөлекшелер санының ўақытқа байланыслылығы сүүретте көрсетілген. Анықлама бойынша V_1 көлеміндегі бөлекшелердің 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. Бірақ соның менен бирге (4-13) эргодик гипотезадан пайдаланып ўақыт бойынша орташаны ансамбль бойынша орташаға алып келиўге хәм (4-5) формуласынан пайдаланыўға болады. Ондай жағдайда

2-8 сүүрет. 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 есаплаўға 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 орталаў бойынша гәп етилип атырғанлығына итибар берилмейди. Себеби эргодикалық гипотезадан пайдаланамыз.

Флуктуациялар. Орташа мәніс этирапында тербелетуғын шаманы флуктуацияланады деп есаплайды. Улыўма мәнісі бойынша флуктуация түсиниги математикалық түсиник болып табылады. Бірақ молекулалық физикада термодинамикалық тең салмақтықтағы ишки параметрлердің флуктуациясы нәзерде тutyлады. Флуктуациялардың өлшеми (2-19) жәрдемінде анықланған шаманың орташа мәнісінен стандарт ауысыў болып табылады. Бул шаманы есаплағанда ўақыт бойынша орталаўды ансамбль бойынша орташалаў менен алмастырыў керек. (2-19) стандарт ауысыўды 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:

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

$$= p \frac{\partial}{\partial p} p \frac{\partial}{\partial p} (p+q)^n = p[n(p+q)^{n-1} + pn(n-1)(p+q)^{n-2}]. \quad (6-6)$$

$p+q=1$ екенлигин есапқа алып

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

(2-19a) формуладан дисперсия үшін:

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

Демек стандарт ауысыу:

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

Бұл теңлік системадағы бөлекшелердің улыўма санына қарағанда стандарт ауысыўдың әстелик пенен өсетуғынлығын көрсетеди. Ал соның менен бир қатарда орташа (6-4) системадағы бөлекшелер санына пропорционал өседі. Демек

Салыстырмалы стандарт ауысыу системадағы бөлекшелер санының өсиуі менен кемейеди:

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

Бұл 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 киширейиуі 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:

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

Бұл жерде $n = \langle m \rangle V/V_1$. (6-12) ден **флуктуацияның салыстырмалы тутқан орны усы флуктуация қарап атырылған областтың кемейиуі менен артатуғынлығы көринеди**. Мысалы егер бир неше бөлекшеден туратуғын көлем алынса флуктуациялардың шамасы бөлекшелер санының сезилерликтей үлесиндей болады. Орташа 10 бөлекшеден туратуғын көлемде стандарт ауысыу шама менен 1/3 ти қурайды. Нормал атмосферада 1 мм³ көлемде орташа $\langle m \rangle = 2.7 \cdot 10^{16}$ бөлекше болады, ал стандарт ауысыу 10⁻⁸ ди қурайды (яғный жүдә киши шама болады). Сонлықтан макроскопиялық системаларда статистикалық флуктуациялар әхмийетке ийе емес. Үлкен дәллик пенен бұл шамаларды олардың орташа мәнісине тең деп айтыўға болады.

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

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

f_i - i -бөлекше үшін f шамасының мәнісі. Мысалы, егер F кинетикалық энергия болатынын болса f_i 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 берілген уақыт моментіндегі барлық бөлекшелердің кинетикалық энергиясының барлық бөлекшелер санына қатнасы емес екендігін аңдау керек. Бұл шама системаның барлық бөлекшелері үшін кинетикалық энергияның қосындысының уақыт бойынша орташасы немесе бөлекшелер системалары ансамбли бойынша орташа мәніске тең. Тап усындай ескерту $\langle f_i \rangle$ үшін да дұрыс болады.

Системадағы барлық бөлекшелер бірдей хуқыққа ийе. Сондықтан

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

Ал (6-14) мына түрде жазылады:

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

F тің $\langle F \rangle$ тен орташа квадратлық ауысуын табамыз. Анықлама бойынша

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

Бұл аңдатпаның екі тәрәпін де квадратқа көтеріп, алынған нәтиже орталасақ

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

Бұл аңдатпаның оң тәрәпіндегі қосынды екі бөлімге бөлінген. Бірінші сумма бірдей индекске ийе, ал екіншісі хәр қылы индексли ағзаларды бірлестиреди. Δf_i хәм Δf_j $i \neq j$ болған жағдайларда бір бири менен корреляцияға ийе емес деп болжап $\langle \Delta f_i \Delta f_j \rangle = 0$ екендігін ийе боламыз. Бәрше бөлекшелер теңдей хуқыққа ийе болғанлықтан бірінші суммадағы $\langle (\Delta f_i)^2 \rangle$ барлық бөлекшелерде бірдей. Сондықтан

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

(6-16) менен (6-19) дан салыстырмалы стандарт ауысуы үшін 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) улыұма жағдайда бөлекшелер системасына тийисли шаманың салыстырмалы стандарт ауысуының бөлекшелер санының квадрат коренине кери пропорционал кемейетуғынлығын дәлиллейди, ал бөлекшелер саны үлкен болғанда салыстырмалы стандарт ауысуы жүде киши болады.

Тең салмақтық халда тұрып система бір микрохалдан басқа микрохалдарға өтіп тұрақты түрде өзгеріп тұрады. Улыұма түрде айтқанда ұсындай өтіулердің нәтижесінде системаны тәріплейтуғын макроскопиялық параметрлер де өзгеріске ұшырайды. Тең салмақтық хал ұсы макроскопиялық параметрлердің орташа мәнісі менен тәріпленеди. Буннан тең салмақтық халда системаның макроскопиялық параметрлері олардың орташа тең салмақтық мәніслеріне тең тұрақты шамалар болып қалмайды деген жуұмақ келип шығады. Бул параметрлер орташа мәніслері әтирапында өзгеріске ұшырайды. Бундай өзгеріслер хәққында гәп етилгенде орташа шамалар флуктауцияға ұшырайды 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 параметрлері үлкен дәлликте олардың ұақыт бойынша орташасына тең.

Сораулар:

Флуктуацияларды қандай себеплерге байланысly орташа мәністен аұысыудың орташа шамасы менен тәріплеуге болмайды?

§ 2-7. Максвелл бөлистирилиуы

Молекулалардың тезликлер бойынша бөлистирилиуы. Хәр бир соқлығысыу акти нәтижесінде молекуланың тезлиги тосаттан өзгереди. Оғада көп санлы соқлығысыулар ақыбетинде тезликлері берилген интервалындағы тезликтің мәнісіне тең болған бөлекшелер саны сақланатуғын стационар тең салмақтық хал орнайды. Тезликлер бойынша молекулалардың бөлистирилиуы биринши рет Джеймс Клерк Максвелл (1831-1879) тәрепинен табылды хәм оның аты менен аталады.

Молекулалардың орташа кинетикалық энергиясы. Орташа кинетикалық энергия молекулалардың тезликлер бойынша бөлистирилиуын тәріплейтуғын әхмийетли макроскопиялық параметр болып табылады. Себеби изоляцияланған көлемдеги хәр қыйлы сорттағы молекулалардың барлығы да бирдей орташа кинетикалық энергияға ийе болады. Бул хәр қыйлы сорттағы хәр қыйлы кинетикалық энергияға ийе молекулалар тәсир етискенде кинетикалық энергиялардың орташа теңлесетуғынлығын билдиреди.

Дәлиллейу ұшын еки сорттағы молекулалардан туратуғын газ араласпасын қараймыз. Оларды 1 хәм 2 индекслері менен белгилеймиз. Барлық мүмкин болған молекулалар жубын алып қараймыз хәм олардың $v_2 - v_1$ салыстырмалы тезликлері менен олардың масса орайларының тезликлерін ($v_{m.o.}$) есаплаймыз:

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

Соқлығысыу процессинің тәртипсиз екенлигіне байланысly масса орайларының тезликлері менен молекулалардың бир бирине салыстырғандағы тезликлері 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 сортағы молекулалар тезликлери өз-ара корреляцияланбаганлыктан $\langle v_1 v_2 \rangle = 0$. Сон-
лыктан

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

Демек молекулалар системасындагы барлык молекуларадың орташа кинетикалык энергиялары, сондай-ақ системаның барлык кеңисликлик бөлим-лериндеги (молекулалардың) орташа кинетикалык энергиялар бирдей болады.

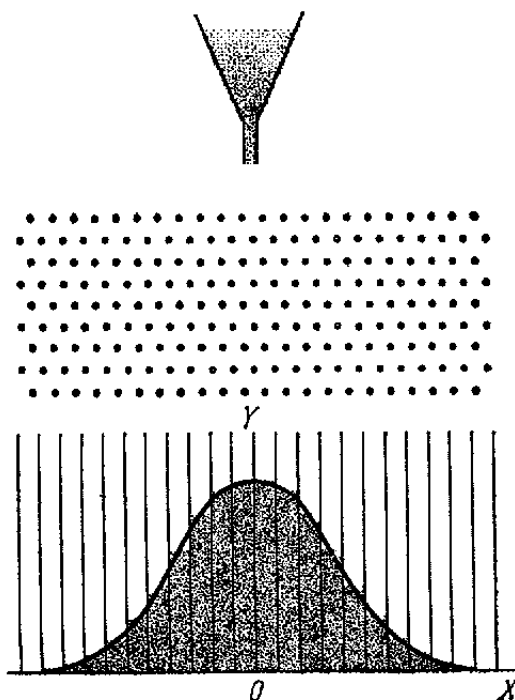
Системаның усындай халы **термодинамикалык тең салмақлык** деп аталады. Ал орташа кинетикалык энергия **температура** деп аталатуғын физикалык шама менен тәрипленеди. Орташа кинетикалык энергияның турақлылығының орнына әдетте температураның турақлылығын айтады, ал орташа кинетикалык энергияның өсиуін температураның өсиуі менен тәриплейди.

Температура. Анықлама бойынша Т температура молекулалардың орташа кинетикалык энергиясы менен былай байланысқан:

$$\left\langle \frac{1}{2} m v^2 \right\rangle = \frac{3}{2} k T. \quad (7-3)$$

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 термодинамикалык температура болып табылады.

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



2-9 сүүрет. Гальтон доскасының сүүрети.

Молекулалардың тезликтері бойынша бөлистирилиуі хакқындағы мәселениң статистикалық мәселе екенлигин толығырақ түсиниуі ушын **Гальтон доскасы** деп аталатуғын демонстрациялық әсбап жүдә пайдалы болып табылады (сүўретте 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 бирдей көлемлерге бөледі. Мыйықлардың жоқарысында, әсбаптың 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 соқлығысыўларға ушырап, ақыр аяғында қутышалырдың 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 анаў ямаса мынаў қутышаға барып түсетуғынлығының итималлығын айтыўға болады. Бөлекшениң орайлық қутышаға барып түсиуі итималлығы ең үлкен мәниске ийе болады деп болжау тәбийий нәрсе. Хакыйкатында да егер шаршар арқалы бөлекшелерди ағызсақ, әсбаптың орайлық қутышаларына шеттеги қутышаларға қарағанда көбирек бөлекше келип түсетуғынлығына көз жеткерийге болады. Егер шаршар арқалы жеткилики дәрежедеги бөлекшелер өтсе олардың қутышалар арқалы бөлистирилиуінің анық статистикалық нызамы көринеди. Бул нызамлы аналитикалық формула менен де көрсетиуі мүмкин. Тәжирйе бөлекшелер саны көп болғанда бул бөлистирилиуі

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

иймеклигине асимптоталық жақынласады. А хәм α оң мәниске ийе турақлылар. α ның мәниси әсбаптың қурылысына байланысly болып, бөлекшелер санына ғәрезли емес. А турақлысы бөлекшелер санына байланысly хәм α 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 α турақлысы менен байланыстырыу мүмкин. α қаншама үлкен болса қәтелер иймеклигиниң максимумы енсиз (өткир ушлы) болып сәйкес өлшеулер дәл жүргизилген болады. Сонлықтан α шамасы орташа квадратталық ямаса орташа арифметикалық қәтеликлер менен байланысly болыуы керек. Ал Гаусстың қәтелер нызамының дәллилениуі Максвеллдің тезликлер бойынша нызамының дәллилениуіндей болады. Бул хакқында енди гәп етиледі.

Максвелл бөлистирилиуі. Термодинамикалық тең салмақлық молекулалар арасындағы оғада үлкен сандағы соқлығысыўлар нәтийжесинде орнайды. Хәр бир соқлығысыўда молекула тезлигиниң проекциялары Δv_x , Δv_y , Δv_z шамаларына тосаттан өзгереді, қала берсе тезликтің проекциялары бир биринен ғәрезсиз. Дәслепп тезлиги нолге тең болған молекуланың қозғалысын қараймыз. Жеткилики ўақыт өткеннен кейин тезликлер:

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

Бул молекуланың тезлигиниң проекциялары қандай нызам менен бөлистирилген? деп сорау берий мүмкин. Хәр бир проекция үлкен сандағы тосаттан болатуғын шамалардың қосын-

дысынан турады. Бул тосаттан жүз беретугын санлар Гаусс бөлистирилиўин 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 α лер барлық формулада да бирдей мәниске ийе екенлиги келип шығады. Тезликтин X көшерине түсирилген проекциясының $[v_x, v_x+dv_x]$ интервалында жатыў итималлығы

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

Тап усындай формулалар тезликтин басқа да проекциялары ушын да орын алады. Ал тезликтин $[v_x, v_y, v_z, v_x+dv_x, v_y+dv_y, v_z+dv_z]$ интервалда жатыў итималлығы итималлықларды көбейтиў формуласынан былай анықланады:

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

A тураклысы 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 жетиспеўшиликтиң салдарынан түсип қалған).

$$A \int_{-\infty}^{+\infty} \exp[-\alpha (v_x^2)] dv_x = A \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}} = 1.\tag{7-9}$$

Буннан

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

Молекуланың кинетикалық энергиясының орташа мәнисин есаплаймыз:

$$\begin{aligned}\langle mv^2/2 \rangle &= \frac{m}{2} \langle v_x^2 + v_y^2 + v_z^2 \rangle = \frac{m}{2} \iiint_{-\infty}^{\infty} (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) dP(v_x, v_y, v_z) = \\ &= \frac{m}{2} (\alpha/\pi)^{3/2} \iiint_{-\infty}^{\infty} (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) \exp[-\alpha (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)] dv_x dv_y dv_z.\end{aligned}\tag{7-11}$$

(7-11) ди интегралласак:

$$\langle \frac{1}{2} mv^2 \rangle = \frac{3m}{4\alpha}.\tag{7-12}$$

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

$$\alpha = m/(2kT) \quad (7-13)$$

екенлигин аламыз. Онда

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

Тезликлердің бөлистирилиуі изотроп. Сонлықтан тезликлердің проекцияларының бөлистирилиуі болған (7-15) тен тезликтің модулининің бөлистирилиуіне өтемиз. Бул мақсетте сфералық координаталар системасына өткен мақсетке мууапық болады. Нәтийжеде

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

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 бөлистирилиуі** деп аталады. $f(v)$ функциясы газ молекулаларының өз тезликлеринің абсолют мәніслери бойынша бөлистирилиуін береді. Бул бөлистирилиу Мак-свелл тәрепинен 1860 жылы табылды (29 жасында) хәм молекуланың тезлигинің модули бойынша v ға тең болыуының итималлығының тығызлығын береді (Бул формуланың дурыс-лығының анық дәлили Максвелл тәрепинен 1866-жылы берилди).

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

$$dN = NF(v)dv.$$

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» китабында (Москва. «Наука» баспасы. 1976. 480 б.) тезликлери $[v, v+dv]$ интервалындағы молекулалардың салыстырмалы саны үшін $dn/n =$

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

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

(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

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

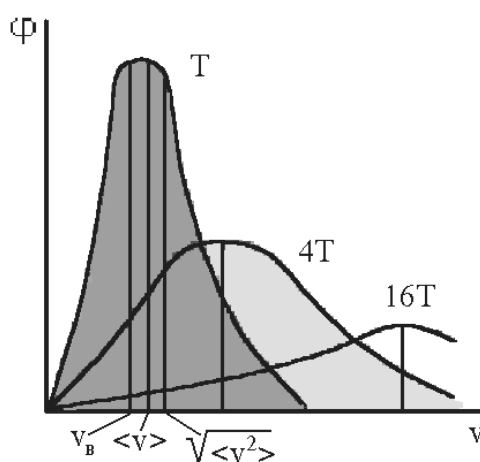
Тезликтің модулинен ғәрезли болған $\varphi(v)$ функциясының орташа мәнісін орташа ушын формула жәрдеминде есапланады:

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

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

$$\langle v \rangle = [8kT/(\pi m)]^{1/2}, \quad (\langle v^2 \rangle)^{1/2} = (3kT/m)^{1/2}. \quad (7-23)$$

Максвелл бөлістирилиуі сүүретте келтирилген. Бул иймектиктің максимумына



2-10 сүүрет. Максвелл бөлістирилиуі.

сәйкес келиуіші v_B тезлиги **ең итимал тезлик** деп аталады. Бул мәніс экстремум шәрті $df(v)/dv = 0$ менен анықланады, яғный

$$v_B = (2kT/m)^{1/2}. \quad (7-24)$$

(8-18) хәм (8-19) ларды салыстырып Максвелл бөлістирилиуінің характерли тезликтери арасындағы байланысларды аламыз:

$$(\langle v^2 \rangle)^{1/2} = (3\pi/8)^{1/2} \langle v \rangle = (3/2)^{1/2} v_B. \quad (7-25)$$

Комнаталық температураларда хаўадағы кислород пенен азот молекулаларының тезликтери шама менен (400-500) м/с қа тең. Водород молекуласының тезлиги усындай жағдайларда шама

менен 4 есе үлкен. Температураның өсиі менен тезликтің шамасы $T^{1/2}$ ге пропорционал өседі.

Ыдыс дийұалына молекулалардың урылыұының жийилиги. X көшерин дийұалға перпендикуляр етип бағытлаймыз хәм молекулалар концентрациясын n_0 арқалы белгилеймиз. Бундай жағдайда дийұалға 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 көшеринің оң бағытындағы қураұшысы (тезлиги дийұал бетине қарама-қарсы болған молекулалар ағысқа қатнаспайды). Ондай жағдайда ыдыс дийұалы бетинің бир бирлигиндеги соқлығысұлар 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 ретинде тезлиги 195-205 м/с аралығында болған 0.1 кг кислород молекулаларының $[O_2]$ молекулалар санын есаплайық.

195 тен 205 ке шекемги интервал жүдә кишкене болғанлықтан орташа хәкқындағы теоремадан пайдаланыұға 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.

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

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

Кесе-кесим. Газдеги молекула өзинің қозғалыұ барысында көп санлы соқлығысұларға ушырайды хәм өзинің қозғалыс бағытын өзгертеди. Бирақ соқлығысұлар басқа да нәтийжедерге де алып келиұи мүмкин. Мысалы базы бир жағдайларда газде ионласыұ бақланады. Егер уран атомлары ядролары жайласқан көлемде нейтрон қозғалатуғын болса, онда бул нейтрон соқлығысұдың нәтийжесинде ядро тәрепинен услап алынып, ядроның бөлиниұине алып келиұи мүмкин. Усы мүмкин болған айқын кубылыслардың жүз берийи тек ғана итималлығы арқалы болжаныұи мүмкин.

Айқын нәтийжеге ийе соқлығысұдың итималлығы кесе-кесим менен тәриплениди.

Соқлығысыұшы бөлекше ноқатлық деп есапланады, ал усы бөлекше соқлығысатуғын нышана-бөлекшелер кеңіслікте келип соқлығысатуғын бөлекшениң қозғалыс бағытына перпендикуляр бағытта базы бир σ кесе-кесимине ийе деп саналады.

Бул геометриялық емес, ал ойда алынған майдан болып табылады. Қарап атырылған соқлығысыұдың итималлығы соқлығысыұшы бөлекше туұры сызық бойынша қозғалып, усы σ майданына келип соқлығысыұ итималлығына тең етип алынады.

Мейли бөлекше концентрациясы n_0 ге тең болған бөлекшелер жайласқан көлемнің 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 $dS = \sigma n_0 S dx$ бөлімін жаұып турады. Буннан келип түсіұшы бөлекшениң dx қатламындағы қандай да бир бөлекше менен соқлығысыұының итималлығы

$$dP = dS/S = \sigma n_0 dx \quad (8-1)$$

ка тең. Бул қарап атырылған процесс ушын кесе-кесим σ тиң анықламасы болып табылады.

Еркин жүрген жолдың орташа ұзынлығы. σ хэм n_0 шамалары x тан ғәрезли емес. Сонлықтан ўақыяның итималлығы келип түсіұшы бөлекшениң өткен жолына пропорционал өседі. Усы итималлық бирге тең болған жолдың ұзынлығы $\langle l \rangle$ еркин жүриұ жолының орташа мәніси деп аталады. Бул мәністи анықлаұ ушын (8-1) ден $\sigma n_0 \langle l \rangle = 1$ алынады хэм

$$\langle l \rangle = 1/(\sigma n_0). \quad (8-2)$$

Соқлығысыұлар жийилиги. Орташа тезлик $\langle v \rangle$ болғанда еркин жүриұ жолы $\langle l \rangle$ ди бөлекше орташа

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

ўақытта өтеди. Ал

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

соқлығысыұлар жийилиги деп аталады.

Молекуланың энергиясының өзгериұи соқлығысыұларда жүзеге келеди. Айқын молекула ушын соқлығысыұдың салдарында энергияны алыұ ямаса энергияны жоғалтыұ итималлықлары бирдей емес: киши энергияға ийе молекулалар энергия алады, ал үлкен энергияға ийе молекулалар энергиясын жоғалтады. Хәр бир айқын молекула жеткиликли дәрежеде үлкен ўақыт аралықлары ишинде киши энергияға да, үлкен энергияға да ийе болады.

Кесе-кесимди анықлағанда нышанаға келип тийиұшы бөлекше ноқатлық деп қабыл етиледі. Кесе-кесимнің бөлекшениң геометриялық өлшемлерине қатнасы жоқ хэм бир бөлекше ушын хәр қандай процессте хәр қыйлы кесе-кесим алынады. Кесе-кесим арқалы процесстин итималлығы тәрипленеді.

§ 2-8. Басым

Идеал газлердің кинетикалық теориясының тийкарғы теңлемеси. Клапейрон-Менделеев теңлемеси. Дальтон ызамаы. Авагадро ызамаы. Басымды өлшеу. Моляр хэм салыстырмалы шамалар.

Идеал газлердің кинетикалық теориясының тийкарғы теңлемеси. Басым молекулалардың ыдыс дийуалларына урылуының салдарынан пайда болады. Егер X көшерин ыдыс дийуалына перпендикуляр етип бағытласақ бир соқлығысыудағы ыдыс дийуалы тәрепинен алынатуғын импульс $2mv_x^{(+)}$ ке тең. Басым $1 \text{ см}^2 (1 \text{ м}^2)$ дийуалға 1 с уақыт ишинде берилген импульсқа тең. Сонлықтан басым ыдыс дийуалына нормал бағытланған молекулалардың импульсының екилетилген ағысына тең.

Ыдыс дийуалына қарай бағытланған импульс ағысы

$$n_0 \int f(v_x^{(+)}, v_y, v_z) v_x^{(+)} dv_x^{(+)} dv_y dv_z m v_x^{(+)} \quad (9-1)$$

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

$$p_x = 2n_0 m \int f(v_x^{(+)}, v_y, v_z) [v_x^{(+)}]^2 dv_x^{(+)} dv_y dv_z = n_0 kT. \quad (9-2)$$

Тап усындай жол менен баска кураушыларды да табамыз:

$$p_x = p_y = p_z = p = n_0 kT. \quad (9-3)$$

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

$$p = \frac{2}{3} \langle \frac{mv^2}{2} \rangle n_0. \quad (9-4)$$

Бул теңлеме *идеал газлердің кинетикалық теориясының тийкарғы теңлемеси деп аталады.*

Клапейрон-Менделеев теңлемеси. $n_0 = n/V$ болғанлықтан n арқалы V көлемдеги газдің молекулалар саны белгиленген. Олай болса (9-3) ти былай жазамыз

$$pV = nkT. \quad (9-5)$$

n ниң шамасы тиккелей өлшенбейтуғын болғанлықтан бул теңлемеге басқаша қолайлы түр беремиз. Молекулалардың n молиндеги молекулалардың улыуа саны $n = \nu N_A$. Сонлықтан (9-5) ти былай жазамыз:

$$pV = \nu N_A kT = \nu RT. \quad (9-6a)$$

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. $R = kN_A = (8.31434 \pm 0.00035) \text{ Дж/(моль*К)} = (8.31434 \pm 0.00035) * 10^7 \text{ эрг/(моль*град)}$ **моллик газ турақлысы** деп аталады. Заттың молине тийисли шамалар **моллик** деп аталады.

Моллик көлем түсинигин киргизиў аркалы (9-6а) ға басқа түр беремиз. Моллик көлем деп заттың 1 молиниң көлемине айтамыз:

$V_m = (\text{газ тәрәпинен ийеленген көлем})/(\text{газдеги моллер саны}) = V/v$. Бундай жағдайда

$$pV_m = RT. \quad (9-6б)$$

Көпшилик жағдайларда (9-6а) ға газ массасын киргизеди. Заттың массасы m менен моллик масса M арасында $M = m/v$ байланысы бар. Демек

$$pV = (m/M) RT. \quad (9-8)$$

(9-6а) формуласына Б.П.Э.Клапейрон хәм Д.И.Менделеевлердин атының берилиўи төмендеги жағдайларға байланыслы. Б.П.Э.Клапейрон дәслепп Бойл-Мариоттың бирлескен нызамын $pV = A(267 + t)$ түринде жазды. Бул формулада A газдың берилген массасы ушын турақлы шама, t Цельсия шкаласындағы температура. Клапейрон газдың температуралық кеңейиў коэффициентини $1/273$ тиң орнына $1/267$ ге тең шама алды. Буннан кейин жазыў Д.И.Менделеев тәрәпинен жетилистирилди. Ол теңлемеге моллик газ турақлысын ендирди хәм теңлемени (9-8) түринде жазды.

Дальтон нызамы. Газлердин араласпасының хәр бир кураўшысының бир биринен ғәрезсиз екенлиги жоқарыда айтылып өтилген еди. Сонлықтан хәр бир кураўшы (9-3) ке сәйкес басым пайда етеди. Ал толық басым хәр бир кураўшы пайда еткен басымлардың қосындысына тең:

$$p = n_{01}kT + n_{02}kT + \dots + n_{0i}kT = p_1 + p_2 + \dots + p_i. \quad (9-9)$$

Бул формулада p_i аркалы **парциялық басым** белгиленген. (9-9) теңлиги менен аңлатылған нызам **Дальтон нызамы** деп аталады. Әлбетте жеткиликли үлкен басымларда Дальтон нызамы жуўық түрде орынланады. Себеби бул жағдайларда араласпаның хәр түрли кураўшылары арасында өз-ара тәсирлесий сезиле баслайды хәм нәтийжеде олар бир биринен ғәрезсиз болып қала алмайды.

Газ араласпасының кураўшыларының парциялық басымын, массасын хәм моллик массасын сәйкес p_i , m_i хәм M_i аркалы белгилеп Дальтон нызамы (9-9) ның жәрдемінде (9-8) теңлемесин былайынша жазамыз:

$$(p_1 + p_2 + \dots + p_i)V = (m_1/M_1 + m_2/M_2 + \dots + m_i/M_i)RT. \quad (9-10a)$$

Газ араласпасының толық басымын $p = p_1 + p_2 + \dots + p_i$, массасын $m = m_1 + m_2 + \dots + m_i$ аркалы белгилеймиз хәм $1/\langle M \rangle = (1/m)(m_1/M_1 + m_2/M_2 + \dots + m_i/M_i)$ теңлиги менен анықланатуғын газ араласпасы ушын орташа моллик масса шамасын киргизип (9-10а) теңлемесин бир компоненталы газ ушын жазылған (9-8) теңлемесиндей етип жазамыз:

$$pV = (m/\langle M \rangle)RT. \quad (9-10б)$$

Авагадро нызамы. Идеал газлердин хал теңлемеси $PV = nkT$ дан бирдей температура менен бирдей басымларда қәлеген газдин өз-ара теңдей болған көлемлеринде бирдей сандағы молекулалардың жайласатуғынлығы көринип тур. 1811-жылы белгиленген бундай тастыйықлаў **Авагадро нызамы** деп аталады.

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

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

Усындай шараятлардағы концентрация **Лошмидт саны** жәрдемінде бериледи:

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

§ 2-9. Температура

Термометрлик дене хәм термометрлик шама. Температураның эмпирикалық шкаласы. Эмпирикалық температураның термометрлик шама менен термометрлик шамадан ғәрезилиги. Температураның абсолют термодинамикалық шкаласы. Кельвин бойынша нол.

Термометрлик дене хәм термометрлик шама. Температура денениң «қыздырылғанлығының» санлық өлшеми болып табылады. «Қыздырылғанлық» түсиниги субъектов түсиник болып табылады. «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 байланыслы болған метариаллық денелердиң характеристикалары менен өлшенеди.

Мысалы «қыздырылғанлық» қа қатты денениң узынлығы, газдиң басымы байланыслы болады. Узынлық пенен басымды өлшеўдиң усыллары жақсы белгили. Сонлықтан да «қыздырылғанлық» ты өлшеў басқа бир шаманы өлшеўге алып келинеди.

«Қыздырылғанлық» ты өлшеў ушын 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 аланыўы мүмкин. Әпиўайылық ушын суўдың қатыў ноқаты менен қайнаў ноқатын алайық. Өлшеўлер қатыў ноқатында 1_1 , қайнаў ноқатында 1_2 узынлығын көрсеткен болсын. **Температура деп денениң «қыздырылғанлығын» тәриплейтуғын шаманың сан мәнисине айтамыз.** Температураның өзи термометрлик шама болып табылмайды. Оның мәниси термометрлик шамадан алынады хәм **градусларда** аңлатылады.

Температураның градусы деп

$$1^0 = (1_2 - 1_1)/(t_2 - t_1) \quad (10-1)$$

шамасына айтамыз.

Термометрлик денениң температурасы деп

$$t = t_1 + (1_t - 1_1)/1^0 = t_1 + (1_t - 1_1)(t_2 - t_1)/(1_2 - 1_1) \quad (10-2)$$

шамасына айтамыз. Бул жердеги 1_t өлшенип атырлықан «қыздырғанлықты» өлшегенде алынған термометрлик шама.

(10-1) хәм (10-2) формулалар температуралардың эмпирикалық шкаласын тәриплейди. Олар термометрлик дене менен термометрлик шама анық сайлап алынғанда бир мәниске ийе болады.

Эмпирикалық температуралар мысалы ретінде Цельсия, Реомюр хәм Фаренгейт шкалаларын көрсетіуіге болады. Бул шкалалардағы суудың қатыу (t_1) хәм қайнау (t_2) температуралары:

Шкала	t_2	T_1
Цельсия	100	0
Реомюр	80	0
Фаренгейт	212	32

Демек бир градустың шамасы хәр қандай шкалаларда хәр қандай екен. Соның менен бирге хәр бир температуралар шкаласы ушын термометрлік денеден ғәрезли болады.

Температуралардың абсолют термодинамикалық шкаласы. Термометрлік дене ушын қойылатуғын талаптар усындай дана ретінде идеал газди алыу хәкқындағы пикирди пайда етеди. Идеал газдың хал теңлемеси $pV = \nu RT$ термометрлік шама ретінде дәл өлшениуі мүмкин болған V ямаса p шамаларын алыудың мүмкин екенлигин көрсетеди. Бундай термометрлік денеден қайтадан өлшеулер жүргизгенде дәслепкидей шамалардың дәл алынатуғынлығына гүман тууылмайды. Бирақ бундай дене тәбиятта болмайды. Усыған байланыслы қәсийетлери идеал газге жақын келетуғын газди сайлап алыуға болады. Эксперимент жеткиликли дәрежеде сийреклетилген газдиң қәсийетлериниң идеал газдиң қәсийетлерине жақын екенлигин көрсетеди. Сонлықтан оларды термометрлік дене ретінде пайдаланыу мүмкин. Идеал газдиң теңлемеси болған (9-ба) үш өзгермели шаманы өз ишине алады. Сонлықтан бул теңлеме температураның анықламасын хәм еки ызамды қамтыйды деп есаплауға болады. Бул еки ызам сыпатында Бойль-Мариотт хәм Гей-Люссак ызамларын алыуға болады.

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

Реперлік нокатлар ретінде суудың ериу хәм қайнау температураларын алыуға болады. Бул температураларды T_1 хәм T_2 арқалы белгилеймиз. Анықлама бойынша усы температура-лардың айырмасы 100 ге тең болатуғындай етип алыныуы 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 басымдарын өлшеу мүмкин. Усындай өлшеулердиң нәтийжесинде 1.3661 саны алынған. Демек T_1 менен T_2 лерди есаплау ушын еки теңлемеге ийе боламыз: $T_2 - T_1 = 100$ хәм $T_2/T_1 = 1.3661$. Оларды шешиу $T_1 = 273.15$ К хәм $T_2 = 373.15$ К шамаларын береді. Солай етип температуралар шкаласы толық белгиленип алынады.

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

Термометрлік дене ретінде идеал газди қабыл етип температураны

$$T = 273.16 \cdot p/p_0 \quad (10-5)$$

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. (9-6) теңлемесінен төмендегілер келип шығады:

Идеал газдың терис мәнісін басымының болмауына байланысты абсолют термодинамикалық температура белгісін өзгерте алмайды. Реперлік температура ретінде оң мәнісін температура қабыл етілгендіктен термодинамикалық температура терис мәнісін қабыл ете алмайды.

Бұл талқылаулардан ноллік абсолют температураға иіе халдың бар екенлігі бийкарланбайды. Бірақ хәр қандай процесслерді талқылау 0 K ге жетіудің мүмкін емеслігін көрсетеді. 0 K ге шеклі сандағы операциялардың нәтижесінде мүмкін емеслігі термодинамикада *термодинамиканың үшінші басламасы* деп аталыушы постулат сыпатында қабыл етіледі.

Температура термометрлік шама болып табылмайды. Сонлықтан температураны өлшеу барлық уақытта да барометрдің жәрдемінде бийіклікті өлшеуді еске түсіреді. Барометрдің жәрдемінде бийіклік басымды өлшеу ямаса барометрді бийікліктен еркін түрде таслап жіберіп, оның Жер бетіне келіп жетемен дегенше уаытты өлшеу арқалы әмелге асырылады. Басқа жолы жоқ.

Белгіленіп алынған шкала менен реперлік нокат бар болған жағдайда термометрлік дене менен термометрлік шаманы хәр қыйлы етіп сайлап алғанда эмперикалық температура бірдей мәніске иіе болмайды.

Температураның халықаралық әмеліі шкаласы өлшеу әсбапларын аңсат калибровкалау хәм температураның абсолют термодинамикалық шкаласын жеткілікті дәрежеде әпіуайы хәм дәл етіп дүзіп алыуды әмелге асыруға қаратылған.

Абсолют термодинамикалық температура өз белгісін өзгерте алмайды. Бұл температураны оң мәніске иіе деп есаплау улыума түрде қабыл етілген. Сонлықтан бундай температура терис мәніске иіе болмайды.

Абсолют термодинамикалық температураның нолине жетіу мүмкін емес. Бірақ қалеген дәрежеге шекем сол нолге жақынлау мүмкіншілігі бийкарланбаған.

§ 2-10. Больцман бөлістиріліуі

Ыдыстағы газлер араласпасы. Максвелл хәм Больцман бөлістиріулері арасындағы байланыс. Больцман бөлістиріліуін экспериментте тексеріу. Барометрлік формула. Көтеріу күші.

Температураның сыртқы потенциал майданнан гәрезсізлігі. Сыртқы потенциал майданда турған газдың толық энергиясы $E = mv^2/2 + E_n$ ға тең, E_n - молекуланың потенциал энергиясы. Потенциал майданда қозғалғанда бөлекшениң кинетикалық энергиясы өзгереді. Дәслепкі көз-қарас пенен қарағанда молекулалардың орташа энергиясы хәм соған сәйкес температура өзгереді деп ойлау мүмкін. Бірақ ондай емес.

Жоқарыда орташа кинетикалық энергия хәм температура хакқында айтылғанлар потенциал майданда турған жағдайлар ушын да орынланады. Максвелл бөлістиріліуі де өзінің әхмийетін толық сақлайды. Демек *термодинамикалық тең салмақтық халында сыртқы потенциал майданда турған системаның барлық нокатларында температура бірдей мәніске иіе болады.*

Сыртқы потенциал майдан молекулалардың концентрациясына үлкен тәсірін тийгизеді.

Больцман бөлистіріліуі. Молекуланың потенциал энергиясы E_n болса, бұл молекулаға $F = - \text{grad } E_n$ күші тәсір етеді. X көшери бағытындағы күшлердің балансын қараймыз.

Қабырғаларының ұзындығы dx, dy, dz болған кубтың ишіндегі молекулаларға тәсір ететұғын күш:

$$dF_{1x} = - n_0 dydzdx \partial E_n / \partial x. \quad (11-1)$$

n_0 - молекулалар концентрациясы. Кубтың X көшери бағытындағы жақтары арасындағы басымлар айырмасы $(\partial p / \partial x)dx$ қа тең. Ал усы айырманың бар болыуы себепли пайда болған X көшери бағытында тәсір етиуіші күш:

$$dF_{2x} = - (\partial p / \partial x) dx dy dz. \quad (11-2)$$

Тең салмақлық ҳалда бұл күшлер бир бирин теңестириуі керек, яғный $dF_{1x} + dF_{2x} = 0$ ямаса

$$(\partial p / \partial x) dx = - (\partial E_n / \partial x) dx dy dz. \quad (11-3)$$

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

$$(\partial p / \partial x) dx + (\partial p / \partial y) dy + (\partial p / \partial z) dz = - n_0 [(\partial E_n / \partial x) dx + (\partial E_n / \partial y) dy + (\partial E_n / \partial z) dz] = - n_0 dE_n. \quad (11-4)$$

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

$$dp = kT dn_0 \quad (11-5)$$

хәм

$$dn_0/n = - dE_n / (kT). \quad (11-6)$$

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

$$n_0(x, y, z) = n_0(x_0, y_0, z_0) * \exp\left[-\frac{E(x, y, z) - E(x_0, y_0, z_0)}{kT}\right] \quad (11-7a)$$

Бұл жерде потенциал энергия E хәрипи жәрдемінде белгиленген (n индекси жазылмаған).

Егер (x_0, y_0, z_0) ноқатындағы потенциал энергияны нолге нормировкаласак

$$n_0 = n_{00} \exp\left[-\frac{E(x, y, z)}{kT}\right], \quad (11-7b)$$

бұл 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 бөлистіриуін былайынша жазамыз:

$$n_0 = A \exp\left[-\frac{E(x,y,z)}{kT}\right], \quad (11-8)$$

ал нормировка турақлысын нормировка шәртинен табамыз:

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

бул жерде V система көлеми. Бул шәрттен (11-8) ди есапка алып ийе боламыз:

$$n/A = \int_V \exp\left[-\frac{E(x,y,z)}{kT}\right] dx dy dz. \quad (11-9)$$

Больцман бөлистириуі (11-8) потенциал энергия $E_n = E(x,y,z)$ тек ғана координатаға байланыссы болғанда емес, ал басқа да өзгермелі шамаларға байланыссы болған жағдайларда да дурыс болады. Мысалы электрлік моменти p болған поляр молекуланың кернеуілігі E болған сыртқы электр майданындағы потенциал энергиясы $E_n = -pE \cos\theta$, бул жерде θ электр моменти векторы менен кернеуілік векторы арасындағы мүйеш. Термодинамикалық тең салмақтықта поляр молекулалардың электр моменттері (11-8) формуласында $E_n = -pE \cos\theta$ болғанға сәйкес денелик мүйешлер бойынша бөлистириледі.

Ыдыстағы газлердің араласпасы. Мейли ултанының майданы S , бийиклігі h_0 болған цилиндр ыдыста екі сорттағы молекулалар араласпасы болсын. Биринші сорт молекулалардың толық саны n_1 , екіншісиники n_2 , ал массалары сәйкес m_1 , m_2 деп белгиленсин. Бийиклікке байланыссы молекулалардың бөлистирилиуін табамыз.

Молекулалардың потенциал энергиясы $h = 0$ де нолге тең етип нормировкалансын. h бийиклігіндегі потенциал энергия $U = mgh$ болады. Демек концентрацияның бөлистирилиуі (11-7а) ға сәйкес

$$n_{01}(h) = n_{01}(0) \exp [-m_1gh/(kT)],$$

$$n_{02}(h) = n_{02}(0) \exp [-m_2gh/(kT)]. \quad (11-10)$$

Нормировка шәртинен

$$S \int_0^{h_0} n_{01}(h) dh = n_1, S \int_0^{h_0} n_{02}(h) dh = n_2 \quad (11-11)$$

төмендегідей теңдіклер аламыз:

$$n_{01}(0) = [n_1 m_1 g / (S k T)] [1 - \exp \{-m_1 g h_0 / (k T)\}]^{-1},$$

$$n_{02}(0) = [n_2 m_2 g / (S k T)] [1 - \exp \{-m_2 g h_0 / (k T)\}]^{-1}. \quad (11-12)$$

Хәр қандай бийикліклердегі молекулалардың концентрацияларының қатнасы:

$$\begin{aligned} n_{02}(0)/n_{01}(0) &= [n_2 m_2 / (n_1 m_1)] * [1 - \exp \{-m_1 g h_0 / (k T)\}] / [1 - \exp \{-m_2 g h_0 / (k T)\}] * \\ &* \exp [-(m_2 - m_1) g h_0 / (k T)]. \end{aligned} \quad (11-13)$$

(11-10) формуласынан үлкенірек массалы молекулалардың бийиклікке байла-

ныссыз концентрациясының тезірек кемейетуғынлығы көрініп тұр. (11-13)-формула ауыр газ тийкарынан ыдыстың төменінде, ал жеңіл газ ыдыстың жоқарысында көбірек концентрацияланады. Бул хаўадан жеңіл болған ушыў аппаратларының көтеріліў күшиниң пайда болыў себеби болып табылады.

