Өзбекстан Республикасы Жоқары ҳәм орта арнаўлы билим министрлиги

Бердақ атындағы Қарақалпақ мәмлекетлик университети

Улыўма физика кафедрасы

Б. Абдикамалов

МОЛЕКУЛАЛЫҚ ФИЗИКА

пәни бойынша лекциялар текстлери

Физика қәнигелигиниң 1-курс студентлери ушын дүзилген

Интернеттеги адреси www.abdikamalov.narod.ru

Нөкис 2008

Мазмуны

КИРИСИЎ

Усы семестрде өтилетуғын термодинамика да менен молекулалық физика да денелердеги оғада көп санлы атомлар менен молекулалар менен байланыслы болған макроскопиялық процесслер деп аталатуғын тек бир қубылыслар топарын үйретеди. Физиканың бул бөлимлери бир биринен тек үйренилип атырған қубылысларға ҳәр қыйлы қатнасы менен ғана айрылады.

Термодинамика (термодинамиканы әдетте жыллылықтың улыўмалық теориясы деп те атаймыз) аксиоматикалық илим болып табылады. Бул илим затлардың қурылысы ҳәм жыллылықтың физикалық тәбияты ҳаққында ҳеш қандай арнаўлы гипотезаны басшылыққа алмайды. Оның жуўмақлары тәжирийбеде алынған фактлерди улыўмаластырыўы болып табылатуғын улыўмалық принциплерге ҳәм басламаларға сүйенеди. Термодинамика жыллылықты ишки қозғалыстың қандай да бир түри деп қарайды, бирақ бул қозғалыстың түрин айқынластырыўға тырыспайды.

Молекулалық физика болса керисинше затлардың атомлық-молекулалық көз-қарасын басшылыққа алады ҳәм жыллылықты атомлар менен молекулалардың тәртипсиз қозғалысы деп қарайды. Молекулалық физика әдетте тек макроскопиялық қубылысларды үйрениў менен шекленбейди. Ол айырым молекулалар менен атомлардың қәсийетлерин де қарайды. Бирақ бул мәселелерди биз бул жерде тәриплеп отырмаймыз. Олар физиканың басқа бөлиминде, атап айтқанда атом физикасында үйрениледи. Молекулалық физиканы затлардың қурылысының молукулалық-кинетикалық теориясы деп те атайды.

XIX әсирде атомлар менен молекулалардың бар екенлиги ҳаққындағы болжаўлар анық дәлиленген жоқ. Сонлықтан сол ўақытлары көпшилик арасында гүмән туўдырған молекулалық-кинетикалық теорияның гипотезалық усыллары физиклер арасында толық қоллап-қуўатланбады. Бундай жағдайда термодинамика менен молекулалық физика арасындағы анық айырмаларды атап көрсетиў мүмкин еди (мысалы хақыйқатылыққа анық сәйкес келиўши фактлерди гипотезалардан айырып көрсетиў керек болды). Бирақ жигирмаланшы әсир атомлар менен молекулалардың хақыйқый екенлигин толық дәлилледи. Нәтийжеде молекулалық-кинетикалық теория өзиниң гипотезалық характерде екенлигинен толық қутылды. Бирақ қалай деген менен молекулалық-кинетикалық теорияда гипотезалық элемент (болжаўлар тийкарында жумыс ислеў) усы ўақытларға шекем қолланылып киятыр. Себеби биз ҳәзирге шекем идеалластырылған молекулалық моделлерден пайдаланып киятырмыз. Ал бул моделлер болса ҳақыйқый денелердиң қәсийетлериниң барлығын емес, ал айырымларын ғана береди (мысалы материаллық ноқат модели). Бундай моделлерди пайдаланыў зәрүрлиги денелердиң молекулалық қурылысы ҳаққындағы бизиң билимлердиң жеткиликсизлигинен ямаса көпшилик мәселелерди шешкенимизде қубылысларды әпиўайыластырыўдың керек болатуғынлығынан келип шығады. Сонлықтан бүгинги күнлери термодинамика менен молекулалық физиканы кескин түрде бир биринен айырыў зәрүрлиги жоғалды.

Термодинамика физиканың ең әҳмийетли бөлимлериниң бири болып табылады. Ол тийкарында турған оның аксиомалары қандай дәрежеде ҳақыйқатлыққа сәйкес келетуғын болса оның жуўмақлары да тап сондай дәрежеде хақыйқатлыққа сәйкес келеди. Бул жуўмақлар макроскопиялық физиканың барлық бөлимлеринде ппйдаланылады (гидродинамикада, серпимлилик теориясында, аэродинамикада, электр ҳәм магнит қубылыслары тәлиматында, оптикада ҳәм басқа да бөлимлерде). Шегаралық пәнлер болған физикалық химия ҳәм химиялық физика көпшилик жағдайларда термодинамиканы химиялық қубылысларға пайдаланыў менен шуғылланады.