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

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

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

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

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 жоқары 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 әстеле-ри, ең «салқынлары» айырылып шығады. Сонлықтан орташа энергия анықланғанда бөлекше-лердиң 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» бөлек-шелер h бийиклигине жете алмайды. Егер ноллик бийикликте h бийиклигине көтериле ала-туғындай кинетикалық энергияға ийе бөлекшелерди бөлип ала алсақ хэм хәр бир бөлекшеге сәйкес келиўши орташа кинетикалық энергияны есапласақ, онда бул орташа кинетикалық энер-гияның мәниси ноллик бийикликтеги барлық бөлекшелерди есапқа алғандағы орташа кинети-калық энергияның мәнисинен артық болып шығады. Сонлықтан h бийиклигиндеги хәр бир бөлекшениң орташа кинетикалық энергиясы хақыйқатында да кемейди деп айта аламыз. Бун-дай мәнисте бөлекшелер топары жоқарыға көтерилгенде «салқынлаўдың» жүз бергенлигин көремиз. Бирақ, егер h бийиклигинде хэм ноллик бийикликте усы бийикликлердеги барлық бөлекшелер есапқа алынатугын болғанда олардың хәр бирине сәйкес келиўши орташа энергия-лар, соған сәйкес температуралар бирдей болады. Буннан

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

Планеталардың атмосферасы. Шар тәризли дене пайда еткен ауырлық майданындағы m массалы бөлекшениң потенциал энергиясы:

$$E_n(r) = - Gvm/r. \quad (11-16)$$

Планеталардың, соның ишинде Жердиң атмосферасы тең салмақлық халда турмайды. Жер атмосферасы тең салмақлық халда турмағанлықтан бийикликке байланыссыз температура төменлейди. Планетаның атмосферасының тең салмақлықта туруының принципінде мүмкин емес екенлигин көрсетеміз. Егер де мүмкин болғанда атмосфераның тығызлығы бийикликке байланыссыз (11-7а) бойынша өзгерер еди. Бул жағдайда (11-7а) мына түрге енеди:

$$n_0(r) = n_0(r_0) \exp \{ - G[Mm/(kT)](1/r_0 - 1/r) \}. \quad (11-17)$$

Бул жерде потенциал энергия ушын (11-16) аңлатпасы есапқа алынған, r_0 планетаның радиусы. (11-17) $r \rightarrow \infty$ те шекке ийе:

$$n_0(r \rightarrow \infty) \rightarrow n_0(r_0) \exp \{ - G[Mm/(kT)]1/r_0 \}. \quad (11-18)$$

Бул аңлатпа егер атмосферада шекли сандағы молекула болатуғын болса, онда бул молекулалар пүткіл кеңілік бойынша тарқалыуының, яғный атмосфераның шашырауының 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 тезликлери бойынша бөлистирилиўин нәзерде тутыў керек. Жердиң тартыў күшин тек ғана тезлиги екинши космослық тезликтен жоқары болған молекулалар жеңе алады. Бул молекулалар Максвелл бөлистириўиниң «куйрығын» 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. Изотремалық атмосфера жағдайында h бийиклигиндеги басым

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

$$p_i(h) = p_i(0) \exp [-m_i gh/(kT)]. \quad (11-19)$$

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

$$p(h) = p_1(h) + p_2(h) = p_1(0) \exp [-m_1 gh/(kT)] + p_2(0) \exp [-m_2 gh/(kT)]. \quad (11-20)$$

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

$m/(kT) = \rho_0/p_0$ екенлиги есапқа алсақ (ρ_0 хәм p_0 ноллик бийикликтеги тығызлық хәм басым) барометрлик формуланы былай жаза аламыз:

$$p(h) = p_0 \exp (-\rho_0 gh/p_0). \quad (11-21)$$

Жердиң бетинде $p_0 = 101.325$ кПа қабыл етиледі. Бийикликке байланысly температура өзгермейди деп есапланады.

Егер бийикликти километрлерде алсақ формула мына түске енеді:

$$p(h) = p_0 \exp (-h/7.99). \quad (11-22)$$

Бирақ ҳақыйқатында атмосфера стационар емес, ал температура болса бийикликке байланысly төменлейди. Усыған байланысly басым менен бийиклик арасындағы ғәрезилик сезилерликтей өзгереді. Орталастырылған жағдайларда теңиз бетиндеги орташа басым p_0 де хәм температура $+15^0$ С да 11 000 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.

Көтеріу күши. Хаўадан жеңил болған ушыу аппаратларындағы көтеріу күши қалай пайда болатуғынлығын көріп өтеміз. Цилиндр тәрізлі 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 жанында 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 көтеріу күшін береді:

$$F_{\text{көтеріу}} = S(p_0 - p_1) = S n_0 m g. \quad (11-23)$$

Бул күштің шамасы газдың салмағына тең. Бундай нәтийже 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 кемейуінде молекуланың орташа энергиясының өзгерисиз қалыуы «кем энергияға ийе» молекулалардың жоқарыға көтерілгенде ағыстан шығып қалыуы менен байланысly. Ағыстан шығып қалған молекулалар менен қосылатуғынлығының салдарынан төменге қарап қозғалыушы молекулалардың орташа энергиясы өзгермейди.

Со-
раулар
:

Салмақ майданында молекулалар көтерілгенде 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 дәрежесі бойынша бөлистирилиуі

Еркинлик дәрежесі саны. Еркинлик дәрежесі бойынша энергияның тең бөлистирилуі хакқындағы теорема. Потенциал энергия менен байланысly болған еркинлик дәрежелері.

Еркинлик дәрежесі саны. Системаның халын анықлайтуғын ғәрезсиз өзгермели шамалардың саны системаның еркинлик дәрежесі деп аталады. Материаллық ноқаттың қозғалысының базы бир уақыт моментіндеги 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 теңлемесі шешилгенде координаталарды уақыттың функциялары, ал тезликлерди болса координаталар бойынша алынған тууындылар сыпатында

аңлатыға болады. Ал нокат статистикалық системаның бөлімі болып табылатуғын болса оны алты еркінлік дәрежесі бар деп қарау керек.

n нокатлық бөлекшеден туратуғын статистикалық система бп еркінлік дәрежесіне ийе болады, олардың $3n$ данасы кинетикалық энергияны алып жүріушілер, ал (егер система сыртқы потенциал майданда турса яки системаны қураушы бөлекшелер бири бири менен потенциал күшлер арқалы тәсір ететуғын болса) қалған $3n$ данасы потенциал энергияны алып жүріушілер болып табылады. **Тәсір етисіудің кейінгі түрі идеал газлерде болмайды деп есапланады.**

Энергияның еркінлік дәрежелері бойынша тендей етип бөлістирилиуі хакқында теорема. Статистикалық механиканың

статистикалық тең салмақтық жағдайында системаның хәр бир еркінлік дәрежесіне бирдей орташа энергия сәйкес келеди

деп тастыйықлауы әхмийетли орын тутады. Бул мәселени математикалық жақтан толық дәллілеуді кейінге қалдырамыз.

Жоқарыда идеал газдің молекуласының орташа кинетикалық энергиясының

$$\langle \frac{mv^2}{2} \rangle = \frac{3}{2} kT \quad (10-1)$$

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

$$\langle \frac{mv_x^2}{2} \rangle = \langle \frac{mv_y^2}{2} \rangle = \langle \frac{mv_z^2}{2} \rangle = \frac{kT}{2}. \quad (10-2)$$

(10-2) ниң газдің қалеген молекуласы ушын дурыс екенлігі түсиникли. Буннан идеал газдің хәр бир еркінлік дәрежесіне бирдей болған $\frac{kT}{2}$ энергия сәйкес келеди.

Жоқарыда газдің қурамындағы хәр қандай сорттағы молекулалардың орташа кинетикалық энергияларының бирдей екенлігі дәллілленген еди. Сонлықтан энергияның еркінлік дәрежелері бойынша бирдей болып бөлістирилиуі хәр қандай газлердің араласпасы ушын 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 еркінлік дәрежесіне бөлістирип беріу мүмкин. Бирақ бул теореманың дәллілениуі болып табылмайды.

Еки атомлы молекуланың алты еркінлік дәрежесі төмендегилерден турады:

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

Потенциал энергия менен байланысly болған еркинлик дәрежелери. Бир бирин тутастырыушы туўры бағытында тербелиуши 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 тәсирлесіу потенциал энергиясы мәніси аралықтың квадратының функциясы болған жағдайда дұрыс болады. Энергияның еркинлик дәрежеси бойынша теңдей болып бөлистирилиу қағыйдасы өз-ара тәсирлесіудің басқа нызамлары орынланғанда дұрыс болмайды.

Энергияның еркинлик дәрежелери бойынша бирдей бөлистилиуи бир еркинлик дәрежесине сәйкес келетуғын энергияны нәзерде тутады. Айқын ўақыт моментинде берилген еркинлик дәрежесине сәйкес келетуғын энергия басқа еркинлик дәрежесине сәйкес келиуши энергияға тең болмауы мүмкин. Тек үлкен ўақыт аралығында алынған хәр қыйлы еркинлик дәрежелерине сәйкес келиуши энергиялардың орташа мәніслери бир бирине тең болады. Эргодикалық гипотезаға муўапық бул ансамбль бойынша алынған сәйкес еркинлик дәрежелерине сәйкес келиуши энергиялардың бирдей екенлигин билдиреди.

§ 2-12. Броун қозғалысының мәніси

Броун бөлекшесиниң қозғалысын есаплау. Айланбалы Броун қозғалысы.

Броун қозғалысының мәніси. Суйықлыққа аралыстырылған микроскоп пенен бақланатуғын майда бөлекшелердиң барлық ўақытта қозғалыста болатуғынлығы биринши рет 1827-жылы Р.Броун тәрөпинен ашылды хәм оның аты менен Броун қозғалысы деп аталады. Бул кубылыстың молекуляр-кинетикалық түсиндирилиуи 1905-жылы А.Эйнштейн тәрөпинен берилди.

Бул кубылыстың мәніси төмендегиден ибарат:

Майда бөлекшелер молекулалар менен бирликте бир тутас статистикалық системаны пайда етеди. Еркинлик дәрежеси бойынша теңдей болып бөлистирилиу теоремасы бойынша броун бөлекшесиниң хәр бир еркинлик дәрежесине $\frac{kT}{2}$ энергиясы сәйкес келиуи керек.

Бөлекшениң үш илгерилемели еркинлик дәрежесине сәйкес келиуши $3 \frac{kT}{2}$ 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 еркинлик дәрежелерине және $3 \frac{kT}{2}$ энергиясы сәйкес келеди. Сонлықтан өзиниң қозғалысы барысында бөлекше қозғалыс бағытын турақлы түрде өзгертип барады.

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

Айланбалы Броун қозғалысы. Бул кубылысты суўда араластырылған майда бөлекшелерде көриу қыйын. Бул қозғалысты жиңишке жипке илдирип қойылған айнаның жәрдемінде

бақлау мүмкін. Хауа молекулалары менен барқулла тәсир етискенликтен тең салмақтық хал орнайды хәм айнаның хәр бир еркинлик дәрежесине $kT/2$ энергиясы сәйкес келеди. Сонлықтан илдирилип қойылған жиптиң этирапында айна айланбалы тербеліс жасайды. Егер айна бетине жақтылық дәстеси түсірілсе, шағылысқан нурдың бағытының үзлексіз өзгериуін бақлауға хәм өлшеуіге болады.

Усы тербеліслер амплитудасының орташа квадратын есаплаймыз. Жиптиң бурылыу модули D , ал буралыу көшерине салыстырғандағы айнаның инерция моменти J болсын. Айнаның тең салмақтық халынан бурылыу мүйешин φ арқалы белгилейік. Буралыу тербеліслери теңлемесі мынадай түрге ийе:

$$J\ddot{\varphi} = D\varphi. \quad (11-1)$$

Бұл теңдемедеги минус белгиси жиптиң серпимлилигинің күш моменти айнаны орнына алып келіуіге қарай бағытланғанлығын көрсетеді. Теңдеменің еки тәрепін де $\dot{\varphi}$ шамасына көбейтип хәм интеграллап жиптиң тербелісіндегі энергияның сақланыу ызамын аламыз:

$$\frac{1}{2} J \dot{\varphi}^2 = \frac{1}{2} D \varphi^2. \quad (11-2)$$

Киши буралыу тербеліслери гармоникалық тербеліс болып табылады. Сонлықтан:

$$\frac{1}{2} J \langle \dot{\varphi}^2 \rangle = \frac{1}{2} D \langle \varphi^2 \rangle = \frac{kT}{2}. \quad (11-3)$$

Бұл жерде энергияның еркинлик дәрежелери бойынша тең бөлістирилиуі теоремасы пайдаланылған. Сонлықтан айнаның Броунлық бурылыу тербеліслери ушын аламыз:

$$\langle \varphi^2 \rangle = kT/D. \quad (11-4)$$

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

§ 2-13. Максвелл-Больцман бөлістириуі

Бөлекшелердің бир биринен паркының жоқтығы. Бозе-Эйнштейн хәм Ферми-Дирак моделлери. 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 бирдей болғаны менен бир қатар да хәр бир бөлекшенің өзине тән өзгешелигі бар деп қабыл етілді. Сонлықтан микрохаллардың саны есапланғанда еки бөлекше орын алмастырғандағы микрохаллар бирдей емес деп есапланды. Бир биринен паркы бар бөлекшелердің усындай модели *Максвел-Больцман модели* деп аталады. Усындай тийкарда алынған статистикалық теория *Максвел-Больцман статистикасы* деп аталады.

Бізге бир бөлекшени екіншісінен айыруу белгилери белгилі емес. Себеби анықлама бойынша барлық бөлекшелер бирдей.

Базы бир җалларда турған еки бирдей болған бөлекшени көз алдымызга елес-летемиз. Бундай жағдайда усы еки бөлекше орын алмастырғанда физикалық ситуа-цияда ҳеш нәрсениң өзгермейтуғынлығы түсиникли нәрсе.

Егер еки электрон алып қаралса олардың бир биринен паркының жоқлығы өз өзинен түси-никли. Егер бөлекшелерди бир биринен паркы жоқ деп есапласақ, микрохаллар санын есап-лаўдың Максвелл-Больцман моделиндегиден өзгеше басқа усыллардан пайдаланыў керек.

Бозе-Эйнштейн менен Ферми-Дирак моделлери. Бөлекшелердин бир биринен паркы жоқ деп қаралатуғын моделлер Бозе-Эйнштейн менен Ферми-Дирак моделлери болып табыла-ды.

Соның менен бирге микрохалларға бөлекшелердин қатнасы бойынша бул моделлер бир биринен айрылады. Берилген җалда тек ғана бир бөлекше бола алады деп есапланатуғын мо-делди Ферми-Дирак модели деп атаймыз. Ал Бозе-Эйнштейн моделинде берилген җалда қө-леген сандағы бөлекше турыўы мүмкин. Дәлирек айтқанда Бозе-Эйнштейн моделинде хәр бир квант халында қөлеген сандағы бөлекше жайласыўы мүмкин, ал Ферми-Дирак моделинде - тек бир бөлекшеден артық емес. Ғалдың тек ғана энергиясының мәниси бойынша емес, ал басқа да параметрлер менен тәриппленетуғынлығын атап өтемиз. Мысалы бирдей энергиялы, бирақ бөлекшениң импульсиниң бағыты бойынша айрылатуғын җаллар хәр қыйлы җаллар болып та-былады. Сонлықтан дәлирек түрде былай тастыйықлаймыз: **Бозе-Эйнштейн моделинде хәр бир квант халында қөлеген 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 ста-тистикалары формулаларының шектеги дара жағдайы болып табылады. Реал бөлекшелер бир биринен паркы жоқ, сонлықтан да олар Максвелл-Больцман моделине сәйкес келмейди хәм яки Бозе-Эйнштейн, яки Ферми-Дирак статистикасына бағынады. В.Паули тәрепинен пүтин спинге ийе бөлекшелердин Бозе-Эйнштейн, ал ярым пүтин спинге ийе бөлекшелердин Ферми-Дирак статистикасына бағынатуғынлығы анықланды. Максвелл-Больцман статистикасына бағынатуғын бөлекшелер жоқ. Бирақ соған қарамастан бул статистика көпшилик жағдайларда көп бөлекшелерден туратуғын системалардың қәсийетлерин дурыс тәрипплейди. **Себеби бөлекшелер тура алатуғын җаллар саны усы җалларда турыўы мүмкин болған бөлекше-лер санынан әдеўир артық болған жағдайларда Бозе-Эйнштейн хәм Ферми-Дирак стати-стикаларының формулалары Максвелл-Больцман статистикасы формуласына өтеди** (басқа сөз бенен айтқанда бир җалға сәйкес келиўши бөлекшелердин орташа саны аз болған жағдай).

Практикада көпшилик жағдайларда усы жағдай жийи ушырасады. Тек шеклик жағдайлар-да формулалардың бириниң бирине өтиўи ҳаққында ғана гәп етилип атыр. Ал бөлекшелердин қәсийетлериниң өзгериўи ҳаққында гәптиң болыўы мүмкин емес. **Ярым пүтин спинли бөлекшелер барлық ўақытта Ферми-Дирак статистикасына, ал пүтин спинли бөлекше-лер бәрхама Бозе-Эйнштейн статистикасына бағынады.**

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

Бөлекшениң E_i энергиясына ийе болыўының итималлығы

$$\mathcal{S}_i = A \exp(-\beta E_i)$$

формуласы менен анықланады. Бул жерде $A = e^{-\alpha}$ нормировкалаўшы турақлы. Бул формула микроканоник системаға тийисли. Усы формуладан $dx dy dz dv_x dv_y dv_z$ көлем элементиндеги (x, y, z, v_x, v_y, v_z) ноканы жанында бөлекшелердин саны

$$dn(x,y,z,v_x,v_y,v_z) = A \exp[-\beta(E_k + E_n)] dx dy dz dv_x dv_y dv_z.$$

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

$$dn(x,y,z,v_x,v_y,v_z) = A \exp \{ [mv^2/2 + E_n]/(kT) \} dx dy dz dv_x dv_y dv_z \quad (12-1)$$

Бул формула Максвелл-Больцман бөлистириуи формуласы деп аталады.

Координаталар хәм тезликлер бир биринен ғәрезсиз шамалар болып табылады. Сонлықтан (12-1) ди тезликлер хәм координаталар бойынша интеграллап төмендегидей формулаларды аламыз:

$$dn(x,y,z) = A_1 \exp [-E_n(x,y,z)/(kT)] dx dy dz, \quad (12-2)$$

$$dn(v_x,v_y,v_z) = A_2 \exp [m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)/(2kT)] dv_x dv_y dv_z. \quad (12-3)$$

A_1 хәм A_2 лер нормировкалаушы турақлылар. (12-2) менен (12-3) сәйкес Больцман хәм Максвелл бөлистириулерин береді.

Максвелл-Больцман бөлистирилиуин Максвелл хәм Больцман бөлистириулерин бир бирине көбейтиу жолы менен формал түрде алыу мүмкин. Бірақ 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 хәм олар я Бозе-Эйнштейн, я Ферми-Дирак бөлистирилиуи бойынша тәриплениди. Бірақ классикалық физиканың ең көп ушырасатуғын ситуацияларында Ферми-Дирак хәм Бозе-Эйнштейн бөлистирилиулері Максвелл-Больцман бөлистирилиуи менен сәйкес келеди. Усының салдарынан бал бөлистирилиу классикалық статистикалық физиканың тийкарғы бөлистирилиуи 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 бөлистириуине алып келеди. Бул бөлистириу функциясы классикалық статистиканың тийкарғы бөлистириу функциясы болып табылады.

Сорау:

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

§ 2-14. Термодинамиканың биринши басламасы

Термодинамика мәселелери. Жұмыс. 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 хәм анық мәниске ийе параметрлер менен тәриплениди. Тутасы менен алынғанда системаның қасийетлери термодинамиканың басламалары тийкарында феноменологиялық түрде тәриплениди. Дифференциал формалар теориясы менен дара туўындылы теңлемелер математикалық аппараты болып табылады.

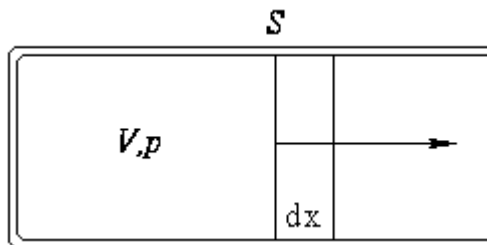
Термодинамика мәселелери. Термодинамика мәселеси үйренилип атырған қубылыслардың микроскопиялық механизмлерине итибар бермей термодинамика басламалары деп аталатуғын улыўмалық нызамлар тийкарында макроскопиялық параметрлер менен тәрипленетуғын материаллық денелердің қасийетлери феноменологиялық изертлеўден ибарат.

Термодинамика үш басламаға тийкарланады. Биринши баслама термодинамика тәрепинен үйренилип атырған қубылысларға энергияның сақланыў нызамын қолланыўдан ибарат. Екинши баслама термодинамикада үйренилетуғын процесслердің бағытын анықлайды. Үшинши баслама термодинамикалық температураның нолине жетиўдің мүмкин емеслиги тийкарында процесслерге шек қояды.

Жұмыс. Газ бенен толтырылған көлемди киширейтиў ушын усы газ басымын жеңиў ушын жұмыс ислеў керек. Қозғалыўының нәтийжесинде жұмыс исленетуғын поршеньге ийе цилиндрлик ыдыстағы газди көз алдымызға келтирейик (сүўретте көрсетилген). Басымы p ға тең газдің майданы S ке тең болған поршеньге тәсир етиў күши pS ке тең. Демек поршень жылысқанда исленген жұмыс $pSdV = pdV$ ға тең (dV газ көлеминиң өзгериси). Сыртқы күшлер тәрепинен газ үстинен исленген жұмыстың белгиси терис, ал газ тәрепинен оның көлеми үлкейгенде исленген жұмыстың белгиси оң деп келисилип алынған. Сонлықтан газдің көлеми өскенде исленген жұмыс

$$\delta A = pdV. \quad (13-1)$$

Бул жерде жұмыс ушын δA белгилеўиниң (dA емес) қолланылғаны кейин талқыланады.



2-11 сүўрет. Жұмыс ушын аңлатпа алыў мақсетинде қолланылатуғын сүўрет.

Егер идеал газдің орнына басқа қурамалы газ алынған болса онда система үстинен ямаса система тәрепинен исленген жұмыстың ислениўиниң басқа да усуллары орын алған болыўы мүмкин екенлиги көриўге болады. Усы процесслердің барлығының да характерли өзгешелиги төмендегиден ибарат:

Базы бир макроскопиялық параметрлерин өзгертиў арқалы системадан энергия алынады ямаса системаға энергия бериледи. Бул сөзлер айрықша әҳмийетке ийе. Системаның макроскопиялық параметрлерин өзгертпей энергия бериў де, энергияны алыў да мүмкин емес. Бундай жағдайда жұмыс исленди деп айтыўға болмайды.

Системаға жыллылық бериў арқалы энергия бериўди мысал ретинде көрейик. Бул жағдайда система үстинен жұмыс исленди деп айтыўға болмайды хәм макроскопиялық параметрлер жыллылық бериўдиң нәтийжеси сыпатында өзгереді.

Улыўма жағдайда жұмыс ушын аңлатпа төмендегидей түрге ийе болады:

Жұмысқа байланысly өзгертетуғын параметрлерди μ_1, μ_2, \dots деп белгилейик. μ_1 параметри шексиз киши өзгерсе $\delta A = f_1 d\mu_1$ жұмысы исленеди. Бул жерде f_1 улыўмаласқан күш. Белгилер (13-1) дегидей етип алынады.

Егер жұмыс система үстинен исленсе δA терис мәниске ийе болады.

Толық жұмыс:

$$\delta A = f_1 d\mu_1 + f_2 d\mu_2 + \dots \quad (13-2)$$

$f_1 d\mu_1$ ағзалары арасына (13-1) 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 (13-1) түриндеги жазыў қолланылады. (13-2) деги кейинги ағзалар қалдырылып кетеди. Усыған байланысly базы бир мысаллар келтиремиз.

Стержень күштиң тәсиринде қысқарады ямаса созылады. Оның узынлығы $d1$ шамасына өзгергенде исленген жұмыс

$$\delta A = - f d1.$$

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

dq зарядын U потенциаллар айырмасына ийе нокатлар арасында көширгенде исленген жұмыс

$$\delta A = - U dq.$$

Бул мысал (13-2) 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 δQ арқалы белгилеймиз. Бундай айрықша формадағы энергия - жыллылық системаға берилиўи де, системадан алыныўы да мүмкин. Егер системаға жыллылық берилетуғын болса δQ дың белгиси оң, ал алынуғын болса терис етип алынады.

Жұмыс түсиниги техникада дәслеп XVIII әсирдиң 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 бел-

гиленди (1753-1823). ХХХ әсирдің биринши ярымында жумыс термини әсиресе әмелий механикада көп тарқалды. Соның менен бирге бул термин Никола Леонар Сади Карно (1796-1832) тәрәпинен басланған жыллылық пенен жумыстың бир бирине айланыуында айланыу процесслерин изертлеулерде кеңнен қолланылды.

Ишки энергия. Системадағы бөлекшелердің мүмкин болған қозғалыстарының барлық түрлері хәм олардың бир бири менен тәсир етисиуіне байланысly болған, соның менен бирге системаны құраушы бөлекшелердің өзлери де құрамалы болған жағдайда сол бөлекшелерди құраушы бөлекшелердің қозғалыстары хәм өз-ара тәсир етисиулері энергияларының жыйнағы системаның ишки энергиясы деп аталады. Бул анықламадан системаның масса орайының қозғалысы менен байланысқан кинетикалық энергиясы, системаның сыртқы потенциал майда-нындағы 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 белгилі бир жағдайлар туўдырғандағы система ишинде қәлиплесетуғын жағдайларды тәриплейтуғын шамалар айтылады. Мәселен газдің көлеми V параметри арқалы белгиленеди. Бул сыртқы параметр. Ал усы көлем ишинде анық p басымы орнайды. Бул ишки параметр.

Басқаша ситуацияны қарайық. Көлем қозғалыушы поршень тәрәпинен шекленген болсын. Поршенди қозғалтыу 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 жумыс ушын энергияның сақланыуы нызамы былай жазылыуы мүмкин:

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

(13-3) түрдеги энергияның сақланыу нызамы термодинамиканың биринши басламасы деп аталады. Был сақланыу нызамының механикадағы энергияның сақланыу нызамынан айырмашылығы шексиз киши жыллылық мұғдары δQ дың барлығында болып табылады. Энергияның усы формасының қозғалысын хәм айланысын үйрениу термодинамиканың тийкаргы предметин құрайды.

Буннан кейинги талқылаулардың көпшилигинде басым күшлериниң тәсири менен көлемниң өзгериуіне байланысly болған жумыс қарап шығылады. Сонлықтан биринши баслама (13-3) былайынша жазылады :

$$\delta Q = dU + pdV. \quad (13-4)$$

Механикадағы сыяқлы (13-3) процесстин раўажланыу бағытын анықлай алмайды. Бул аңлапта процесс жүрген жағдайда усы шамалардың қалайынша өзгертетуғынлығын билдиреди.

Механикада қозғалыс қозғалыс теңлемеси жәрдемінде тәрипленеди. Термодинамикада болса процеслердің раўажланыу бағыты термодинамиканың екинши басламасы жәрдемінде анықланады.

Мысаллар келтиремиз:

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

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

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

Термодинамиканың биринши басламасы қандай да бир процесстин өтиуін анықламайды. Бирақ қандай да бир процесс жүретуғын болса, бул процесстин биринши басламасын қанаатланыдырыуы керек. Термодинамиканың биринши басламасының жәрдеминде анау ямаса мынау процесстин өзгешелikleri изертленеди.

Термодинамиканың биринши басламасы жыллылық қатнасуғын процесстер ушын энергияның сақланыу нызамының аңлатпасы болып табылады. Жумыс макроскопиялық параметрлердин өзгериуи менен жүретуғын жыллылықтың берилиуи менен байланысly, ал жыллылықтың берилиуи молекулалық қозғалыс энергиясының берилиуи менен әмелге асады. Усындай жағдайлардағы макроскопиялық параметрлердин өзгериси молекулалық қәдилердеги энергиялық шараятлардың өзгериcиниң нәтийжеси болып табылады.

Р.Фейнман бойынша термодинамика нызамлары

Биринши нызам

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

$$dQ + dW = dU.$$

Екинши нызам

Бирден бир нәтийжеси резервуардан жылылық алып оны жумысқа айландыратуғын процесстин болуы мүмкин емес.

T_1 температурасында Q_1 жыллылығын алып T_2 температурасында Q_2 жыллылығын беретуғын қәлеген машина қайтымлы машинадан артық жумыс иcлей 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 ΔQ жыллылығы келип түсетуғын болса, онда усы системаның энтропиясы $\Delta S = \Delta Q/T$ шамасына артады.

Егер $T = 0$ болса $S = 0$ (үшінші нызам).

Қайтымлы процесслерде системаның барлық бөлімлеринің (жыллылық резервуарларын да есепке алғанда) энтропиясы өзгермейди.

Қайтымлы болмаған өзгерістерде система энтропиясы барқулла өседі.

§ 2-15. Дифференциал формалар хәм толық дифференциаллар

Дифференциал формалар. Толық дифференциал.

Дифференциал форманың толық диифференциал 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 δQ , dU хәм δA лар хәр қыйлы белгилер менен белгиленген (Q менен A лардың алдында δ , ал U дың алдында d). Усындай етип белгилеу зәрүрлиги усы шексиз киши шамалардың қәсийетлериндеги айырмаға байланыслы. Мейли базы бир ғәрезсиз өзгериуши шамалар берилген болсын. Дәслеп бир ғәрезсиз өзгериуши 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 қашықтығында тұрған еки нокат аралығындағы базы бир $F(x)$ функциясының өсими сыпатында қарауға бола ма деп сорау бериледи:

$$f(x)dx = F(x + dx) - F(x) ? \quad (14-1)$$

Басым көпшилик жағдайларда усындай етип қарау мүмкин. Математикалық таллау курсында

$$F(x) = \int f(x)dx \quad (14-2)$$

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 функциясының шексиз киши өсими сыпатында ол былай жазылады:

$$dF(x) = f(x)dx. \quad (14-3)$$

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

Еки өзгермели шама болған жағдайлардың көпшилигинде басқаша жағдайға ийе боламыз.

Мейли еки өзгериуши ушын шексиз киши шамаға ийе болайық:

$$\sigma = P(x,y)dx + Q(x,y)dy. \quad (14-4)$$

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

Толық дифференциал. Жоқарыда қойылған сораўға P менен Q функциялары арасында тек белгили бир қатнастар бар болғанда болады деп жуўап бериўге болады. Усы талапты жазамыз:

$$P(x,y)dx + Q(x,y)dy = F(x+dx, y+dy) - F(x,y). \quad (14-5)$$

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

$$F(x + dx, y + dy) - F(x, y) = F(x, y) + \frac{\partial F}{\partial x} dx + \frac{\partial F}{\partial y} dy. \quad (14-6)$$

(14-5) теңлиги төмендегиге айланады:

$$Pdx + Qdy = \frac{\partial F}{\partial x} dx + \frac{\partial F}{\partial y} dy. \quad (14-7)$$

x хәм y лер ғәрезсиз шамалар болғанлықтан (14-7) ден

$$P = \frac{\partial F}{\partial x}, \quad Q = \frac{\partial F}{\partial y}. \quad (14-8)$$

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

$$\frac{\partial P}{\partial y} = \frac{\partial^2 F}{\partial y \partial x}, \quad \frac{\partial Q}{\partial x} = \frac{\partial^2 F}{\partial x \partial y}. \quad (14-9)$$

Аралас туўынды дифференциаллаў тәртібинен ғәрезли емес. Сонлықтан

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

хәм (14-9) дан аламыз:

$$\frac{\partial P}{\partial y} = \frac{\partial Q}{\partial x}. \quad (14-10)$$

Демек (14-4) шексиз киши шамасын егер P хәм Q функциялары (14-10) шәртин қанаатландыратуғын болса басқа бир $F(x,y)$ функциясының (14-5) ямаса (14-7) түріндеги өсими түрінде қарай аламыз. Бул шексиз киши шаманы еки функцияның өсими деп қараўдың зәрүрли хәм жеткиликли шәрти болып табылады. Көрилип атырған жағдайда (14-4) шексиз киши шамасы **толық дифференциал** деп аталады хәм (14-7) ниң жәрдемінде былай жазылады

$$\sigma = Pdx + Qdy = \frac{\partial F}{\partial x} dx + \frac{\partial F}{\partial y} dy = dF. \quad (14-11)$$

Бул жерде F функциясының шексіз киши өсими үшін dF белгилеуі қолланылған.

Толық дифференциал болып табылушы шексіз киши шаманың тийкарғы қасиеті (x_1, y_1) хәм (x_2, y_2) нокатлары арасында алынған

$$\int_{(x_1, y_1)}^{(x_2, y_2)} (Pdx + Qdy) \quad (14-12)$$

интегралының тек ғана басланғыш хәм ақырғы нокатларға байланыссы, ал сол нокатлар арасындағы өткен жолға ғарезсизлилинде болады. (14-12) интегралы (14-11) шәрти орынланғанда былайынша есапланады:

$$\int_{(x_1, y_1)}^{(x_2, y_2)} (Pdx + Qdy) = \int_{(x_1, y_1)}^{(x_2, y_2)} dF = F(x_1, y_1) - F(x_2, y_2). \quad (14-13)$$

Егер өзгермели шама x базы бир системаның халын тәриплесе, (14-4) түриндеги шексіз киши шама F функциясының толық дифференциалы болса, онда

F функциясы хал функциясы болып табылады. Бул функция системаның берілген халы үшін анық мәниске ийе болады, функцияның бул мәниси системаның усы халға қандай жол ямаса усыл менен келгенлигине байланыссы емес.

Хал функциялары усы халдың әхмийетли тәриплемелери болып табылады.

Сораулар:

Ишки энергия сыяклы жыллылық та молекулалар қәдиндеги энергиялық шәртлерге байланыссы. Олардың айырмасы нелерден ибарат?

Қандай шараятларда дифференциал формалар толық дифференциал болып табылады хәм хал функциясы дегенимиз не?

Хал функциясының қайсы қасиетин ең әхмийетли қасиетин 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 мәнислери менен тәрипленеди. Бирақ термодинамикалық қарау рамкасында идеал газдың не екенлиги еле анықланған жоқ.

Идеал газ Бойл-Мариотт нызамына бағыныуға бағдарланған талап тийкарында анықланады. Атап айтқанда белгилі бир массадағы идеал газдың басымы менен көлеминің көбеймеси тек температураға байланыссы болады.

Процесс деп системаның бир тең салмақлық халдан екіншисине өтиуине, яғный p_1 , V_1 хәм T_1 параметрлеринен p_2 , V_2 хәм T_2 параметрлерине өтиуге айтамыз. Бул жерде еки халдың да тең салмақлы хал болыу талабы тийкарғы орында турады.

p_1 , V_1 , T_1 халын А халы, ал p_2 , V_2 хэм T_2 параметрлери менен белгиленген халды В хэрипи менен белгилейик. Бундай жағдайда А халынан В халына өтиў процессин (А→В процессин) әдетте туўры, ал В→А процессин **кери процесс** деп атаймыз.

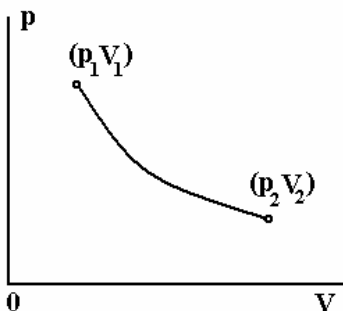
Тең салмақлық емес процесслер. Мәйли басқа көлемге ийе халға өтиў керек болсын. Егер усы өтиў әсте ақырынлық пенен жүргизилмесе көлем бойынша басымның турақлылығы, соның менен бирге температураның турақлылығы бузылады. Хәр бир ноқатта хәр қандай мәниске ийе болғанлықтан анық басым хэм температура хаққында да айтыў мүмкиншилиги болмайды. Оннан қала берсе көлем бойынша басым менен тесператураның бөлистирилиўи дәслепки хэм ақырғы көлемлерге ғәрезли болып қалмай, өтиўдің қандай усыл менен әмелге асырылғанлығына да байланысly. Солай етип усындай процесстеги аралықтағы халлардың барлығы да тең салмақлы емес халлар болып табылады. *Усындай процесс тең салмақлы емес процесс деп аталады.*

Тең салмақлы процесслер. Өтиўди басқа усыл менен - жүдә ақырынлық пенен әмелге асырыў мүмкин. Хәр бир шексиз киши өзгерисинен кейин барлық макроскопиялық параметрлер өзлериниң турақлы мәнислерине келмегенше өзгерис болмайтуғын жағдайды әмелге асырамыз. Солай етип процесстиң барлығы да тең салмақлық халлардың избе-излигинен турады. **Бундай процесс тең салмақлық процесс деп аталады.** Диаграммада бундай процессти үзликсиз иймеклик жәрдеминде көрсетиўге болады. Идеал газлердин хал теңлемеси болған $pV_m = RT$ теңлемесинде қәлеген еки параметр процессти тәриплейтуғын ғәрезсиз параметр болып есапланады. Мысал ретинде сүўретте p_1, V_1 халынан p_2, V_2 халына өтиў процесси көрсетилген. Хәр бир ноқаттағы температура хал теңлемесинен бир мәнисли анықланады.

Термодинамиканың теориялық усылларында **квазистатикалық** ямаса **квазитеңсалмақлық** процесслер деп аталатуғын процесслер кеңнен қолланылады. Бундай процесслер бириниң изинен бири үзликсиз түрде пайда болатуғын идеалластырылыған тең салмақлық халлардан туратығын процесслер киреди.

Қайтымлы хэм қайтымсыз процесслер. Қайтымлы процесс деп ақырғы халдан дәслепки халға туўры процессте өткен халлар арқалы кери өтиў мүмкин болған процесске айтамыз.

Қайтымсыз процесс деп ақырғы халдан дәслепки халға сол аралықлық халлар арқалы өтиў мүмкин болмаған процесске айтамыз.



2-12 сүўрет. Теңсалмақлық процесстиң сүўретлениўи.

Қайтымсыз процесске мысал ретинде бир бирине тийдирилип қойылған төмен қыздырылған денеден жоқарырақ қыздырылған денеге жыллылықтың өтиўин келтириўге болады. Бундай процесстиң 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 денениң ишки энергиясын түсинемиз).

Жоқарыда келтирилген мысал менен бир қатарда қайтымсыз процеске сүйкелістің салдарынан жыллылықтың алыныуын да көрсетіу мүмкін. Бундай процесстің қайтымсызлығы болса Томсон-Планк постулатынан келип шығады (Томсон-Планк постулаты бойынша бірден бір нәтижесі жыллылық резервуарының салқынлауының есабынан жұмыс истейтуғын айланбалы процесстің болыуы мүмкін емес).

Тең салмақтық емес процесстің қайтымсыз процесс екенлігі анық. Соның менен бірге тең салмақтық процесс барлық уақытта да қайтымлы. Бірақ қайтымлы процесс шексіз әсте ақырындық пенен жүретуғын процесс деп ойламау керек. Шексіз әстелик пенен жүретуғын тең салмақты емес қайтымсыз процесстің болыуы мүмкін (мысалы қатты денелердегі пластик деформация).

Демек тең салмақтық процессте барлық аралықтық халлар тең салмақтық халлар болып табылады, ал тең салмақтық емес процессте аралықтық халлар ишінде тең салмақтық емес халлар болады. Тең салмақтық процесслер қайтымлы, тең салмақты емес процесслер қайтымсыз. Шексіз киши тезліктерде жүретуғын процесслер барлық уақытта қайтымлы хәм тең салмақты болмайды.

Енді системаны өзінің дәслепкі А халынан қандай да бір жоллар менен В халына өткерейік. Бундай процессті тууры процесс деп атайық. Егер бул системаны В халынан А халына тууры процессте өткен жолдан өзгеше жол менен апара алсақ әмелге асырылған процессті **кең мәнистеги қайтымлы процесс** деп атау қабыл етилген. Егер система В халынан А халына тек ғана $A \rightarrow B$ өтіуіндегі жүрген жол менен қайтатуғын болса $A \rightarrow B$ процессі **тар мәнистеги қайтымлы процесс** деп аталады.