Термодинамика XIX әсирдиң биринши ярымында сол ўақытлары раўажлана баслаған жыллылық техникасының теориялық тийкары сыпатында раўажлана баслады. Оның алдында турған ең дәслепки мәселе жыллылық двигателлериндеги жыллылықтың механикалық жумысқа айланыўын ҳәм усы айланыстың ең утымлы болатуғын шәртлерин изертлеў еди. Франциялы инженер Сади Карно (1796—1832) өзиниң 1824-жылы жарық көрген «Оттың қозғалтыў күши ҳәм усы күшти раўажландыра алатуғын машиналар ҳаққында» («О движущей силе огня и о машинах, способных развивать эту силу») атлы китабын тийкарынан усы мәселелерди шешиўге арнады. Бул китапта жыллылықты пайда етиўге де, жоқ қылыўға да болмайтуғын салмақсыз зат деп қарайтуғын гөне көз-караслар сақланған болса да термодинамиканың ең дәслепки басламалары дөретилди. Ўақыттың өтиўи менен термодинамика жоқарыда атап өтилген техникалық мәселе шеклеринен шығып, әдеўир үлкен жетискенликлерге ериcти. Оның салмақ орайы физикалық мәселелерди үйрениў тәрепке қарай аўды. Ҳәзирги ўақыттағы ***физикалық термодинамика***ның тийкарғы мазмуны ***материя қозғалысының жыллылық формасын*** ҳәм қозғалыстың усы формасы менен байланыслы болған физикалық кубылысларды үйрениў болып табылады. Жыллылық двигателлерине, салқынлатқыш дүзилислерге ҳәм жыллылық техникасының басқа мәселелерине мәселелерине байланыслы болган термодинамиканың бөлимлери ***техникалық термодинамика*** деп аталатуғын термодинамиканың өз алдына бөлимине айланды. Биз төменде техникалық термодинамиканың мәселелерин тек физикалық нызамларды көргизбели етип түсиндириў ушын ғана қолланамыз.

Материя қозғалысынеың жыллылық формасы макроскопиялық денелердиң атомлары менен молекулаларының хаотик қозғалысы (хаотик деген сөзди қарақалпақ тилине пүткиллей тәртипсиз деп аўдарамыз) болып табылады. Бундай қозғалыстың өзине тән өзгешелиги қәлеген макроскопиялық денеде оғада көп санлы молекулалар менен атомлардың болатуғынлыгы менен байланыслы. Мысалы әдеттеги жағдайларда ҳаўаның бир куб сантиметринде (көлеми 1 см^3 болған ҳаўада) $2{,}7 \times 10^{19}$ дана молекула бар болады. Жыллылық қозғалыслары барысында молекулалар бир бири менен ҳәм ыдыстың дийўаллары менен соқлығысады. Соқтығысыўлардың акыбетинде молекулалардың тезликлериниң шамасы ҳәм бағытлары кескин түрде өзгереди. Нәтийжеде толығы менен тәртипсиз қозғалыс қәлиплесип, бул қозғалыста молекулалардың тезликлериниң барлық бағытлары бирдей итималлыққа ийе болады, ал тезликлердиң шамалары жүдә киши мәнистен жүдә үлкен мәнислерге шекем кең интервалда өзгереди.

Газ молекулаларының қозғалысларының характери ҳаққындағы басланғыш көз-карасларға ийе болыў ушын газлердиң кинетикалық теориясының базы бир нәтийжелерин келтиремиз.

Газ молекулаларының жыллылық қозғалысларының орташа тезлигиниң шамасы жеткиликли дәрежеде үлкен. Ҳаўа молекуласы ушын өжире температураларында оның мәниси 500 м/с әтирапында болып, температураның жоқарылаўы менен орташа тезликтиң шамасы өседи. Газ молекулалары арасындағы соқлығысыў жүдә тез-тезден болып турады. Мысалы әдеттеги тығызлықларда ҳаўа молекуласы бир соқлығысыўдан екинши соқлығысыўға шекем орташа тек 10^{-5} см аралықты ғана өтеди. Молекулалардың орташа тезлигин билип газ молекуласының өжире температураларында ҳәм әдеттеги тығызлықларда бир секундта шама менен 5000 миллионов рет соқлығысатуғынлығын аңсат есаплап шығарыўға болады. Кала берсе соқлығысыўлар саны газдиң температурасы менен тығызлығының артыўы менен үлкейеди. Молекулалар суйықлықтың ишинде оннан да жийи соқлығысады. Себеби суйықлық ишинде молекулалар газлердегиге қарағанда әдеўир тығыз таркалған. Молекулалардың илгерилемели қозғалысы менен бир қатар тәртипсиз айланбалы қозғалыслары да, молекулалардың курамындағы атомлардың бир бирине салыстырғандағы тербелмели қозғалысы да орын алады. Булардың барлығы да оғада хаотик болған ҳал картинасын пайда етеди. Бул ҳалда газлердиң, соның менен бирге суйықлықлардың ҳәм қатты денелердиң оғада үлкен сандағы молекулалары жайласады. Затлардың молекулалық-кинетикалық теориясы көз-қарасы бойынша жыллылықтың тәбияты усыннан ибарат.

Қарап атырылған физикалық система макроскопиялық болған жағдайда ғана (оғада көп санлы бөлекшелерден туратуғын болса ғана) жыллылық қозғалысы ҳаққында гәп етиўге болады. Егер система бир ямаса бир неше атомнан туратуғын болса жыллылық қозғалысы ҳаққындағы гәп қандай да бир мәниске ийе болмайды (яғный аз сандағы бөлекшелерден туратуғын системаларда жыллылық қозғалысы гәп болыўы мүмкин емес).

Термодинамика тек денелердиң ***термодинамикалық тең салмақлық ҳалларын*** ҳәм ***әстелик пенен жүретуғын процесслерди*** үйренеди. Бир биринен кейин пайда болатуғын әмелий жақтан тең салмақлық ҳаллар әстелик пенен жүретуғын процесслер сыпатында қабыл етиледи. Термодинамика системалардың термодинамикалық ***тең салмақлыққа өтиўиниң*** улыўмалық нызамлықларын да үйретеди. Молекулалық-кинетикалық теорияның мәселелери әдеўир кең. Ол денелердиң тек термодинамикалық тең салмақлығын ғана үйренип қоймастан ***шекли тезликлер*** менен жүретуғын ***денелердеги процесслерди*** де үйренеди. Тең салмақлықта турған затлардың қәсийетлерин үйренетуғын молекулалық-кинетикалық теорияның бөлимин ***статистикалық термодинамика*** ямаса ***статистикалық механика*** деп атаймыз. Шекли тезликлер менен денелерде жүретуғын процесслерди үйренетуғын бөлими ***физикалық кинетика*** деп аталады. Аксиомалық термодинамика ***феноменологиялық*** ямаса ***формаль термодинамика*** деп те аталады. Термодинамиканың артықмашлығы оның жуўмақларының үлкен улыўмалық пенен характерлениўинде. Себеби сол жуўмақлар әпиўайыластырылған моделлерди қолланбай-ақ алынады. Ал молекулалық-кинетикалық теория болса сондай моделлерди қолланбай ис жүргизе алмайды. Бирақ молекулалық физика принципинде аксиомалық термодинамика шеше алмайтуғын мәселелерди де, соның ишинде затлардың термик ҳәм калорик ҳал теңлемелерин келтирип шығарыў мәселелерин де шеше алады. Бундай теңлемелерди билиў термодинамканың улыўмалық жуўмақларына жуўмақланған айқын характер бериў ушын зәрүрли. Аксиомалық термодинамика бул теңлемелерди тәжирийбеден алады. Усының менен бир қатар молекулалық физиканың ҳәр қыйлы мәселелерин шешиў ушын өткерилген көп санлы тәжирийбелер аксиомалық термодинамиканың принциплериниң оның тийкарын салыўшылардың ойлағанындай жүдә беккем ҳәм универсал емес екенлигин көрсетти. Физиканың нызамларының көпшилиги сыяқлы олардың қолланылыў областары шекленген. Мысалы аксиомалық термодинамика ***термодинамикалық тең салмақлық ҳаллардың өзинен-өзи бузылыўы*** қубылысын (яғный ***флуктуация***ларды) пүткиллей қарамайды. Ал бундай өз-өзинен бузылыўлар системалардың өлшемлери каншама киши болса, соншама анық көринеди. Ал статистикалық термодинамика болса бул қубылысларды да өз ишине алып, формаль термодинамиканың қалланылыў шегараларын анықлайды.

Биз молекулалық физика курсын үйрениўди классикалық механиканы үйренип болғаннан кейин баслап атырмыз. Бул белгили бир дәрежедеги илимий-педагогикалық қыйыншылықты туўдарады. Молекулалық физика молекулалар менен атомлар бағынатуғын нызамларға тийкарланыўы керек. Бул нызамлар ***квант механикасының нызамлары*** болып, биз оларды кейинирек үйренемиз. Бул нызамларды үйренбей турып ҳәзирги күнлердеги молекулалық физиканы толық ҳәм қатаң түрде баянлаў мүмкин емес. Бирақ усы жағдайға қарамастан биз молекулалық физиканы үйрениўди классикалық механиканы үйренгеннен кейин дәрхәл басламақшымыз. Не себептен? Макроскопиялық қубылыслардың көпшилиги сол микроскопиялық системалардағы атомлардың ***ҳәдден***

тыс көплиги менен байланыслы болып, сол атомлардың қурылысларының өзгешеликлеринен дерлик ғәрезли емес. Бундай қубылысларды үйрениўде квант механикасын билиў ҳәмме ўақыт шәрт емес. Соның менен бирге классикалық механика тийкарында қурылған молекулалық физика экспериментте бақланған фактлердиң бәршесин түсиндире алмайды. Атомлар менен молекулалардың квант механикасы ертели-кеш өзиниң зәрүрли екенлигин айқын көрсетеди (мысалы абсолют нолге жақын температураның мәнислеринде жыллылық сыйымлығы ҳәм басқа да қубылысларды изертлегенде). Бирақ бул жағдайларда ең тийкарғы физикалық қубылысларды түсиниў ушын квант механикасы бойынша ең басланғыш мағлыўматларды билиў менен шеклениў мүмкин. Ал бундай мағлыўматларды молекулалық физиканы баянлаў барысында бериўге болады. Квант механикасын элементар формада болса да тиккелей классикалық физикадан соң системалы түрде баянлаў педагогикалық жақтан мақсетке муўапық келмейди.

Феноменологиялық термодинамиканы баянламастан бурын төмендегидей ескертиўлерди берген мақсетке муўапық болады:

XVII әсирдеги ҳәм XIX әсирдиң биринши ярымындағы физиклер жыллылықты денелердеги айрықша салмақсыз зат деп кабыл етти. Олардың көз-карасы бойынша жыллылықтың жоқтан пайда етилиўи ҳәм жоқ қылыныўы мүмкин емес. Усындай гипотезалық затты ***теплород*** деп атады[1]. Денелердиң қызыўын олардың ишиндеги теплородтың көбейиўи, ал салқынлаўын теплородтың азайыўы менен түсинлирди. Теплород теориясы ҳақыйқатлыққа туўры келмейди. Бул теория суйкелистиң салдарынан денелердиң қызыўы сыяқлы әпиўайы қубылысларды да түсиндире алмайды. Сонлықтан теплород теориясын қарап отырыўдың хеш қандай зәрүрлиги жоқ. Бирақ тарийхый жақтан жылылық ҳаққынлағы ҳәзирги заман тәлиматындағы көп терминлер теплород териясы тәсиринде қәлиплескен. Мысалы ***жыллылық муғдары*** термини теплород теориясының тийкарғы терминлериниң бири еди. Бул теорияның көз-қараслары бойынша жыллылық муғдары түсинигине анықлама бериўдиң кереги де жоқ еди. Бул түсиникти физикада ҳәзирги ўақытка шекем сәтсиз түрде пайдаланады. Себеби ***жыллылық муғдары*** түсинигинде жылылықтың тәбияты ҳаққындағы дурыс емес көз-карас орын алған. Терминология бир бирин алмастыратуғын физикалық көз-қарасларға салыстырғанда әдеўир көп жасайды. Сонлықтан физиклер көп жағдайда тарийхый жағдайларға байланыслы қәлиплескен, бирақ ҳақыйқый физикалық қубылысқа сәйкес келмейтуғын терминология менен жүдә жийи пайдаланады. Буннан айтарлықтай бахытсызлық келип шықпайды. Тек ғана ҳәр бир терминди оған берилген дәл анықлама тийкарында түсиниў керек болады. Сонлықтан «***жыллылық муғдары***» термини ҳаққында гәп еткенимизде биз сол терминге берилген дәл анықламаны билиўимиз шәрт болады. Усындай сәтсиз терминлер қатарына теплород теориясынан мийрас болып қалған «***жылылық сыйымлығы***», «***жысырын жыллылық***» ҳәм басқа да көп санлы терминлер киреди.

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. No1an. Fundamenta1s of Co11ege Physics. WCB. Wm. C. Brown Pub1ishers. Dubu1ue, Ioma. Me1bourne, Austra1ia. Oxford, Eng1and. 1070 p.

[1] Биз «теплород» сөзин қарақалпақ тилине аўдарыўға талпынбаймыз. Себеби бул сөз ҳәзирги ўақытлары физика илиминде дерлик қолланылмайды.

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

А.Н.Матвеев. Механика и теория относительности. «Высшая школа». Москва. 1976. 416 с.
И.В.Савельев. Курс общей физики. Книга 1. Механика. Москва. «Наука». 1998. 328 с.
Д.В.Сивухин. Общий курс физики. Том 1. Механика. Изд. «Наука». Москва. 1974. 520 с.
С.П.Стрелков. Механика. Изд. «Наука». Москва. 1975. 560 с.
С.Э.Хайкин. Физические основы механики. Изд. «Наука». Москва. 1971. 752 с.
А.Н.Матвеев. Молекулярная физика. Изд. «Высшая школа». М. 1987. 360 с.
Д.В.Сивухин. Общий курс физики. Том II. 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.

§ 1. Көп бөлекшелерден туратуғын системаларды үйрениў усыллары

Көп бөлекшелерден туратуғын системаларды үйрениўдиң усыллары. Материаллық ноқат пенен абсолют қатты дене түсинигиниң пайдаланылыў шеги. Материаллық дене модели. Атомлар менен молекулалардың массалары. Заттың муғдары. Затлардың агрегат ҳаллары. Агрегат ҳаллардың тийкарғы белгилери. Идеал газ модели. Динамикалық, статистикалық ҳәм термодинамикалық усыллар.

Материаллық ноқат ҳәм абсолют қатты дене моделлерин пайдаланыў шеклери. Механикада қәсийетлери материаллық ноқат ҳәм абсолют қатты дене деп аталыўшы 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 инертлиликтиң бөлистирилиўин бериў ушын исленди. Соның менен бирге бул бөлистирилиў ўақыт бойынша өзгермейди деп есапланды. Демек, механикада материаллық денелердиң ишки қурылысы ҳәм ишки қозғалыслары изертленбейди. Сонлықтан материаллық ноқат пенен абсолют қатты дене моделлери материаллық денелердиң ишки қәсийетлерин үйрениў ушын жарамайды. Бул ишки қурылыс пенен усы қурылысты пайда ететуғын бөлекшелердиң қозғалысы пайда ететуғын қәсийетлерди үйренгенде айрықша әҳмийетке ийе.

Материаллық дене модели. Барлық материаллық денелердиң атомлар менен молекулалардан туратуғынлығы мәлим. Бул атомлар менен молекулалардың қурылысы да белгили. Сонлықтан бир бири менен базы бир нызамлық пенен тәсирлесетуғын, соған сәйкес қозғалатуғын атомлар менен молекулалардың жыйнағы материаллық денениң модели болып табылады. Ал денелерди қураўшы атомлар менен молекулалардың өзлери де қарап атырылған жағдайларға сәйкес моделлер болып қабыл етилиўи мүмкин. Бир жағдайларда оларды материаллық ноқатлар, екинши жағдайларда абсолют қатты материаллық денелер, үшинши жағдайларда олардың ишки қурылысы менен ишки қозғалыслары есапқа алыныўы мүмкин. Квант механикасы атомлар менен молекулалардың ишки қурылысы менен қәсийетлерин толық үйрениўге мүмкиншилик береди. Сонлықтан да олардың қәсийетлери бизге белгили деп есапланады.

Атомлар менен молекулалардың бир бири менен тәсирлесиўи ҳәм қозғалысы да бизге белгили. Бир жағдайларда бул қозғалыслар классикалық физика көз-қараслары тийкарында қаралады. Басқа жағдайларда микробөлекшелер ушын тән болған квантлық қәсийетлерди есапқа алыў зәрүрлиги пайда болады. Бул нызамлар да квант механикасында белгили. Бул нызамлардың мазмуны бул курста әҳмийетке ийе емес. Әҳмийетлиси сол нызамлардың белгили екенлигинде. Сонлықтан ***материаллық денениң модели қозғалыс нызамлары ҳәм өз-ара тәсирлесиўи белгили болған атомлар менен молекулалардан турады***.