Барлық квазистатикалық процесслер қайтымлы, соның менен қатар тар мәнистеги қайтымлы процесслер болып табылады. Хәқыйқатында квазистатикалық процесс тең салмақтық халлар (дурысырағы тең салмақтық халдан шексіз аз парқланатуғын халлар) избе-излігінен турып, шексіз әстелик пенен жүреді. Сол шексіз көп тең салмақтық халлардың біреуін алып қарасақ, системаға сырттан тәсір болмаған жағдайда система бул халда шексіз узақ уақыт тұрады. Процесстің басланыуы ушын системаны сырттан болатуғын тәсірдің себебинен тең салмақтық халдан шығару керек, яғнай сыртқы параметрлер менен қоршап тұрған орталықтың температурасын өзгерту керек. Квазистатикалық процесстің жүріуі ушын бундай өзгерістер жүдә әсте-ақырындық пенен жүріуі керек. Себебі система барлық уақытта тең салмақтық халда ямаса сол тең салмақтық халдан шексіз киши парқланатуғын халда тұруы керек. Нәтижеде шексіз киши тезлік пенен жүретуғын илеалластырылған процесс алынады. Усындай процесстің жәрдемінде дәслепкі А халынан пүткіллей алыс болған В халына системаны өткеріуге, соның менен бірге системаны В халынан А халына қайтадан өткеріу мүмкін. Усындай жоллар менен айланбалы процесс аламыз. Ал **қәлеген квазистатикалық айланбалы процесс тууры бағытта да, кери бағытта да жүріуі мүмкін.**

Теңсалмақтық процессте барлық аралықтық халлар теңсалмақтық халлар, ал теңсалмақтық емес процесслерде аралықтық халлар арасында теңсалмақтық емес халлар болады.

Теңсалмақтық процесслер қайтымлы, ал теңсалмақтық емес процесслер қайтымсыз болып табылады.

Шексіз әстелик пенен жүретуғын процесстің теңсалмақтық хәм қайтымлы болыуы шәрт емес.

Теңсалмақтық хал флуктуациялар нәтижесінде теңсалмақты емес халлар арқалы өтіу менен жүзеге келеді.

§ 2-17. Жыллылық сыйымдылығы

Жыллылық сыйымдылығы. Ишки энергия хал функциясы сыпатында. Көлем тұрақты болғандағы жыллылық сыйымдылығы. Басым тұрақты болғандағы жыллылық сыйымдылығы. Жыллылық сыйымдылықтары арасындағы байланыс. Идеал газ жыллылық сыйымдылығы теориясының экспериментке сәйкес келмеуі.

Анықлама. Денеге δQ жыллылығы берілсе оның температурасы dT шамасына өзгереді.

$$C = \frac{\delta Q}{dT} \quad (17-1)$$

шамасы **жыллылық сыйымдылығы** деп аталады. Жыллылық сыйымдылығы дененің температурасын 1 К ге көтеріу үшін керек болатуғын жыллылық мұғдары менен өлшенеді. Жыллылық сыйымдылығы дененің массасына байланыссы. Дененің масса бірлігіне сәйкес келетуғын жыллылық сыйымдылығы **салыстырмалы жыллылық сыйымдылығы** деп аталады. Заттың молекулаларының 1 молин алған әдеуір қолайлы болады. Бундай жыллылық сыйымдылығы моллик жыллылық сыйымдылығы деп аталады.

Жыллылық сыйымдылығы денеге жылылық бериу хәм оның температурасының өзгериу жағдайларының өзгешелигіне ғәрезли.

Мысалы, егер газге δQ жыллылығы берілген жағдайда газ кеңейип жұмыс ислесе, оның температурасы газ кеңеймеген жағдайдағыға салыстырғанда киши шамаға көтеріледі. Сонлықтан бул жағдайда (17-1) формуласы бойынша газдің жыллылық сыйымдылығы үлкен болады. Демек жыллылық сыйымдылығы анық мәниске ийе болмай, қәлеген мәнисти қабыл етиуі мүмкин. Сонлықтан (17-1) бойынша есапланған жыллылық сыйымдылығына, усы жыллылық сыйымдылығы қандай жағдайларда алынғанлығын қоса айтыу керек.

Ишки энергия хал функциясы сыпатында. Ишки энергияның анықламасынан оның системаның қәлеген халында белгили бир мәниске ийе болатуғынлығы көринеді. Бул

ишки энергия U дың хал функциясы, ал dU дың толық дифференциал екенлигин

көрсетеді. Усыған байланыссы 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.

Тұрақты көлемдегі жыллылық сыйымдылығы. Бул жыллылық сыйымдылығы

$$C = \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_V \quad (17-2)$$

сыпатында анықланады. Термодинамикада скобкаға алынып жазылған жағдайдағы қойылған индекс сол физикалық шаманың тұрақты болып қалатуғынлығынын билдиреди.

Көлем тұрақты болғанда термодинамиканың биринши басламасы $\delta Q = dU + pdV$ былай жазылады:

$$(\delta Q)_V = dU \quad (17-3)$$

Бул аңлатпа $V = \text{const}$ болғанда δQ дың толық дифференциал болатуғынлығынан дерек береді, ал

$$C_V = (dU/dT)_V. \quad (17-4)$$

Буннан C_V ның хал функциясы екенлиги келип шығады. Бул жағдай жыллылық сыйымлылығының әхмийетін сәулендиреді.

Турақлы басымдағы жыллылық сыйымлылығы. $p = \text{const}$ болғанда термодинамиканың биринші басламасы былай жазылады:

$$(\delta Q)_p = dU + (pdV)_p = d(U + pV). \quad (17-5)$$

Бул $(\delta Q)_p$ ның толық дифференциал екенлигин билдиреді, ал

$$C_p = \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_p \quad (17-6)$$

хал функциясы болып табылады. (16-5) 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 тәриппленеді. Олар бир биринен ғәрезсиз хәм хал *теңлемелери жәрдемінде* байланысқан. Идеал газ ушын хал теңлемеси $pV_m = RT$ теңлиги менен бериледі. 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 байланыслы $T = T(p, V)$, $V = V(p, T)$ деп жаза аламыз. Егер ғәрезсиз шамалар ретінде 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:

$$C = \frac{\delta Q}{dT} = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V + \left[p + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \right] \frac{dV}{dT}. \quad (17-12)$$

Бұл теңдіктің оң тәрепіндегі dV/dT шамасы процесстің характерине байланысly. $V = \text{const}$ болғанда бұл шама нөлге тең хәм (17-12) C_V ушын (17-4) ке айланады. $p = \text{const}$ жағдайында тұрақлы басымдағы жыллылық сыйымлылығы аңлатпасын аламыз:

$$C_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V + \left[p + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \right] \left(\frac{dV}{dT} \right)_p = C_V + \left[p + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \right] \left(\frac{dV}{dT} \right)_p. \quad (17-13)$$

Демек δl ушын жазылған (17-11) былай жазылыуы мүмкин:

$$\delta Q = C_V dT + \left[p + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \right] dV. \quad (17-14)$$

Идеал газдың жыллылық сыйымлылықтары арасындағы қатнас. Анықламасы бойынша идеал газдың ишки энергиясы температурадан ғәрезли болады, ал газдың көлемине байланысly емес. Сонлықтан $U = U(T)$, ал хал теңлемеси былай жазылады:

$$V = RT/p. \quad (17-15)$$

Сонлықтан

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_T = 0; \quad \left(\frac{dV}{dT} \right)_p = \frac{R}{p}. \quad (17-16)$$

(17-16) ны (17-13) ке қойып

$$C_p = C_V + R. \quad (17-17a)$$

(17-17a) **Майер теңлемеси** деп аталады. Бұл теңлемениң еки тәрепин де газдың моллик массасы M ге бөлсек

$$c_p = c_v + R_0. \quad (17-17b)$$

Бұл жерде $c_p = C_p/M$, $c_v = C_V/M$, $R_0 = R/M$ = салыстырмалы газ тұрақлысы.

Идеал газдың жыллылық сыйымлылығы. Мейли идеал газдың хәр бир бөлекшеси i ер-кинлик дәрежесине ийе болсын. Онда бир бөлекшениң орташа энергиясы $\frac{i}{2} kT$ ға тең болады. 1 молде N_A бөлекше бар. Демек идеал газдың бир молинің ишки энергиясы

$$U = \frac{i}{2} N_A kT = \frac{i}{2} RT. \quad (17-18)$$

Усыған байланысly (17-4) хәм (17-17a) формулаларынан

$$C_v = \frac{i}{2} R, \quad C_p = \frac{i+2}{2} R. \quad (16-19)$$

**Тийкарғы
жуўмақлар:**

Жыллылық сыйымлылығы улыўма жағдайларда денениң қасиетин тәриплемейди. Ол дене менен усы денениң температурасының өзгеретуғын шараятларының тәриплемеси болып табылады. Сонлықтан жыллылық сыйымлылығы анық мәниске ийе болмайды. Егер денениң температурасының өзгериў шараятлары анықланып алынса жыллылық сыйымлылығы денениң қасиетиниң тәриплемесине айнады хәм анық санлық мәниске ийе болады. Усындай жыллылық сыйымлылықтарының мәнислери кестелерде келтириледі. Усы жыллылық сыйымлылықтарының ең әхмийетлиери турақлы басым менен турақлы көлемде алынған жыллылық сыйымлылықлары болып табылады. Жыллылық сыйымлылығы процесстин характерине байланыслы хәм шамасы шексиз үлкен терис мәнистен шексиз үлкен оң мәниске шекем өзгериўи мүмкин.

Турақлы басымдағы хәм турақлы көлемдеги жыллылық сыйымлылығы хал функциясы болып табылады.

Газдиң жыллылық сыйымлылығының температурадан ғәрезсизлиги тәжирийбеде тастыйықланбайды. Буған молекулалық водород пенен өткерилген тәжирийбелер дәлил бола алады.

Идеал газ жыллылық сыйымлылығы теориясының эксперимент нәтийжелери менен сәйкес келмеўи. Әпиўайы $C_v = \frac{i}{2} R$ 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 түсиндириў мүмкин емес (принципінде еки атомлы молекулада C_v ямаса $\frac{5}{2} R$ ге яки $\frac{7}{2} R$ ге тең болыўы керек).

Үш атомлы молекулаларда болса теорияға сәйкес келмеўшилик системалы түрде бақланады.

Мысал ретинде молекулалық водородты қараймыз. Водород молекуласы еки атомнан тұрады. Жеткиликли дәрежеде сийреклетилген водород газы қасиети бойынша идеал газдиң қасиетине жүдә жақын. Еки атомлы газ ушын жоқарыда айтылғандай $C_v = \frac{5}{2} R$ ге яки $\frac{7}{2} R$ ге тең хәм температурадан ғәрезсиз болыўы керек. Ал

Ғақыйқатында тәжирийбе молекулалық водородтың жыллылық сыйымлылығының температураға байланыслы екенлигин көрсетеди: төменги температураларда (50 К шамасында) оның жыллылық сыйымлылығы $\frac{3}{2} R$ ге, өжире температура-

ларында $\frac{5}{2} R$ ге, ал жоқары температураларда $\frac{7}{2} R$ ге тең болады.

Демек төменгі температураларда водород молекулалары ишке емес нөкат-лық бөлекшениң, өжире температураларында қатты гантелдің қәсийетиндей қәсийетке 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). Жуўмақлап айтқанда **температураның жоқарылауы менен ҳәр 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 мәнисинде еркинлик дәрежеси емес, ал сол еркинлик дәрежесине сәйкес келиўши қозғалыс қозады).

Бирақ бир режимнен екінші режимге өтиў (демек жаңа еркинлик дәрежелериниң иске түсиўи нәзерде тутылмақта) белгили бир температураларда бирден кескин түрде әмелге аспайды. Бундай өтиў температураның базы бир интервалларында жүзеге келеди. Белгили бир температураларда тек ғана молекулалардың бир режимнен екінші режимге өтиў мүмкиншилиги пайда болады. Бирақ бул режимге барлық молекулалар бирден өтпейди. Температураның жоқарылауы менен жаңа режимге өткен молекулалардың саны артады. Сонлықтан жыллылық сыйымлылығы иймеклиги үзликсиз түрде өзгереді (сүүретте көрсетилген).

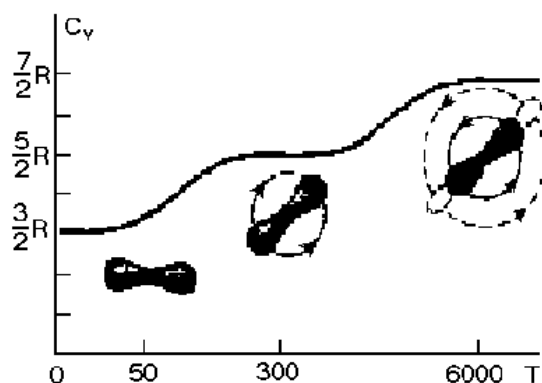
Молекулалық водородтың жыллылық сыйымлылығының температураға ғәрезлигин сапалық жақтан түсиндириў. Ийе болатуғын энергияларының дискретлиги микро-бөлекшелердің қозғалысының тийкаргы өзгешелиги болып табылады. Бөлекше қозғалатуғын аймақ шекли болатуғын болса оның энергиясы тек дискрет мәнислерди қабыл етеди. Бул аймақ үлкейген сайын энергия қәдилери арасындағы қашықлық киширейеди. Жеткиликли дәрежедеги үлкен көлемлерде қозғалыўшы бөлекшелердің энергия спектрин үзликсиз деп есаплаў мүмкин (бирақ бундай жағдайларда да дискретлилик сақланады). Спектр әмелий жақтан дерлик үзликсиз болған басқа жағдай - энергияның мәниси үлкен болғанда орын алады. Бундай жағдайда энергия қәдилери арасындағы қашықлық энергияның өзиниң мәнисине қарағанда есапқа алмастай киши болады. Бөлекшениң энергиясының дискрет спектри квант механикасының қозғалыс теңлемелерин шешиў арқалы алынады.

Биз ҳәзир водородтың еки атомлы молекуласы ушын шешимниң нәтийжесин қараймыз.

Молекуланың илгерилемели қозғалысына сәйкес келиўши энергия үзликсиз өзгереді деп есаплаймыз. Себеби сийреклетилген газдың моли ушын қозғалыс аймағы жеткиликли дәрежеде үлкен. Айланбалы хәм тербелмели қозғалыс энергиялары квантланған, яғный бундай қозғалыстар энергиялары қәлеген мәниске ийе болмай, тек энергияның мәнислериниң дискрет қатарына ийе. Әсиресе тербелислердің энергиялық спектри әпиўайы түрге ийе

$$E_n = \hbar\omega\left(n + \frac{1}{2}\right).$$

Бул жерде $\hbar\omega$ атомлардың массасы хәм серпимлилик коэффициентиниң 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 қәдилери жайласады.



2-13 сүўрет. Молекулалық водород ушын C_v ның T ға ғәрезлилиги (эксперименттиң нәтийжеси)

Молекуланың айланыўына сәйкес келиўши энергияның шамасы тербелиске сәйкес келиўши энергияның шамасынан шама менен 100 еседей киши. Басқа сөз бенен айтқанда айланыў қозғалысы тербелиске салыстырғанда әдеўир әстелик пенен жүреди. Водород молекуласының айланбалы қозғалысына сәйкес келиўши энергия спектри төмендегидей түрге ийе болады:

$$E_n = q_1 n(n+1).$$

Бул жерде $q_1 = \hbar^2 / (2J_0)$; J_0 айланыў көшерине салыстырғандағы молекуланың инерция моменти (еки атомлы молекула ушын көшерлерге салыстырғандағы моментлер бирдей шамаға тең болады).

Қурамындағы ядролардың (водород атомының ядросының бир протоннан туратуғынлығын еске түсиремиз) меншикли моментлериниң (спининиң) өз-ара бағыты бойынша водород молекуласы еки сортқа бөлинеди. Молекуланы қураўшы еки ядроның меншикли моментлери қарама-қарсы болса, пайда болған водород параводород деп аталады хәм бул жағдайда $n = 0, 2, 4, \dots$, ал ортоводород ушын (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 қурайды.

Энергияның айланыў қәддилери арасындағы қашықлық тербелис қәддилери арасындағы қашықлықтан әдеўир киши болады. Усы қәддилердиң арасындағы ең төменги қәдди менен биринши қозған қәдди арасындағы қашықлық әхмийетли орынды ийелейди. Параводород молекулалары ушын $E_0 = 0$ хәм E_2 қәддилери арасындағы қашықлық $(\Delta E)_0 = 5q_1$, ал ортоводород ушын бундай айырма E_1 хәм E_3 қәддилер 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 ушын айланыў минималлық айланыў энергиясы $E_0=0$, ал ортоводород ушын $E_1=2q_1$). 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 қәддилерин қоздырыўға жеткиликли мәниске жетеди хәм молекула еркинлик дәрежеси 5 ке тең болған қурамалы бөлекше қәсиетине ийе болады. Айланыў еркинлик дәрежелери иске түсетуғын температура

$$T_{\text{айл}} = q_1/k = \hbar^2 / (2J_0 k).$$

$T_{\text{айл}} < T < T_{\text{тер}}$ (тербеліс еркінлік дәрежесіне түсетуғын температураның мәнісі) температураларында екі атомлы газдың жыллылық сыйымлылығы $\frac{5}{2}R$ ге, ал $T_{\text{тер}}$ тен жоқары температураларда $\frac{7}{2}R$ ге тең.

Төменде айырым екі атомлы газлер ушын $T_{\text{айл}}$ хәм $T_{\text{тер}}$ температураларының мәніслери келтирилген:

температура	водород	Азот	кислород
$T_{\text{айл}}, K$	85.5	2.86	2.09
$T_{\text{тер}}, K$	6410	3340	2260

Алынған аңлатпаларды айқын мысал ушын қолланамыз. Турақлы басымдағы кислородтың жыллылық сыйымлылығын табамыз.

O_2 молекуласында еркінлік дәрежеси 5 ке тең (демек үш илгерилемели хәм екі айланбалы еркінлік дәрежелери есапқа алынған). Моллик жыллылық сыйымлылығы $c_p = \frac{i+2}{2}R$. Кислородтың моллик массасы $M = 0.032$ 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 талқылаудан идеал газдың турақлы басымдағы жыллылық сыйымлылығының турақлы көлемдегі жыллылық сыйымлылығынан артық екенлиги келип шығады?

Улыўма жағдайларда жыллылық сыйымлылығы молекулалардың өз-ара тәсир етисиўине байланысly болған потенциал энергияға ғәрезли деп айта аламыз ба?

Газдың 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 ушын системаға жыллылық берип турыў зәрүр. Жумыс

$$A = \int_{(1)}^{(2)} p_1 dV = p_1 (V_2 - V_1). \quad (18-1)$$

Жұмыстың бұл мәнісі а) сұйретте көрсетілген. p , T координаталарында да бұл процесс туұры сызықлар менен көрсетиледи. Бұл өзгериўшилерде жұмыстың аңлатпасы төмендегидей болып жазылады:

$$A = \int_{(1)}^{(2)} p_1 dV = \int_{(1)}^{(2)} p_1 \frac{R}{p_1} dT = R(T_2 - T_1). \quad (18-2)$$

Бұл еки түрли етип көрсетиў де бир бири менен теңдей. Бир бирине өтиў хал теңлемелери жәрдемінде әмелге асырылады.

Изобарлық процесте газдиң берилген массасының көлеми температураның өзгерисине байланыслы сызықлы түрде өзгереді, яғный

$$V_t = V_0(1 + \alpha_v t).$$

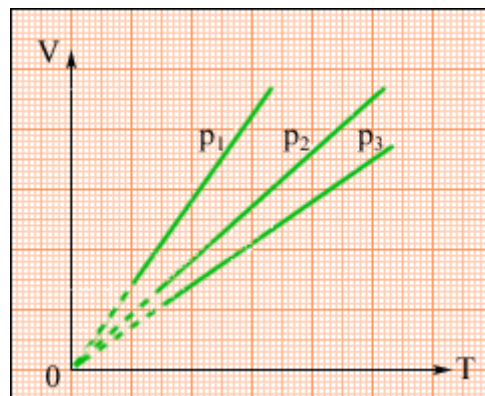
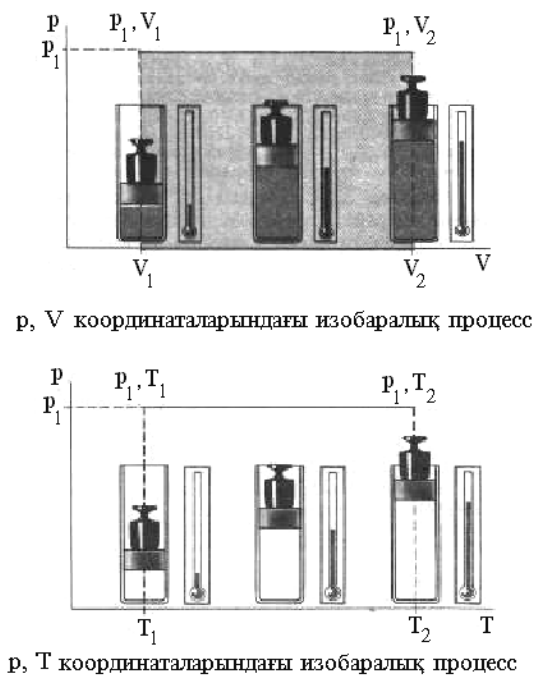
Бұл формулада V_t газдиң t температурадағы көлеми, V_0 газдиң температура 0°C болғандағы көлемнің мәнісі, α_v пропорционаллық коэффициент. Экспериментлер егер суўдың ериў температурасын 0° , ал қайнаў температурасын 100° деп алсақ $\alpha_v = 1/273.13^\circ = 0.0036613 \text{ град}^{-1}$ ге тең болатуғынлығын көрсетеди.

Гей-Люссак нызамы бойынша $t = -273.13^\circ\text{C}$ температурада газдиң көлеми толық жоғалыўы керек. Бұл газдиң өзиниң жоғалыўына сәйкес келеди. Бұл жағдайдың өзи де Гей-Люссак нызамының барлық температуралар да орын алмайтуғынлығынан дерек береді. Ҳақыйқатында да $t = -273.13^\circ\text{C}$ температураға шекем салқынлатылғанда барлық газлер дәслеп суйықлыққа, ал кейин қатты денеге айланып кетеді хәм бундай халдағы затлар ушын Гей-Люссак нызамы орынланбайды.

Изохоралы процесс. Бұл 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 туұры пропорционал (Шарль нызамы). Идеал емес газлер ушын Шарль нызамы дәл орынланбайды. Себеби бұл жағдайда газге барилген энергияның бир бөлеги молекулалар арасындағы тәсирлесиў энергиясын өзгертйў ушын жумсалады.



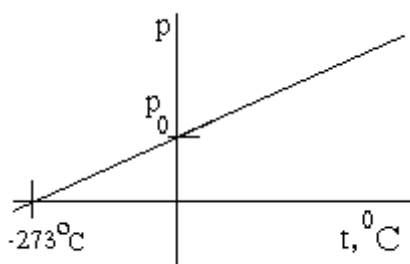
Изобаралардың (V, T) тегислигиндегі қасиеттері ($p_3 > p_2 > p_1$).

2-14 сүрөт.

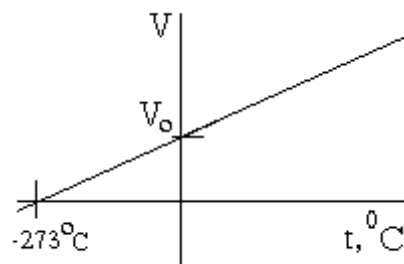
Шарль ызамаы былай жазылады:

$$p_t = p_0(1 + \alpha_p t).$$

Бул формуладағы p_t газдің t температурадағы басымы, p_0 температура нолге тең болғандағы басымы, α_p тураклы коэффициент. Егер суўдың ериў температурасын 0° , ал қайнаў температурасын 100° деп алсақ $\alpha_p = 1/273.13^\circ = 0.0036613 \text{ град}^{-1}$ ге тең болады.



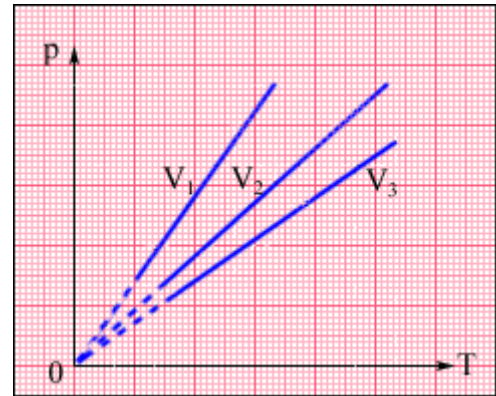
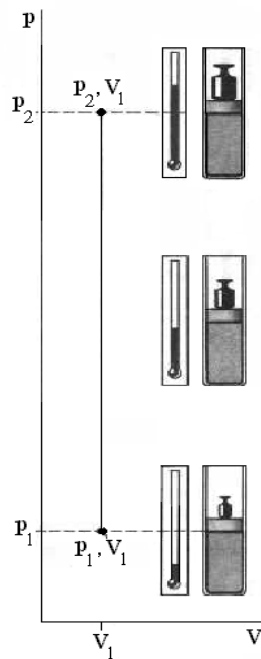
2-15 сүрөт. Шарль ызамаы графиги



2-16 сүрөт. Гей-Люссак ызамаы графиги

Шарль ызамаы бойынша $t = -273.13^\circ\text{C}$ температурада газдің басымының толық жоғалыуы керек. Бул газдің өзиниң жоғалыуына сәйкес келеди. Бул жағдайдың өзи де Шарль ызамаының барлық температуралар да орын алмайтуғынлығынан дерек береди. Ҳақыйқатында да $t = -273.13^\circ\text{C}$ температураға шекем салқынлатылғанда барлық газлер дәслеп суйықлыққа, ал кейин қатты денеге айланып кетеди хәм бундай халдағы затлар ушын Шарль ызамаы орынланбайды.

Жоқарыда келтирилген еки ызамада да егер суўдың ериў температурасын 0° , ал қайнаў температурасын 100° деп алынған температуралар шакаласында $\alpha_v = \alpha_p = 1/273.13^\circ = 0.0036613 \text{ град}^{-1}$ екенлиги көринип тур. Ал төменде Цельсия шкаласы менен температуралардық абсолют термодинамикалық шкаласы арасында $0 \text{ K} = 273.13^\circ\text{C}$ байланысының бар екенлиги дәлилленеди.



(p,T) тегислигиндегі изохоралардың қасиет-
лери ($V_3 > V_2 > V_1$).

2-17 сүрет. p,V координаталарындағы изохоралық процесс.

Изотермалық процесс. Бұл процесс тұрақты температурада жүреді. $T = \text{const}$. Жұмыс:

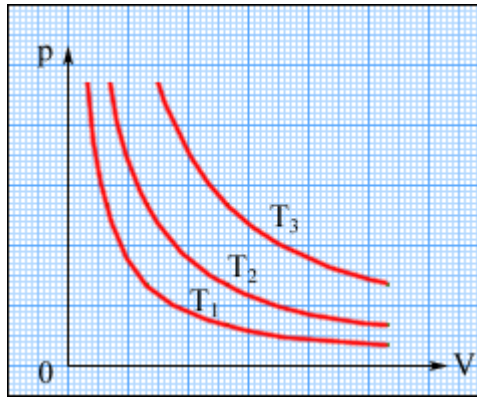
$$A = \int_{(1)}^{(2)} p dV = RT \int_{(1)}^{(2)} \frac{dV}{V} = RT \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right). \quad (18-4)$$

Температура өзгермегендіктен бұл процесте идеал газдың ишкі энергиясы өзгермейді. Снолықтан изотермалық процесте системаға берілген жыллылық толығы менен жұмыс іслеуге жумсалады.

Температура тұрақты болғанда газдың берілген массасының басымы оның көлеміне кері пропорционал. Бұл Бойль-Мариотт ызамаы деп аталады. Яғный

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

Температура тұрақты болғанда газдың берілген m массасы менен p басымы менен V көлемі арасындағы ғәрезілік график түрінде тең қапталлы гипербола менен сүўретленеди (сүўретте көрсетілген). Бұл сызықты **изотерма** деп атайды. Бойль-Мариотт ызамаы жуўық түрдеги ызама болып табылады. Реал газлердің барлығы да үлкен басымларды бұл ызамадағыға қарағанда аз қысылады. Әдетте өжире температураларында хәм шамасы атмосфера басымына жақын басымларда газлердің көпшилиги Бойль-Мариотт ызамаына жеткиликли түрде бағынады. Ал басым 1000 ат болғанда, мысалы, азот ушын бұл ызамнан аўытқыў 2 есеге барабар болады.



(p,V) тегислигиндегі изотремалардың семействосы
($T_3 > T_2 > T_1$)

Адиабаталы процесс. Бул процесте сыртқы орталық пенен *жыллылық алмасыу* болмайды. Сонлықтан бул процесс ушын темодинамиканың биринши басламасы былай жазылады:

$$C_V dT + p dV = 0. \quad (18-5)$$

$dV > 0$ де $dT < 0$ екенлиги көринип тур. Демек кеңейиуде жұмыс газдың ишки энергиясы есабынан исленеди, газ қысылғанда газ үстинен исленген жұмыс газдың ишки энергиясын арттырыу ушын жумсалады.

Адиабата теңлемеси деп адиабаталық процестегі параметрлерди байланыстыратуғын теңлеме болып табылады. Усы теңлемени келтирип шығарамыз.

Идеал газ ушын теңлемеден T ушын 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 (γ -адиабата көрсеткиши деп аталады) табамыз:

$$dT/T + (\gamma - 1) * dV/V. \quad (18-7)$$

Бул теңлемени интеграллап хәм потенциаллап табамыз:

$$TV^{\gamma-1} = \text{const}. \quad (18-8)$$

p хәм V өзгериушиллерине өтиу ушын (19-8) ден хал теңлемесинен $T = pV/R$ ди қоямыз хәм төмендегі теңлемени аламыз:

$$pV^\gamma = \text{const}. \quad (18-9a)$$

Сол сыяқлы

$$T^\gamma p^{\gamma-1} = \text{const}. \quad (18-9b)$$

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 есапқа алынған.

Соның менен бирге $\left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1} = \frac{T_2}{T_1}$ екенлигинен (18-10) ды былай түрлендиреміз:

$$A = \frac{R(T_1 - T_2)}{\gamma - 1}. \quad (18-11)$$

Политроплық процесс. Жоқарыда келтирилген 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 ($dT = 0$) жылылық сыйымлылығы $\pm\infty$ ге тең. Ал адиабаталық процесте жыллылық сыйымлылығы нолге 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 сүўрети болған ийемклик **политропа** деп аталады.

Жыллылық сыйымлылығы C ның тұрақлы болып қалыўы ушын термодинамиканың биринши басламасы төмендегидей түрге ийе болыўы керек:

$$CdT = C_V dT + p dV. \quad (18-12)$$

(18-7) ни алыў ушын (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 өзгермелилериндеги **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 артауғынлығы, 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 кемейетуғынлығы көринип тур.

Енди мысаллар келтиремиз.

1. Дәслепки температурасы $T_0 = 400$ К, көлеми $V_0 = 10$ л болған гелий адиабаталық режимде кеңейтіледі. 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:

$$pV^\gamma = p_0 V_0^\gamma.$$

Бул жерде гелий үшін $\gamma = C_p/C_v = 5/3 = 1,66$. Буннан ақырғы көлем былайынша анықланды:

$$V = \frac{p_0}{p} V_0^\gamma = (25)^{0,6} \cdot 10 \text{ л} = 69 \text{ л}.$$

Басланғыш хәм ақырғы халлар үшін идеал газдың теңлемесін жазып

$$p_0 V_0 = \nu RT, \quad pV = \nu RT$$

екенлигіне ийе боламыз. Бул теңлемелердің шеп хәм оң тәрептерін ағзама-ағза бөліп

$$T = \frac{pV}{p_0 V_0} T_0 = \frac{2 \cdot 69}{50 \cdot 10} 400 \text{ К} = 110,4 \text{ К}$$

екенлігін аламыз.

2. Еки атомлы идеал газдегі кеңейіу көрсеткіші $n = 1,32$ болған политропа бойынша әмелге асады. Бундай жағдайдағы газ тәрепинен исленген жұмыстың жутылған жыллылықтың муғдарына қатнасын табамыз.

C ны c_v арқалы аңлатыу арқалы $c_p/c_v = \gamma$, $n = (c - c_p)/(c - c_v)$, сонлықтан $\gamma = 1,4$ екенлігін 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 ішкі энергия кішірейеді 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 басы бөлігі газдің ішкі энергиясының кемеііуінің есабынан ісленеді.

2. Енді газлердегі сестің тезлігін анықлайық.

Механикада газлердегі сс толқынларының тарқалыу тезлігі үшін төмендегідей формула алынады:

$$c = \sqrt{\frac{dP}{d\rho}}.$$

Бұл жерде ρ арқалы газдің тығызлығы белгіленген. Басым P болса тығызлық ρ пенен температура T ға да байланысly болғанлықтан $\frac{dP}{d\rho}$ тууындысын қандай мәністе түсініуіміз керек деген сорау келіп шығады. Ньютон басым тығызлық пенен Бойль-Мариот нызамы бойынша $P/\rho = \text{const}$ түрінде байланысқан деп есаплады. Демек сс толқынындағы қысылған хәм кеңейген орынларда газдің температурасы дәрхәл теңлеседі, сестің тарқалыуы изотремалық процесс деп есаплауымыз керек. Бундай болжау дұрыс 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 μ арқалы газдің молекулалық салмағы белгіленген. c_N деги N индексі 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) тәрeпінeн сапластырылды. Ол газде сс толқыны тарқалғанда жыллылық өткізгішліктің тәсірінің болмайтуғынлығын, сонлықтан жыллылық алмасыуының орын алмайтуғынлығын көрсетті. Сонлықтан газлердегі сс толқынларының таралыуы адиабаталық процесс болып есапланады (Ньютон бойынша изотрeмалық процесс екенлігін еслетіп өтеміз). 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:

$$c_1 = \sqrt{\gamma \frac{P}{\rho}} = c_N \sqrt{\gamma}.$$

Хауа 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 тәжірибедә 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 γ ны экспериментте анықлау үшін тийкар бола алады.

Газдеги процесслердің жүріуі сәйкес сыртқы шараятлардың жаратылыуы менен тәміинленеди. Бундай жағдайда газди теңсалмақлық халлар арқалы избе-из өтиуге мәжбүрлеймиз деп айта аламыз. Өз-өзине қойылған идеал газ тек ғана шексиз үлкен кеңіслікте тарқап кетиуден басқа қәбилетликке ийе емес. Ал реал газде жағдай басқаша болады. Бундай газ көп нәрсеге қәбилетли. Мысалы раужланыуының 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 есаплау.

Термодинамиканың биринши басламасы аңлатпасының еки тәрепине 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:

$$\frac{\delta Q}{T} = d(C_V \ln T + R \ln V). \quad (19-2)$$

Бұл теңдіктің оң тәрепін торлық дифференциал. Демек шеп тәрепін $\frac{\delta Q}{T}$ де толық дифференциал болып табылады. Дифференциалы $\frac{\delta Q}{T}$ болып табылатұғын хал функциясы энтропия деп аталады хәм S белгиси менен белгиленеди. Солай етип

$$dS = \frac{\delta Q}{T}. \quad (19-3)$$

Тең салмақты емес, қайтымсыз процесслер үшін dS ти δQ хәм T арқалы аңлатуы дұрыс болмайды.

(19-3) энтропияның абсолют мәнісін емес, ал оның өзгерісін береді. Бұл формуланың жәрдеминде система бір халдан екінші халға өткенде энтропияның қаншаға өзгеретуғынлығы есеплауға болады. Сонлықтан да энтропияны ықтыярлы аддитив тұрақты дәллікке шекем анықланған деп есеплаймыз. Усыған байланысты 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 келіп шығатуғын ықтыярлы тұрақтының мәнісін анықлап алыу мүмкін.

Абсолют температура T ға бөлінген система тәрепін алынған жыллылық мұғдарын әдетте **келтирилген жыллылық мұғдары** деп атайды. $\delta Q/T$ шексіз киші процессте алынған элементар келтирилген жыллылық мұғдары, ал $\int \frac{\delta Q}{T}$ интегралы болса шеклі процессте алынған **келтирилген жыллылық мұғдары** деп аталады.

Қәлеген квазистатикалық айланбалы процессте система тәрепін алынатуғын **келтирилген жыллылық мұғдары** нолге тең. Усындай анықламаға эквивалент болған анықлама былайынша айтылады:

Система тәрепін квазистатикалық жол менен алынған **келтирилген жыллылық мұғдары** өтіу системаның бір халдан екінші халға өтіу жолынан ғәрезсіз болып, тек ғана системаның дәслепки хәм кейінги халлары бойынша анықланады.

Демек системаның энтропиясы ықтыярлы тұрақты дәллігінде анықланған хал функциясы болып табылады. Анықлама бойынша тең салмақты болған екі 1 хәм 2 халларындағы энтропиялардың айырмасы системаны 1-халдан 2-халға өткеріу үшін кереклі болған келтирилген жыллылық мұғдарына 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

$$S = \int_{\text{квст}} \frac{\delta Q}{T}.$$

Бұл 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. δl дың қандай да бір функцияның дифференциалы емес екенлигин атап өтилген еді. Бірақ $dS = \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_{\text{квст}}$ формуласы система тәрепинен квазистатикалық жол менен алынған δQ жыллылығы T ға бөлінгеннен кейін хал функциясы - энтропияның толық дифференциалына айналады.

Мысал ретінде идеал газ молекулаларының бір молинің энтропиясын есаплаймыз.

Идеал газ қатнасатуғын шексиз киши квазистатикалық процесс ушын

$$\delta Q = C_V dT + P dV = C_V(T) dT + RT \frac{dV}{V}$$

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 ғәрезсиз болса аңлатпа жеңил интегралланады:

$$S = C_V \ln T + R \ln V + \text{const.}$$

Егер газдың ν 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 ғәрезли болыуы мүмкин**. Бул турақлыны анықлағанда энтропия S ти бөлекшелер санына (ямаса моллер саны ν 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 байланыслы 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 тұрақты энтропияда жүретуғын процесс болып табылады. Солықтан бұндай процессти **изоэнтропиялық** процесс деп те атайды.

Энтропияның физикалық мәнісі. (19-2) формуласын изотермалық процестеги энтропияның өзгерісін есеплеу үшін қолланамыз. Бұл жағдайда газдың энергиялық халы өзгеріссіз қалады, ал характеристикалардың мүмкін болған өзгерістері көлемнің өзгерісіне байланысты. Бұл 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

$$S_2 - S_1 = R(\ln V_2 - \ln V_1) = R \ln(V_2/V_1). \quad (19-6)$$

Бұл формуланы бұннан былай түрлендіріу үшін тең салмақтық халдағы газ ийелеп тұрған көлем менен кеңістіктегі микрохаллар саны арасындағы байланысты пайдаланыу керек. Бұл байланыс (5-6) формуласы $\{ \Gamma_0 = N!/(N-n)! \}$ менен беріледі. 1 молдегі бөлекшелер саны Авагадро саны N_A ға тең. Соңлықтан (19-6) ға кириуші V_1 хәм V_2 көлемлері үшін (5-6) формула төмендегі түрге ийе болады:

$$\Gamma_{01} = N_1!/(N_1 - N_A)!, \quad \Gamma_{02} = N_2!/(N_2 - N_A)!. \quad (19-7)$$

Бұл жерде $N_1 = V_1/1^3$, $N_2 = V_2/1^3$, $1 = 10^{-10}$ м. Соңлықтан (5-11) Стирлинг формуласын пайдаланып

$$\Gamma_{02}/\Gamma_{01} = \frac{N_2!(N_1 - N_A)!}{N_1!(N_2 - N_A)!} * \frac{(N_2/e)^{N_2} [(N_1 - N_A)/e]^{N_1 - N_A}}{(N_1/e)^{N_1} [(N_2 - N_A)/e]^{N_2 - N_A}}. \quad (19-8)$$

Күшли қысылмаған газ изертленеді. Онда $N_1 \gg N_A$, $N_2 \gg N_A$. Соңлықтан дәрежедегі N_1 менен N_2 ге салыстырғанда N_A ны есепке алмауға болады. (19-8) дің 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

$$\ln(V_2/V_1) = (R/N_A) \ln(\Gamma_{02}/\Gamma_{01}). \quad (19-10)$$

Бұл аңлатпаны (18-6) ға қойсақ

$$S_2 - S_1 = (R/N_A) \ln(\Gamma_{02}/\Gamma_{01}) = k \ln \Gamma_{02} - k \ln \Gamma_{01}, \quad (19-11)$$

бұл жерде $R/N_A = k$ - Больцман тұрақтысы.

(19-11) формуласының түрі мынадай пикирдің туғылыуына алып келеді:

Энтропия қарап атырған мактрөхалды пайда ететугын микрохаллар санының логарифми менен анықланады:

$$S = k \ln \Gamma. \quad (19-12)$$

Бул теңлік Больцман формуласы деп аталады.

Жоқарыда келтирилген талқылаулар Больцман формуласының дәлили болып табылмайды. Бул формула: 1) идеал газ хәм кеңісліктегі микрохаллар; 2) қайтымлы процесслер ушын дұрыс. (19-12) ге ықтыярлы турақлы санды қосып қойыу мүмкін. Бірақ бул турақлы санның мәнісін биз нолге тең деп есапладық.