Атомлар менен молекулалардың 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 ҳәм салыстырмалы молекулалық масса M_r деп аталады.

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

$$m_u = \frac{^{12}C \text{ uglerod izotopi massasi}}{12} = 1.669 \times 10^{-27} \text{ kg} = 1.669\, 10^{-24} \text{ kg}. \qquad (1\text{-}1)$$

Салыстырмалы молекулалық масса ямаса молекуланың салыстырмалы массасы

$$M = \frac{m_{mol}}{m_u} = \frac{\text{molekula massasi}}{^{12}C \ \text{ uglerod izotopi massasi}} * 12 \qquad (1\text{-}2)$$

формуласы менен анықланады. Бул жерде m_{mol} молекула массасының абсолют мәниси. Сәйкес формула жәрдеминде m_{mol} диң орнына атомлық массаның абсолют мәниси қойылса салыстырмалы атомлық масса да анықланады.

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

Заттың муғдары. СИ есаплаўлар системасында заттың муғдары оның структуралық элементлериниң саны менен тәрипленеди. 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 ***қәлеген заттың 1 моли бирдей сандағы структуралық элементке ийе болады. Бул сан Авагадро саны деп аталады***:

$$N_A = \frac{0{,}012 \text{ kg}}{12 m_u} \frac{1}{\text{mol}} = 10^{-3} \frac{\text{kg}}{m_u} \frac{1}{\text{mol}} = 6{,}02 \times 10^{23} \frac{1}{\text{mol}}. \qquad (1\text{-}3)$$

Демек

$$m_u N_A = 10^{-3}\,\frac{kg}{mol} = 1\,\frac{g}{mol}. \tag{1-4}$$

Мысал ретинде водород атомларының бир моли ҳаққында гәп етиў мүмкин. Ҳәр бир водород атомының массасының $1{,}66 \cdot 10^{-24}$ г екенлигин есапқа алып, бул санды Авагадро санына көбейтсек $1\,\frac{g}{mol}$ шамасын аламыз.

Мол түсиниги заттың структуралық элементлерине қарата қолланылады. Сонлықтан да структуралық элементлер ҳаққындағы мағлыўмат барқулла келтирилиўи керек, себеби бундай болмаған жағдайда моллерде затлардың муғдарын анықлаў мәнисин жоғалтады. Мысалы ыдыста суўдың 2 моли бар деп айтыў дурыс емес. Ал ыдыста суў молекулаларының 2 моли бар деп айтыў дурыс болады. Бул сөз ыдыста $296{,}02 \cdot 10^{23}$ дана H_2O молекуласының бар екенлигин билдиреди. Жәнe де, егер де базы бир көлемде 10^{24} еркин электрон бар болатуғын болса бул көлемде $\frac{10^{24}}{6{,}02 \cdot 10^{23}} = 1{,}66$ мол электрон бар деп айтамыз. Егер суўдың базы бир муғдары 1 мол H_2O суў молекуласынан туратуғын болса онда ол 2 мол водород атомларынан ҳәм 1 мол кислород атомларынан (яғный 10 мол протонлардан, 8 мол нейтронлардан ҳәм 10 мол электронлардан) турады.

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

$$M = m_{mol} \cdot N_A. \tag{1-5}$$

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

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

түрине ийе болады. Бул формуладағы M_r шамасы (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 элементлердиң дәўирлик системасында келтирилген.

Моллер шамасы ν структуралық элементлер саны n менен былай байланысқан:

$$\nu = \frac{n}{N_A}. \tag{1-7}$$

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

$$n = \frac{m}{M}$$

екенлигине ийе боламыз.

Затлардың агрегат ҳаллары. Атомлар менен молекулалардың өз-ара тәсир етисиўин изертлеўлер олар арасында салыстырмалы үлкен қашықлықларда тартысыўдың, ал киши қашықлықларда ийтерисиўдиң болатуғынлығын көрсетеди. Өзлериниң тәбияты бойынша бул күшлер электромагнит күшлери болып табылады. Киши қашықлықлардағы ийтерисиўдиң орын алыўы атомлар менен молекулалардың кеңисликтиң белгили бир бөлимин ийелейтуғынлығының салдары болып табылады. Сонлықтан олар сол көлемниң басқа атомлар менен молекулалардың ийелеўине қарсылық жасайды.

Атомлар менен молекулалар барлық ўақытта қозғалыста болады ҳәм сонлықтан кинетикалық энергияға ийе болады. Тартылыс күшлери атомлар менен молекулаларды тутас бир денеге байланыстырыўға бағдарланған, ал кинетикалық энергия болса сол байланысты үзиўге қарай бағдарланған. Усы еки себептиң бир бири менен гүресиниң нәтийжеси сол күшлердиң салыстырмалы интенсивлилигине байланыслы. Егер атомлар менен молекулаларды бир биринен ажыратып жибериўши тенденция интенсивлирек болса зат газ тәризли ҳалда, ал байланыс жасаўға болған тенденция күшлирек болса зат қатты ҳалда болады. Ал сол тенденциялар интенсивлилиги шама менен өз-ара тең болса онда суйықлық ҳал жүзеге келеди. Усы айтылғанлардың барлығы да сапалық характерге ийе. «Интенсивлилик» түсинигине санлық жақтан өлшем берилген жоқ. Усындай санлық өлшем молекулалардың өз ара тартысыў 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 ҳалда турады. Қарама-қалсы жағдайда қатты дене, ал өз-ара бара бар жағдайда суйықлық пайда болады.

Затлар газ тәризли ҳалда формасын да, көлемин де сақламайды. Газдың көлеми сол газ жайласқан ыдыстың формасы менен анықланады. Ыдыс болмаған жағдайда барлық зат пүткил көлемди толтырып турыўға умтылады. Газлердеги молекулалар қозғалысын көз алдыға былай келтиремиз: Көпшилик ўақытлары молекула бир бири менен тәсир етиспей еркин қозғалады, кейин басқа бир молекула менен соқлығысыўдың ақыбетинде өзиниң қозғалыс бағытын өзгертеди. Молекуланың бир соқлығысыў менен екинши соқлығысыў ортасындағы жүрип өткен орташа жолының шамасы сол молекула диаметринен мыңлаған есе үлкен. Үш молекуланың бир ўақытта соқлығысыўы сийрек ушырасады.

Қатты ҳалда молекулалар менен атомлар бир бири менен байланысқан. Қатты ҳалда дене формасын да, көлемин де сақлайды. Деформацияның нәтийжесинде қатты denениң формасын да, көлемин де сақлаўға қаратылған күшлер пайда болады. Қатты денелердиң атомлары менен молекулалары белгили бир орынларды ийелеп, ***кристаллық пәнжерени*** пайда етеди. Олар ***кристаллық пәнжерениң түйинлери*** деп аталатуғын тең салмақлық ҳаллары әтирапында тербелмели қозғалыс жасайды.

Суйық ҳалда затлар формасын сақламайды, ал көлеми турақлы болып қалады (салмақсызлық жағдайындағы суйықлықтың шар тәризли форманы ийелеўи буған сәйкес келмейди). Суйықлық молекулалары бир бирине тийисип жақын жайласады. Бирақ олардың бир бирине салыстырғандағы жайласыўлары белгиленбеген, олар бир бирине салыстырғанда салыстырмалы түрде әстелик пенен орынларын өзгертеди.

Идеал газ модели. Көп бөлекшелерден туратуғын системалардың ең әпиўайы түри ***идеал газ*** болып табылады. Анықлама бойынша ***бундай газ шекли массаға ийе ноқатлардан турып, бул материаллық ноқатлар арасында шарлардың соқлығысыў нызамлары бойынша соқлығысыў орын алады ҳәм өз-ара тәсирлесиў күшлериниң басқа түрлери***

болмайды. Идеал газ бөлекшелери арасындағы шарлардың соқлығысыў нызамлары бойынша соқлығысыўдың орын алатуғынлығын айрықша атап өтиў керек. Себеби ноқатлық бөлекшелер тек қапталы менен соқлығысады ҳәм сонлықтан соқлығысыўда олардың қозғалыў бағыты үлкен емес мүйешлерге өзгереди. Идеал газдың қәсийетине жеткиликли дәрежеде сийреклетилген газлер сәйкес келеди.

Динамикалық усыл. Соқлығысыўлар арасында бөлекшелер туўры сызық бойынша қозғалады. Газ толтырылған ыдыстың дийўаллары менен соқлығысыў нызамлары да белгили. Сонлықтан белгили бир ўақыт моментинде турған орны ҳәм тезлиги белгили болған бөлекшениң буннан кейинги қозғалысын есаплаўға болады. Егер зәрүрлиги болса барлық бөлекшелердиң буннан бурынғы орынлары менен тезликлеринде принципинде есаплаў мүмкин. Қәлеген ўақыт моментиндеги бөлекшелердиң ийелеген орнын ҳәм тезликлерин билиў арқалы сол бөлекшелерден туратуғын система ҳаққында толық информация алыў мүмкиншилигин береди.

Бирақ бул информацияны бизиң ойымызда сыйдырыў мүмкин емес. Сондай-ақ сәйкес есаплаўлар жүргизиўдиң өзи де барлық техникалық мүмкиншиликлерге сәйкес келмейди.

Ҳақыйқатында әдеттеги жағдайларда 1 см^3 газде шама менен $2,7\times10^{19}$ молекула жайласады. Демек базы бир ўақыт моментиндеги барлық молекулалардың ийелеген орынларын (координаталарын) ҳәм тезликлерин жазыў ушын $692,7\times10^{19}$ сан керек болған болар еди. Егер қандай да бир есаплаў машинасы секундына 1 млн. санды есапқа алатуғын болса, онда $692,7\times10^{13}$ » 6 млн. жыл талап етиледи. Тап усындай тезликлерде кинетикалық энергияны есаплаў керек болса онда шама менен 21 млн. жыл керек болған болар еди. Мәселени бундай етип шешиўдиң техникалық жақтан мүмкин емес екенлиги енди белгили болды.

Тек ғана бул жағдай динамикалық усыл менен мәселени қараўдың керек емес екенлигин көрсетип ғана қоймай, басқа да әҳмийетли жағдайды есапқа алыўымыз керек. Мәселе соннан ибарат, ***тиккелей ҳәр бир бөлекше ҳаққында информация алыў теориялық анализ жасаў ушын жарамайды***.

Мысалы 1 см^3 көлемдеги 1 млрд. молекула санлық қатнаста Жерде жасаўшы барлық адамға салыстырғандағы 1 адамға сәйкес келеди. Сонлықтан Жердеги барлық адамлар ҳаққында информацияға ийе болсақ, онда 1 адам ҳаққындағы мәлимлемени жоғалтыў биз қарап атырған системадағы 1 млрд. молекула ҳаққындағы мәлимлемелерди жоғалтқаннан әҳмийетлирек болған болар еди. Соның менен бирге көп санлы бөлекшелерден туратуғын системаларды үйрениў ушын оншама көп мәлимлемелердиң болыўы керек емес екенлиги де түсиникли.