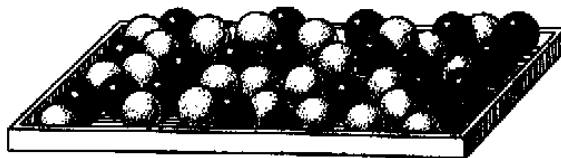
(19-12)-формула энтропияға көргізбелі түр береді:

Система қанша дәрежеде тәртіпке салынған болса, мактрөхалды пайда ететугын микрохаллар саны соншама дәрежеде аз болады. Демек энтропия системаның тәртіпке салыныуының өлшемі болып табылады. Система тең салмақлық халға келгенде энтропия өзінің максимум мәнісін жетеді.

Демек өз-өзіне қойылған система тең салмақлық халына қарай қозғалады, яғни өз-өзіне қойылған системада энтропияның мәнісі кемеймейді. Бул термодинамиканың екінші басламасының анықтамаларының биі болып табылады.



а)



б)

2-18 сүүрет. Тәртіп пенен тәртіпсізлік арасындағы қайтымсызлықты сәулендиретуғын сүүрет.

Энтропия менен системадағы тәртіпсізліктің байланысы хақында бірқанша мысаллар келтиремиз.

Механикалық энергияны жыллылық энергиясына айландырыу тәртіпті қозғалыс энергиясын тәртіпсіз қозғалыс энергиясына айландырыу болып табылады. Бір бирине қарама-қарсы болған бул екі процесстің теңдей хуқыққа ийе емес екенлігін аңсат түсиниуге болады. Тәртіпті қозғалыс энергиясын тәртіпсіз қозғалыс энергиясына айландырыу тәртіпсіз қозғалыс энергиясын тәртіпті озғалыс энергиясына айландырыудан салыстырмас дәрежеде жеңіл.

Келесі мысал бул жағдайды аңсат түсіндіреді. Қара хәм ақ шариклер салынған қутыны көз алдымызға келтиремиз (сүүретте көрсетілген). Дәслеп қара шариклер қутының бір тәре-

пинде, ал ақ шариклер қутының екінші ярымында жайласқан болсын. Қутыны силксек шариклер араласып кетеді. Қутыны әйуайы сикий шариклерді толық тәртіпсізлікке алып келді. Бірақ ұсындай силкий менен шариклердің жайғасыуларындағы тәртіпті қайта тиклей алмаймыз.

Бундай өзине тән қайтымсызлық қалеген молекулалық системада анық көринеди.

Усы кубылыс пенен жыллылық процесслердің қайтымсызлығы байланыссы: бундай процесслер тәртіпсіздіклердің артыуы бағытында жүреді. Демек жыллылық процесслерінің қайтымсызлығы тәртіп пенен тәртіпсіздіктің қайтымсызлығы менен тиккелей байланыссы екен деп жууымақ шығарамыз.

Идеал газ процеслеріндегі 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 процестеги энтропияның өзгерісі (19-6) формуласы жәрдеминде әмелге асырылады. Көлем үлкейгенде энтропия өседі, киширейгенде - кемейеді. Бул нәтийжени аңсат түсиниуе болады: көлем үлкейгенде бөлекшелер ушын орынлар, демек микрохаллар саны көбейеді.

Изохоралы процесте ($dV=0$)

$$S_2 - S_1 = C_V \ln(T_2/T_1) \quad (19-14)$$

температураның өсиуі менен энтропия үлкейеді. Бул нәтийже былайынша түсиндириледи: температура көтерилгенде бөлекшелердің орташа энергиясы өседі, сонлықтан мүмкин болған энергиялық халлар саны артады.

Адиабаталық процесте (19-13) тен аламыз

$$S_2 - S_1 = C_V \ln(T_2/T_1) + R \ln \frac{V_2}{V_1}. \quad (19-15)$$

Соның менен бирге

$$T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_2^{\gamma-1}, \quad \gamma = \frac{C_p}{C_V}.$$

Сонлықтан $\ln(T_2/T_1) = (\gamma-1) \ln \frac{V_1}{V_2} = -(\gamma-1) \ln \frac{V_2}{V_1}$. Онда (19-15) мына түрге келеді ($-C_p + C_V + R = 0$ екенлиги есапқа алынады):

$$S_2 - S_1 = \left\{ -C_V \left(\frac{C_p}{C_V} - 1 \right) + R \right\} \ln \frac{V_2}{V_1} = 0. \quad (19-16)$$

Демек адиабаталық қайтымлы процесте энтропия өзгермейді.

Газдің адиабаталық кеңейиуінде көлемнің үлкейиуіне байланыссы энтропия өседі, бірақ ұсының менен қатар бақланатұғын температураны төменлеуі салдарынан энтропия кемейеді хам ұсы еки тенденция бир бирин

толығы менен теңдестиреди.

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 жетисиуіи 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 өзгериуіи менен өзгериске ушырайды хәм сыртқы шараятларға сәйкес келиуіи максималлық мәнисине жетеді.

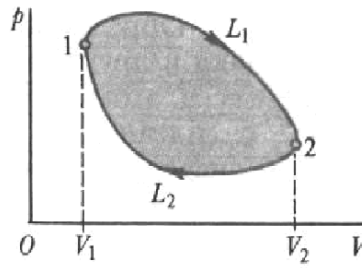
Энтропия берілген макрохалға сәйкес келиуіи микрохаллар санының логарифми менен анықланады.

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. Температуралардык абсолют термодинамикалық шкаласы.

Анықламасы: Система өзіннің дәслепки халына қайтып келетуғын процесс цикллық процесс деп аталады. Цикл процесслер диаграммасында туйық иймеклик түрінде сүүретленеди (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 тутастыруышы сызықтар болып табылады.



2-19 сүүрет. Цикл

Цикл жумысы. 1-халдан баслап саат стрелкасы багытында жүрип циклды әмелге асырамыз. Усында исленген жумыс:

$$A = \int_{L_1}^{(2)} p dV + \int_{L_2}^{(1)} p dV. \quad (20-1)$$

Биринши интеграл $V_1, V_2, 2, 1$ сызығы 1 нокаты хәм V_1 менен қоршалған майданға тең. Ал екінши интеграл болса $V_1, V_2, 2, 1$ сызығы 1 нокаты, V_1 менен қоршалған майданға тең хәм белгиси терис. Сонлықтан A жумысының мәніси 1_1 хәм 1_2 сызықлары менен шегараланған майданға тең.

Бул параграфтағы циклға берилген анықлама, жумыстың 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 мәніси:

Циклдағы исленген барлық жумыс системаға берилген жыллылық есабынан орынланады. Циклдың бир бөлиминде жыллылық системаға бериледи, екінши бөлиминде системадан алынады. Циклды саат тилинің қозғалысы багытында шөлкемлестирсе, системаға берилген жыллылық муғдары системадан алынған жыллылық муғдарынан артық болады. Бул жағдайда система оң жумыс истейди.

Ал циклди саат тили қозғалысы багытына қарама-қарсы бағытта 1-ноқаттан 2-ноқатқа қарай дәслеп 1_2 сызығы менен жүрип, 1_1 сызығы менен қайтып келиў менен шөлкемлестирсе исленген жумыс абсолют мәніси бойынша дәслепки жағдайдағыдай, ал белгиси терис белгиге ийе болады.

Бундай жағдайда системаның өзі жұмыс іслемейді, ал система үстiнен жұмыс ісленедi. Система жұмысты жыллылыққа айландырады: циклдің бир бөлімінде системаға жыллылық келіп түседі, ал екінші бөлімінде системадан кірген жыллылыққа қарағанда көбірек жыллылық шығады. Системаның өзі циклдан кейін өзінің дәслепкі халына қайтып келеді.

Циклдың хәр бир нокатында системаның температурасы хал теңлемесі тийкарында анықланады. Улыұма жағдайда температура нокаттан нокатқа өткенде өзгереді, хәр бир нокатта температура сәйкес термостат тәрeпiнен тәмийiнленеді. Сонлықтан система тәрeпiнен циклдың пайда етилиұи ушын системаны өзгермелі температураға ийе термостатқа қойыұ ямаса бир термостаттан басқа температуралы термостатқа өтиұді көз алдымызға келтириұимиз керек. Екінші көз-қарас көргізбелірек. Себебі бул жағдайда турақлы түрде пайдаланылатуғын жыллылық беріұши хәм жыллылық қабыл етиұши дүзиліслер хәққында айтыұға мүмкіншілік болады.

Циклдың қайсы нокатында система жыллылық алатуғынлығы, қайсысында жыллылық беретуғынлығын айтыұ қыйын. Принципінде әпиұайы жуұап беріұге болады: система термостатқа $\delta Q < 0$ болған нокатларда жыллылық қабыллағышқа жыллылық береді, ал $\delta Q > 0$ нокатларда жыллылық беріұши дүзилістен жылылық алады. Яғный $dU + pdV < 0$ болған жағдайда система жыллылық береді, $dU + pdV > 0$ болғанда жыллылық алады.

Циклдағы системаның жыллылық беретуғын нокатлары менен жыллылық алатуғын нокатларын айырып туратуғын нокат $dU + pdV = 0$ теңлемесін шешіұ арқалы анықланады. Бул шешім циклдің түрине, хал теңлемесіне ғәрезлі болып аңсатлық пенен алынбайды. Төменде бул нокатларды графикалық жол менен алыұға тырысамыз.

Пайдалы тәсір коэффициенті. Цикллық процесті орынлаұшы система өзінің әхмийеті бойынша термостаттан алатуғын жылылықты жұмысқа айландырыұшы машина болып табылады. Термостаттан алынған жыллылықтың жұмысқа айланған бөлімі қаншама көп болса машина соншама *эффективлі* болады. Машинаның эффективлілігі бир циклда ісленген жұмыс A ның термостаттан алынған жыллылық мұғдары $Q^{(+)}$ қа қатнасы болған пайдалы тәсір коэффициенті η менен тәріпленеді:

$$\eta = \frac{A}{Q^{(+)}}. \quad (20-5)$$

$Q^{(+)}$ термостатлардан системаға берілген жыллылық. Бул шаманың белгісі оң. (20-4) формуласын былай көшіріп жазаңыз:

$$\oint \delta Q = \int_{(+)} \delta Q + \int_{(-)} \delta Q = Q^{(+)} + Q^{(-)}. \quad (20-6)$$

Бул жерде $\int_{(+)}$ хәм $\int_{(-)}$ интеграллары циклдың системаға сәйкес жыллылық келіп түсетуғын хәм жыллылық алып кетілетуғын участкалар бойынша алынған. $Q^{(-)}$ - машинадан шығыұшы жыллылық мұғдары (белгісі теріс). (20-6) есапқа алынған жағдайда пайдалы тәсір коэффициенті былай жазылады:

$$\eta = \frac{Q^{(+)} + Q^{(-)}}{Q^{(+)}} = 1 + \frac{Q^{(-)}}{Q^{(+)}}. \quad (20-7)$$

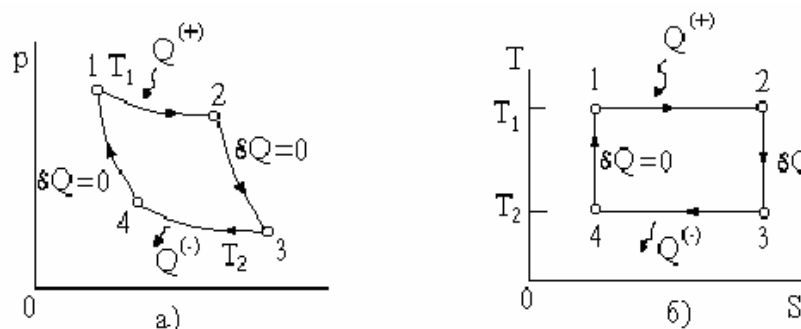
Бул шама барлық ұақытта да 1 ден кіші, себебі $Q^{(-)}$ теріс белгіге ийе.

Карно цикли. Карно цикли T_1 хэм T_2 температураларындағы еки изотермадан хэм еки адиабатадан турады. Циклдің бағыты стрелкалар менен көрсетилген. Карно циклын орынлау үшін еки термостат керек. Жоқары температуралы T_1 термостаты *жыллылық бериуши*, ал T_2 салыстырмалы төмен температураға ийе термостат *жыллылық қабыллаушы* деп аталады. Адиабаталық участкалар аркалы өткенде система сырттан изоляцияланған болыуы шөрт.

Идеал газ жағдайында $Q^{(+)}$ хэм $Q^{(-)}$ лерди аңсат есаплауға болады. 1-2 участкасындағы жыллылық бериуши дүзилистен алынған жыллылық

$$Q^{(+)} = \int_{(1)}^{(2)} \delta Q = \int_{(1)}^{(2)} dU + \int_{(1)}^{(2)} p dV = R T_1 \ln(V_1/V_2). \quad (20-8)$$

Изотермалық процестеги ишки энергияның өзгерисиниң нолге тең екенлиги есапқа алынған. 3-4 участкада система жыллықты жыллылық қабыллағыш дүзилиске береді.



2-20 сүүрет. а) Карно цикли. б) T хэм S өзгермелилериндеги Карно цикли схемасы.

$$Q^{(-)} = \int_{(3)}^{(4)} \delta Q = R T_2 \ln(V_4/V_3). \quad (20-9)$$

$TV^{\gamma-1} = \text{const}$ теңлемесинен

$$T_1 V_2^{\gamma-1} = T_2 V_3^{\gamma-1}, T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_4^{\gamma-1}. \quad (20-10)$$

Бул еки аңлатпаның шөп тәрөплерин шөп тәрөплерине, оң тәрөплерин оң тәрөплерине ағзама-ағза бөлип, 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) лерди есапқа алғанда былай жазылады:

$$\eta = 1 + \frac{T_2}{T_1}. \quad (20-13)$$

Бул формула қайтымлы Карно цикли үшін дурыс.

Пайдалы тәсир коэффициентин энтропия жәрдеминде есаплау. Энтропияның анықтамасы бойынша

$$\delta Q = T dS. \quad (20-14)$$

Сонлықтан

$$Q^{(+)} = \int_{(1)}^{(2)} \delta Q = T_1 \int_{(1)}^{(2)} dS = T_1(S_2 - S_1), \quad Q^{(-)} = \int_{(3)}^{(4)} \delta Q = T_2 \int_{(3)}^{(4)} dS = T_2(S_4 - S_3). \quad (20-15)$$

Адиабаталық қайтымлы процесте энтропияның өзгермейтуғынлығынын есапка 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 берилген жыллылық толығы менен исленген жұмыс ушын жұмсалатуғын көп санлы процесслер бар. Бирақ бундай процесслер циклық емес хәм сонлықтан олар ҳаққында 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 берилген жыллылықтың есабынан орынланады.

Тек ғана бир жыллылық резервуары менен жыллылық алмасыўдың нәтийжесинде бирден бир нәтийжеси жұмыс ислеў болған циклық процесстиң жүзеге келиўи мүмкин емес (термодинамиканың екінши басламасының Кельвин тәрәпинен айтылыўы).

Бирден бир нәтийжеси төмен қыздырылған денеден жоқары қыздырылған денеге жыллылықтың өтиўи болып табылатуғын циклық процесстиң жүзеге келиўи мүмкин емес (термодинамиканың екінши басламасының Клаузиус тәрәпинен айтылыўы).

§ 2-21. Температуралардың абсолют термодинамикалық шкаласы

Карноның биринши теоремасының мазмуны төмендегиден ибарат:

Карно циклында ислеўши барлық машиналар бирдей пайдалы тәсир коэффициентине ийе болады.

Басқаша Карноның биринши теоремасы былайынша айтылады:

Карно циклинің пайдалы тәсир коэффициенти циклди жүзеге келтириўши

дүзилиске хәм пайдаланылатуғын заттың тәбиятына байланыссы емес.

(20-13) формуласынан жоқарыда келтирилген анықламаны былайынша толтырамыз:

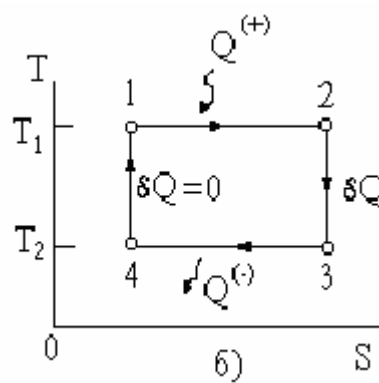
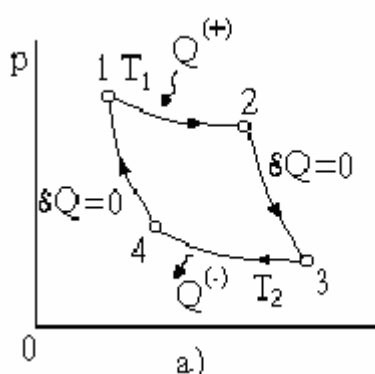
Карно циклинің пайдалы тәсир коэффициенті цикли жүзеге келтиріуші дүзилиске хәм пайдаланылатуғын заттың тәбиятына байланыссы емес, ал жыллылық бериуші менен жыллылық қабыл етиуші дүзилистердің температураларының қатнасына ғәрезли. Пайдалы тәсир коэффициенті барлық ўақытта да 1 ден киши шама хәм 1 ге жыллылық қабыллауші дүзилистің температурасы нолге умтылғанда жақынласады.

Пайдалы тәсир коэффициентінің

$$\eta = [Q^{(+)} + Q^{(-)}] / Q^{(+)} = 1 + \frac{Q^{(-)}}{Q^{(+)}} \quad (22-1)$$

екенлиги хәм оның температурасы T_1 болған жыллылық бериуші хәм температурасы T_2 болған жыллылық қабыл етиуші дүзилистерине ийе болған барлық қайтымлы машиналар ушын бирдей болатуғынлығы дәлилленген еди. Сонлықтан $\frac{Q^{(-)}}{Q^{(+)}}$ қатнасы тек ғана T_1 хәм T_2 температураларының функциясы болады. Демек

$$\frac{Q^{(-)}}{Q^{(+)}} = f(T_2, T_1).$$



(22-2)

Бул жерде T эмперикалық шкаладағы температура.

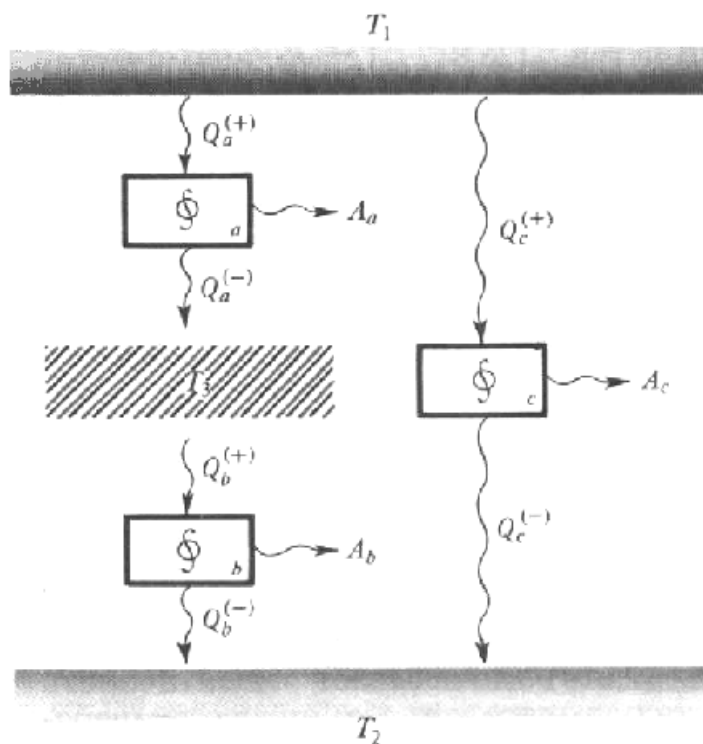
T_1 менен T_2 температуралары арасындағы интервалдағы T_3 температуралы базы бир дене болсын. Бул дене T_2 температурасына салыстырғанда жыллылық бериуші, ал T_1 температурасына салыстырғанда жыллылық қабыллағыш болып хызмет етиуі мүмкин. Бул денени сүүретте көрсетилгендей етип қолланамыз. а хәм б машиналары қайтымлы машиналар болып табылады.

а хәм б қайтымлы машиналар пайдалы тәсир коэффициенті машинаның пайдалы тәсир коэффициентіне тең бир қайтымлы машинаны пайда етеди. Бул

$$Q_a^{(+)} = Q_c^{(+)}, \quad Q_b^{(-)} = Q_c^{(-)}, \quad Q_a^{(-)} = -Q_b^{(+)}, \quad A_a + A_b = A_c. \quad (22-3)$$

(21-2) бул машиналар ушын мынадай түрге ийе болады:

$$Q_c^{(-)} / Q_c^{(+)} = f(T_2, T_1), \quad Q_a^{(-)} / Q_a^{(+)} = f(T_3, T_1), \quad Q_b^{(-)} / Q_b^{(+)} = f(T_2, T_3). \quad (22-4)$$



2-21 сүүрет. Температуралардың термодинамикалық шкаласын анықлау үшін арналған сызылма.

Буннан (21-3) ти есапка алып

$$f(T_2, T_1) = Q_c^{(-)}/Q_c^{(+)} = Q_b^{(-)}/Q_b^{(+)} = -(Q_b^{(-)}/Q_b^{(+)})(Q_a^{(-)}/Q_a^{(+)} = f(T_2, T_3) f(T_3, T_1). \quad (22-5)$$

Бул теңликтің оң тәрепи T_3 ке байланыссыз. Сонлықтан (22-5) теги T_3 қысқартуғындай функция болыуы керек. Бул

$$f(T_2, T_1) = -\varphi(T_2)/\varphi(T_1) \quad (22-6)$$

теңлигинің орынланыуының керек екенлигин көрсетеди. φ - жаңа функция. Солай етип Карно циклындағы жыллылық муғдарларының қатнасы

$$\frac{Q^{(-)}}{Q^{(+)}} = -\varphi(T_2)/\varphi(T_1) \quad (22-7)$$

түрінде болатуғынлығын көрдик.

$$\frac{Q^{(-)}}{Q^{(+)}} = -\varphi(T_2)/\varphi(T_1) \text{ қатнасы температуралардың эмпирикалық шкаласынан}$$

ғәрезсиз анық мәниске ийе болады. Сонлықтан Кельвин бул қатнасты сәйкес абсолют термодинамикалық температуралардың қатнасындай етип алыуды ұсынды, яғный

$$\varphi(T_2)/\varphi(T_1) = \frac{T_2}{T_1}. \quad (22-8)$$

(22-8) бойынша алынған температуралар шкаласы **абсолют термодинамикалық шкала**, ал T **абсолют термодинамикалық температура** деп аталады. Айқын эмпирикалық шкаладан ғәрезли емес болғанлықтан бул шкала абсолют шкала болып табылады. Бул шкаланы келтирип

шығарғанда улығымалық термодинамикалық қатнастар пайдаланылғанлықтан термодинамикалық шкала деп аталады. Абсолют термодинамикалық температура жәрдеминде Карно цикли менен ислейтуғын машинаның пайдалы тәсир коэффициенті (22-1) былай жазылады

$$\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1}. \quad (22-9)$$

(20-13) теги T температурасы идеал газ термометри бойынша анықланған еди. Сонлықтан (20-13) хәм (22-9) лердің бирдей екенлиги бул формулалардағы температуралардың бирдей екенлигин дәллилейди. Демек усы ўақытқа шекемги баянлаўда T хәрипи 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 бөлекшелердің энергиялар бойынша бөлистрилиўин тәриплейтуғын шама екенлигин де көрдик. Мысалы Больцман бөлистрилиўи формуласын былайынша жаза аламыз

$$n = n_0 \exp (-U/kT).$$

Бул формула жыллылық теңсалмақлығы жағдайында энергиясы U болған бөлекшелердің салыстырмалы санын (n/n_0) береді. Бул сан тек ғана температураға байланыслы болып тур.

Больцман формуласы $n = n_0 \exp (-U/kT)$ температураға терис мәниске ийе болыўға ғмүмкиншилик 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 $\ln (n/n_0) = - U/kT$ 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 ызамларға 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 заттын тәбиятынан) ғәрезсиз Карно цикли бойынша ислейтуғын барлық қайтымлы машиналар бирдей пайдалы тәсир коэффициентине ийе болады.

§ 2-22. Термодинамиканың екінші басламасы

Карноның екінші теоремасы. Клаузиус теңсізлігі. Энтропия. Термодинамиканың екінші басламасы. Термодинамиканың екінші басламасының статистикалық екенлігі. Қайтымсыз процесстердегі энтропияның өзгеріуі. Жұмыс істеудегі энтропияның тұтқан орны. Термодинамиканың екінші басламасы.

Карноның екінші теоремасы. Карно циклі менен іслеуші қайтымсыз машинаның пайдалы тәсір коэффициенті тап сондай жыллылық бериуші хәм жыллылық қабыл етиуші дүзиліслері бар қайтымлы машинаның пайдалы тәсір коэффициентінен барлық уақытта кем болатуғынлығын аңсат дәлиллеуге болады. Бул жағдайда бирдей Карно циклі бойынша ісleyтуғын қайтымлы хәм қайтымсыз машиналардың пайдалы тәсір коэффициенттерін салыстыруға хәкқында гәптиң кетип атырғанлығын еслетип өтемиз. Соның менен бирге пайдалы тәсір коэффициенті қайтымлы болған жағдайда қайтымсыз болған жағдайдағыдан кем болған басқа циклде іслеуші көп сандағы машиналардың бар екенлігіне дыққат аударамыз.

Енди

Карноның қайтымлы циклінің пайдалы тәсір коэффициентінің температуралары Карно цикліндағы қыздырғыш хәм салқынлатқышлардың температуралары менен бирдей болған қыздырғыш хәм салқынлатқышлары бар басқа қалеген қайтымлы циклдің пайдалы тәсір коэффициентінен үлкен болатуғынлығын

дәлиллеймиз. Бул ушын T хәм S өзгеріушілеріндегі цикллардың сүүретінен пайдаланамыз. Карно циклінен басқа цикл ійемкелігі $A_1A_2A_3A_4$ туұры мүйешлігі ишине сызылған. $\delta Q = TdS = dU + dA$ формуласынан цикл бойынша интеграллаудан кейін $\oint dU = 0$ екенлігін есапқа алып:

$$\oint \delta Q = \oint TdS = \oint dU + \oint dA = A.$$

Бул жағдайда Карно циклі ушын ійе 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 мұғдары

$$Q^{(+)} = \int_{A_1}^{A_2} dS = T_1 \int_{A_1}^{A_2} dS = T_1 (S_2 - S_1).$$

Сонлықтан Карно циклінің пайдалы тәсір коэффициенті

$$\eta_K = A_K / Q_K^{(+)} = (T_1 - T_2) / T_1 = 1 - \frac{T_2}{T_1}.$$

Бул формуланы бурын да алған едик.

Карно циклін сүүретлейтуғын туұры мүйешліктің ишіндегі басқа машинаның циклі 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

$$\eta = A/Q^{(+)} = \{A_K - \Delta_{1234}\}/\{Q_K^{(+)} - \Delta_{14}\}$$

$A_K = \eta_K Q^{(+)}$ екенлиги есапқа алып бул теңликти түрлендиремиз:

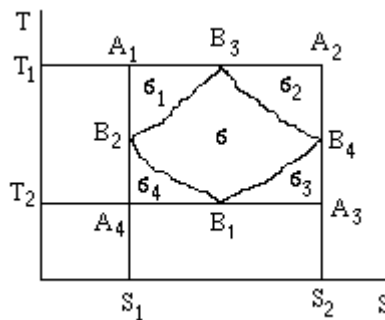
$$\begin{aligned} \eta &= \{\eta_K Q_K^{(+)} - \Delta_{14} - \Delta_{23}\}/\{Q_K^{(+)} - \Delta_{14}\} = \\ &= \{\eta_K(Q_K^{(+)} - \Delta_{14}) + \eta_K \Delta_{14} - \Delta_{14} - \Delta_{23}\}/\{Q_K^{(+)} - \Delta_{14}\} = \\ &= \eta_K - \Delta_{14}(1 - \eta_K)/\{Q_K^{(+)} - \Delta_{14}\} - \Delta_{23}/\{Q_K^{(+)} - \Delta_{14}\}. \end{aligned}$$

$\Delta_{23} = \sigma_2 - \sigma_3$. Демек $\eta \leq \eta_K$.

$\eta = \eta_K$ теңлиги $\Delta_4 = 0$ хәм $\Delta_{23} = 0$ болғанда орынланады. Бул жағдайда цикл Карно цикли болып табылады. Теорема дәлленди.

Карноның екінши теоремасының мазмунын математикалық түрде жазамыз.

Барлық жағдайда да пайдалы тәсир коэффициенті



2-22 сүүрет. Қайтымлы Карно цикли бойынша іслеуши машинаны пайдалы тәсир коэффициентінің максималлығын түсіндириу үшін арналған сүүрет.

$$\eta = [Q^{(+)} + Q^{(-)}]/Q^{(+)} = 1 + \frac{Q^{(-)}}{Q^{(+)}} \quad (23-1)$$

түрінде жазылады. Ал сондай жыллылық бериуши хәм жыллылық қабыл етиуши дүзилислери бар қайтымлы машина үшін

$$\eta = 1 - T_2/T_1$$

түрінде жазылатуғын еди. Жоқарыда дәлліленген теорема математикалық түрде былайынша жазылады:

$$1 + \frac{Q^{(-)}}{Q^{(+)}} \leq 1 - \frac{T_2}{T_1}. \quad (23-1)$$

Қайтадан өзгертіңкіреп жазсак

$$\frac{Q^{(-)}}{Q^{(+)}} \leq - \frac{T_2}{T_1}. \quad (23-2)$$

«-» белгиси $Q^{(-)}$ менен $Q^{(+)}$ ниң белгилериниң ҳәр қыйлылығына байланыслы.

$$Q^{(+)} / T_1 + Q^{(-)} / T_2 \leq 0 \quad (23-3)$$

түрінде көширип жазылған (23-2) Карно цикли ушын **Клаузиус теңсизлиги** деп аталады. **Теңлик белгиси қайтымлы процеске қойылады.** Бул теңсизликти ықтыярлы цикл ушын улыўмаластырыўға ҳәм теңлик белгисиниң тек ғана қайтымлы процесслер ушын қойыўға болатуғынлығын дәлллилеў мүмкин.

Базы бир жыллылық қабыл еткиш ҳәм жыллылық бергишке ийе Карно цикли бойынша ислеўши қайтымсыз машинаның пайдалы тәсир коэффициенти сондай жыллылық қабыл еткиш ҳәм жыллылық бергишке ийе Карно цикли бойынша ислеўши қайтымлы машинаның пайдалы тәсир коэффициентинен 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 коэффициентиниң 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 ҳалға алып келетуғын оның микрохалларының теңдей итималлыққа ийе екенлигинде.

Жоқарыда келтирилип шығарылған теңсизликти ықтыярлы циклге улыўмаластырамыз ҳәм теңлик белгисиниң тек қайтымлы цикл ушын қойылатуғынлығын дәлиллеймиз.

Клаузиус теңсизлиги. Схемасы сүўретте көрсетилгендей жұмыс ислейтуғын қурылысты қараймыз. T_1 резервуары тұрақлы температураға ийе болады. Бул резервуардан алынатуғын $\delta Q^{(+)}$ жыллылығы 1 арқалы белгиленген қайтымлы машинасына дәўирли түрде бериледи. Өз циклында бул машина δA_1 жұмысын ислейди ҳәм T температурада δQ жыллылығын 2 арқалы белгиленген цикллық машинасына берсин. Бул қайтымлы ямаса қайтымсыз қәлеген цикллық машина болсын ҳәм бир цикл ислесин. Улыўма түрде айтқанда температура T тұрақлы болып қалмайды ҳәм 2 саны менен белгиленген машина менен қоршаған орталықтағы болатуғын процесслерге байланыслы. 2 арқалы белгиленген машина өз цикли даўамында A_2 жұмысын исле-

син. 1 арқалы белгіленген машинаның цикли орынланатуғын уақыт 2 арқалы белгіленген машинаның цикли орынланатуғын уақыттан салыстырмас есе киши (буннан былай қысқалық үшін 1 машина хәм 2 машина деп белгилеймиз). Сонлықтан 1 машинаның бир цикли даўамында T температурасын турақлы деп есаплаў мүмкин.

1 машина өзиниң параметрлери бойынша 2 машинаның жумыс ислеўин тәмийинлей алатуғын болыўы шәрт.

1 машинаның бир цикл барысында ислеген жумысы

$$\delta A_1 = \delta Q^{(+)} \left(1 + \frac{T}{T_1}\right) = \delta Q^{(+)} \frac{T}{T_1} \left(\frac{T_1}{T} - 1\right) = \delta Q^{(+)} \left(\frac{T_1}{T} - 1\right) = \delta Q \left(\frac{T_1}{T} - 1\right). \quad (23-4)$$

Бул жерде (23-2) формуласы есапқа алынған. Бул формулада 1 қайтымлы машина үшін теңлик белгиси алынған. Егер 2 машинаға келип түсетуғын болса δQ жыллылығының белгиси оң мәниске ийе болады.

2 машинаның бир циклде ислеген жумысы A_2 улыўмалық болған (23-3) формула тийкарында былайынша бериледи:

$$A_2 = \oint \delta Q. \quad (23-5)$$

2 машинаның толық бир циклинде исленген жумыс

$$A = \oint \delta Q_1 + A_2 = \oint (\delta A_1 + \delta Q) = T_1 \oint \frac{\delta Q}{T}. \quad (23-6)$$

Бул 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 бир цикли бойынша интеграллаў нәзерде тутылған.

Кельвин принципи бойынша еки машинадан туратуғын система циклидң бирден бир нәтийжеси болған жумыс ислей алмайды. Бул циклда системадан жыллылықтың шығыўы жоқ (штрихланған сызық пенен усы еки машина да, усы еки машинаның жумыс ислеўи менен байланыслы болған барлық дүзиліслер қоршалған, демек анқлама бойынша штрихланған сызықтан жыллылықтың шығыўы орын алмайды). Демек

бундай системаның жумыс ислеўиниң бирден бир мүмкиншилиги системаға жыллылықтың келип түсиўи болып табылады ямаса ең ақырғы есапта система тәрәпинен исленген жумыстың нолге тең болыўы орын алады:
 $A \leq 0$.

(23-6) тийкарында хәм $T_1 = \text{const} > 0$ болғанлықтан бул теңсізлик

$$\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0 \quad (23-7)$$

түрине ийе болады. Бул 2 машина тәрәпинен орынланған ықтыярлы циклге тийисли болып **Клаузиус теңсізлиги** деп аталады хәм кәлеген цикл үшін орынланады.

Қайтымлы машиналар үшін (23-7) де теңлік белгисін алыу кереклігін, ал қайтымсыз машиналар үшін екі белгінің де орын алатуғынлығын дәлілдеуге болады. Солай етіп

Қайтымлы процесслер үшін (23-7) Клаузиус теңсізлігіндегі теңлік белгисі, ал қайтымсыз процесслер үшін екі белгі де орын алады.

(23-7) аңдатпасы қайтымлы процесслер үшін 1854-жылы Р.Ю.Клаузиус хәм В.Томсон тәрепинен алынды. Ал қайтымсыз процесслер үшін бул аңдатпаны 1862-1865 жыллары Клаузиус тийкарлады. Олар тәрепинен

илимге жыллылықтың энергияның басқа формаларына өтиу қабилет-лилиги сыпатында «энтропия» термини ендирилди.

Қайтымлы процесслер үшін (23-7) мынадай түрге ийе:

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = 0. \quad (23-8)$$

Демек бул жерде интеграл астында $\oint \frac{\delta Q}{T}$ толық дифференциалы тур:

$$\frac{\delta Q}{T} = dS. \quad (23-9)$$

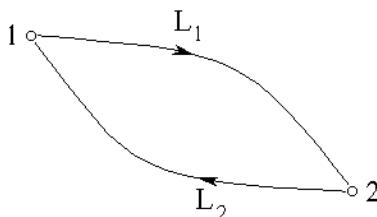
Бул жерде S аркалы энтропия белгиленген.

Демек жоқарыда келтирилип шығарылған идеал газ үшін энтропия түсиниги ықтыярлы жағдайлар үшін да дурыс болады екен. Энтропия үшін § 2-19 да идеал газ үшін айтылған-лардың барлығы да дурыс болады.

Термодинамиканың екінши басламасы. Мейли туйық система (бсқа системалардан изоляцияланған система) базы бир процессте сүүретте көрсетилген 1 халынан 2 халына өте-туғын болсын. Қайтымлы процесс жәрдемінде системаны 2 халынан 1 халына қайтарамыз. Бул үшін системаның изоляцияланғанлығын жоқ қылыуымыз керек. 1 халына қайтып келиу нәтийжесінде Клаузиус теңсізлігін қолланыу мүмкин болған цикл пайда болды:

1 ден 2 ге өтиуде L_1 жолында система изоляцияланған еди. Сонлықтан бул жол жүрилгенде алынған жыллылық δL_1 нолге тең хәм сәйкес интеграл да нолге тең. Екінши тәрептен 2 ден 1 ге қайтыуда (23-9) ға сәйкес интеграл астында турған аңдатпадағы $\delta Q/T = dS$ деп есаплау мүмкин. Онда (23-10) нан аламыз:

$$\int_{L_2}^{(1)} \frac{\delta Q}{T} = \int_{L_2}^{(1)} dS = S_1 - S_2 \leq 0$$



2-23 сүрет. Тұйық системалардағы энтропияның кемейеуінің дәлелі үшін арналған сүрет

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = \int_{L_1}^{(2)} \frac{\delta Q}{T} + \int_{L_2}^{(1)} \frac{\delta Q}{T} \leq 0. \quad (29-10)$$

яма

$$S_2 \leq S_1.$$

Демек

Тұйықланған система энтропиясы S_1 ге тең болған 1 халынан энтропиясы S_2 болған 2 халына өткенде энтропия өседі яма өзгермей қалады. Бул жағдай $\frac{\delta Q}{T} = dS$ формуласы менен аңлатылатуғын энтропияны бар болады деп тастыйықлау менен бирдей болған термодинамиканың екінші басламасының мазмұнын құрайды.

Қысқарақ түрде термодинамиканың екінші басламасы былайынша айтылады:

Тұйықланған системалардағы процесстерде энтропия кемеймейді. Бул тастыйықлау тек ғана изоляцияланған системалар үшін дурыс. Процесстің характерине байланыссыз изоляцияланбаған системаларда энтропияның өсуі де, өзгермей қалуы да, кемейуі де мүмкін.

Изоляцияланған системаларда энтропия тек қайтымлы процесстерде өзгермей қалады. Қайтымсыз процесстерде энтропия кемеймейді. Өз өзіне қойылған изоляцияланған системаларда процесстер қайтымсыз жүретуғынлығы

изоляцияланған система энтропиясының барлық уақытта өсетуғынлығын, ал энтропияның өсуі системаның термодинамикалық тең салмақлыққа жақынлағанлығын билдиреді. Системаның теңсалмақлық халға жақынлауының ең итимал халға жақынлау екенлігін еске түсіремиз.

§ 2-23. Термодинамиканың екінші басламасына берілген анықтамалар

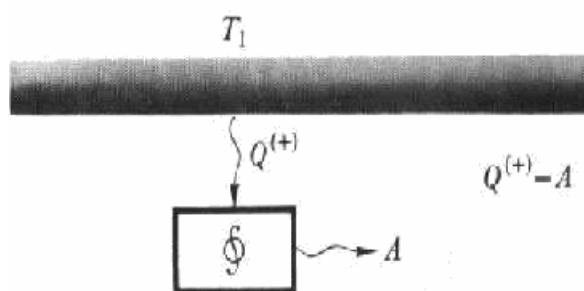
Биз дәлел термодинамиканың бірінші хәм екінші басламалары хақында улыўма түрде талқылау беремиз.

Термодинамиканың бірінші басламасы тәбиятта процесстердің бағыты хақында хешқандай мағлыўмат бермейді. Изоляцияланған система үшін бірінші баслама барлық процесстерде усы системаның энергиясының турақлы болып қалуын талап етеді. Егер системаның екі халын 1- хәм 2-халлар деп белгилесек бірінші баслама системаның 1-халдан 2-ге яма 2-халдың 1-халға өтуі хақында айта алмайды. Улыўма алғанда бірінші басламаның жәрдемінде изоляцияланған системада қандай да бир процесстің болатуғынлығы яма болмайтұғынлығы хақында хеш нәрсе айту мүмкін емес.

Мейли адиабаталық изоляцияланған система бир бири менен тәсирлесетуғын, бірақ басқа денелер менен тәсир етисе алмайтуғын еки денеден туратуғын болсын. Бундай жағдайда усы еки дене арасындағы жыллылық алмасыуы $Q_1 = -Q_2$ шәртіне бағынады. Бир дене тәрәпинен алынған Q_1 жыллылығы екинши дене тәрәпинен берилген $-Q_2$ жыллылығына тең. Жыллылықтың қай бағытта өтетуғынлығын термодинамиканың биринши басламасы айта алмайды. Жыллылықтың төмен қыздырылған денеден жоқары қыздырылған денеге өтиуі биринши басламаға қайшы келмес еди. Температураның санлық тәрәпи термодинамиканың биринши басламасы ушын жат мәселе болып табылады. Сонлықтан биринши баслама температураның рационал болған шкалаларының биреуіне де алып келмеди.

Термодинамиканың биринши басламасы болса процесслердің бағыты туұралы айтыуға мүмкиншилик береді. Бірақ екинши басламаның әхмийети тек усының менен жуұмақланбайды. Екинши баслама температураның санлық өлшеми ҳаққындағы мәселениң шешилиуіне хәм термометрлик дене менен термометрдің қурылысынан ғәрезсиз болған рационал температуралық шкаланы пайда етиуге алып келеди. Екинши баслама биринши баслама менен биргеликте денелердің көплеген макроскопиялық параметрлерлери арасындағы дәл санлық қатнастарды орнатады. Усындай дәл қатнастардың барлығы **термодинамикалық қатнастар** деп аталады.

Термодинамиканың екинши басламасының тийкарын салыушы француз инженері менен физиги Соди Карно болып табылады. Ол жыллылықтың жұмысқа айланыу шәртлерин изертледі. Бірақ ол теплород көз-қарасында турғанлықтан термодинамиканың екинши басламасына дәл анықлама бере алған жоқ. Анықлама беріу XIX әсирдің орталарында немис физиги Рудольф Клаузиус хәм шотландия физиги Вильям Томсон (лорд Кельвин) тәрәпинен бир биринен ғәрезсиз түрде берилди. Олар термодинамиканың екинши басламасын анықлайтуғын тийкаргы постулатты қәлиплестирди хәм бул постулаттан баслы нәтижелерди шығарды.



2-24 сүүрет. Кельвин формулировкасындағы термодинамиканың екинши басламасының схема түріндегі сәулеленіуі.

Бул сүүретте көрсетилген процесстің әмелге асыуы мүмкин емес.

Термодинамиканың екинши басламасына В.Томсон (лорд Кельвин) 1851-жылы анықлама түрінде берди. (20-7) формуласы пайдалы тәсир коэффициентинің 1 ден артық болмайтуғынлығын көрсетеди. Бірақ бул формула пайдалы тәсир коэффициентинің 1 тең болыуының мүмкинлигин байкарламайды. Егер $\delta Q^{(-)} = 0$ болса п.т.к. 1 ге тең болыуы керек. Бул жағдайда машинаға келип түскен жыллылық толығы менен жұмысқа айланыуы шәрт. **Кельвин принципі** деп келеси тастыйықлауға айтамыз:

Бир жыллылық резервуары менен жыллылық алмасыу арқалы жұмыс атқаратуғын цикллық процесс мүмкин емес. Базы бир муғдардағы жыллылықтың жұмысқа айланыуы белгили бир муғдардағы жыллылықтың қыздырғыштан салқынлатқышқа берилиуі менен әмелге асады.

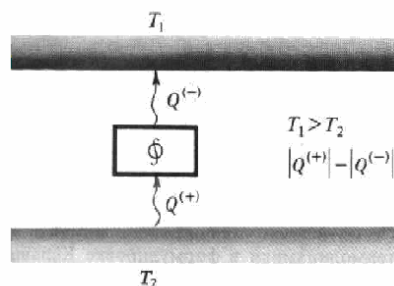
Және бир анықлама Клаузиус тәрәпинен 1850-жылы берилип, төмендегиден турады:

Бирден бир нәтижеси төмен қыздырылған денеден жоқары қыздырылған де-

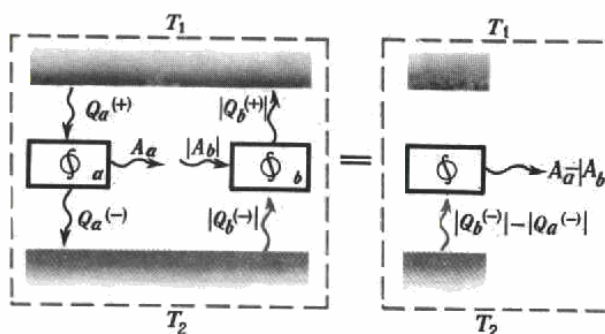
неге жыллылық бериў болып табылатуғын цикллық процесстин жүзеге келиўи мүмкин емес.

Бул анықламада термодинамиканың екінши басламасының дурыслығы анық көринеди. Салқын денеден өзинен өзи жыллылық бөлинип шығып усы жыллылықтың температурасы жоқары болған денеге берилиўи мүмкин емес.

Еки анықлама да эквивалент болып табылады. Хәтте Кельвинниң өз формулировкасын Клаузиус формулировкасынан тек формасы жағынан парқланатығынын атап өтти.



2-25 сүүрет. Термодинамиканың екінши басламасының Клаузиус бойынша сәўлелениўи. Бул сүүретте сәўлеленген процесстин әмелге асыўы мүмкин емес.



2-26 сүүрет. Термодинамиканың биринши басламасына Кельвин хәм Клаузиус тәрәпинен берилген анықламалардың эквивалетлиги дәллиллеўге қолланылатуғын сүүрет.

§ 2-24. Термодинамикалық потенциаллар хәм термодинамикалық орнықтылық шәртлери

Математиканың bazı 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:

$$\begin{aligned} dz &= \frac{\partial z}{\partial x} dx + \frac{\partial z}{\partial y} dy, \\ dy &= \frac{\partial y}{\partial x} dx + \frac{\partial y}{\partial z} dz, \\ dx &= \frac{\partial x}{\partial y} dy + \frac{\partial x}{\partial z} dz. \end{aligned} \quad (A1)$$

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 « функциясына ийе болайық. Бундай жағдайларда бул функциялардың толық дифференциаллары төмендегидей түрлерге ийе болады:

$$\begin{aligned} dF &= \frac{\partial F}{\partial x} dx + \frac{\partial F}{\partial y} dy, \\ dF &= \frac{\partial F}{\partial x} dx + \frac{\partial F}{\partial z} dz. \end{aligned}$$

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 трақлы болғанда алынған. Термодинамикада қәтелиқ жиберийди болдыраў ушын туўынды қаўсырмаға алып, трақлы шаманы төмендеги индекс түринде жазады. Мысалы жоқарыда келтирилген аңлатпалар термодинамикада былай жазылады:

$$\begin{aligned} dF &= \left(\frac{\partial F}{\partial x} \right)_y dx + \left(\frac{\partial F}{\partial y} \right)_x dy, \\ dF &= \left(\frac{\partial F}{\partial x} \right)_z dx + \left(\frac{\partial F}{\partial z} \right)_x dz. \end{aligned}$$

Енди қәтеликтиң жиберилиўи мүмкин емес хәм

$$\left(\frac{\partial F}{\partial x} \right)_y \neq \left(\frac{\partial F}{\partial x} \right)_z$$

екенлиги көринип тур.

Егер усы шәррти пайдаланатуғын болсақ (A1) аңлатпаларынан дара туўындылар арасындағы төмендегидей қатнасларды 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 хәм

$$d\Phi = Pdx + Qdy$$

түринде жазылатуғынлығы, сондай-ақ P менен 1 лардың x пенен y тиң белгили функциялары болса анықлама бойынша хәм толық дифференциаллардың қасиетлеринен

$$P = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial x}\right)_y, \quad Q = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial y}\right)_x, \quad \left(\frac{\partial P}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial Q}{\partial x}\right)_y.$$

Термодинамикалық функцияның анықламасы. Хал функциялары **термодинамикалық функциялар** деп аталады. Термодинамикалық функциялардың саны оғада көп. Егерде термодинамикалық функциялардың биреуі 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 хәм энтропия S деп аталыушы 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 әхмийетке ийе емес болып шығады. Бирақ термодинамикалық хал функциялары арасында айрықша әхмийетке 1882-жылы Гельмгольц тәрәпинен келтирилип шығарылған еркин энергия « ийе болады. (24-1) ди былай көширип жазамыз

$$\delta A = pdV = -dU + TdS.$$

Изотермалық процессте ($T = \text{const}$) система тәрәпинен исленген жұмыс былайынша жазылуы мүмкин:

$$\delta A = -d(U - TS) = -dF. \quad (24-2)$$

Демек изотермалық процесстеги исленген шексиз киши жұмыс толық дифференциал, ал шамасы кері 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 өзі де хал функциясы болып табылады.

Изотермалық процессте еркин энергия потенциал энергияның орнын ийелейди. Терис белги менен алынған оның өзгериси исленген жұмысқа тең. Бул тек изотермалық процессте орын алады. Ықтыярлы процессте жұмыс еркин

энергияның өзгерісінге тең емес.

Гиббстің термодинамикалық функциясы. Бұл функция

$$G = F + pV = H - TS \quad (24-4)$$

теңлігі түрінде анықланады. Бұл жерде

$$H = U + pV \quad (16-7)$$

энтальпия деп аталатынын хал функциясы еді.

U, H, F, G термодинамикалық функцияларының барлығын да p, V, T, S өзгеріушілерінің екеуінің функциясы сыпатында көрсетіу мүмкін. Басқа сөз бенен айтқанда p, V, T, S өзгеріушілері екі қатнас - хал теңлемесі хәм термодинамикалық теңлік пенен байланысқан. Сонлықтан олардың екеуі ғана ғәрезсіз болыуы мүмкін.

Термодинамикалық функциялардың толық дифференциалларын есаплаймыз. dU толық дифференциалы

$$dU = TdS - pdV. \quad (24-5)$$

Қалғанлары аңсат есапланады:

$$dH = dU + pdV + Vdp = TdS + Vdp. \quad (24-6)$$

$$dF = -SdT - pdV. \quad (24-7)$$

$$dG = -SdT + Vdp. \quad (24-8)$$

Кейінгі төрт теңдіктен

$$\begin{aligned} T &= \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V, \quad -p = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S, \quad \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S = - \left(\frac{\partial p}{\partial S} \right)_V, \\ T &= \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_p, \quad V = \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_S, \quad \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_S = - \left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_p, \\ -S &= \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V, \quad -p = \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = - \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V, \\ -S &= \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p, \quad V = \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T = - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p. \end{aligned} \quad (24-9)$$

Бұл теңдіклер **Максвелл қатнастары** деп аталады.

Термодинамикалық потенциаллар. (23-5) формуладан егер U ишки энергия S хәм V улыұмаласқан координаталар [яғный $U = U(S, V)$ түрінде] аркалы аңлатылған потенциал энергия сыпатында қаралатуғын болса T менен p ның улыұмаластырылған күшлердің орнын ийелейтуғынлығы көринип тур. Бұл $U(S, V)$ ны **термодинамикалық потенциал** деп қарауға мүмкіншилиік береді. Бирақ бұл жағдайдың (ишки энергия U ушын) тек ғана ғәрезсіз өзгеріушілер сыпатында энтропия S пенен көлем V алынғанда дурыс болатуғынлығын еслетип

өтеміз. Ғәрезсиз өзгериўшилер басқаша сайлап алынғанда басқа функциялар термодинамикалық функцияларға айналады. Жоқарыда келтирилген формуларда (S, p) өзгериўшилерине қарата энтальпия H, (T, V) өзгериўшилерине қарата еркин энергия F, ал (T, p) өзгериўшилерине қарата Гиббстың термодинамикалық потенциалы G термодинамикалық потенциал болып табылады.

Ишки энергияның, энтальпияның хәм энтропияның дифференциалларының басқа түри. Хәр қыйлы өзгериўшилерде dU, dH хәм dS дифференциалларын жоқарыда келтирилген түрлерден басқа түрлерде көретиўге мүмкиншилик туўады. Мысалы заттың ишки 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 аңлатпа 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 есап-лап, 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 теңдик Максвелл қатнастарынан $\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V$ қатнасын пайдалансақ төмендеги формулаға алып келеди:

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

Бул аңлатпа жоқарыдағы dU ушын жазылған аңлатпаны былайынша көрсетиўге мүмкиншилик береді:

$$dU = C_V dT + [T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p] dV.$$

Тап усындай есаплаўлар энтропия менен энтальпияның дифференциаллары ушын төмендегидей 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 теңдикте анықлама бойынша $C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p$.

Егер ғарезсиз өзгериўшилер 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 сыйымлылықлары ушын 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 салыстырыў 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, $V = \text{const}$ болғанды 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:

$$C_p - C_v = - T \frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p^2}{\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T}. \quad (\text{ж.с.})$$

Затларды толық термодинамикалық тәріптеу үшін зәрүрлі болған эксперименталық 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 тәрептен U , H , S лер арқалы аңлатылатуғын болғанлықтан еркин энергия F хәм Гиббс функциясы G (екеуі де) анықланыуы мүмкін. Солай етип затты термодинамикалық жақтан толық тәріптеу мүмкиншилиги тууылады. Хәзир гәтпиң тек таза затлар хәққында айтылып атығанлығын айтып өтемиз.

Егер айқын фазадағы таза затты алып қарасак (мысалы пуў ямаса суйықлық түрінде)

бундай зат ушын экспериментте көп санлы өлшеулер ямаса жуўық түрде теориялық есаплаулар жәрдемінде $p=p(T,V)$ хал теңлемеси дүзиледи. Буннан кейин экспериментте жыллылық сыйымлылықлары ушын мағлыұматлар алыў керек. Бул мағлыұматлар (ж.с.) формуласы менен бирликте заттың барлық термодинамикалық қәсийетлерин толық тәріптеу мүмкиншилигин береді.

Тап усындай жоллар менен реал затлардың термодинамикалық кестелерин алады.

Термодинамикалық орнықтылықтың тийкаргы критерийи. Адиабаталық жақтан изоляцияланған системаның тең салмақлық халы энтропияның максимум мәнисінде жүзеге келеді. Бул ойымызда жыллылық берилмей ямаса алынбай әмелге асатуғын өтиўдің әмелге асыуы мүмкін бир бирине шексиз жақын жайласқан халлар киши энтропияға ийе болатуғынлығын билдиреди. Термодинамиканың екинши басламасы бундай халларға өтиўге тыйым салады. Бул өз гезегінде *адиабаталық жақтан изоляцияланған системаның халы энтропияның максимум болғанлында орнықты болатуғынлығын билдиреди.*

Термодинамикалық орнықтылықтың улыұмалық теориясы 1875-1878 жыллары америка физиги Д.Гиббс тәрепинен 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 өзгериўшиниң киши ауысыуына айтады.

Турақлы көлем хәм энтропияға ийе система ушын орнықтылық критерийи. (23-7)

Клаузиус теңсизлиги $\oint \frac{\delta Q}{T}$ (23-10) ды есапқа алғанда системадағы шексиз киши қайтымсыз процесс ушын былайынша жазылады:

$$\delta Q < T dS$$

Бұл шәртті термодинамиканың биринши басламасын нәзерде тутып былайынша жазамыз:

$$dU + p dV - T dS < 0$$

Энтропия менен көлем тұрақты болғанда ($dV = 0$, $dS = 0$)

$$dU < 0$$

ға ийе боламыз. Демек бұл системада ишкі энергияның кемейуі менен болатуғын процесслер жүреді екен. Солай етип **ишкі энергия минимумға тең болғандағы хал ең орнықты болады.**

Тұрақты басым менен тұрақты энтропиядағы орнықтылық критерийи. Бұл жағдайда $dU + p dV - T dS < 0$ теңсізлігі орнына $d(U + pV) < 0$ теңсізлігіне ийе боламыз. Демек системада тек энтальпияның кемейуі менен жүретуғын процесслер орын алады. Демек **энтальпия минимум болатуғын хал орнықты болады.**

Тұрақты көлем менен тұрақты температурадағы орнықтылық критерийи. $dV = 0$, $T = 0$ болғанда $dU + p dV - T dS < 0$ теңсізлігі $d(U - TS) < 0$ түріне ийе болады. Демек системада тек еркін энергия $F = U - TS$ кемейетуғын процесслер жүреді. Солай етип **хал еркін энергияның минимумында ортықты болады.**

Тұрақты температура менен тұрақты басымға ийе системаның орнықтылық критерийи. Термодинамикалық потенциал үшін жазылған (23-2) аңлатпасы жәрдеминде $dU + p dV - T dS < 0$ теңсізлігі төмендегідей түрге ендириледі:

$$dG - S dT + V dp < 0.$$

Тұрақты температура менен басымда

$$dG < 0.$$

Демек системада термодинамикалық потенциалдың кемейуі менен жүретуғын процесслер жүреді хәм **термодинамикалық потенциалдың минимумында хал орнықты болады.**

Ле Шаталье-Браун принципі. Бұл 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. Бұл принцип тұрақты түрдегі орнықтылық пайда етилген системаны сыртқы тәсірлердің себебинен сол орнықтылық халдан шығарғанда жүзеге келетуғын процесслердің бағытын анықлауға мүмкіншилик береді. Ле-Шаталье-Браун принципі термодинамиканың екінши басламасы сыяқлы әхмийети кең емес. Мысалы бұл принцип жүзеге келетуғын процесслердің санлық тәрәпи хакқында хеш нәрсе айта алмайды. Бұл принциптің пайдаланыу үшін сыртқы түсірилетуғын тәсірлердің салдарынан шығарылатуғын **орнықты теңсалмақтық халдың болыуы** шәрт. Оны системаларды орнықтырақ халларға өткеретуғын процесслер үшін қолланыуға болмайды (мысалы партланыу үшін).

Ле-Шаталье-Браун принципі электродинамикадағы кеңнен белгилі индукциялық токтың бағытын анықлайтуғын Ленц кәдесін улыұмаластырыудың нәтийжесінде кетлирилип шығарылған.

Системаны тең салмақтық халдан шығарсақ бұл системада системаны тең салмақтық халға қайтарыуға тырысатуғын факторлар пайда болады. Халдың орнықтылығы усы фактор-

лардың пайда болыуына байланысты. Бул факторлардың пайда болыуының өзі орнықты хал-лардың бар болыуынан келип шығады. Ле-Шаталье-Браун принципінің мазмұны төмендегі-ден ибарат:

Егер орнықты термодинамикалық тең салмақтықта тұрған системаға ұсы халдан шығарыуға бағытланған сыртқы факторлар тәсір етсе, система-да сыртқы тәсірдің себебинен пайда болған өзгерістерді жоқ қылуға бағ-дарланған процесслер пайда болады (жүзеге келеді).

Адиабаталық изоляцияланған системаның халы энтропияның мәнісі максимал болғанда орнықты.

Көлемі хәм энтропиясы тұрақты болған системаның халы ішкі энер-гияның мәнісі минимум болғанда орнықты.

Тұрақты басымға хәм энтропияға ийе системаның халы энтальпия-ның минимумында орнықты.

Тұрақты көлемге хәм температураға ийе системаның халы еркін энергияның мәнісі минимум болғанда орнықты.

Тұрақты температура хәм басымға ийе системаның халы Гиббстің термодинамикалық потенциалы минимум болғанда орнықты.

§ 2-25. Молекулалардағы байланыс күштері

Молекулалардағы байланыс күштері. Ионлық байланыс. Коваленттік байланыс. Қатты денелердегі молекулалар арасындағы күштер. Сұйықтық-лардың қурылысы. Ван-дер-Ваальс күштері. Молекулалар арасындағы өз-ара тәсірлесіу потенциалы. Молекулалар системасы. Сұйық хәм газ тәрізлі халлар.

Молекулалар арасындағы өз-ара тәсірлесіу күштері тартысу күштері, би-рақ киші аралықтарда ийтересіу 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 қатнаса байланысты. Сұйық хал молекулалардың орташа толық энергиясының теріс мәніске шекем кемейгенде жүзеге келеді.

Атомдағы электронлар ядролар әтирапында кулон күштері тәсірінде ұсалап тұрылады. Толығы менен алғанда атом электрлік жақтан нейтрал. Молекулалар атомлардан тұрады. Мо-лекулалардағы атомларды ұсалап тұратуғын күштер де тәбияты бойынша электрлік күштер бо-лып табылады. Бул күштердің пайда болыуы қурамалырақ. Молекулалардағы атомлар арасын-дағы байланыстың тийкарынан екі түрі бар.

Ионлық байланыс. Гейпара жағдайларда электрлік жақтан нейтрал болған атом басқа сорттағы атомның электронларын өзіне тартып алып теріс зарядқа иіе 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 гезегинде оң зарядлы ионға айланады.

Заряды хәр қыйлы белгиге иіе ионлар арасындағы өз-ара тартысыу күши (Кулон күши) электрлік жақтан нейтрал молекулалардың пайда болыуын тәмийинлейди.

Усындай молекулалар сыпатында NaCl молекуласын көрсетиу мүмкин. Бул молекуланы ионлар түрінде былай жазыу мүмкин Na^+Cl^- . Na^+ менен Cl^- ионлары арасындағы тартысыу потенциал энергиясы (СИ системасында)

$$E_n(r) = - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon r_0}. \quad (24-1)$$

r_0 ионлар арасындағы тең салмақлық аралық. СГС системасында бул формула әпиуайы түрге иіе болады:

$$E_n(r) = - \frac{e^2}{r_0}. \quad (24-1')$$

Бул энергия менен бир қатарда оң мәниске иіе ионлар арасындағы өз-ара ийтерисиу энергиясы да бар (ийтерисиу хәр бир ионның белгили бир көлемди ийелеуине байланысly, ион менен ийеленген көлемге басқа ионлар кире алмайды). Усы ийтерисиу нәтижесинде ионлар бир бирине киши аралықларға жақынласа алмайды. Ийтерисиу күшлери киши қашықлықларда үлкен мәниске иіе болып, қашықлық үлкейгенде тез киширейеди. NaCl молекуласының диссоциациясы ушын (24-1) формуласынан мынадай аңлатпа аламыз:

$$\Delta E = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_0}. \quad (24-2)$$

r_0 диң газ тәризли ҳалдағы өзгериси ушын $r_0 = 2.5 \cdot 10^{-10}$ м. Демек $\Delta E \approx 9 \cdot 10^{-19}$ Дж. Бул шама экспериментке 5 процентлик дәлликте сәйкес келеди. Усындай усыл менен басқа молекулалар ушында қанаатландыарлықтай нәтижелер алынады.




Физикалық көз-қарас бойынша ионлық байланыс электронның зарядына еселик 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 түсиндире алмайды. Ондай молекулалар сыпатында, мысалы, O_2 , H_2 , N_2 молекулаларын көрсетиуге болады. Бул молекулалардың курамындағы атомлардың екеуи де тең хуқықлы. Сонлықтан олардың биреуи оң, екіншиси теріс зарядланады деп айта алмаймыз. Усындай молекулалардағы атомлар арасындағы байланыс *ковалент байланыс* деп аталады.

Ковалент байланысты түсиниу тек квант механикасы жәрдеминде әмелге асырылады. Бирақ бул байланыстың физикалық мәниси классикалық физика тийкарында да берилиуи мүмкин.

Еки оң заряд бир биринен ийтериледи. Усы еки бирдей болған зарядтың ортасына абсолют мәнісі бойынша еки оң зарядтың қосындысына тең теріс зарядланған бөлекшени жайластырайық. Бундай жағдайда теріс заряд тәрепіннен оң зарядланған бөлекшелерге оң зарядланған бөлекшелердің ийтерисіу күшінен 4 есе үлкен болған тартысыу күші тәсір етеді. Нәтижеде оң зарядланған бөлекшаларға оларды жақынластыратуғын күш тәсір етеді. Теріс зарядқа оң зарядлар тәрепіннен тәсір ететугын күшлер өз-ара теңлеседі. Коваленттік байланыс тап усындай жоллар менен әмелге асады. Бундай байланыс пенен еки кислород атомынан молекуланың пайда болыуы үшін байланыс дүзіуші еки атом сыртқы электрон қабығында жайласқан электронлардан орталыққа электронларын шығарады.

Бірдей белгиге ийе зарядқа ийе бөлекшелер бир бири менен ийтериседі.	
Егер оң зарядлы бөлекшелер ортасына абсолют шамасы оң зарядтай болған теріс зарядлы бөлекше орналастырылса оң зарядланған бөлекшелерге ийтерилісіу күшінен 4 есе артық болған тартысыу күші тәсір етеді.	
Нәтижеде оң зарядланған бөлекшелерди бир бирине жақынлатыуға умтылдыратуғын (тартылыс) күші пайда болады.	

Қатты денелердегі молекулалар аралық күшлер. Қатты халдағы молекулалар арасындағы байланыс энергиясы олардың жыллылық қозғалысының кинетикалық энергиясынан артық болған жағдайда қәліплеседі. Нәтижеде еркін энергияның минимумына сәйкес келіуші кристаллық қурылыс пайда болады.

Ионлық хәм коваленттік байланыслар атомларды тек молекулаларда ушлап турыуда ғана емес, ал молекулалар менен атомларды қатты денелерде ушлап турыуда әхмийетке ийе болады.

Егер кристаллық қурылыс ковалент байланыс есабынан пайда болса, бундай кристаллар ковалент кристаллар деп аталады (алмаз, германий хәм кремнийге усаған ярым өтгизгіш кристаллар). Байланыс ионлық байланыс тийкарында пайда болған кристалларды ионлық кристаллар деп есаплаймыз. Ковалент байланыстың пайда болыу механизми атомлар тәрепіннен ортаға шығарылған электронлардың кристаллық пәнжерени пайда етиуші айқын атом ямаса молекула менен тығыз байланыспағанлығын көрсетеді. Бул жағдайда байланысты пайда етиуші 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 дерлік болмайды.

Суйықлықлар қурылысы. Газлер менен суйықлықларда молекулалар бир бири менен стационар, орнықты байланыс пенен байланыспаған. Молекулалар өзлеринің салыстырмалы орынларын өзгерте алады. Газлердегі молекулалар арасындағы қашықлықлардың орташа мәнісі үлкен хәм бир бирине салыстырғанда олар өзлеринің орынларын тез өзгерте алады.

Суйықлықларда молекулалар арасындағы қашықлық аз, молекулалар суйықлық ийелеген көлемди тығыз етип толтырып турады хәм бир бирине салыстырғандағы орынларын әсте-ақырынлық пенен өзгертеді. Салыстырмалы узақ ўақытлар ишінде молекулалар биригип молекулалар ассоциацияларын пайда ете алады. Бул молекулалар өзинің қәсіетлери бойынша қатты денелерди еске салады.

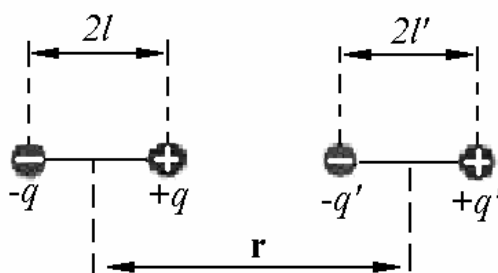
Солай етип суйықлықлар өзинің қурылысы хәм молекулалары арасындағы байланыслары бойынша газлердің қәсіетлерине де, қатты денелердің қәсіетлерине де ийе болады. Сонлықтан суйықлықлар теориясы салыстырма түрде қурамалы хәм төмен изертленген.

Ван-дер-Ваальс күшлери. Салыстырмалы үлкен қашықтықтарда молекулалар арасында Ван-дер-Ваальс күшлери деп аталатуғын тартылыс күшлери тәсир етеди.

Курамындағы терис хәм оң зарядлары бир бирине салыстырғанда аўысқанда нейтрал молекула электрлик жақтан диполге айланады.

Дипол электр моменти менен тәриппленеди. Дипол моменти заряд муғдары менен усы зарядлар арасындағы қашықтықтың көбеймесине тең ($\mathbf{p} = e \cdot \mathbf{d}$). Дипол өзиниң этирапында электр майданын пайда етеди хәм сол майдан арқалы баска диполлар менен тәсир етиседи.

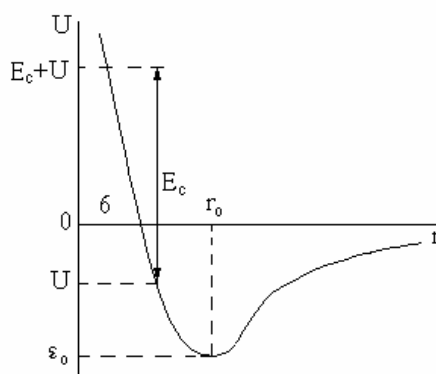
Турақлы дипол моментине ийе молекулалар болады. Бундай молекулаларды поляр молекулалар деп атаймыз. Олар жақынласқанда хәр қыйлы зарядлары менен қарап туратуғындай болып бир бирине салыстырғанда бурылады. Әдетте поляр молекулалар өз-ара тартысады. Бундай күшлерди **диполлық-ориентациялық** деп атаймыз.



2-27 сүўрет. Ван-дер-Ваальс күшлериниң пайда болыўын түсиндиретуғын сүўрет

Молекулалар арасындағы тәсир етисіўдиң потенциалы. Киши қашықтықларда молекулалар арасында ийтерисиў күшлери орын алады. Ийтерисиў молекулалардың белгили бир көлем ийелейтуғынлығының, бул көлемге басқа молекулалардың кириўине жол қойылмайтұғынлығының нәтийжеси болып табылады. Бул ийтерисиў күшлери молекулалардың өлшемлериндей аралықларда орын алады.

Потенциал энергияның r қашықтыққа байланыслы өзгериси сүўретте көрсетилген. $r > r_0$ қашықтықларында молекулалар арасында тартысыў күшлери тәсир етеди, ал $r < r_0$ қашықтықларда ийтерисиў күши орын алады. $E_n(r)$ ушын дәл тәрипплеме тек ғана айқын молекула ушын берилиўи мүмкин. Барлық молекулалар ушын $E_n(r)$ ге универсал формула жок. Әдетте $E_n(r)$ функциясы төмендеги формула жәрдеминде аппрокцияланады:



2-28 сүўрет. Молекулалық өз-ара тәсирлесіў потенциалы.

$$E_n(r) = a_1/r^n - a_2/r^m. \quad (24-3)$$

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 қанаатландыруарлық нәтиже алынуатығынлығын көрсетеди, яғный

$$E_n(r) = 4\varepsilon_0 [(\sigma/r)^{12} - (\sigma/r^6)]. \quad (24-5)$$

Сұйықлықлар хәм газлер теориясында кеңнен қолланылатуғын бул потенциал *Леннард-Джонс потенциалы* деп аталады.

Ван-дер-Ваальс күши төмендеги формула менен бериледи:

$$F(r) \sim 1/r^7, \quad (24-6)$$

яғный бул күш қашықтыққа байланысly жүдә тез кемейеди. Сәйкес потенциал

$$E_n(r) \sim 1/r^6.$$

Демек

Ван-дер-Ваальс күшлери заряд алмасыу пүткиллей болмаытуғын жағдайларда пайда болады.

Молекулалар системалары. Сұйық хәм газ тәризli халлар. Молекулалар арасындағы өз-ара тартысыу потенциал энергиясы терис мәниске ийе.

Егер система молекулаларының кинетикалық хәм потенциал энергияларының қосындысы оң шама болған жағдайда өз еркине қойылған молекулалар бир биринен шексиз үлкен аралықларға қашықласыуға умтылады. Бул газдиң кеңейиуге умтылыуына сәйкес келеди.

Газ қысылғанда тығызлығы артады хәм молекулалар арасындағы орташа қашықтық 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 өзинше үлкен көлемде тарқала алмайды.

Бул жағдайда байланысқан хал жүзеге келеди. Молекулалар үлкен аралықларға кете алмайды, ал керисинше шекли көлемде бир бириниң этирапында топланады. Молекулалар системасының бундай халы сұйық ямаса қатты хал болыуы мүмкин. Көбинесе (барқулла емес, ал критикалық температуралардан төмен температураларда) газ қысылғанда сұйық хал пайда болады.

Қысқан жағдайда газ халынан сұйық халдың пайда болыуы молекулалардың кинетикалық энергиясы жүдә үлкен болмаған жағдайда әмелге асады. Белгиси терис болған молекулалар арасындағы тәсирлесиу энергиясы шекли 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 қысыу жолы менен газди сұйықтыққа айландыруу мүмкин емес. Температураның усы белгили мәнисин *критикалық температура* деп атаймыз.

Басым азайғанда процесс кери бағытта раўажланады - молекулалар системасы суйық халдан газ тәризли халға өтеди.

	<p>Молекулалар арасындағы тәсир етисиўди тәриплейтуғын универсал нызам жоқ. Бундай тәсирлесиў молекулалардың қәсийетине, тәсир етисиў шараятларына хәм басқа да айқын факторларға байланыслы. Сонлықтан молекулалар арасындағы тәсирлесиў жуўық формулалар жәрдеминде тәриплениди. Бул формулалар қолланыў шеклерине ийе болады.</p> <p>Ионлық байланыс зарядлар менен толық алмасыў болғанда, ал ковалентлик байланыс зарядлар менен толық емес алмасыў болған жағдайларда жүзеге келеди. Ван-дер-Ваальс байланысы заряд алмасыўсыз пайда болады. Металлық байланыс өзиниң физикалық тәбияты бойынша ковалентлик болып табылады, бирақ көп электронлардың улыўмалық электронларға айланыўы менен әмелге асады.</p> <p>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 суйықлық ямаса қатты дене қәлиплеседи.</p>
Сораўлар:	<p>Қандай физикалық факторлардың есабынан Ван-дер-Ваальс күшиниң шамасы аралықтың жетинши дәрежесине керип пропорционал болып кемейеди? Хәрқыйлы факторлар арасындағы усы кери жети дәрежени бөлистриң. Көпбөлекшелик күшлер дегенимиз не хәм бундай күшлердин тутқан орны қандай жағдайларда үлкен әҳмийетке ийе болады хәм қандай жағдайларда әҳмийетке ийе болмайды?</p> <p>Қандай себеплерге байланыслы молекулалық кристаллар арасында байланыс энергиясы жүдә киши болған кристаллар бар?</p>

§ 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 бөлинген макроскопиялық жақтан бир текли бөлиmine 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 кететугын болғанлықтан система тек бир гана газ тәризли фазадан тура алады.*

Фазалар хақындағы тәліматтағы 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 арасындағы 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 пуўыарасындағы 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, екіншиси киширейеди, хәтте айырым фазалардың толық жоғалып кетиўи мүмкин. Тең салмақлық хал барлық фазалардың массаларының өзгериссиз қалыўы менен тәриппленеди. 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 хақындағы тәліматтың тийкарын курайды.

1- хәм 2-фазалардан туратуғын химиялық бир текли заттан туратуғын системаны қараймыз. m_1 биринши, ал m_2 екінши фазалар массалары болсын. φ_1 хәм φ_2 арқалы усы фазалардың салыстырмалы термодинамикалық потенциалларын белгилейик. Барлық системаның термодинамикалық потенциалы $\Phi = m_1\varphi_1 + m_2\varphi_2$ ге тең болады. Системаның температурасы менен басымы өзгериссиз қалсын. Тек ғана басым менен температураға ғәрезли болғанлықтан φ_1 менен φ_2 лер да өзгериссиз қалады. Ал система массасы $m = m_1 + m_2$ қосындысы да өзгериссиз қалады. Ал m_1 менен m_2 лер фазалық өтиўде өзгериске ушырайды. Бул өзгерислер барысында термодинамикалық потенциал Φ мүмкин болған киши мәниске ийе болыўа қарата умтылады. Егер $\varphi_1 > \varphi_2$ болса 1-фазаның 2-фазаға айланысы Φ тиң киширейиўи менен жүреди. Бул айланыс 1-фаза орнықты болған 2-фазаға толық өткенше жүреди. Бундай жағдайда ең ақырында система бир фазалы системаға айланады, ал оның термодинамикалық потенциалы ең киши болған $m\varphi_2$ шамасына жетеди. Керисинше, егер $\varphi_1 < \varphi_2$ болған жағдайда 2-фаза ақыр-аяғында 1-фазаға өтеди. Тек ғана

$$\varphi_1(P, T) = \varphi_2(P, T) \quad (26-1)$$

болған жағдайда ғана фазалар бир бири менен тең салмақлық халда тура алады. Сонлықтан фазалар арасындағы тең салмақлық шәрти олардың салыстырмалы термодинамикалық потенциалларының теңлигинен ибарат болады.

Фазалық өтиўлерге затлардың агрегат халының өзгериўи мысал бола алады. Агрегат хал деп затлардың газ тәризли, суйық хәм қатты халларын түсинемиз. Қатты хәм суйық халлар **конденсацияланған халлар** болып табылады. Пуўланың менен пуўдың пайда болыўын затлардың конденсацияланған халдан газ тәризли халына өтиўи деп атаймыз. Кери өтиўди конденсация деп атаймыз. Заттың қатты халдан бирден газ тәризли халыны өтиўин **сублимация** ямаса **возгонка** деп атайды. Қатты халдан суйық халға өтиўди **ериў**, ал кери өтиўди **қатыў** деп атаймыз.

Затлардың қатты халы хәр қыйлы **кристаллық модификацияларда** қәлиплесиўи мүмкин. Бул кубылысты **полиморфизм** деп атаймыз. Мысалы қатты углерод тийкарынан алмаз хәм графит түринде бақланады. Алмаз хәм графит кристаллық қурылысы (хәм усыған байланыслы физикалық хәм химиялық қәсийетлери) бойынша паркланады. Қәдимги муздың да хәр қыйлы түрлери бар. Қатты халдағы темир төрт түрли модификацияға ийе (α -, δ -, γ - хәм δ -темир).

Хәр бир фазалық өтиў заттың қәсийетин тәрипплейтуғын қандай да бир физикалық шаманың секириў менен өзгериўи арқалы әмелге асады. Қәлеген фазалық өтиўде салыстырмалы

термодинамикалық потенциал $\phi(T,P)$ дың үзлексіз болып өзгеретуғынлығы жоқарыда көрсетілген еді. Бірақ оның туғындылары үзіліске ушырауы мүмкін.

Термодинамикалық потенциал $\phi(T,P)$ ның бірінші тәртіпті туғындылары секиріу менен өзгеретуғын фазалық өтіулер бірінші әулад фазалық өтіулер деп аталады. Усы функцияның бірінші тәртіпті туғындылары үзлексіз, ал екінші тәртіпті туғындылары секиріп өзгеретуғын фазалық өтіулер екінші әулад фазалық өтіулер деп аталады.

Дәслеп бірінші әулад фазалық өтіулерді қараймыз.

$$s = - \left(\frac{\partial \phi}{\partial T} \right)_P, \quad v = \left(\frac{\partial \phi}{\partial P} \right)_T \quad (26-2)$$

болғанлықтан бірінші әулад фазалық өтіулерінде салыстырмалы энтропияның ямаса салыстырмалы көлемнің ямаса усы екі шаманың да бир ўақытта секирмели өзгериуі бакланады. Салыстырмалы энтропияның секирмели өзгериуі фазалық өтіудің жыллылық энергиясын жутыуы ямаса шығарыуы менен әмелге асатуғынлығын билдиреди (мысалы ериу жыллылығы). Массасы бир бирлікке тең заттың 1-фазасын 2-фазаға квазистатикалық жол менен өткеріу үшін керек болатуғын жыллылық муғдары 1 былай есапланады:

$$l = T(s_2 - s_1). \quad (26-3)$$

Усы ўақытқа шекем қарап өтилген фазалық өтіулер (ериу, пуўланыу, қайнау, возгонка, кристалланыу) жыллылықтың жутылуы ямаса шығарылуы менен әмелге асады. Сонлықтан олар бірінші әулад фазалық өтіулері болып табылады.

Енди екінші әулад фазалық өтіулерін қараймыз. (26-2)- аңлатпалардан бундай өтіулерде s пенен v шамаларының үзлексіз болып қалатуғынлығын көреміз.

Демек екінші әулад фазалық өтіулері жыллылықты жутыу ямаса шығарыу, сондай-ақ салыстырмалы көлемнің өзгериуі менен әмелге аспайды. Екінші әулад фазалық өтіулерінде салыстырмалы термодинамикалық потенциалдың барлық ямаса базы бир екінші тәртіпті туғындылары үзіліске ушырайды.

Хәр бир фаза үшін бул туғындылар үзлексіз өзгеретуғын мәніслерге ийе хәм төмендегидей түрлерде берилиуі мүмкін:

$$\frac{\partial^2 \phi}{\partial T^2} = - \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_P = - c_p/T,$$

$$\frac{\partial^2 \phi}{\partial T \partial P} = \frac{\partial^2 \phi}{\partial P \partial T} = \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P,$$

$$\frac{\partial^2 \phi}{\partial P^2} = \left(\frac{\partial v}{\partial P} \right)_T.$$

Бул шамалар тек фазалық өтіулерде үзіліске ушырайды. Бул формулалардан екінші әулад фазалық өтіулері төмендегидей шамалардың биреуінің ямаса екеуінің секирмели өзгерісі менен жүреді:

1) салыстырмалы жыллылық сыйымлылығы c_p ;

$$2) \text{ жыллылыққа кеңейіу коэффициенті } \alpha = \frac{1}{v_0} \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p ;$$

$$3) \text{ затты изотермалық қысыу коэффициенті } \gamma = - \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial P} \right)_T .$$

Екинши әулад фазалық айланысларына (өтиулерине) мысал ретінде темирдің, никельдің, кобальттың ямаса магниттік күймалардың биринің **ферромагнит** халдан **парамагнит** халға өтиуін көрсетиуге болады. Бундай өтиу материалды қыздырғанда белгили бир температурада жүзеге келеди. Температураның бул мәнисин **Кюри ноқаты** деп атаймыз. Сыртта магнит майданы болмаған жағдайда затлардың төменги температураларда (абсолют нолге жақын температураларда) аса өткізгішлік халға өтиуі де екинши әулад фазалық өтиулерине мысал бола алады.