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

Статистикалық усыл. Жоқарыда келтирилген көп сандағы бөлекшелерден туратуғын системаларды тәриплеўдиң динамикалық усылы сондай системаны үйрениў ушын информациялар улыўмаластырылған характерге ийе болыўы ҳәм олар айырып алынған айырым бөлекшелерге емес, ал көп сандағы бөлекшелердиң жыйнағына тийисли болыўы керек. Сәйкес түсиниклер айырым бөлекшелерге емес, ал бөлекшелердиң үлкен жыйнағына қарап айтылыўы тийис. Бул түсиниклер мәселени қарап шығыўдың басқа түрлерин талап етеди. Бул усыл ***статистикалық усыл*** деп аталады. Көп санлы бөлекшелерден туратуғын системалардың қәсийетлерин статистикалық усыллар менен изертлеўден келтирилип шығарылған нызамлар ***статистикалық нызамлар*** деп аталады.

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

Термодинамикалық усыл. Көп бөлекшелерден туратуғын системаларды оның ишки қурылысын есапқа алмай-ақ изертлеўге болады. Бундай жағдайда системаны толығы менен қамтыйтуғын түсиниклер менен шамалардан пайдаланыў керек. Мәселен идеал газ модели бундай қараўда көлем, басым ҳәм температура менен тәрипленеди. Эксперименталлық изертлеўлер бундай шамалар арасындағы байланысларда табыў ушын исленеди. Ал теория болса базы бир улыўмалық жағдайлар тийкарында (мысалы энергияның сақланыў нызамы) дүзилип, сол байланысларды түсиндириў ушын дүзиледи. Бундай теория өзиниң өзгешелиги бойынша феноменал теория болып табылады ҳәм қарап атырылған системаның толық қәсийетлерин анықлайтуғын процесслердиң ишки механизмлери менен қызықпайды. Көп санлы бөлекшелерден туратуғын системаларды үйрениўдиң бундай усылын ***термодинамикалық усыл*** деп атаймыз.

Көп санлы бөлекшелерден туратуғын системаларды үйрениўдиң статистикалық ҳәм термодинамикалық усыллары бир бирин толықтырады. Термодинамикалық усыл өзиниң улыўмалығы менен тәрипленеди, қубылысларды олардың ишки механизмисиз үйрениўге мүмкиншилик береди. Статистикалық усыл қубылыслардың мәнисин түсиниўге алып келеди. Дүзилген теория улыўма системаның қәсийетлери менен айырым бөлекшелердиң қәсийетлерин байланыстырады.

Затлардың агрегат ҳалы молекулалардың орташа кинетикалық энергиясы менен сол молекулалар арасындағы өз-ара тәсир етисиўге сәйкес келетуғын орташа потенциал энергияның өз-ара қатнасына байланыслы: газлерде молекулалардың орташа кинетикалық энергиясы орташа потенциал энергиясының модулинен үлкен (тартылысқа сәйкес келиўши 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 әдеўир (көп есе) көп.

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

Көп бөлекшелерден туратуғын системаны динамикалық тәриплеўди техникалық жақтан әмелге асырыў мүмкин емес, бундай тәриплеў теориялық көз-қарастан жарамсыз, ал әмелий жақтан пайдасыз болып табылады.

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

Сораўлар: Молекулалық физикадағы затлардың моделиниң тийкарғы элементлерин айтып бериңиз.

Затлардың ҳәр қыйлы агрегат ҳалларының белгилери нелерден ибарат?

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

Көп бөлекшелерден туратуғын системаны тремодинамикалық тәриплеўдиң тийкарғы өзгешеликлери нелерден ибарат?

2-§. Математикалық түсиниклер

Тосаттан болатуғын қубылыслар ҳәм шамалар. Итималлық. Итималлықты жийилиги бойынша анықлаў. Итималлық тығызлығы. Итималлықларды улыўма жағдайларда қосыў. Итималлықлардың нормировкасы. Шәртли түрдеги итималлық. Бир биринен ғәрезсиз ўақыялар. Көп ўақыялар ушын итималлықларды көбейтиў. Тосаттан болатуғын дискрет шаманың орташа мәниси. Дисперсия. Итималлықлардың тарқалыў функциясы. Гаусс бөлистирилиўи.

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

Тосаттан болатуғын ўақыялар. Қозғалысты динамикалық жақтан тәриплеўден бас тартыўдың нәтийжесинде мәселени қойыўы өзгертиўге 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 жуўап бериўдиң мүмкиншилиги болмайды. Қарап атырылған аймақта берилген бөлекше базы бир ўақыт аралығында бола ма? деген сораўға да жуўап бериўдиң мүмкиншилиги жоқ. Сонлықтан кеңисликтиң базы бир аймағында бөлекшени табыў тосаттан болатуғын ўақыя болып саналады.

Турмыстағы гейпара ўақыялардың қашан болатуғынлығын билмеўимиздиң себебинен солардың тосаттан жүз бериўи субъектив жағдай болып табылады. Бирақ көпшилик жағдайларда олардың тосаттан болыўы объектив ҳәм принципиаллық жағдай болып табылады. Сонлықтан тосаттан жүз беретуғын ўақыяны дәл болжаў ҳаққындағы мәселениң қойылыўы физикалық мәниске ийе емес.

Тосаттан болатуғын ўақыялар ушын арнаўлы түсиниклер ҳәм сәйкес математикалық аппарат бар. Бул мәселелер менен математиканың бир бөлими болған ***итималлықлар теориясы*** шуғылланады.