Енди фазалық өтиулерди тәриплейтуғын бир қанша мәселелер келтиремиз.

1-мәселе. Температурасы 0°C болған жабық ыдыста бир моль суу бар (18 г). Усы системаның температурасын 100°C ға шекем жоқарылатыу хәм соның менен бирге суудың барлығы тойынған пууға айланыуы ушын қаншама жыллылық муғдарын жумсау керек? Турақлы басымда 100°C температурада суудың қайнау жылыуы 539 кал/г. 0°C да хәм ыдыс дийуалының жыллылық сыйымлылығын есапқа алмаймыз. Соның менен бирге тойынған пуудың көлемине салыстырғандағы суудың көлемин есапқа алмаймыз.

Шешими: Қыздырғанда системаның көлеминің өзгермейтуғынлығына байланыслы жұмыс исленбейди. Сонлықтан берилетуғын жыллылық толығы менен системаның ишки энергиясын арттыруға жумсалады хәм системаны дәслепки халдан кейинги халға өткериу усылына ғәрезли емес. Бул өтиуди еки этапта әмелге асырамыз

1. Сууды 0°C дан 100°C ға шекем пууланыу болмайтуғындай етип қыздырамыз. Бул ушын $l_1 = 18 \cdot 100 = 1800$ кал/моль жыллылығын бериуимиз керек.

2. $t = 100^\circ\text{C}$ турақлы температурасында сууды пууландырамыз. Бул ушын $l_2 = 7_{\text{п}} - 7_{\text{ж}}$ жыллылық муғдарын бериуимиз керек ($7_{\text{п}}$ менен $7_{\text{ж}}$ болса 100°C да хәм атмосфералық басымдығы бир моль пуу менен суудың ишки энергиялары). $7_{\text{п}} - 7_{\text{ж}}$ айырмасын анықлау ушын термодинамиканың биринши басламысының $q = 7_{\text{п}} - 7_{\text{ж}} + A$ формуласын қолланамыз. Бул жерде q бир моль ушын пууланыу жылыуы, $q = 539 \cdot 18 = 9710$ кал/моль, ал A болса турақлы сыртқы басымды жеңиу ушын исленген жұмыс ($A = PV_{\text{п}} = RT = 1.98 \cdot 373 = 739$ кал/моль). Солай етип

$$l_2 = 7_{\text{п}} - 7_{\text{ж}} = q - A = 8970 \text{ кал/моль.}$$

$$l = l_1 + l_2 = 1800 + 8970 = 10\,770 \text{ кал/моль.}$$

Енди фазалық өтиулердің ең әпиуайыларының бири пуулынау менен конденсацияны қараймыз.

§ 2-27. Газ халынан суйық халға өтиу

Газ халынан суйық халға өтиу. Эксперименталлық изотермалар. Критикалық хал. Еки фазалы хал областы. Тойынған пуу. Тойынған пуудың тығызлығы. Критикалық халлардағы затлардың қасийетлери. Турақлы көлемде температура өзгергенде еки фазалы системаның қасийети.

Экспериментте анықланған изотермалар. Қысыу процессінде экспериментте анықланған реал газдың изотермалары төмендеги сүүретте келтирилген. Усы диаграм-

ма бойынша T температурасындағы газди қысыу процесін қараймыз. Газди V_1 көлеміне шекем қысқанда оның басымы p ға шекем артады. Көлемнің бұннан былай кемеіуінде газдің бір бөлімі сұйықлыққа айланады, ал басым p тұрақлы болып қалады. Демек диаграммадағы B дан C ға шекемгі аралықта ыдыста бір уақытта газ де, сұйықлық та болады. Газ бенен сұйықлықты айырып тұратуғын бет сұйықлық бети болып табылады. Физикалық жақтан система бөлінген бір теклі бөлімлер фазалар деп аталады. Демек CB участкасында система сұйық хәм газ фазалардан тұрады. B нокатында барлық көлем газ фаза менен толтырылған. B дан C ға жүргенде көлемнің газ фаза менен толған бөлегі кемеіеди, ал сұйық фаза менен толған бөлімі үлкейеди. C нокатында барлық көлем V_2 сұйықлық пенен толады. Газдің сұйықлыққа айланыуы толығы менен питеди. Көлемнің бұннан былай киширейіуі сұйықлықты қысыу менен әмелге асады. Өз гезегінде сұйықлық қысыуға үлкен тосқынлық жасайды. Нәтийеде басым тез үлкейеди.

Критикалық хал. Температура жоқары болғанда изотерманың сұйық хәм газ фазаларға сәйкес келіуіші участкасы киширейеди. $T_{кр}$ температурада усы участка нокатқа айланады.

Усы нокатта газ бенен сұйықлық арасындағы айырма жоғалады. Басқа сөз бенен айтқында критикалық нокатта газ бенен сұйықлық бірдей физикалық қасиетке ийе болады.

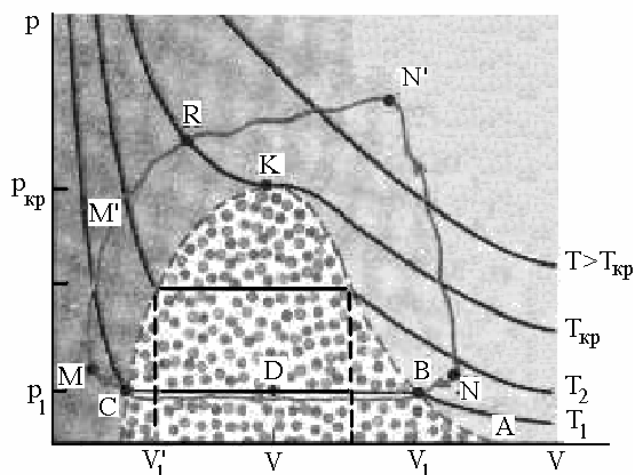
Бұндай халды **критикалық хал** деп атаймыз. $T_{кр}$, $V_{кр}$ хәм $p_{кр}$ шамаларын сәйкес критикалық температура, көлем, басым деп атаймыз. Критикалық температурадан жоқары температураларда газ басымды үлкейтіудің салдарынан сұйықлыққа айланбайды.

Еки фазалы хал областы. Сүүретте еки фазалы область C, K, B, A нокатлары арқалы өтіуіші штрихланған сызық пенен айырып көрсетілген. Газ тәрізлі халдан сұйық халға өтіуі еки жол менен асырылады: $NBCM$ бойынша еки фазалы область ямаса $NN'RM'M$ арқалы. Екинші жағдайда 4 нокатында еки фазалы областсыз сұйық халға өтіуі әмелге асады. Бұл нокатта сұйық хәм газ тәрізлі халлар арасындағы айырма жоғалады. Бирақ усы нокатқа қоныс болған нокатларда сұйықлық пенен газдің қасиетлери хәр қыйлы болады.

Тойынған пуу. Еки фазалы системада сұйықлық пенен пуу динамикалық тең салмақтықта тұрады хәм бұл халға анық басым менен тығызлық сәйкес келеди. p басымы T температурадағы тойынған пардың басымы деп аталады. Сүүретте температураның өсіуі менен тойынған пуу басымының да көтерілетуғынлығы көринип тұр. Берілген температурада «тығызлау» мүмкін болмағанлықтан пуу тойынған пуу деп аталады.

Критикалық нокатта сұйық фазаның тығызлығы газ фазаның тығызлығына тең болады. Яғный

$$\rho_{кр} = M/V_{кр}.$$



2-29 сүрөт. Реал газ бенен суйыклыктын изотермалары

Затлардын критикалык халдагы кэсийетлери. Критикалык нокатта изотерма горизонт бойынша багытланган. Сонлыктан $(\partial p / \partial T)_T = 0$, ягный басым (соның менен бирге тығызлык) көлемнен ғарезсиз. Демек көлемнің бар бөлиминде бөлекшелер тығызлығы артса, бул тығызлыкты кемейтиўге бағдарланған басым пайда болады. Сонлыктан критикалык халда тығызлык флуктуациялары өседи. Бул критикалык опалесценция кубылысының пайда болыўына алып келеди (тығызлык флуктуациясының өсиўиниң нэтийжесинде критикалык халда турған заттың жақтылык нурларын күшли шашыратыўы).

Суйыклык халынан газ халына өткенде тураклы температурада системаға белгили бир муғдарда жыллылык берилиўи керек. Бул жыллылык заттың фазалык халын өзгертиў ушын жумсалады хэм **фазалық айланыс жыллылығы** ямаса **өтиўдиң жасырын жыллылығы** деп аталады.

Жасырын жыллылығы бөлекшелер арасындағы тартысыў күшлерин жеңиў ушын жумсалады. Температура жоқарылаған сайын жасырын жыллылығының мәниси кемейеди. Критикалык температурада жасырын жыллылык нолге тең.

§ 2-28. Клапейрон-Клаузиус теңлемеси

Клапейрон-Клаузиус теңлемесин келтирип шығарыў. Температураның өсиўи менен тойынған пуўдың басымы да өседи. Усы еки шама арасындағы байланыс Клапейрон-Клаузиус теңлемесинде берилген.

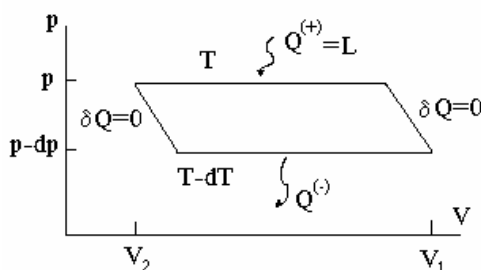
Шексиз киши Карно циклин қараймыз. Бул циклдиң изотремалары T хэм dT температураларындағы еки фазалы область болсын. Бул циклдеги жумыс

$$A = (V_1 - V_2)dp. \quad (28-1)$$

Сәйкес пайдалы тәсир коэффициенти

$$\eta = A/Q^{(+)} = (V_1 - V_2)dp/Q. \quad (28-2)$$

Q берилген массадағы заттың өтиўиндеги жасырын жыллылығы. Басқа тәрәптен Карно цикли ушын пайдалы тәсир коэффициенти



2-30 сүрөт. Клапейрон-Клаузиус теңлемесин келтирип шығарыўға арналған сүрөт

$$\eta = 1 - T_2/T_1 = 1 - (T - dT)/T = dT/T. \quad (28-3)$$

(28-2) менен (28-3) ти теңлестириў арқалы

$$dp/dT = Q/[T(V_1 - V_2)]. \quad (28-4)$$

Бұл теңдеме **Клапейрон-Клаузиус теңдемесі** деп аталады. Бұл теңдеме екі фазалы система тең салмақтық халда тұрған жағдайдағы басым менен температура арасындағы байланысты береді. Егер жасырын жыллылығы 1, V_2 хәм V_1 көлемлери белгилі болса (28-4) теңдемесі басымды температураның функциясы сыпатында табыуға болады.

Молекулалық көз-қарастан сұйықтың пуўлыныуы үшін жыллылықтың не себептен керек екенлигин аңсат түсиниўге болады. Сұйықтық молекулаларының тезликлери Максвелл нызамы бойынша тарқалған. Сұйықтықтан қоршаған орталыққа тек ғана айырым тез қозғалатуғын молекулалар ушып шығыуы мүмкін. Тек солар ғана сұйықтың бети қатламындағы тартылыс күшлерин жеңе алады. Бетлик қатлам арқалы өткенде молекулалардың тезлиги кемейеди хәм соның салдарынан пуўдың температурасы сұйықтың температурасына тең болады. Тез қозғалатуғын молекулалар кетип қалғанлықтан сұйықтық салқынлайды. Сонлықтан сұйықтың температурасын турақлы етип услап турыу үшін сырттан жыллылық бериу керек.

Басқа да фазалық өтиўлерде де сырттан қосымша жыллылықтың берилиўиниң керек екенлиги тәбийий нәрсе. Бирақ хәр айқын қандай жағдайларда кубылыстың механизмериниң хәр қыйлы болыуы мүмкін.

Клапейрон-Клаузиус теңдемесі тек пуўланыу үшін емес, ал жыллылықтың жутылыуы ямаса шығарылыуы менен жүретуғын басқа да фазалық өтиўлер үшін дурыс болады. Мысалы ериу үшін былай жаза аламыз:

$$dP/dT = Q_{23}/[T(v_2 - v_3)] \quad (28-5)$$

Бұл аңлатпадағы Q_{23} ериудің салыстырмалы жыллылығы, v_2 хәм v_3 лер сұйық хәм қатты фазалардың салыстырмалы көлемлери, P басымындағы ериу температурасы T арқалы белгиленген. Q_{23} шамасы оң мәніске ийе. Сонлықтан, егер $v_2 > v_3$ болған жағдайда $dP/dT > 0$. Бұл басымның өсиуі менен ериу нокатының жоқарылайтуғынлығын билдиреди. Егер $v_2 < v_3$ болса $dP/dT < 0$, яғни басым көтерілгенде ериу температурасы төменлейди. Усы аўхал суу үшін орынлы болады. 0°C да муз бенен суудың салыстырмалы көлемлери арасындағы айырма шама менен

$$v_3 - v_2 = 9.19 \cdot 10^{-2} \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}.$$

Ериу жыллылығы

$$l = 80 \text{ кал} \cdot \text{г}^{-1} = 3.35 \cdot 10^9 \text{ эрг} \cdot \text{г}^{-1}.$$

Бұл шамаларды пайдаланып төмендегини аламыз:

$$dP/dT = - 3.35 \cdot 10^9 / (27399.1 \cdot 10^{-2}) = - 1.35 \cdot 10^8 \text{ дин} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{град}^{-1} = 134 \text{ атм} \cdot \text{град}^{-1}.$$

Бұл жерде басым бар атмосфераға үлкейгенде муздың ериу температурасының шама менен 0.0075 градусқа төменлейтуғынлығы көринип тур. Ал Дьюар болса тәжирийбеде 0.0072 град \cdot атм $^{-1}$ шамасын алды. Бұл шама есапланған шамаға толық сәйкес келеди.

Клапейрон-Клаузиус теңдемесі екінші әўлад фазалық өтиўлери үшін мәніске ийе болмай қалады. Бундай жағдайда (28-5) аңлатпасының оң тәрәпиндеги бөлшектің алымы да, бөлими де нолге тең. Сонлықтан екінші әўлад фазалық өтиўин жағдайында Клапейрон-Клаузиус теңдемесин **Эренфест** (1880-1933) қатнастары менен алмастырыуымыз керек.

Эренфест қатнастары салыстырмалы энтропия s тиң, салыстырмалы көлем v ның екінші әўлад фазалық өтиўлериндеги үзликсизлигиниң салдары болып табылады. Қандай да бир фаза-

ның салыстырмалы энтропиясын температура менен басымның функциясы деп қарасақ, оның дифференциалы үшін төмендегін жазамыз:

$$ds = \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial s}{\partial P} \right)_T dP,$$

яғна

$$\left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_P = c_p/T, \quad \left(\frac{\partial s}{\partial P} \right)_T = - \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P,$$

$$ds = (c_p/T) dT - \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P dP.$$

Бұл қатнасты екі фазаның хәр бири үшін жазамыз:

$$ds_1 = (c_{1p}/T) dT - \left(\frac{\partial v_1}{\partial T} \right)_P dP,$$

$$ds_2 = (c_{2p}/T) dT - \left(\frac{\partial v_2}{\partial T} \right)_P dP,$$

Тең салмақтық иймеклігінде (Т,Р) хәм (Т+дТ, Р+дР) нокатларын алайық. Бундай жағдайда dP/dT усы иймектіктің қыялығын анықлайды. Соның менен бирге фазалық өтиўде ds₁ = ds₂ екенлігін есапқа алсақ төмендегиге ийе боламыз:

$$(c_{2p} - c_{1p}) (dT/T) = \left[\left(\frac{\partial v_2}{\partial T} \right)_P - \left(\frac{\partial v_1}{\partial T} \right)_P \right] dP,$$

яғна қысқаша түрде

$$\Delta c_p = T \Delta \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P (dP/dT). \quad (28-6)$$

Бұл аңлатпалардағы Δc_p менен Δ $\left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P$ лар фазалық өтиўлердегі c_p шамасы менен $\left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P$ шамаларының секириўине тең. (28-6) аңлатпасы **Эренфесттің биринши қатнасы** болып табылады.

Тап усындай жоллар менен Эренфесттің екінши қатнасы алынады. Бұл жерде салыстырмалы энтропия s ти температура менен салыстырмалы көлемнің функциясы деп қараў керек. Бұл қатнас төмендегидей түрге ийе болады:

$$\Delta c_v = T \Delta \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v (dv/dT). \quad (28-7)$$

Үшінші қатнасты алыұда салыстырмалы энтропия s ти v хэм P шамаларының функциясы деп қараў керек. Сонда:

$$\Delta \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P = \Delta \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v (dv/dP) \quad (28-8)$$

Эренфесттің кейінгі төртінші қатнасы салыстырмалы көлем v ның узликсизлигинен хэм оны P менен T ның функциясы деп қараўдың нәтижесінде алынады:

$$\Delta \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P = - \Delta \left(\frac{\partial v}{\partial P} \right)_T (dPv/dT) \quad (28-9)$$

(28-7), (28-8) хэм (28-9) қатнастарында dv/dT , dv/dP хэм dP/dT туўындылары теңсалмақлықтың сәйкес иймекликлери бойынша алынады.

§ 2-29. Ван-дер-Ваальс теңлемеси

Газлердің қасиетлеринің идеаллықтан өзгешелиги. Қысылыұшылық. 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 изертлеўлер pV көбеймесинің $T = \text{const}$ шәрти орынланғанда басымның үлкен диапазонында турақлы қалмайтуғынлығын көрсетеди. pV көбеймеси басымға байланысly киши басымларда қысылғышылық, ал үлкен басымларда басымға үлкен қарсылық көрсететуғын қасийетке ийе болатуғынлығын көрсетип өзгереди. Басқа сөз бенен айтқанда *газдің киши тығызлықларында тартылыс күшлери, ал үлкен тығызлықларда ийтерисиў күшлери тәсир етеди.*

Қысылғышылық. Турақлы температурадағы көлемнің салыстырмалы өзгериўи $\Delta V/V$ менен басымның өзгериси Δp арасындағы χ коэффициенти **изотермалық қысылыұшылық коэффициенти** 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 $\left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = - V/p$ хэм $\chi = 1/p$. Экспериментлер киши басымларда реал газлердің қысылыұшылығының идеал газдің қысылыұшылығынан кем екенлигин, ал үлкен басымларда реал газлердің қысылыұшылығының идеал газлердің қысылыұшылығынан артық екенлигин көрсетеди.

Суйықлықларда қысылыұшылық аз. Себеби бул жағдайда молекулалар бир бирине туғыз етип жайласады. Соның ушын суйықтың көлемин өзгertiў ушын үлкен күш талап етиледи. Мысалы:

Сұйықтық	Қысылғыштылық, 10^{-9} Па^{-1}
Су	0.47
Бензин	0.82
Глицерин	0.22
Ацетон	1.27

Бұл кесте сұйықтықтардың қысылғыштығы газлердің қысылғыштығынан мыңлаған есе киши екенлигин көрсетеди.

Вириал хал теңлемеси. Хал теңлемеси молекулалар арасындағы өз-ара тәсірлесіуі ныза-мына ғәрезли. Сонлықтан

Хәр бир сорттағы молекула өзине тән хал теңлемесине ийе болады. Сұйықтықлар хәм реал газлер ушын универсал хал теңлемеси жоқ.

Принципинде дәл хал теңлемеси вириал хал теңлемеси түрінде көрсетилиуі мүмкин:

$$pV_m = RT + A_1(T)/V_m + A_2(T)/V_m^2 + \dots \quad (29-3)$$

$A_i(T)$ вириал коэффициентлер деп аталады. Бұл теңлеме шексиз көп ағзадан туратуғын теңлеме болып табылады. Бұл теңлемени шешіуі ушын шексиз көп сандағы $A_i(T)$ вириал коэффициентлерин билиуіди 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 $pV = (m/M)RT$ теңлемесинде молекулалар арасындағы тартысыу хәм ийтерисиу күшлери есапқа алынбаған. Тартысыу күшлери молекулалар бир биринен узақласқанда тәсир етеди. Ал ийтерисиу күшлери бир молекула ийе-леген көлемге екинши молекуланың кириуіне қарсылық жасайды. Сонлықтан **молекулалар арасындағы ийтерисиу күшлери молекуланың эффектив көлеми менен тәрипленеди.** Газ-дің массасына туура пропорционал болған молекулалардың эффектив көлемин mb' арқалы белгилеймиз. Бұл көлем есапқа алынғанда хал теңлемесиндегі өзгериске ушырайтуғын көлем V емес, ал оның бөлими $V - mb'$ болады.

Тартысыу күшинің орын алыуы газге түсетуғын қосымша ишки басымның пайда болыуына алып келеди. Бұл қосымша басымның шамасы бөлекшелер санына (концентрациясына) пропорционал болыуы керек. Өз гезегинде бұл шама m/V^2 салыстырмалы көлемге кери пропорционал. Қосымша басым сыртқы басымның киширейіуін әмелге асырады.

Усы жағдайларды есапқа алып **Ван-дер-Ваальс теңлемесин** жазамыз:

$$\left(p + \frac{m^2 a'}{V^2}\right)(V - mb') = \frac{m}{M} RT. \quad (29-4a)$$

a' хәм b' хәр қыйлы газлер ушын хәр қандай мәниске ийе болатуғын турақтылар. Бұл шамалар **Ван-дер-Ваальс турақтылары** деп аталады.

Теңлемениң еки тәрепин де m ге бөлсек

$$\left(p + \frac{a'}{v^2}\right)(v - b') = R_0 T \quad (29-4б)$$

теңлемесін аламыз. Бул жерде $v = V/m$ - салыстырмалы көлем, $R_0 = R/M$ - салыстырмалы газ тұрақтысы.

Көпшилик жағдайларда $a = a'M^2$ хәм $b = b'M$ шамаларын қолланады. Бундай жағдайда $v = m/M$ екенлігін 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. $V_m = V/v$ екенлігі есапқа алып Ван-дер-Ваальс теңлемесінің ең көп ушырасатуғын түрін аламыз:

$$(p + \frac{a}{V_m^2})(V_m - b) = RT. \quad (29-4г)$$

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 (29-4г) теңлемесін басқаша қолайлы етип жазамыз. Теңлемениң оң хәм шеп тәрептерін V_m^2 қа көбейтип, қаусырмаларды ашып ийе боламыз:

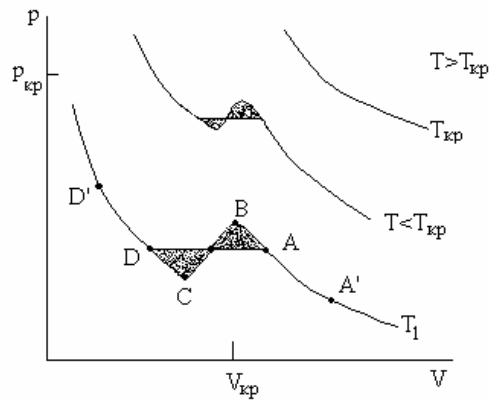
$$V_m^3 - (b - \frac{RT}{p})V_m^2 + \frac{aV_m}{p} - \frac{ab}{p} = 0. \quad (29-6)$$

Ван-дер-Ваальс теңлемесінің изотермалары. Егер (29-6) ны $T = \text{const}$ шәрті орынланғанда шешетуғын болсақ, онда p ның хәр қыйлы мәніслерінде V үш ямаса бир мәніске ийе болатуғынлығын көреміз.

Бул теңлемени шешкенде алынатуғын p, V тегислігіндегі изотерманың $p = \text{const}$ тууысын бир ямаса үш ноқатта кесип өтетуғынлығын билдиреди.

Сонлықтан Ван-дер-Ваальс теңлемесі изотермалары сүүретте көрсетілгендей түрге ийе болады. $T_{кр} p = \text{const}$ тууысын үш ноқатты кесіуіші монотонлы емес изотерманы бир ноқатта кесетуғын монотонлы изотермалардан айырып турады. $T_{кр}$ изотермасы экспериментте алынған критикалық температурадағы изотермаға сәйкес келеди. $T < T_{кр}$ температуралардағы изотермалар экспериментте алынған изотермалардан басқаша түрге ийе. Изотермадағы $A'A$ хәм DD' бөлімлер газ тәрізлі хәм сұйық халларға сәйкес келеди. 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 етилмейди. Экспериментте болса изотерма еки фазалы область болған $T_1 A' A F D D'$ сызықлары бойынша жүреди (2-31 сүүрет).

AB хәм CD участкалары аса салқынлатылған пуу хәм аса қыздырылған сұйықлық областына сәйкес келеди. Аса салқынлатылған пуу халы - бул сондай хал, бул халда өзіннің параметрлери бойынша система сұйық халда болуы керек, бирақ қәсийетлери бойынша система газ халында қалады. Ал аса қыздырылған сұйықлық - зат бул халда параметрлери бойынша газ халына өтиуі керек, бирақ қәсийетлери бойынша сұйықлық болып қалуы дауам етеди.



2-31 сүўрет. Ван-дер-Ваальс изотермалары

Аса салқынлатылған пуў хәм аса қыздырылған суйықлық халлары абсолют орнықлы халлар болып табылмайды. Хәлсиз сыртқы тәсирдин нәтийжесинде система жақын турған турақлы халға өтеди. Бундай хал метастабил хал деп аталады.

Критикалық параметрлер. $T > T_{кр}$ температураларында (29-6) тек бир ҳақыйқый түбирге, ал $T < T_{кр}$ болғанда p ны базы бир мәнислеринде үш ҳақыйқый түбирге ийе болады. Температураның жоқарылаўы менен усы үш түбирдин мәнислери бир бирине жақынлайды хәм критикалық температурада бир мәниске теңлеседи. Демек критикалық халда (29-6) төмендегидей түрге ийе болады:

$$(V - V_{кр})^3 = V^3 - 3V_{кр}V^2 + 3V_{кр}^2V - V_{кр}^3 = 0. \quad (29-7)$$

(26-6) хәм (26-7) теңлемелерин салыстырыў аркалы ийе боламыз:

$$V_{кр} = b + RT_{кр}/p_{кр}, \quad 3V_{кр}^2 = a/p_{кр}, \quad 3V_{кр}^3 = ab/p_{кр}. \quad (29-8)$$

(28-8) үш белгисизли ($V_{кр}$, $p_{кр}$, $T_{кр}$) 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 турақлылары менен анықланады екен.

Солай етип Ван-дер-Ваальстин еки турақлысы 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 теңдемелер хәр бир индивидуал газ ушын өзиниң газ турақлысын есаплаў керек екенлигин көрсетеди. Эксперимент бундай газ турақлысының моллик газ турақлысынан киши екенлигин көрсетеди.

Ван-дер-Ваальс теңлемесине кириўши газ турақлысы критикалық халға жақынлағанда хәр бир зат ушын өзине тән мәниске ийе болады. Бул мәнис моллик газ турақлысынан өзгеше. Индивидуаллық газ турақлысының мәниси моллик газ турақлысының мәнисинен киши. Бул критикалық хал этирапында молекулалардың комплекслерге биригиўине сәйкес келеди. Критикалық халдан алыста Ван-дер-Ваальс теңлемесинде газ турақлысы сыпатында моллик газ турақлысын алыў мүмкин.

Молекулалары өз-ара тәсирлесий орын алатуғын хәр бир газ ушын өзине 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 дүзетиў енгизиў молекулалар арасындағы өз-ара тәсирлесий сол молекулалардың өлшемлеринен әдеўир үлкен болған аралықларға тарқалатуғынлығына сәйкес келеди. Бирақ экспериментлер молекуланың диаметринен бес есе көп қашықлықларда тартылыс күшлериниң дерлик сезилмейтуғынлығын көрсетеди. Сонлықтан Ван-дер-Ваальс теңлемеси реал газдың қасийетлерин тек сапалық жақтан тәриплей алады.

§ 2-30. Джоуль-Томсон эффекти

Дифференциал Джоул-Томсон эффектін есаплаў. Интеграллық эффект. Ван-дер-Ваальс газиндеги Джоул-Томсон эффекти. Газлерди суйылтыў.

Джоул-Томсон эффектиниң физикалық мәниси. Кеңейгенде газ жұмыс ислейди. Газ изоляцияланған жағдайда газдиң ишки энергиясы жұмыстың дереги болып табылады. Егер ишки энергия бөлекшелердиң кинетикалық энергиясынан туратуғын болса газдиң температурасы төменлеўи керек. Егер газдиң кеңейиўинде жұмыс исленбесе температура өзгермеген болар еди.

Реал газде ишки энергия өзине потенциал энергияны да алатуғын болғанлықтан жағдай басқаша болады. Молекулалар барлық ўақытта да қозғалыста болғанлықтан бөлекшелер арасындағы орташа қашықлық хәм орташа потенциал энергия ҳаққында айтыўға болады. Орташа қашықлық тығызлыққа байланыслы. Тығызлық қаншама көп болса орташа қашықлық соншама аз болады. Орташа қашықлық температураға да байланыслы: температура қаншама жоқары болса орташа қашықлық соншама кемейеди. Температура жоқарылағанда молекулалардың кинетикалық энергиясы өседі. Сонлықтан соқлығысыў процессинде олар бир бирине жақынырақ

келеди хәм бираз ўақытта бир бирине жақын аралықларда жайласады. Усындай жағдайлар орын алғанда

жыллылық алмасыўсыз реал газ кеңейгенде оның температурасының өзгеретуғынлығы түсиники болады.

Егер газдың тығызлығы хәм температурасы жеткилики 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 өсиўи керек. Егер берилген басым менен температурада орташа қашықлық r_0 ден үлкен болса көлемнің азмаз үлкейиўинде хәм соған сәйкес басым киши шамаға киширейгенде газдың температурасы төменлейди.

Реал газдың көлеми менен басымының усындай адиабаталық өзгериўиндеги температура-ның өзгериўи *Джоул-Томсонның дифференциал эффекти* деп аталады. Басымның үлкен мәнислерге өзгергенинде температураның киши өзгерислерин қосып шығыў керек. Бул қосынды эффект *Джоул-Томсонның интеграллық эффекти* деп аталады.

Джоул-Томсонның дифференциал эффектін есаплаў. V_1 хәм V_2 көлемлериндеги газ-лерде усы көлемлерди айырып туратуғын дийўал арқалы туўрыдан-туўры жыллылық алмасыў болмасын. Барлық система жыллылық өткермейтуғындай етип изоляция етилген болсын. Сонлықтан энергияның сақланыў 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 тәрәпинде турған ағза да қарап атырған муғдардағы газдың энтальпиясы бо-лып 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 өзгериўшилер сыпатында T менен p ны қабыл етип (30-2) ден аламыз:

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T dp = 0. \quad (28-3)$$

Энтальпияның дифференциалы төмендеги түрге ийе болады:

$$dH = C_p dT + \left[V + \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \right] dp. \quad (30-4)$$

Бул аңлатпаны есапқа алсак

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p = C_p, \quad \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T = V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad (30-5)$$

екенлиги аламыз хәм соған сәйкес (28-3) тен аламыз

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = \frac{1}{C_p} [T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p - V]. \quad (30-6)$$

Бул формула Джоул-Томсонның дифференциал эффектин тәриптейди.

Идеал газ үшін $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{R}{p} = \frac{V}{T}$ 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 берилиўи мүмкин. Хәр бир квазистатикалық эффектте басым dp шамасына өзгереді. Усындай процесслер избе-излиги үшін

$$T_2 - T_1 = \int_{p_1}^{p_2} \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H dp = \int_{p_1}^{p_2} [T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p - V] dp. \quad (30-7)$$

(30-7) интеграл Джоул-Томсон эффектининң формуласы болып табылады.

Ван-дер-Ваальс газиндеги Джоул-Томсон эффекти. Ван-дер-Ваальс теңлемеси үшінши дәрежели теңleme болғанлықтан улыўма жағдайда $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$ туўындысын есаплаў қурамалы математикалық процедура болып табылады. Сонлықтан (30-6) дағы a хәм b ларға қарата сызықлы болған ағзаларды есапқа алатуғын жеткиликли дәрежеде сийреклетилген газди қараў менен шекленемиз.

Ван-дер-Ваальс теңлемесининң вириаллық түрин жазамыз:

$$\begin{aligned} V &= \frac{RT}{p} + \frac{1}{pV} (RTb - a) = \frac{RT}{p} + \frac{1}{RT} (RTb - a) = \\ &= \frac{RT}{p} + b - \frac{a}{RT}. \end{aligned} \quad (30-8)$$

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 үшін 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 жеткиликті төмен температурада $\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H > 0$, яғни газ кеңейгенде салқынлайды. Ал жеткиликті жоғары температурада $\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H < 0$, яғни газ кеңейгенде қызды. Газдың ұсындай қасиеті Джоул-Томсон эффектінің физикалық мәнісіне толық сәйкес келеді. $\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = 0$ ге сәйкес келіуші температура (усы температурада Джоул-Томсон эффектінің белгісі өзгереді) **инверсия температурасы** деп аталады:

$$T_{\text{инв}} = 2a/(Rb). \quad (30-11)$$

Джоул-Томсонның интеграл эффекті есеплеу үшін энтальпияның тұрақтылық шарты болған $H = U + pV = \text{const}$ аңдатпасынан пайдаланамыз. Мейлі ыдыстың өткелінен өтпестен бұрын газ V көлеміне, ал өткеннен кейін V' көлеміне ийе болған болсын. Газдың дәлелігі тығыздығына шек қоймаймыз, ал кейінгі жағдайда жеткиликті дәрежеде сиректелтілген деп есеплейміз. Бұндай жағдайда энтальпияның тұрақтылық шартынан

$$C_V T - a/T + pV = C_V T' + p'V' = C_V T' + RT'. \quad (30-12)$$

Штрихы бар шамалар кейінгі жағдай, ал штрихы жоқтары дәлелігі жағдайға тийіс. Ван-дер-Ваальс теңлемесінен

$$pV = RTV/(V-b) - a/V = RT + bRT/(V-b) - a/b \quad (30-13)$$

екенлігі келіп шығады. Сонлықтан (28-12) ден аламыз:

$$T' - T = \Delta T = \frac{1}{C_p} [(RTb/(V-b) - 2a/V)]. \quad (30-14)$$

$C_p = C_V + R$. Бул формула Джоул-Томсонның интеграллық эффектінің формуласы болып табылады. Эффектінің белгісі $\Delta T = 0$ нокатында өзгереді, яғни

$$(RTb/(V-b) - 2a/V = 0,$$

$$T = \frac{2a}{Rb} (1 - b/V). \quad (30-15)$$

Газлерді сұйылтыу. Егер газ критикалық температурадан төмен температураларда тұрса оны қысыу арқалы сұйық жағдайға өткеріу мүмкін. Бірақ көпшілік газлер үшін критикалық температура жүде төмен. Мысаллар келтіреміз:

гелий 5.3 К;
водород 33 К;
азот 126.1 К
кислород 154.4 К.

Газлерді нормал атмосфералық басымдарда алыу хәм сақлау техникалық жақтан аңсатқа түседі. Бұндай жағдайларда атмосфералық басымдағы сұйық жағдайға өтіу температуралары:

гелий 4.4 К;
водород 20.5 К;
азот 77.4 К

кислород 90 К.

Газди суйылтыу ушын көпшилик жағдайдарда төмендеги усулды қолланады:

Комната температурасында газ изотермалық жағдайда бир неше жүзлеген атмосфера басымға шекем қысылады (ағып турған сууды қолланыу жолы менен қысылып атырған газдің температурасы турақлы етип ушлап турылады). 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 зэрүрли температураға жеткенше салқынлатылады.

Хақыйқый хәрекет етиуши машиналарда салқынлатылған газдің порциясының бир бөлими қысылуы 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 төменлеуи менен ишки энергия кемейеди хәм 0 К де өзиниң ең минималлық мәнисине жетеди. Сонлықтан **0 К де системаның барлық бөлимлериниң ишки энергиясы өзиниң минимум мәнисине жетеди, яғный системаның қәлеген бөлими минимал энергияға ийе тийкарғы халында турады.**

$\delta Q = TdS$ аңлатпасынан температура төменлегенде энтропияның кемейетуғынлығы келип шығады. Өзиниң кемейиу барысында энтропия белгили бир мәниске умтылама деген сорау тууылады. Бул сорауға **Нернс принципи** жууап береді. Бул принцип термодинамиканың бирінши хәм екінши басламаларынан келтирилип шығарылуы 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 екінши өтиуи энтропияның өзгерисисиз әмелге асады деп тастыйықлайды. Бул тастыйықлаудан

Энтропия 0 К температурада системаны тәриплейтуғын параметрлердің мәнислерине ғәрезли емес.

деп жуумақ 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 қәлеген халындағы мәниси

$$S = \int_{T=0}^T \frac{\delta Q}{T}$$

интегралын есаплау аркалы анықланады.

Нернст принципинен бир қатар әҳмийетли жуўмақлар шығарылыўы мүмкин. Ең дәслеп бул принциптен

0 К температураға шекли сандағы операциялар жәрдеминде жетиў мүмкин емес
--

екенлиги келип шығады.

Реал (хақыйқый) газде тартылыс күшлери менен ийтерилис күшлери арасында турақлы қарсы турыў орын алады. Егер басым базы бир шамаға өзгергенде молекулалар арасындағы өз-ара тәсирлесіў энергиясы кемейетуғын болса газ қызады, ал сол энергия үлкейген жағдайда газ салқынлайды. Бул Джоул-Томсон эффектининң белгисин анықлайды. Эффект басымның хәр қыйлы мәнислеринде хәр қыйлы белгилерге ийе болыўы мүмкин.

0 К ге жақынлағанда системаның барлық бөлимлерининң ишки энергиясы өзининң ең киши мәнисине, энтропия - анық мәниске ийе болған шекке умтылады. Системаны бир теңсалмақлық ҳалдан екінши теңсалмақлық ҳалға өткизетуғын процесслер 0 К де энтропияның өзгеріўисиз әмелге асады.

0 К температураға шекли санлағы операциялар жәрдеминде жетиў мүмкин емес (термодинамиканың үшінши басламасы).

Джоул-Томсонның дифференциал эффектининң белгиси хәр қыйлы басымларда хәм температураларда хәр қыйлы болады. Джоул-Томсонның интеграллық эффектининң белгиси де араметрлердинң өзгеріў аймағында хәр қыйлы болыўы мүмкин.

§ 2-31. Бет керими

Еркин бетлик энергия. Бет керими. Бет керимининң пайда болыў механизмлери. Бет керимининң 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 беттің пайда болуы изотермалық жол менен әмелге асырылса, теріс белгиси менен алынған потенциал бетлік энергия усы бетти пайда етиу үшін 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 болуына байланыслы болған жұмыстың мәнісi белгiленген.

Беттің бир теклилигинен еркин бетлік энергияның беттің майданына пропорционал екенлиги келип шығады:

$$F = \sigma S. \quad (31-2)$$

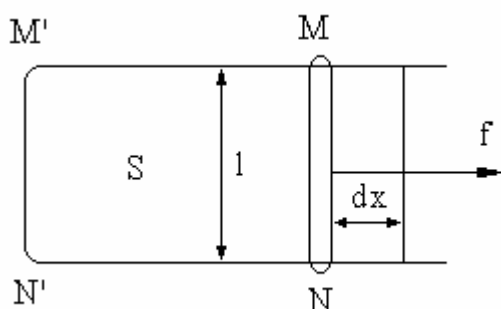
Бул формуладағы σ бетлік еркин энергияның салыстырмалы тығызлығы.

Бет керими. Механикадағы жағдайдағыдай система ең кем потенциал энергияға жетиуге умтылады. Усындай хал ең орнықты хал болып табылады. Термодинамикада система изотермалық шараятларда ең аз еркин энергиясы бар халға жетиуге умтылады. Сонлықтан

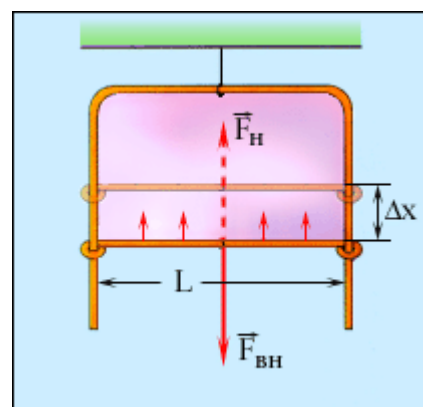
сұйықтықтың бети қысқаруға умтылады. Усыған байланыслы сұйықтықтың бети бойынша бет керими деп аталатуғын күшлер тәсир етеди.

Бул жерде сұйықтық бет тегислигинде барлық бағытлар бойынша изотропты керілген жуқа резина пленка сыпатында қабыл етиледи.

Бет кериминің бар екенлиги сабын көбиклери жәрдемінде анық көринеди. Егер сұйреттеги MN жиңишке сымы сүйкеліссіз қозғалатуғын болса, онда бет керим күшлери бул сымды MM' хәм NN' бағытында тартады хәм пленка майданы кемейеди. Пленканың майданын үлкейтиу үшін сымға f күшин түсириу керек. Сым оң тәрәпке қарай dx аралығына қозғалғанда $dA = f dx$ жұмысы исленеди. Ал сабын пленкасының майданы $dS = Q dx$ шамасына үлкейеди. Сонлықтан



2-32 сұйрет. Бет керимин есаплау үшін сабын пленкасын пайдаланыу.



Сымнан соғылған рамканың қозғалушы бөлімінің сыртқы $F_{вн}$ хәм бет керими күшлери F_n теңдескен моментіндегі аухалы.

$$dF = 2\sigma dS = - f dx = - f dS/l. \quad (31-3)$$

Бұл формуладағы 2 пленканың екі бетінің бар болғанлығынан келип шыққан; $f(2l) = MN$ ұзындығының бір бірлігіне екі бет тәрепінен тәсір ететұғын күш. Сан шамасы бойынша бұл күш бетлік еркін энергияның тығызлығына тең. Өлшем бірлігі $1 \text{ Дж/м}^2 = 1 \text{ Н/м}$. Сондықтан σ **беттік керім** деп аталады. Хәр қандай сұйықтықтар үшін 10^{-2} ден 10^{-1} Н/м ге шекемгі хәр қандай мәнілерге ийе болады. Мысалы

эфирде $1.71 \cdot 10^{-2}$;
ацетонда $2.33 \cdot 10^{-2}$;
бензолда $2.89 \cdot 10^{-2}$;
глицеринде $6.57 \cdot 10^{-2}$;
суыда $7.27 \cdot 10^{-2}$;
сынапта 0.465.

Бұл жерде өлшем бірлік Н/м лерде берілген.

Бет керімінің пайда болуы механизмдері. σ менен тәріпленетұғын еркін энергияның салыстырмалы тығызлығы сұйықтықтың үлкен емес беттік қатламында локаласқан хәм, сондықтан, жуқа беттік қатламда тәсір етеді. Сондықтан да жуқа беттік қатлам сұйықтықты қоршап туратуғын резина пленкадай болып хызмет етеді. Резина қабықтан парқы, сұйықтық беттің формасының өзгеріуіне гәрезсиз барлық уақытта да бірдей бет керіміне ийе.

Бет керімі сұйықтықтың беті тийіп турған заттың қасиетлеріне байланысly. Бұл әсіресе σ ны еркін энергия тығызлығы деп интерпретациялауда анық көрінеді. Себебі сұйықтық тийіп турған заттың молекулалары да усы сұйықтықтың беттік қатламындағы молекулалары менен тәсір етиседі хәм молекулаларды сұйықтықтың ишине тартыушы күшлерді өзгертеді. Бұл бет керімі σ ның өзгертетұғынлығын аңлатады. Сондықтан бет керімі хаққында гәп етилгенде тек сұйықтықтың өзі емес, ал усы сұйықтық тийісип турған зат та есапқа алыныуы керек. Яғный σ бир бирине тийісип турған екі орталыққа тийісli екі индекс пенен тәмийінленген болуы керек, мысалы σ_{12} , σ_{23} х.т.б. Екі сұйықтықты бөліп турған беттегі бет керімі еркін бет керіміне салыстырғанда кем болуы кереклигі түсінікли. Мысалы суы менен эфирді бөліп турған беттің керімі 0.0122 Н/м, ал суы-бензол жағдайында 0.0336 Н/м.

Қатты дене менен сұйықтықты айырып туратуғын бетте де бет керімі кемейеді. Мысалы өжіре температураларында сынаптың еркін бетіндегі $\sigma = 0.465$ Н/м, ал суы менен тийісуі бетінде 0.427 Н/м, спирт пенен 0.399 Н/м.

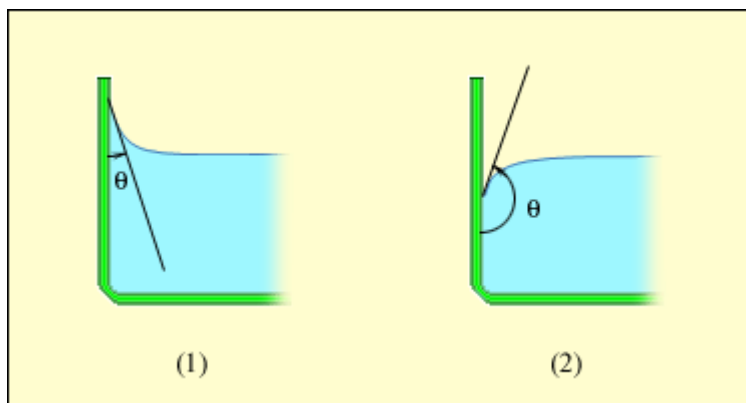
Сұйықтық-қатты дене шегарасындағы тең салмақтық шәрті. Егер сұйықтық ыдысқа куйылған болса, онда сұйықтықтың ыдыстың вертикал дийуалы менен тийісуі екі түрлі болады. Егер сұйықтық дийуалға жуғатуғын болса а) сүүреттегі ауҳал жүзеге келеді. Жуқпайтуғын жағдайда б) ауҳал орын алады. Тап сол сыяқты сұйықтықта жүзетуғын денелер жағдайында да екі ауҳал бақланады. Егер сұйықтық денеге жуғатуғын болса в) сүүретте көрсетілген ауҳал бақланып сұйықтықтың көтеріу күші кемейеді. Ал жуқпайтуғын сұйықтық жағдайында (г-сүүрет) көтеріу күші артады. Усындай кубылыстың салдарынан, мысалы, гейпара насекомалар суыдың бет керімінен суы бетінде жууырып жүре алады.

Майысқан бет астындағы басым. Бундай басымды есаплау үшін сабын көбігін қараймыз. Атмосфералық басымды көбік ишіндегі p' басымы хәм сұйықтықтың бет керімі теңестіріп турады. Көбіктің ишіндегі басым көбейгенде, оның радиусы dr шамасына артады хәм $4\pi r^2 p' dr$ жұмысы иленеді. Бұл жұмыс көбік бетінің σdS еркін энергиясына айланады, dS сабын көбігінің ишкі хәм сыртқы бетлерінің өсімлерінің қосындысы. Яғный $dS = 2d(4\pi r^2) = 298\pi r dr$. Энергияның сақланыуы нызамы бойынша

$$4\pi r^2 p' dr = 2\sigma 98\pi r dr. \quad (31-3)$$

Буннан

$$p' = 292\sigma/r. \quad (31-4)$$



2-33 сүүрет. Жуғатуғын (а) хәм жуқпайтуғын (б) суйықлықлар жағдайындағы суйықлық пенен ыдыс дийўалы арасындағы көринислер.

Бул басым сабын көбигиниң иймейген еки бети тәрәпинен пайда етиледі. Бир бет еки есе кем басым пайда етеді:

$$p = p'/2 = 2\sigma/r. \quad (31-5)$$

Улыўма жағдайда иймеклик еки иймеклик радиусы жәрдемінде анықланады. Сонлықтан

$$p = \sigma(1/r_1 + 1/r_2). \quad (31-6)$$

Бул формула *Лаплас формуласы* деп аталады. $r_1 = r_2$ болғанда бул формула (31-5) ке өтеді.

Капилляр қубылыслар. Ыдыстың дийўалы менен тәсир етискенде бет керими суйықтың қәддин көтеріўге (а сүўрет) ямаса төменлеетиўге умтылады (б сүўрет).

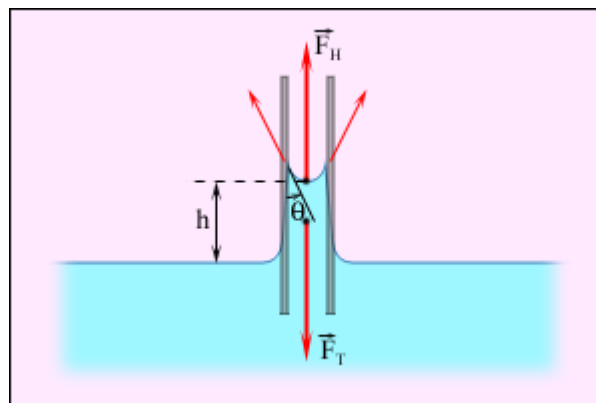
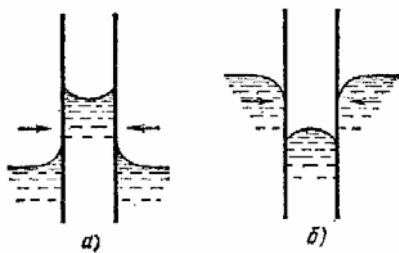
Егер ыдыстың дийўалына суйықлық жуғатуғын болса суйықлық көтеріледі. Жуқпайтуғын жағдайда суйықтың қәдди төмен түседі. (31-5) формулаға сәйкес

$$\rho gh = 2\sigma/R = 2\sigma \cos\theta/r. \quad (31-7)$$

Бул формулада ρ - суйықтың тығызлығы, R - суйықлық бетиниң иймеклик радиусы, r - трубканың радиусы ($r = R \cos\theta$). Демек

$$h = 2\sigma \cos\theta/(\rho rg). \quad (31-8)$$

Усындай жоллар менен суйықтың қәдди төтменлеген жағдайдағы тереңлик те есапланады. (31-8)-формуладан бийикликтиң найдың радиусына кери пропорционал екенлиги көринип тур. 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 сүрет. Капиллярлық қубылыстар.

Жұғатуғын сұйықтың капилляр түтікшеде көтерілішін есаплау үшін арналған сүрет.

§ 2-32. Сұйықлықлардың пуўланыўы хәм қайнаўы

Динамикалық тең салмақлық. Пуў-сұйықлық системасы. Сұйықтың иймейген бети қасындағы тойынған пуў басымы. Қайнаў. Аса қыздырылған сұйықлық. Көбик камералар. Аса суўытылған пуў. Вильсон камерасы.

Пуўланыў. Жоқарыда айтылғанындай молекулалардың бир бири менен тәсирлесиўинин себебинен сұйықтың бетинде беттиң пайда болатуғынлығы талқыланды. Бул бет молекулалардың сұйықты таслап кетиўине жол қоймайды. Бирақ жыллылық қозғалысларының салдарынан молекулалардың айырым бөлеги сұйықты таслап кеткендей жеткилики тезликке ийе болады. Бул қубылыс **пуўланыў** деп аталады. Пуўланыў қәлеген температурада бақланады, бирақ оның интенсивлиги температураның көтерілиўи менен жоқарылайды.

Динамикалық тең салмақлық. Пуў-сұйықлық системасы. Егер сұйықты таслап кеткен молекулалар сұйықтан үлкен аралықларға қашықласса, ақыр-аяғында барлық сұйықлық пуўланып кетеди. Егер сол молекулалар үлкен қашықлықтарға кетпесе. Ал бир ыдыстың ишинде сақланатуғын болса, процесс басқаша раўажланады. Сұйықты таслап кеткен молекулалар пуўды пайда етеди. Пуў молекулалары сұйыққа жақынлағанда тартысуы күшлери тәсиринде сұйыққа қосылып пуўланыў кемейеди.

Пуўдың тығызлығы артқанда белгили бир ўақыт ишинде сұйықты таслап кеткен молекулалар саны сондай ўақыт ишинде сұйыққа қайтып келген молекулалар санына тең болады. Бундай халды динамикалық тең салмақлық хал деп аталады. Динамикалық тең салмақлық халдағы пуўды тойынған пуў деп атаймыз.

Пуў газ емес. Газ бул берилген температура менен басымдығы заттың агрегат халы. Пуў заттың агрегат халы болып табыламайды. Себеби берилген температура менен басымды агрегат хал сұйық болып табылады. Усыған байланысly пуўдың қәсийетлери газдың қәсийетлеринен 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 байланысly емес, ал тойынған пуўда болса басым көлемге байланысly емес. Турпайы жуўықлаўда газ нызамларын тойынбаған пуўға қолланыўға болады.

Қайнаў. Сұйықты қыздырғанда тойынған пуўдың басымы сыртқы басымға тең болғанда сұйық пенен тойынған пуў арасында тең салмақлық орнайды. Сұйыққа қосымша жыллылық берилсе сәйкес массаға ийе болған сұйықтың пуўға айланыўы орын алады. Усындай жағдайда сұйықтың интенсивли түрде пуўға айланыўы сұйықтың 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 кемеісе қайнаў температурасы төменлейді.

Аса қыздырылған сұйықлық. Енди аса қыздырылған сұйықлықтың пайда болуын түсіндириўге болады. Егер сұйықлықтың қурамында басқа қосымталар хәм көбикшелер болмаса, қайнаў температурасына жеткенде сұйықлықта көбикшелер пайда болуға умтылуы орын алады.

Усындай көбикше сұйықлықтың ишинде пайда болғанлықтан хәм көбикше ишиндеги пуў сұйықлықтың тегис бетине салыстырғанда (тегис бети ушын) тойынған болса да сұйықлықтың иймейген бетине салыстырғанда тойынған болмай қалады. Сонлықтан көбикше тез арада сұйықлыққа конденсацияланады хәм көбикше жоғалады.

Көбикшели камералар. Егер аса қыздырылған сұйықлық арқалы зарядланған бөлекше ушып өтетуғын болса, бул бөлекше өз жолында сұйықлық молекулаларын ямаса атомларын ионластырады. Нәтийжеде ушыўшы бөлекше молекула ямаса атомға өз энергиясының бир бөлегин береді хәм ақыбетинде сұйықлықтың қайнаўын, яғный көбикшелердиң пайда болуын болдырады. Басқа сөз бенен айтқанда аса қыздырылған сұйықлық 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 бөлекшелердиң қозғалысын, басқа да бөлекшелер менен тәсир етисиўин үйрениў ушын үлкен әҳмийетке ийе. Эксперименталлық изертлеўлерде сұйықлық ретинде әдетте сұйық водород қолланылады. Бундай усыл элементар бөлекшелерди изертлегенде кеңнен қолланылады.

Аса суўтылытқан пуў. Базы бир температурада тойынған пуў төменирек температурада аса тойынған пуў болып табылады. Сонлықтан температура төменлегенде тойынған пуўдың бир бөлеги сұйықлыққа айланады. Бул қубылыс **конденсация** деп аталады. Әдеттегидей жағдайларда суў пуўлары пуўдың барлық көлеми бойынша майда тамшылар - думан түринде конденсация басланады. Бирақ усы пуў жайласқан хаўа хәр қандай қосымталардан жеткиликли дәрежеде тазаланған болса пуў сұйықлыққа айланбайды. Усының менен бирге аса суўтылған пуў деп аталушы метастабил хал жүзеге келеді.

Тойынған пуў салқынлатылғанда сұйықлықтың майда тамшылары пайда болады. Бирақ 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 сұйықлықлары 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 сұйықлық 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 болуы. Осмослық басым нызамлары.

Осмослық басым еритпелерде орын алады. Сондықтан бұл 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 тендей араласыуы менен әмелге асырылады. Усындай қәсиетлери бойынша еритпелер механикалық араласпалардан айрылады. Механикалық араласпада заттың макроскопиялық бөлекшелери (молекулалары емес) араласқан. Егер еритпеді бир заттың муғдары екинши заттың муғдарынан көп болса, көп болған зат **еритиуши (ериткиш)**, ал басқасы **ериген зат** деп аталады.

Ерийтуғын заттың ериткиште ериу процесси әдетте **жыллылықтың бөлинип шығарылыуы** ямаса **жыллылықтың жутылыуы** менен әмелге асады. Егер ериу процессинде жыллылық бөлинип шықса жыллылық эффекти оң мәниске ийе, ал жыллылық жутылса жыллылық эффекти терис деп есапланады.

Ериу жыллылығы деп ериткиште ериуши заттың 1 моли еригенде бөлинип шығатуғын жыллылыққа айтамыз.

Төменде базы бир затлар ушын ериу жыллылығының мәнислери келтирилген:

нашатыр (NH_4Cl , қаттысы)	- 16.5 кДж/моль;
калий гидроокиси (KOH , қаттысы)	+ 54.2 кДж/моль;
күкирт кислотасы (H_2SO_4 , суйық)	+ 74.5 кДж/моль.

Улыума жағдайда қатты затлар суйықлықларда ерип бир текли орталық пайда ететуғынлығы мәлим. Бирақ еритпе бир бири менен реакцияға кириспейтуғын газлердің әпиуайы араласпасы емес. 1865-1887 жыллары жүргизилген тәжирийбелеринде Д.И.Менделеев еритпениң көлеминиң ериткиш пенен ериген заттың көлемине тең болмайтуғынлығын бақлады. Ериу процесси жыллылықтың жутылыуы ямаса температураның жоқарылауы менен әмелге асады. Менделеев ериткиш пенен ериген заттың белгили бир салмақ қатнастарына сәйкес келетуғын айрықша нокатлардың бар болатуғынлығын анықлады. Усылардың барлығы да ериткиш пенен ериген зат молекулаларының арасында өз-ара тәсирлесиюдың бар екенлигин, бул тәсирлесиюге белгили бир энергияның сәйкес келетуғынлығын және еритпениң химиялық қоспаларға жакын 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 келетуғын аса хәлсиз еритпелерди қарастырамыз. Бундай жағдайда ериген зат молекулалары арасындағы тәсирлесию хәлсиз болады хәм бундай көз-қараста газ молекулаларына усайды. Бирақ усының менен бирге ериген зат молекулалары менен ериткиш молекулалары арасында үзликсиз соқлығысу орын алатуғын болғанлықтан ериген зат молекулалары қыйыншылық пенен қозғалады хәм усы арқалы газ молекулаларынан паркланады.

Осмослық басымның пайда болуы механизми. Мейли базы бир заттың еритпеси хәм таза ериткиш ярым өткизиуши дийуал менен ажыратылған болсын. Дийуал ериген заттың молекулаларын өткермейтуғын, тек ғана ериткиштиң өзін қана өткеретуғын болсын. Бундай өткел көбинесе өсимликлерден ямаса хайуанлардан алынады. Физикалық тәжирийбелер ушын жасалма түрде алынған ярым өткизгис дийуал қолланған қолайлы. Бундай пленкалар қатарына $[\text{Cu}_2\text{Fe}(\text{CN})_6]$ бирикпеси киреди хәм олар суу молекулаларын өткереді, ал көплеген еритилген затларды (мысалы қантты) өткермейді.

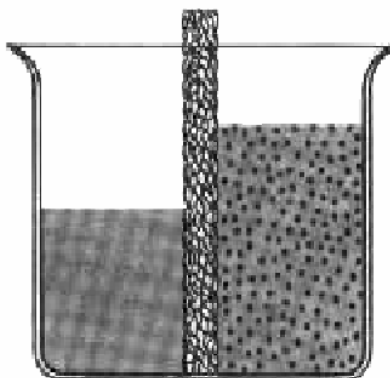
Еритпе таза ериткиштен жоқарыда айтылғандай ярымөткізгіш дийұал арқалы ажыратылған болса, бул дийұал арқалы ериткиш молекулалары еритпе турған тәрепке өте баслайды. **Бул қубылысты осмос деп атаймыз.** Жеткиликли ұақыт өткеннен кейин тең салмақлық хал орнайды хәм ериткиш молекулалары өз-ара өткел арақалы еркин тәсир етиседи. Тең салмақлық халда өткелге еки тәрептен ериткиш тәрепинен түсирилетуғын басым бирдей болыұы керек. түсириледі. Демек өткелдің бир тәрепинен түсетуғын басым екінши тәрептен түсетуғын басымға тең болмай шығады. Нәтийжеде таза ериткиштин қәдди еритпениң қәддинен төмен болады. Егер дәслепп еки тәрептеги суйықлықтың қәдди теңдей болған болса, ериткиштин еритпе тәрепине өтиўиниң салдарынан еритпениң қәдди көтериледи. Ярым өткізгіш өткел арқалы ериткиштин өтиўи осмос деп аталады.

Таза ярым өткізгіш дийұал менен айрылып қойылған ериткиш хәм еритпе арасындағы пайда болған басымлар айырмасы осмослық басым деп аталады.

Осмолық басым нызамлары. Суйық еритпелердеги ериген заттың молекулаларын сийреклетилген газ молекулалары сыпатында қараұға болады. Олардың кинетикалық энергиясы тек температураға ғәрезли болады. Осмолық басым p сийреклетилген газдың басымына тең хәм идеал газлер ушын төмендегидей формула жәрдемінде есапланады:

$$p = nkT/V = vRT/V. \quad (33-1)$$

V көлеміндеги ериген зат молекулаларының саны n арқалы белгиленген. v - молекулалардың моллер саны. (33-1) Вант-Гофф нызамын аңғартады.

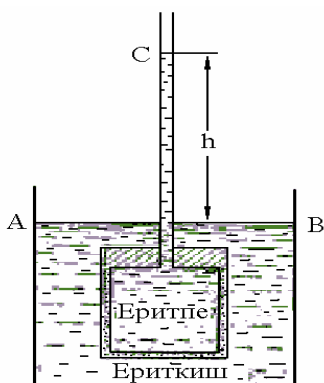


2-35 сүүрет.

Хәлсиз еритпениң осмолық 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 осмолық басымы p сол заттың концентрациясы C ға туұры пропорционал;
2. Концентрация турақлы болғанда ериген хәр бир заттың осмолық басымы p еритпениң абсолют температурасы T ға туұры пропорционал;
3. Бирдей концентрацияларда хәм бирдей температураларда ериген хәр түрли затлардың осмолық басымлары p олардың молекулалық самақларына кери пропорционал.



2-36 сүрет. Осмослық басымды өлшейтуғын осмометр деп аталатуғын әсбаптың сүүрети. АВ хәм С сызығы арасындағы сұйықлық бағанасының салмағы осмослық басымның өлшеми сыпатында хызмет етеди: $P_{\text{осм}} = \rho gh$. Бул жерде ρ - еритпенің тығызлығы, h еритпе бағанасының бийиклиги.

Ван-Гофф нызамы теңлемесинің идеал газ халы теңлемесине ұқсаслығы еритілген заттың молекулаларының сол молекулалардың концентрациясы жоқары болмағанда идеал газ молекулаларындай қасиетке ийе болатуғынлығын көрсетеди. Сонлықтан Ван-Гофф нызамын былайынша айтамыз:

Еритпедегі еритілген зат усы зат газ тәрізлі халда еритпе ийелеген көлемде хәм температурада жайласқан жағдайда пайда етиуі керек басымға тең басым пайда етеди.

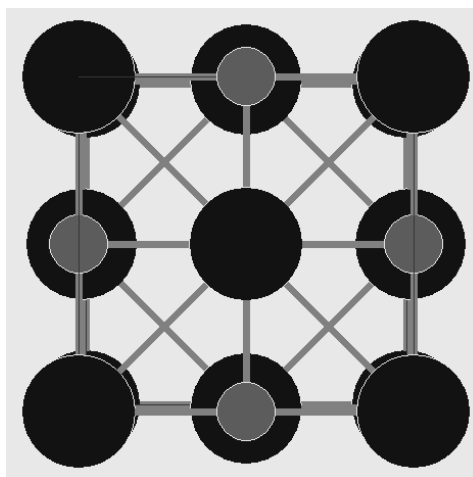
Хәлсиз еритпелердің көпшилигинде (33-1)-формула дәл нәтижелер береді. Бірақ бир қатар етитпелерде (мысалы органикалық емес дузлардың еритпелерінде) басым (33-1) дегиден әдеуір артық болып шығады. Себеби бундай дузлар еригенде молекулалары бир неше бөлекшелерге (ионларға) ыдырайды. Бундай қубылыс диссоциацияланыу деп аталады. Нәтижеде еритпенің көлем бирлигиндегі молекулалардың концентрациясы n артады хәм соған сәйкес осмослық басым артады.

(33-1)-формулаға бағынатуғын еритпелер электр тоғын өткізбейді, ал осмослық басымы бул формуладағыға қарағанда үлкен болатуғын еритпелер электр тоғын жақсы өткізеді. Бундай еритпелер әдетте электролитлер деп аталады.

§ 2-34. Қатты денелер симметриясы

Симметрияның анықламасы. Симметрия көшерлері. Симметрия тегисликлері. Симметрия орайы. Симметрияның ноқатлық топарлары. Трансляциялық симметрия. Ашық хәм жабық симметрия элементлері. Эпиұайы пәнжере. Пәнжере симметриясы элементлері. Кеңісликтегі симметрия топарлары. Кристаллық класслар менен кристаллографиялық координаталар системасы.

Бул параграфта биз тийкарынан кристаллық қатты денелерді қараймыз. Кристалларда атомлар ямаса молекулалар бир бирине салыстырғанда белгили бир тәртіпте жайласады. Мысал ретінде NaCl кристалындағы Na^+ ямаса Cl^- ионларының жайласыулары сүүретте көрсетілген (сүүреттің эпиұайылығы ушын бир сортағы ионлардың сүүретлері 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 сүүретін аламыз. Бундай жағдайда атом ямаса молекула пәнжеренің түйини менен алмастырылады. Сонлықтан да кристаллық пәнжере деп кристалл ушын кейинирек гәп етилетуғын белгили қағыйдалар тийкарын- да дүзилген математикалық образ болып табылады.



2-37 сүрет. NaCl типіндегі кристаллардағы ионлардың жайласуы

Жоқарыдағы сүретте тек бір сорттағы ионлар үшін дүзілген қурылыс сәулендендірілген. Бул қурылыс тийкарында төбелерінде 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 үшін куб қабырғасының узынлығы $5.64 \text{ ангстрем} = 5.64 \cdot 10^{-8} \text{ см}$. Бул узынлық кристаллық пәнжере турақлысы деп аталады.

Көпшилик 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 a турақлысы менен тәрипленеди. Ал улыўма жағдайдарда кристаллық қурылыс өлшемлерин анықлаў үшін 6 турақлы шама қолланылады (кубтың орнына келетуғын параллелопипедтиң a , b хәм c қабырғалары хәм олар арасындағы α , β хәм γ мүйешлери). Бул жағдай төмендеги сүретте сәуленген. **a** , **b** хәм **c** векторлары кристаллық пәнжерениң трансляция векторлары деп аталады.

Кристаллық денениң симметриясы дегенимизде усы денени қозғалтқанда ямаса басқа да операциялардың нәтийжесинде өз-өзине үйлесиў қәбилетлилигин нәзерде тутады. Усындай үйлесиўлерди пайда етиўши усыллардың 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 қәлеген көшердиң дөгерегинде 180° қа бурылғанда да өзиниң дәслепки ҳалындай ҳал менен үйлеседи. Шар тәризли дене алынған жағдайда ол орайы арқалы өтиўши қәлеген 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 жағдайда 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 хәрипи менен белгилейди.

2). Симметрия көшерлері. Жоқарыда шар менен цилиндрдегі бұрыу көшерлері хақында гөп етилген еди. Мәселен цилиндрдің көшерине перпендикуляр болған көшердің дөгерегінде 180° қа бұрғанда өзінің дәслепки халындай халға келетуғынлығы айтылды. Бул жағдайда $360/180 = n = 2$ -тәртіпли симметрия көшерине ийе боламыз. Кристаллық денелердегі атомлар менен молекулалардың жайласуында 1-, 2-, 3-, 4- хәм 6-тәртіпли симметрия көшерлері болады. Мысалы 6-тәртіпли симметрия көшерінің дөгерегінде фигураны 360° қа бұрғанда 6 рет өзінің бирдей халлары арқалы өтеди.

Кристаллық денелерде 5-, 7- хәм жоқары тәртіпли симметрия көшерлері болмайды. Бирак соңғы ўақытлары углеродтың қурамалы болған модификацияларында (мысалы C_{60} модификациясы) 5-тәртіпли симметрия көшерінің орын алатуғынлығы дәлліленди).

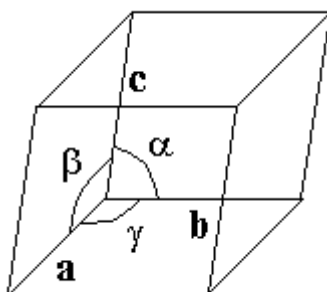
Симметрия көшерлерін 1, 2, 3, 4 хәм 6 деп белгилеу қабыл етилген. Бундай жағдайда бул санлар атлық болып табылады. Ал симметрия көшерлерінің тәртіби хақында айтылғанда санның кейніне - (инши) белгиси қойылады. Демек 1 фигураны өз дөгерегінде 360° қа бұрушы көшер болып табылады.

3). Симметрия тегисликтері. Егер дене өз-өзи менен айналық шағылыстырудың жәрдеминде үйлестірілетуғын болса, онда бул айналық бетти симметрия тегислиги деп атайды. Мысалы адам фигурасының шөп тәрөпи менен оң тәрөпи адамның ортасы арқалы өтетуғын тегисликте қарата симметриялы. Квадрат болса тәрөпилерине параллел, квадраттың орайы арақалы өтиўши еки тегисликке хәм квадраттың диагоналары арқалы өтетуғын 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 элементлердің жәрдеминде исленген симметриялық операциялар (шағылыстырулар хәм бұрулар) нәтийжесинде фигураның ең кеминде бир ноқаты өз орнында қозғалмай қалады.

Ашық симметрия элементлери фигураға тәсир еткенде (басқа сөз бенен айтқанда ашық симметрия элементлери жәрдеминде исленген симметриялық операциялар әмелге асырылғанда) фигура өз орнында қалмайды. Бундай симметрия элементи қатарына биринши гезекте кристаллардағы жоқарыда айтылған трансляциялар киреди.

Егер кристалды қураушы 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 қурылыста базы бир өзгериштиң болғанлығын сезбеймиз. Усындай көз-қарастан трансляцияларды симметрия элементлери деп атаймыз.



2-38 сүүрет. Элементар қутыша. a , b , c , α , β хәм γ лар элементар қутышаның (кристалдың) турақлылары болып табылады.

Симметрия көшерине усы көшер бағытындығы трансляцияны қосып винтлик симметрия көшерлерін аламыз. Ал симметрия тегислигине усы бетке параллел бағыттағы трансляцияны

қосыу арқалы жылжып шашыратыушы симметрия тегисликлерине ийе боламыз. Винтлик симметрия көшерлері хәм жылжып шашыратыушы симметрия тегисликлері ашық симметрия элементлері болып табылады.

Симметрия элементлері жәрдемінде симметриялық операциялар (бурыулар, шағылыстыруулар) әмелге асырылады.

Симметрия элементлерін бір бирине қосыу арқалы басқа симметрия элементлері алынады. Мысалы 2 ге бойында симметрия орайы қосылса усы көшерге перпендикуляр бағытланған хәм С арқалы өтиуші симметрия тегислиги m алынады. Бундай мысалларды көппеп келтириуге болады.

Айқын бір кристалдағы мүмкін болған симметриялық операциялар жыйнағы математикалық топарды пайда етеди. Бундай топарды симметрия топары деп атаймыз.

Жабық симметриялық операциялардан қурылған топарлар симметрияның ноқатлық топарлары деп аталады. Бундай топарлардың саны 32. Симметриясы берілген топарға кириуші кристаллар кристаллографиялық класларды пайда етеди. Сонлықтан да тәбиятта бар барлық кристаллық денелер симметриясы бойынша 32 кристаллографиялық классқа бөлинеди.

Ал мүмкін болған барлық симметриялық операциялардан қурылған топарлар симметрияның кеңісликтеги топарлары деп аталады. Бундай топарлардың саны 230. 1890-жылы биринши рет бул топарларды келтирип шығарған рус кристаллографы Е.С.Федоровтың хұрметіне бул топарларды Федоров топарлары деп те атайды.

Математикалық топар, соның ишінде симметриялық операциялардан туратуғын топарлар төмендеги аксиомаларды қанаатландырады:

1. Топардың еки элементинің көбеймеси ямаса қәлеген элементинің 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 a , Y көшери b , Z көшери c трансляциясының бағытында алынады. Координата басы ретінде кристаллық пәнжерениң қәлеген түйини алыныуы мүмкін. Хәр бир көшер бойынша узынлық бирлиги ретінде Бравэ параллелопипединің сәйкес қабырғасының узынлығы алынады. Сонлықтан атомлардың (түйинлердің) координаталары пүтин сан менен бериледи. Усындай координаталар системасы кристаллографиялық координаталар системасы деп аталады.

Координаталар көшерін 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. Пәнжерередеги түйинлер кристалды қу-

раўшы атомлардың, ионлардың ямаса молекулалардың тең салмақлық халдағы орынлары болып табылады. Жоқарыда келтирилген сұўреттеги элементар қутышаны кеңіслікте **a**, **b** ямаса **c** бағытларында сәйкес **a**, **b** хәм **c** шамаларына шексіз көп көширіп шықсақ әпиұайы кристаллық пәнжерени аламыз. Сонлықтан кристаллық пәнжере кеңіслік бойынша шекленбеген образ болып табылады.

Координата басын базы бир ықтыярлы түйинде орналастырып қәлеген түйиннің радиус-векторын былай есаплаўға 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 болыўы да мүмкин), **a**, **b**, **c** векторлары базислик векторлар, ал усы үш вектордың жыйнағы пәнжере базиси деп аталады. Демек **a**, **b**, **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 тәриплеўдің мүмкинлигин көрсетти. Бул пәнжерелер Бравэ пәнжерелери деп аталып, олар бир биринен элементар қутышаларының формалары хәм орайласыўы бойынша айырылады. Пәнжере түйини элементар қутышалардың төбелери менен қатар қаптал бетлерінде, орайында да болыўы мүмкин. Усыған байланысly қутышалардың (пәнжерениң) орайласыўына қарай пәнжерелер былайынша төртке бөлинеди:

a. Түйин тек ғана элементар бөлекшениң төбелерінде жайласады. Бундай жағдайда пәнжерени әпиұйы пәнжере деп атаймыз хәм Р ҳәрипи менен белгилеймиз.

b. 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 А пәнжере, Y күшерине перпендикуляр бет орайласса В пәнжере хәм Z көшерине перпендикуляр бет орайласқан жағдайда С пәнжереге ийе боламыз.

c. Түйин элементар қутышаның төбелерінде хәм орайында жайласады. Бундай пәнжере көлемде орайласқан пәнжере деп аталады хәм 8 ҳәрипи менен белгиленеди.

d. Түйинлер элементар қутышалардың төделерінде хәм қаптал бетлери орайларында жайласады. Бундай жағдайда F ҳәрипи 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, 8, F
Тетрагонал	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	P, 8
Гексагонал	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$	P
Тригонал (ромбоэдрлік)	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	P
Ромбалық	$a \neq b \neq c, a \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	P, C, 8, F
Моноклинлік	$a \neq b \neq c, a \neq c$	$\alpha \neq \gamma \neq 90^\circ, \beta = 90^\circ$ $\alpha \neq 90^\circ$	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 белгилеу. Кристалда хәр қайсысының бетинде шексиз көп атомлар жайласқан шексиз көп тегисликлерди жүргизиу мүмкин. Өз ара параллель болған тегисликлерди тәриплеу үшін олардың биреуін сайлап алыу жеткиликли.

Туұры сызықлы (туұры мүйешли болыуы шәрт емес) координаталардағы қәлеген тегисликтин теңлемеси

$$x/|OA| + y/|OB| + z/|OC| = 1$$

түрине ийе болады (сызылмада келтирилген). Жоқарыдағы формуладағы $|OA|$, $|OB|$, $|OC|$ шамалары пүтин санлар етип алыныуы керек. Сонлықтан

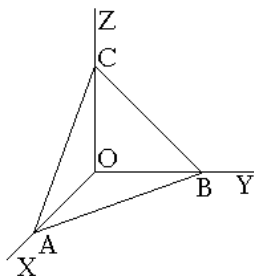
$$x/|OA| + y/|OB| + z/|OC| = 1$$

теңлемесинин орнына

$$hx + ky + lz = D$$

теңлемесин алыу мүмкин. Бул теңлемедегі h, k, l шамалары пүтин мәниске ийе болады хәм **Миллер индекслери** деп аталады хәм (hkl) түринде жазылады.

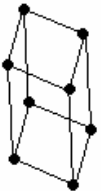
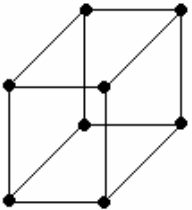
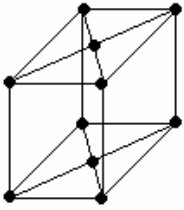
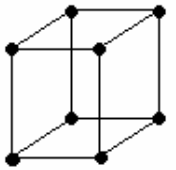
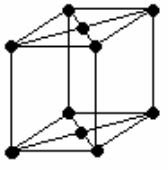
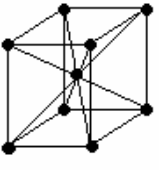
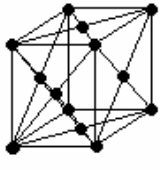
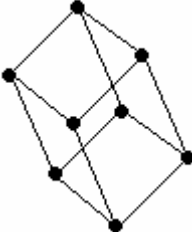
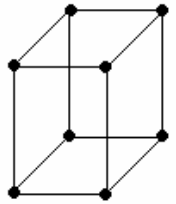
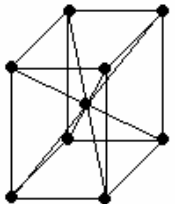
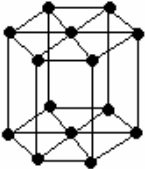
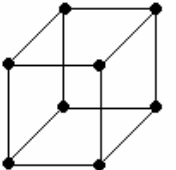
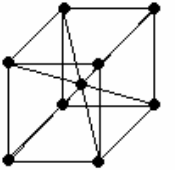
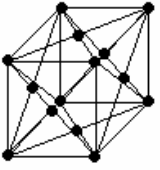
Бағытларды белгилеу. (hkl) кристаллографиялық тегисликлерине перпендикуляр болған кристаллографиялық бағыт сол хәриплер менен белгиленеди хәм квадрат қаўсырмаға алынады: $[hkl]$.



2-39 сүүрет. Тегисликлердин Миллер индекслерин табыуға мүмкиншилик беретугын сүүрет.

14 типтеги Бравэ пәнжерелери ҳаққында мағлыұмат

Сингония	Пәнжере типии			
	Әпиұайы	Базада орайласқан	Көлемде орайласқан	Қапталда орайласқан

Триклинлик				
Моноклинлик				
Ромбалық				
Тригоналык (ромбоэдрлик)				
Тетрагоналык				
Гексагоналык				
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 қозыұлар. Нормал модалар. Фононлар. Дебай модели. Дисперсиялық қатнас. Модалар санын анықлау. Дебай температурасы.

Класлық деп аталыушы дәслепки теориялар хәм олардың нәтийжелери. Атомлары өзлериниң тең салмақлық аўхаллары этирапында бир биринен ғәрезсиз өз-ара перпендикуляр үш тегисликте тербелетуғын қатты дене модель сыпатында қабыл етиледі. Тербелиуші атомлар ямаса молекулалар усы өз-ара перпендикуляр бығытларға қарата сызықлы осциллятор болып табылады. Энергияның еркинлик дәрежелери бойынша тендей бөлистирилиу нызамы бойынша ҳәр 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 денениң жыллылық сыйымлылығы

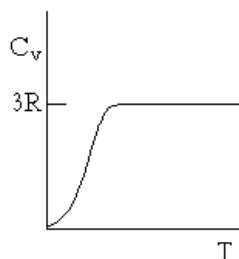
$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = 3nk. \quad (35-2)$$

Демек қатты денениң 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 денениң жыллылық сыйымлылығының $C_V \sim T^3$ нызамы бойынша нолге умтылатуғынлығын көрсетеди.

Қатты денелердиң экспериментлерде алынған жыллылық сыйымлылығы сүүретте көрсетилген. Жыллылық сыйымлылығының усындай ғәрезлилиги 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 өзлериниң 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 ғәрезлилигин түсиндириу мақсетинде А.Эйнштейн 1907-жылы қатты денелерди пайда ететуғын осциллятордың энергияларының дискретлилигин есапқа алыуды ұсынды. 1900-жылы М.Планк абсолют қатты денениң нурланыуын түсиндириу ушын усындай ұсыныс жасаған еди. О.Д.Хвольсон бул ҳаққында былай жазады:



2-40 сүүрет. Метал емес қатты денениң жыллылық сыйымлылығының температураға ғәрезлилиги.

“Электродинамика көз-қарасы бойынша Planck гипотезалары материаллық денелер тәрәпинен нур энергиясы менен алмасыу, яғный нур энергиясын шығарыу менен жутыу секириу ме-

нен әмелге асатуғынлығы тастыйықлауға алып келеді. Қала берсе Planck 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 тербеліслер саны, h базы бир универсал шама. Ал Planck тың екинши теориясы бойынша (1909-жыл) тек ғана энергияның шығарылуы бул ызамға бағынады, ал жутыу болса үзликсиз әмелге асады... Planck тың биринши теориясы бойынша абсолют нол температурадағы энергия нолге, ал екинши теорияда шекли шамаға тең”.

Хвольсон бойынша “1907-жылы Einstein ниң усы мәселеге қатнасы бар биринши жұмысы 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 келеді. Бундай пикирди Einstein алты еркинлик дәрежесине ийе болатуғын бир атомлы қатты денелерге қолланды. Т температурасындағы атомның орташа энергиясы $3i$ ге тең, ал грамм-молекуланың орташа энергиясы $J = 3Ni$ ге тең болыуы керек. Яғнай

$$J = 3R \frac{\beta\nu}{e^{\beta\nu/T} - 1}.$$

Бул аңлатпадан T бойынша тууынды алсақ

$$C_v = 3R \left(\frac{\beta\nu}{T} \right)^2 e^{\frac{\beta\nu}{T}} \frac{1}{(e^{\beta\nu/T} - 1)^2} = 3RF(\beta\nu) = \Phi(T/\beta\nu)$$

ямаса

$$C_v = 3R \frac{x^2 e^x}{(e^x - 1)^2} = 3RF(\theta) = 3R\Phi(1/x).$$

формулаларын аламыз.

Бул формулалар илимде дәслең жыллылық сыйымлылығы ҳаққындағы, ал кейин жыллылық қубылыслары ҳаққындағы жаңа дәуирди (эраны) ашты. Жыллылық сыйымлылығы C_v температура T ның анық түрдеги функциясы болып шықты”.

Мейли сызыклы 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 байланыслы 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 есаплауда E_0 диң мәниси әхмийетке 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 ҳалының 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:

$$\sum_{n=0}^{\infty} P_n = \exp[-E_0/(kT)] \exp[-E_0/(kT)] A \sum_{n=0}^{\infty} \exp[-nE/(kT)] = 1. \quad (35-6)$$

Енди осциллятордың орташа энергиясын есаплау мүмкин:

$$\langle E \rangle = \sum_{n=0}^{\infty} E_n P_n = E_0 + \{E \sum_{n=0}^{\infty} n \exp[-nE/(kT)]\} / \{ \sum_{n=0}^{\infty} \exp[-nE/(kT)] \}. \quad (35-7)$$

Геометриялық прогрессия үшін формуладан:

$$\sum_{n=0}^{\infty} \exp[-nE/(kT)] = \{1 - \exp[-E/(kT)]\}^{-1}. \quad (35-8)$$

Бул теңдіктің екі тәрепін 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) төмендегідей түрге ийе болады:

$$\langle E \rangle = E_0 + \frac{E}{\exp[E/(kT)] - 1}. \quad (35-10)$$

Буннан осцилляторлардың бір 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 көлемдегі жыллылық сыйымдылығы:

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = 3N_A k \left(\frac{E}{kT} \right)^2 * \exp\left(\frac{E}{kT} \right) / \{ \exp\left(\frac{E}{kT} \right) - 1 \}^2. \quad (34-12a)$$

Бул **жыллылық сыйымдылығы үшін Эйнштейн формуласы** болып табылады. Бул формуладан жеткиликлі 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 қасиетіне байланысly болады. Дененің «қаттылығы» артқан сайын бул энергияның мәнісi артады, себеби тербеліс жиілігі ω ның артыуы керек. Бул энергияны **Эйнштейн температурасы** жәрдемінде былайынша тиккелей тәріпплеу қабыл етилген:

$$k\theta_E = E. \quad (35-12b)$$

Енди формула (35-12a) былай жазылады:

$$C_V = \{3R(\theta_3/T)^2 \exp(\theta_3/T)\} / [\exp(\theta_3/T) - 1]^2. \quad (35-12в)$$

Эйнштейн теориясының кемшиліктері. Санлық жақтан (35-12а) эксперимент пенен сәйкес келмейді. Бул 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 есаплау үшін жарамайды. Сонлықтан бул 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 өзі қәтелік.

Қатты денелердің атомларының қозғалысын бир биринен ғәрезсиз деп қарау нәтижесінде олардың коллективтік өз-ара тәсірлесіуін дыққатқа алыу керек. Усындай тәсірлесіуді есапқа алыу эксперимент пенен толық сәйкес келетінін жыллылық сыйымдылығы теориясының пайда болыуын тәміинлейді.

Элементар қозыұлар. Қатты дененің құрайтығын атомлар системасы 0 К де ең киші энергия менен өзінің тийкарығы халында турады. 0 К қасындағы жыллылық сыйымдылығын талқылау үшін сол температурада атомлар системасы ийелей алатуғын энергиялардың мәніслері табыу керек. Энергия беріудің нәтижесінде базы бир атом өзінің тең салмақтық халынан белгилі бир бағытта шығады деп есаплаймыз. Усы атомды өзінің тең салмақтық халына ийтеріуші күш қонысылас атомлар тәрепинен тәсір ететугын ийтеріу күші болып табылады. Солай етип өзінің тең салмақтық халынан шыққан атом белгилі бир күш пенен қонысы атомларға тәсір етеді. Нәтижеде сол атомлар да өзлерінің тең салмақтық халларынан шығады хәм бир атомның қозғалысы қатты денеде толқын түрінде тарқалады. Сонлықтан қозғалыс коллективтік түрге ийе болады.

Атомлардың усндай коллективтік қозғалысы қатты денедегі сес толқыны болып табылады. Солай етип сес тербеліслері элементар қозыұлар болып табылады.

Нормал модалар. Жоқарыдағыдай болып тәсірлесетуғын атомлар системасы байланысқан осцилляторлар жыйнағы түрінде қаралады. Бундай жағдайда атомлар системасының қалған қозғалысы нормал тербеліслер ямаса системаның нормал модалары суперпозициясы сыпатында көрсетиледі. Нормал модалардың хәр қайсысы өзінің жиілігіне ийе болады, яғни ω_i жиілігі модасы

$$E_i = \hbar\omega_i. \quad (35-13)$$

энергиясына ийе болады (E_0 қалдырылған). Қатты денеде усы моданың бир-еки (бир-екіден артық болыуы да мүмкін) тербелісі қозады. Егер усы моданың n тербелісі қозған болса

$$E_{in} = n \hbar \omega_i. \quad (35-14)$$

Берілген мода менен E_{in} энергиясының байланыссы болыуы Больцман бөлістирилиуіне бағынады деп есаплаймыз хәм сонлықтан

$$P_{in} = A \exp[-E_{in}/(kT)] = A \exp[-n \hbar \omega_i / (kT)] \quad (35-15)$$

Берілген мода тербеліслерінің орташа саны

$$\langle n_i \rangle = \langle E_{in} \rangle / (\hbar \omega_i) = 1 / (\hbar \omega_i) \sum n \hbar \omega_i P_{in} = \frac{1}{\exp(\hbar \omega_i / kT) - 1}. \quad (35-16)$$

Енді толық энергияны есеплау нормал модалар жийиліктері менен олардың санын есеплауға алып келинді.

Фононлар. Жийилігі ω_i болған тербеліс модасы менен байланыссыз энергия үшін жазылған (35-13) формуласы ұсындай моданы квазибөлекше сыпатында қарау хақында пикирді пайда етеді. Сес тербелістері модалары менен байланысқан ұсындай квазибөлекше **фонон** деп аталады. Фонон түсинігін пайдаланыу талқылауларды аңсатластырады және математикалық есеплауларда да бірқанша жеңіллік пайда етеді. Фотонлар үшін қолланылған бірқанша математикалық операциялар фононлар үшін да жемісін түрде қолланылады. Себебі екі жағдайда да бірдей болған толқынлық процеске ие боламыз. Бірақ бұл процесслердің физикалық мәнісі мүлдем қайты. Сондықтан:

Фотонларды айқын энергияға ие хәм өзінше тәбиғатқа ие, жеке түрде жасай алатуғын бөлекшелер сыпатында деп қарау мүмкіншілігін фононлар үшін қоллана алмаймыз. Себебі фононлар сондай қасиеттерге ие бөлекшелер болып табылмайды. Сондықтан да фононлар квазибөлекшелер деп аталады. Физикада фононлардан басқа магنونлар, поляритонлар, экситонлар х.т.б. деп аталатуғын квазибөлекшелер белгилі.

Дебай модели. Қатты денелерде хәр қандай тезліктерге ие бойлық хәм көлденең толқынлардың таралуы мүмкін. Көлденең толқынлар өз-ара перпендикуляр болған екі түрлі бағытқа ие поляризацияға ие болуы мүмкін. Сондықтан үш поляризацияға ие ұзын толқынлы сес толқынларының модалары хақында айтыуға болады.

Эпидемиология үшін изотроп қатты дене жағдайына итибар береміз. Хәр бір поляризация үшін модалар санын есеплау бірдей. Дебайдың жыллылық сыйымдылығы теориясы қатты дененің сес толқынлары модаларын есеплауға тийкарланған.

Жийилікті $\omega = 2\pi/T$ хәм толқынлық санды $k = 2\pi/\lambda$ деп белгилейміз. λ - толқын ұзындығы, T - тербеліс дәуірі. Бұндай жағдайда жийілік пенен толқын саны арасындағы қатнасты тәріптейтуғын

$$\omega = \pm vk \quad (35-17)$$

формуласы **дисперсиялық қатнас** деп аталады. Бұл формуладағы $v^2 = \partial p / \partial p$ - басымнан тығызлық бойынша алынған дара туынды, v - толқынның тарқалуы тезлігі. (35-17) де көлденең хәм бойлық толқынлар бірдей v тезлігі менен тарқалады деп есепланған. Сондықтан изотроп қатты денелер жағдайында дисперсиялық қатнас эпидемиология түрге ие болады. Басқа жағдайларда қурамалы формулалардан алынуы мүмкін. Бұл қатнас толқынлық сандар белгилі болғанда модалар жийиліктерін хәм сол жийиліктерге сәйкес хәр бір моданың энергияларының мәністерін анықлауға мүмкіншілік береді.

Модалар санын анықлау. Шеклі өлшемлерге ие болған денелерде тұрғын толқынлар пайда болады. Дененің шегарасы еркін тербеледі хәм бұл жерде хеш қандай кернеулер пайда болмайды. Көлемі 1^3 қа тең болған куб тәрізлі дене алайық. Координата басын кубтың төбелерінің бирине жайластырамыз. X көшери бағытындағы тегіс тұрғын толқынларды қараймыз. © арқалы тербеліуші нокаттың тең салмақтық халдан ауысуы белгилейміз.

X көшери бағытында v тезлігі менен тарқалуышы толқынды тәріптейтуғын дифференциал теңдеме төмендегідей түрге ие 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 тербелісдер нәтижесінде кернеулер пайда болмайды) бул теңдеме үшін шегаралық шарт былай жазылады:

$$\left. \frac{\partial \xi}{\partial x} \right|_{x=0 \text{ хәм } x=L} = 0. \quad (35-19)$$

(34-19) ға сәйкес келіуші (34-18) диң шешими былай жазылады:

$$\xi = \exp(i\omega t) (A \sin kx + B \cos kx). \quad (35-20)$$

Бул формуладағы ω хәм k дисперсиялық қатнас (35-17) арқалы байланысқан. (35-19) дың қанаатландырылуы үшін (35-20) да $A = 0$ деп есепләу керек хәм k ға $kL = n\pi$ шәрті қойылады. Бул жерде $n = 1, 2, \dots$ Алынған қатнастар турғын толқынлардың пайда болуына сәйкес келетуғын толқынлық санлардың дискрет жыйнағын анықлайды. Усы формулаларға сәйкес келіуші формулалар басқа координаталар көшкерлері үшін да алынады. Сонлықтан тербелісдер модаларын пайда етіуші турғын толқынлардың төмендегидей толқынлық санларын аламыз:

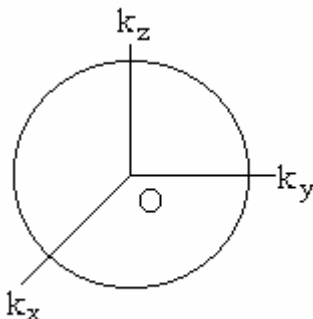
$$\begin{aligned} k_x &= \pi n_x / L & (n_x &= 1, 2, \dots), \\ k_y &= \pi n_y / L & (n_y &= 1, 2, \dots), \\ k_z &= \pi n_z / L & (n_z &= 1, 2, \dots). \end{aligned} \quad (35-21)$$

n_x, n_y, n_z санлары бир биринен ғарезсиз мүмкін болған барлық мәніслеріне ийе болуы мүмкін. Енди модалар санын анықлау (n_x, n_y, n_z) санларының хәр қандай жыйнақтарының санын анықлауға алып келинди. Басқа сөз бенен айтқанда Декарт координаталар системасындағы (n_x, n_y, n_z) нокатларының санын есеплейміз.

Тәрептерінің ұзындығы $\Delta n_x, \Delta n_y, \Delta n_z$ болған көлемдегі нокатлар саны $\Delta n_x \Delta n_y \Delta n_z$ қа тең. Бул санларға сәйкес келіуші модалар саны

$$dN = \Delta n_x \Delta n_y \Delta n_z = (1^3/\pi^3) dk_x dk_y dk_z. \quad (35-22)$$

Бул жерде $\Delta n_x = (1/\pi) dk_x$ қатнасы (35-21) ден тиккелей алынады. (35-22) ниң оң тәрепінде dk_x, dk_y, dk_z дифференциаллары жазылған. Себеби L толқын ұзындығынан әдеуір үлкен.



dN ниң мәніслерін есепләу үшін k_x, k_y хәм k_z лер тек оң мәніслерди қабыл ететуғын болғанлықтан сфералық координаталарға өткен қолайлы болады. (35-22) де $dk_x dk_y dk_z = (4\pi/8) k^2 dk$ деп болжау керек. Нәтижеде k дан $k+dk$ интервалындағы модалар саны үшін (35-22) ден аламыз

$$dN = \frac{4\pi L^3}{(2\pi)^3} k^2 dk. \quad (35-23)$$

2 Бул формулада 4π сфералық координаталарда есепләу-

-41 сүүрет.

лардың жүргизилип атырғанлығын аңлатыу үшін бөліміндегі 2π менен арнаулы түрде қысқартылмаған. Енди (35-19) дисперсиялық қатнасынан пайдаланамыз. Бул қатнастан

$$k^2 dk = (1/v^3) \omega^2 d\omega. \quad (35-24)$$

Демек ω менен $\omega + d\omega$ аралығындағы жийиліклерге ийе модалар саны

$$dN = \frac{4\pi L^3}{(2\pi)^3 v^3} \omega^2 d\omega. \quad (35-25)$$

Модалар концентрациясы. Жийиліктер интервалына сәйкес келиуші 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 есеплауларды көлденең толқынлардың хәр бири үшін іслеу мүмкін. Бойлық хәм көлденең толқынлардың тезліклерін сәйкес v_6 хәм v_k деп белгилейік. Барлық модалардың концентрациясы айырым модалар концентрациясының қосындысынан турады деп есеплап

$$\rho(\omega) = \frac{4\pi L^3}{(2\pi)^3} (1/v_6^3 + 2/v_k^3) \omega^2 \quad (35-28)$$

екенлігіне ийе боламыз.

Қатты денелердің атомлық-кристаллық қурылысын есепқа алмағанлықтан (35-28) жүдә қысқа толқынлар үшін дурыс нәтиже бермейді. Жоқарыдағы есеплауларда денелердің қурылысы көлеми бойынша бир теклі үзлексіз деп есепланды. Узынлығы атомлар арасындағы орташа қашықлықтардан әдеуір үлкен болған, ал атомлардың тең салмақлық халдан ауысыуы үлкен болмаған толқынлар үшін (34-28) дурыс нәтиже береді. Усы жағдай қатты денелердің төменгі температуралардағы жыллылық сыйымлылығын есеплау үшін керек.

Температура хәм kT жүдә төмен болғанда (35-28) $\hbar\omega \gg kT$ болған жийиліклерге шекемгі жийиліктер үшін дурыс нәтиже береді. Бул областта (35-16)-формуладағы бөлшектің бөліміндегі $\exp \frac{\hbar\omega}{kT}$ үлкен мәніске ийе хәм жоқары жийиікли модалардың орташа саны экспоненциал аз. Сонлықтан бул модалардың улыўма энергияға қосқан үлесі де аз. Сонлықтан (35-28)-формулань жоқары жийиікли модалар үшін пайдаланыўға болады.

Төменгі температуралардағы жыллылық сыйымлылығы. Жыллылық энергиясы менен байланысқан тербеліслердің барлық модаларының толық энергиясы

$$\begin{aligned} U &= \int_0^\infty \langle n(\omega) \rangle \rho(\omega) \hbar\omega d\omega = \frac{4\pi L^3 \hbar}{(2\pi)^3} \left(\frac{1}{v_6^3} + \frac{2}{v_k^3} \right) * \int_0^\infty \frac{\omega^3 d\omega}{\exp[\hbar\omega/(kT)] - 1} = \\ &= \frac{4\pi L^3}{(2\pi \hbar)^3} \left(\frac{1}{v_6^3} + \frac{2}{v_k^3} \right) (kT)^4 \int_0^\infty \frac{\xi^3 d\xi}{e^\xi - 1}. \end{aligned} \quad (35-29)$$

$\int_0^\infty \frac{\xi^3 d\xi}{e^\xi - 1}$ интегралы комплекс өзгеріуші функциялары усыллары менен есапланыуы мүмкін хәм ол $\pi^4/15$ ке тең.

(34-29) жыллылық сыйымлылығын есаплауға мүмкіншилик 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 эксперименттер нәтижелеріне сәйкес келеді.

Дебай температурасы. Жоқарыда келтірілген барлық есаплаулар жеткілікті дәрежеде ұзын болған толқындар үшін дурыс. Сондықтан (35-28) де жүде жоқары емес жиіліктер үшін дурыс. Бірақ жоқары жиіліктегі толқындардың жыллылық сыйымлылығына қоса-туғын үлеси хакқындағы ескертулерді есепке алып бул формуланы жоқары жиілікті толқындарға қолланғанда да үлкен қателік жіберілмейтуғынлығын аңғаруға болады. Сон-лықтан бул формуланы ең үлкен болған ω_{\max} жиіліктеріне шекемгі толқындар үшін қолла-намыз. Бундай жағдайда модалардың толық саны $3N_A$ ға тең болуы керек. Демек

$$3N_A = \int_0^{\omega_{\max}} \rho(\omega) d\omega. \quad (35-31)$$

Жиілік ω_{\max} ның мәнісі материалдың серпимлі қасиеттеріне байланыс-лы. Соның ме-нен бирге ω_{\max} шамасы поляризацияның хәр қандай бағытлары үшін да хәр қандай мәніске ийе болуы керек. Бірақ (35-31) формуласын әпиуайыластыруу үшін базы бир орташаланған максимал жиілік алынған. (35-28) ди (35-31) ге қойып

$$\omega_{\max} = 2\pi \langle v \rangle \sqrt[3]{\frac{3N_A}{\pi L^3}} \quad (35-32)$$

екенлігіне ийе боламыз. Бул жерде $\langle v \rangle$ шамасы $\left(\frac{1}{v_0^3} + \frac{2}{v_k^3} \right) = 3/(\langle v \rangle)^3$ формуласы жәрдемін-де алынған сестің орташа тезлігі. (35-31) жәрдемінде алынған максималлық жиілікті Де-бай температурасы θ_D арқалы аңлатады:

$$k\theta_D = \hbar\omega_{\max}. \quad (35-33)$$

Әдетте Дебай температурасы 100 ден 1000 К ге шекемгі 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 ω_{\max} есепке алынбады. Есепке 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 $\langle v \rangle (1/v_0^3 + 2/v_k^3) = 3/(\langle v \rangle)^3$ формуласы жәрдемінде есаплана-ды.

$$\xi = \frac{\hbar\omega}{kT} \quad (35-35)$$

өлшем бирлиги жоқ өзгериушіге өтемиз. Бундай жағдайда (35-33) ти есепке 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 ∞ ке шекке 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 себеплерін қараймыз.

Кристалдың көлемінің үлкейіуі атомлар арасындағы орташа қашықтықтың өсіуіне байланыслы екенлиги хәммеге түсиникли. демек температураның өсіуі атомлар арасындағы қашықтықтарының өсіуіне алып келеди деп жуумақ шығарамыз. Ал қыздырғанда атомлар арасындағы қашықтықтық үлкейіуі қандай себеплерге байланыслы? деген сорау қойылады.

Кристалдың температурасының артыуы менен атомлардың жыллылық тербеліслерінің энергиясы да артады. Нәтижеде бул тербеліслердің амплитудалары үлкейеди.

Егер атомлардың тербелісі гармоникалық болғанда, онда қоңысылас атомлар арасындағы орташа қашықтық өзгермеген хәм жыллылық кеңейіуі бақланбаған болар еди. Ал хәқыйқатында кристалды қураушы 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 дәслеп $k_1 m$ сызығы бойынша тербеліс жасайтуғын атом $k_1' m'$ сызығы бойынша тербеліс жасай баслайды. Бул сызықтардың ортасы (қара ноқатлар менен көрсетилген) R_0 шамасынан үлкен болады.

Сүүретте температура қаншама жоқары болса энергия U дың қадисиниң жоқарылайтуғынлығы хәм соған сәйкес атомлар арасындағы орташа қашықлықтың үлкейетуғынлығы көринип тур. Басқа сөз бенен айтқанда температура көтерілген сайын атомлар арасындағы тартысуы күшине салыстырғанда ийтерисиу күши үлкейеди.

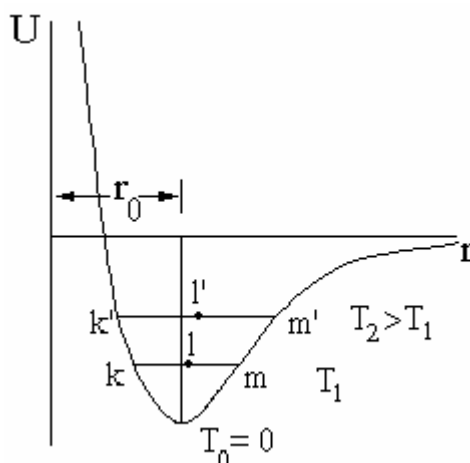
Демек *атомлардың тербелиуіндеги ангаромнизмнің* салдарынан жыллылық кеңейиу жүзеге келеди екен. Кристаллық денелерди курайтуғын атом ямаса молекулалар гармоникалық тербелис жасайтуғын болғанда жыллылық кеңейиу болмаған болар еди.

Жыллылық кеңейиуи санлық жақтан сызықлы хәм көлемлик кеңейиу коэффициентлери менен тәрипленеди. Мейли 1 узынлығындағы дене температура ΔT шамасына көтерілгенде өз узынлығын ΔQ шамасына өзгертетуғын болсын. Сызықлы кеңейиу коэффициенти былай анықланады:

$$\alpha = \frac{1}{l} \frac{\Delta l}{\Delta T}.$$

Демек сызықлы кеңейиу коэффициенти температура бир градусқа өзгергендеги дене узынлығының салыстырмалы өзгерисине тең екен. Тап сол сыяқлы көлемлик кеңейиу коэффициенти β былайынша анықланады:

$$\beta = \frac{1}{V} \frac{\Delta V}{\Delta T}.$$



2-42 сүүрет. Кристалдағы тербелиуи атомлардың ангармоникалық тербелис жасайтуғынлығын көрсететуғын сүүрет.

Бул формулалардан денениң T температурасындағы узынлығы менен көлеми былай анықланатуғынлығы келип шығады:

$$l_T = l_0(1 + \alpha \Delta T), \quad V_T = V_0(1 + \beta \Delta T).$$

Бул аңлатпаларда l_0 хәм V_0 арқалы денениң дәслепки узынлығы менен көлеми белгиленген.

Кристаллардың анизотропиясының салдарынан хәр қыйлы кристаллографиялық бағытларда сызықлы кеңейиу коэффициенти хәр қыйлы мәниске ийе болады. Демек, егер биз кристалдан шар соғып алсақ, температура үлкейгенде ол өзиниң сфералық формасын өзгертеди. Улыұма жағдайда шар көшерлери кристаллографиялық бағытлар менен байланысқан *үш көшерли эллипсоидқа* айланады.

Бул эллипсоидтың үш көшери бойынша жыллылық кеңейіуі коэффициентлери кристалдың **кеңейіуінің бас коэффициентлери** деп аталады. Оларды α_1 , α_2 хәм α_3 арқалы белгилесек, онда кристалдың көлемлик кеңейіуі 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 үлкенірек болған шарға айналады).

Гейпара кристаллар ушын (тетрагонал хәм гексагонал кристалларда)

$$\alpha_1 = \alpha_2 \neq \alpha_3 \text{ хәм } \beta = 2\alpha_1 + \alpha_3.$$

Кристаллардың сызықлы хәм көлемлик кеңейіуі коэффициентлери температура киши интервалларда өзгергенде, температураның мәнісинің өзи де жоқары болғанда басым көпшилик жағдайларда турақлы болып қалады. Ал улыўма жағдайда жыллылық кеңейіуі коэффициенти температураға байланысly өзгереді хәм температура түменлегенде α менен β коэффициентлери температураның кубына пропорционал киширейеді хәм температура нолге умтылғанда кристаллардың жыллылық сыйымлылығы сыяқлы олар да нолге умтылады. Бул жағдай сүүретте көрсетилген $T = 0$ ноқатына сәйкес келеді.

Температура абсолют нолге умтылғанда жыллылық кеңейіуінің де, жыллылық сыйымлылығының да нолге умтылыўы таң қаларлық нәрсе емес. Себеби бул физикалық қасиетлердің екеўи де атомлардың тербеліси менен байланысly. Сонлықтан жыллылық кеңейіуі менен жыллылық сыйымлылығы арасында белгилі бир байланыстың болыўы керек. Бул байланысты биринши болып Грюнайзен ашты хәм оның аты менен **Грюнайзен нызамы** деп аталады:

Берилген қатты зат ушын жыллылық кеңейіуі коэффициентинің атомлық жыллылық сыйымлылығына қатнасы температурадан ғәрезсиз турақлы шама болып табылады.

Қатты денелердің жыллылық кеңейіуі коэффициентлери

Зат	α	Зат	α
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 процесін тәріплеўши коэффициентлер арасындағы байланыс. Ыақытқа байланысly болған диффузия теңлемеси. Релаксация ўақыты. Концентрация ушын релаксация ўақыты.

Өзи өзіне қойылған система жоқары итималлыққа ийе теңсалмақтық халға өтиўге умтылады. Усының салдарынан системаны тәриплеўи параметрлер теңсалмақтық мәнислерине жетеди (теңсалмақтық халдағы мәнислерине жетеди). Бул процесс сәйкес молекулалық белгилердің көшиўи сыпатында тәриплениди.

Өз-өзіне қойылған система тең салмақтық халына өтиўге умтылады. Усының нәтийжесинде система параметрлери тең салмақтық халға сәйкес келиўи мәнислерине жеткенше өзгередиди. Бул процесс сәйкес молекулалық белгилердің көшиўи сыпатында тәриплениди. Системаның тең салмақтық халға жетиўи ушын зәрүр болған ўақыт **релаксация ўақыты** деп аталады.

Системаның Максвеллдің тең салмақтық бөлистирилиўинен аўытқыўы ҳәр қандай параметрлер бойынша жүреди. Бул параметрлер ушын ҳәр қыйлы релаксация ўақыты орын алады. Мысалы газдың қурамындағы ҳәр қандай сорттағы молекулалар концентрацияларының, тығызлықлардың ҳәм басқа да параметрлердің тең салмақтық халға өтиўи ҳәр қыйлы ўақыт аралықларында болатуғынлығы табиий нәрсе.

Система ушын бөлистирилиўдің Максвелл бөлистирилиўине айланыўы ушын кететуғын ўақытты Максвелл **белестирилиўине релаксация ўақыты** ямаса **термализация ўақыты** деп аталады.

Жыллылық өткизгишлик. Тең салмақтық халда системаның (ендигиден былай фазаның деп та атаймыз) барлық ноқатларында температура бирдей мәниске ийе болады. Температураның тең салмақтық халдан аўытқыўының ақыбетинде температураның мәнисин барлық ноқатларда бирдей болып қалатуғындай бағдарларда системаның бир бөлиминен екінши бөлиминге жыллылықтың қозғалыўы жүзеге келеди. Усындай қозғалыстар менен байланыслы болған жыллылықтың көширилиўи **жыллылық өткизгишлик** деп аталады.

Газлердің жыллылық өткизгишлиги. Егер газ бир текли қыздырылған болмаса (яғный газдың бир бөлиминде температура жоқары, ал екінши бир бөлиминде температура төмен) температураның теңлесиўи бақланады: газдың көбирек қыздырылған бөлими салқынлайды, ал салқын бөлиминнің температурасы жоқарылайды. Бул қубылыс газдың көбирек қыздырылған бөлиминен кемирек қыздырылған бөлиминге жыллылықтың ағысы менен байланысқан. Усындай болып газдеги (басқа да денелердеги) жыллылық ағысының пайда болыўына **жыллылық өткизгишлик** деп атаймыз. Әлбетте, жыллылық ағысы газ молекулаларының илгерилемели қозғалысларындағы соқлығысыўлары нәтийжесинде әмелге асады. Суйықлықларда болса жыллылық ағысы тербелиўи молекулалардың соқлығысыўы нәтийжесинде жүзеге келеди. Жоқары энергияға ийе молекулалар үлкен амплитудаға ийе тербелислерге қатнасады. Олар амплитудалары киши молекулалар менен соқлығысқанда оларды күшлирек тербелтеди ҳәм өз энергиясының бир бөлимин бередиди.

Жыллылық ағысы бағыты температураның төменлеў бағытына сәйкес келеди. Тәжирийбе жыллылық ағысы Q дың температура градиентине пропорционал екенлигин көрсетеди, яғный

$$Q = - \chi (dT/dx).$$

Бул аңлатпадағы χ жыллылық өткизгишлик коэффициентиди деп аталады. Жыллылық ағысы деп майданның бир бирлиги арқалы ўақыт бирлигинде ағып өтетуғын жыллылық муғдарын түсинемиз.

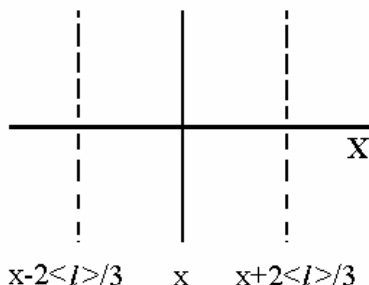
СИ бирліктер системасында жыллылық өткізгішлік коэффициенті Дж/м*с*К ямаса Вт/м*К бірлігіне, ал СГС системасында эрг/см*с*К бірлігіне ийе. Техникада болса χ үшін кДж/м*саат*К өлшем бірлігі көбірек қолланылады.

Диффузия. Тең салмақтық халда фазаны қураушы хәр бір компонентинің тығыздықтары хәр бір нокатта бірдей мәніске ийе болады. Тығызлықтың тең салмақтық халдан ауытқыуы нәтижесінде заттың компонентлеринің қозғалысы басланады хәм бул қозғалыс тең салмақтық халға өткенше дауам етеди. Усы қозғалысқа байланысly болған заттың система бойынша көшиуі *диффузия* деп аталады.

Жабысқақтық. Тең салмақтық халда фазаның хәр қандай бөлімлері бір бирине салыстырғанда тынышлықта турады. Олардың бири басқа бөлімлерге салыстырғанда қозғалысқа келтирилген жағдайда усы қозғалыушы бөлімнің тезлігін кемейтйуге 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 импульсинің көшиуіне) алып келинеди.

Сонлықтан газлер менен суйықлықлардағы сүйкеліс күшлеринің пайда болыуы көшиу процеслерине, атап айтқанда молекулалардың тәртіплескен қозғалысы импульсының көшиуіне байланысly болады.

Газлердеги көшиудің улыуа теңлемеси. Мейли G бир молекулаға сәйкес келиуіши базы бир молекулалық қасийетти тәріплесін. Бул қасийет энергия, импульс, концентрация, электр заряды хәм басқалар болыуы мүмкін. Тең салмақтық халда G барлық көлем бойынша бирдей мәніске ийе болатуғын жағдайда G ның градиенти орын алғанда усы шаманың кемейиу бағытындағы қозғалысы басланады.



2-43 сүүрет. Көшиудің улыуа теңлемесін келтирип шығарыу үшін арналған сүүрет.

Мейли X көшери G ның градиенти бағытында бағытланған болсын (сүүретте көрсетілген). Соңғы соқлығысудан кейін dS майданын кесип өтетуғын молекулалардың жүрген жолының орташа мәніси $\frac{2}{3} \langle l \rangle$ ге тең. Көпшилик жағдайларда бул шама жеткиликли дәрежеде аз хәм сонлықтан dS тен $\frac{2}{3} \langle l \rangle$ қашықтығындағы G ның мәнісін 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 нокатындағы Тейлор қатарына жайғандағы биринши ағза менен шекленілген.

X көшери бағытындағы молекулалар санының ағысы $n_0 \langle v \rangle / 4$ ке тең. Демек X көшеринің теріс 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 көшеринің оң бағыты үшін бул аңлатпа

$$I_G^{(+)} = -\frac{1}{4}n_0 \langle v \rangle \left\{ G(x) - \frac{2}{3} \langle l \rangle \frac{\partial G(x)}{\partial x} \right\} \quad (37-3)$$

түріне ийе болады.

Демек қосынды ағыс үшін төмендегідей теңдеме 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 теңдеме G мұғдарының **көшіуінің тийкаргы теңлемесі** болып табылады.

Жыллылық өткізгішлік. Бул жағдайда G бир молекулаға сәйкес келиуіші жыллылық қозғалысының орташа энергиясы. Егер бир ноқаттан екінші ноқатқа өткенде температура өзгеретуғын болса жыллылық өткізгішлік те өзгермели шама болып табылады. Бундай жағдайда жыллылық ағысы I_G шамасын I_g арқалы белгилеймиз. Еркінлік дәрежесі бойынша теңдей бөлистирилиуі теоремасынан

$$G = \frac{i}{2}kT = \frac{i}{2} \frac{kN_A}{N_A} T = \frac{i}{2} \frac{R}{N_A} T = \frac{C_v}{N_A} T. \quad (37-5)$$

Бундай жағдайда көшіуі теңлемесі (37-4) мынадай түрге ийе болады:

$$I_G = -\frac{1}{3}n_0 \langle v \rangle \langle l \rangle \frac{C_v}{N_A} \frac{\partial T}{\partial x} = -\lambda \frac{\partial T}{\partial x}. \quad (37-6)$$

$$\lambda = \frac{1}{3}n_0 \langle v \rangle \langle l \rangle \frac{C_v}{N_A} = \frac{1}{3}\rho \langle v \rangle \langle l \rangle c_v \quad (37-7)$$

жыллылық өткізгішлік деп аталады. $\rho = n_0 m$, $c_v = C_v/(N_A m)$ шамалары сәйкес газдің тығызлығы хәм турақлы көлемдегі газдің салыстырмалы жыллылық сыйымлылығы. (37-6) **жыллылық өткізгішлік үшін Фурье теңлемесі** ямаса **Фурье нызамы** деп аталады.

Жыллылық өткізгішлік хакқындағы тәлімат XVIII әсирдің екінші ярымында раўажлана баслады хәм 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 арқалы аңлатыуға болады. (37-7) деги басқа шамалар экспериментте өлшенеди, ал $\langle v \rangle$ болса берілген температура үшін Максвелл бөлистирилиуінен анықланады. Бундай жағдайда $r_0 \approx 10^{-8}$ см орташа шамасы алынады. Мысалы водород молекуласының радиусы кислород молекуласының радиусынан шама менен 1.5 есе киши болып шығады. Соның үшін барлық молекулалар үшін радиуслар дерлік бирдей деп есаплай аламыз.

Хәр қандай газлер ушын жыллылық сыйымлылығы C_V да бир биринен аз парқланады. Сонлықтан берилген концентрацияларда жыллылық өткізгішлік тийкарынан молекулалардың орташа тезлиги $\langle v \rangle$ дан ғәрезли болып шығады.

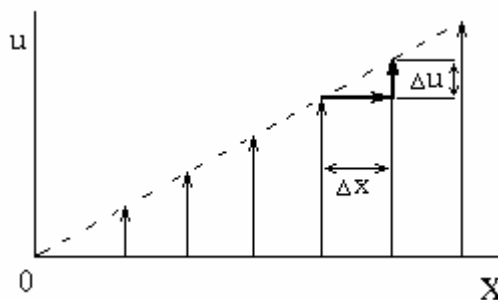
Нәтийжеде жеңил газлер аўыр газлерге қарағанда әдеўир үлкен жыллылық өткізгішлікке ийе болады.

Мысалы әдеттеги жағдайларда кислородтың жыллылық өткізгішлиги $0.024 \text{ Вт(м}^*\text{К)}$, ал водородтики болса $0.176 \text{ Вт(м}^*\text{К)}$.

$n_0 \langle 1 \rangle = 1/\sigma$ 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 сүйкелис газ қатламларының қозғалысы бағытында молекулалар импульслерин көшириўге байланыслы пайда болады. Сүүретте X көшерине перпендикуляр болған u қатламларының тезликлери векторлары көрсетилген. Ықтыярлы түрде сайлап алынған қатлам оң тәрепинде турған қатламға салыстырғанда киширек тезлик пенен, ал шеп тәрепинде турған қатламға салыстырғанда үлкеннрек тезлик пенен қозғалады. Қатламларға бөлиў шәртли түрде жүргизилгип, тезлиги Δu ге парқланатуғын қатламның қалыңлығы Δx деп белгиленген.



2-44 сүүрет. Жабысқақлықтың пайда болыў механизми.

Жыллылық қозғалыслары нәтийжесинде бир қатламнан екінши қатламға молекулалар ушып өтеди хәм өзи менен бирге бир қатламнан екінши қатламға тәртіпли түрдеги қозғалыстың mu импульсын алып өтеди. Усындай импульс алмасыўдың нәтийжесинде киши тезлик пенен қозғалыўшы қатламның тезлиги үлкейеди. Ал үлкен тезлик пенен қозғалыўшы қатламның тезлиги кемейеди. Нәтийжеде

Тез қозғалыўшы қатлам тормозланады, ал киши тезлик пенен қозғалыўшы қатлам тезленеди. Хәр қандай тезликлерде қозғалыўшы газ қатламлары арасындағы ишки сүйкелистин пайда болыўының мәниси усыннан ибарат.

Газдің бир бири менен сүйкелisetуғын бетлериниң бир бирлигине сәйкес келиўши сүйкелис күшин τ арқалы белгилеймиз. Өз гезегинде τ 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. τ дың белгиси үлкенірек тезлик пенен қозғалыушы қатламларға тәсир етиуші 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 дәслепп түсиниксиз болып көрінеді. Мәселе төмендегіше түсиндириледі:

Еркин қозғалыу жолы басымға кері пропорционал өзгереді, ал молекулалар концентрациясы басымға пропорционал. Молекула тәрепинен алып жүрилген тәртіплескен қозғалыс импульсы еркин жүріу жолына туура пропорционал (яғный басымға кері пропорционал). Импульс алып жүріуші молекулалардың концентрациясы басымға туура пропорционал болғанлықтан бирлиги бир уақыт ишинде хәм көлемдеги молекулалар тәрепинен 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

$$I_{n_1} = -\frac{1}{3} n_0 \langle v \rangle \langle l \rangle \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{n_1}{n_0} \right) = -D \frac{\partial n_1}{\partial x}. \quad (37-12)$$

Бул жерде

$$D = \frac{1}{3} \langle v \rangle \langle l \rangle \quad (37-13)$$

диффузия коэффициенті деп аталады. (37-12) теңлемесі Фик теңлемесі деп аталады.

Температураның белгилі мәнінде $\langle v \rangle$ шамасы тұрақты шама болып табылады, ал $1/p$; Демек тұрақты температурада $D \propto 1/p$. Екінші тәрептен тұрақты басымда $\langle 1 \rangle \propto T$, ал $\langle v \rangle \propto T^{1/2}$. Демек тұрақты басымда $D \propto T^{3/2}$. Бұл жуымақтар экспериментте жеткілікті дәрежеде тексерілген. $D \propto 1/p$ қатынасын $Dp = \text{const}$ деп жазған қолайлы. Бұл экспериментте жүде тығыз болмаған газдерде басымның кең интервалында дәл тастырықланады (проценттің оннан біріндей дәлдікте).

Нормал температураларда кислород пенен азоттың хауадағы диффузия коэффициенті шама менен $10^{-5} \text{ м}^2/\text{с}$ қа тең.

Көшір процесслерін характерлеуші коэффициентлер арасындағы байланыстар. (37.7), (37.10) хәм (37.13)- аңлатпалардан

$$\lambda = \frac{\eta C_v}{m N_A} = \eta c_v, \quad (37.14)$$

$$D = \eta / \rho = \frac{\lambda}{c_v \rho} \quad (37.15)$$

екенлігі келіп шығады. Бұл аңлатпаларда c_v арқалы тұрақты көлемдегі жыллылық сыйымлылығы, ал ρ арқалы заттың тығызлығы белгіленген.

ҚОСЫМШАЛАР

Р.Фейнман бойынша термодинамика ызымлары

Бірінші ызым

Системаға берілген жыллылық + система үстінен іспенген жұмыс = системаның ішкі энергиясының өсімі:

$$dQ + dW = dU.$$

Екінші ызым

Бірден бір нәтижесі резервуардан жылылық алып оны жұмысқа айландыратуғын процесстің болуы мүмкін емес.

T_1 температурасында Q_1 жыллылығын алып T_2 температурасында Q_2 жыллылығын беретугын қалеген машина қайтымлы машинадан артық жұмыс іслей алмайды. Қайтымлы машинаның жұмысы:

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

Системаның энтропиясының анықтамасы

Егер системаға T температурасында қайтымлы түрде ΔQ жылылығы келип түсетуғын болса, онды усы системаның энтропиясы $\Delta S = \Delta Q/T$ шамасына артады.

Егер $T = 0$ болса $S = 0$ (үшінши нызам).

Қайтымлы процесслерде системаның барлық бөлімлеринің (жылылық резервуарларын да есапқа алғанда) энтропиясы өзгермейди.

Қайтымлы болмаған өзгерістерде система энтропиясы барқулла өседі.