Тосаттан болатуғын шамалар. Идеал газде белгили бир ўақыт моментиндеги айырым молекулалардың координаталары менен тезликлери алдын ала белгили болатуғын шамалар сыпатында қаралмайды. Олар тосаттан болатуғын шамалар болып табылады. Усындай тосаттан болатуғын санларға байланыслы нызамлықлар ***итималлықлар теориясында*** ҳәм ***математикалық статистикада*** үйрениледи.

Итималлық. Илим менен практикада тосаттан болатуғын оғада көп ўақыялар үйрениледи. Усындай ўақыяларға байланыслы болған улыўмалық нәтийже барлық ўақытта да бирдей түрде айтылады: ўақыя болып өтти ямаса ўақыя болмады. Тосаттан болатуғын қубылыслар теориясының ўазыйпасы сол ўақыяның болатуғынлағына ямаса болмайтуғынлығына санлық мәнис бериў 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 ҳәм 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 арқалы ўақыяның өзи белгиленген. A ўақыясының болыў итималлығы

$$P(A) = \lim_{N\to\infty} \frac{N_A}{N} \qquad (2.1)$$

формуласы жәрдеминде анықланады.

Бул жерде өзгериссиз қалатуғын сыртқы жағдайлардағы сынап көриўлер саны N ® ¥ шәрти үлкен әҳмийетке 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 екиншисине қарағанда қолайлырақ болып шығыўы мүмкин.

Итималлық тығызлығы. Егер ўақыя үзликсиз өзгеретуғын шамалар менен тәрипленетуғын болса (2.1) формула менен итималлықты анықлаў мәниске ийе болмай қалады. Мысалы бөлекшениң тезлиги 10 м/с қа тең болыўының итималлығы неге тең деп сораў мәниске ийе емес. Бундай жағдайда итималлық орнына ***итималлық тығызлығы*** түсинигинен пайдаланамыз.

Енди газ толтырылған ыдысты ΔV_i көлемлерине бөлемиз ($i = 1, 2,$ **K**). 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 ® ¥) молекула N рет ΔV_i көлеминде табылсын. (2.1) анықламасына муўапық келеси бақлаўды молекуланы ΔV_i көлеминде табыўдың итималлығы

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

Егер салмақ күши бар болатуғын болса молекуланы ыдыстың төменинде табыўдың итималлығы жоқарысында табыўдың итималлығынан үлкен болады. Бул итималлық көлем ΔV_i ге де байланыслы. Сонлықтан

$$f(x,y,z) = \lim_{\Delta V_i \to 0} \frac{P(\Delta V_i)}{\Delta V_i} = \lim_{\substack{\Delta V_i \to \infty \\ N \to \infty}} \frac{N_i}{\Delta V_i N}. \qquad (2.2a)$$

Бул жерде ΔV_i шексиз кишірейип 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 әтирапында N_0 бақлаў жүргизилгенде (2.2a) аңлатпасынан молекула

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

рет табылатуғынлығы келип шығады. V_1 көлеминде молекула

$$N(V_1) = N_0 \iiint_{V_1} f(x,y,z)dxdydz$$

рет табылады. Бул жерден V_1 көлеминде молекуланың табылыў итималлығы $P(V_1)$ шамасының былай есапланатуғынлығы келип шығады:

$$P(V_1) = \frac{N(V_1)}{N_0} \iiint_{V_1} f(x,y,z)dxdydz.$$

Солай етип итималлық тығызлығын биле отырып тығызлық анықланған қәлеген областтағы итималлықты есаплаўға болады. Ыдыс ишиндеги газ ушын ыдыстың сыртында итималлық тығызлығы нолге тең.

Егер V_1 кеңислиги ретинде пүткил кеңисликти ($V_1 \to \infty$) алынатуғын болса, онда усы көлемдеги бақлаўлар саны сынап көриўлер санына тең, яғный $N(V_1 \to \infty) = N_0$. $V_1 \to \infty$ көлеминде бөлекшени табыў итималлығы

$$P(V_1 \to \infty) = \frac{N(V_1 \to \infty)}{N_0} = 1 = \iiint_{V_1 \to \infty} f(x,y,z)dxdydz$$

щамасына тең, ал

$$\iiint_{V_1 \to \infty} f(x,y,z)dxdydz = 1$$

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

Егер молекула дийўаллар менен қоршалған V көлеминде жайласатуғын болса нормировка шәрти төмендегидей түрге ийе болады:

$$\int\limits_V f dV = 1 .$$

Қойылған экспериментте неликтен теңлей итимлаллыққа ийе еки ўақыяның биреўи жүзеге келди, ал соның орнына екиншиси жүзеге келген жоқ деген сораў қойыў мәниске ийе емес. Орта әсирлерде бундай сораўлар көплеп талқыланған. Ешектен теңдей қашықлыққа ешек жейтуғын еки порция шөп орналастырылған жағдайда ешектиң қайсы порцияны сайлап алатуғынлығы дискуссия қылынған. Бундай жағдайда ешек не қылады ямаса ол аштан өле ме? Әлбетте ешек бундай логиканы мақулламайды. Илим де бундай логиканы мақулламайды.

Ўақыялардың тосыннан болатуғынлығын мойынлаў сол ўақыялар арасындағы себеплик қатнаслардың бар екенлигин бийкарламайды[2]. Ўақыялар арасындағы себеплилик байланыс универсал мәниске ийе, ал усы себептиң характери хәр қыйлы болыўы мүмкин. Мысалы себеплиликтиң тек статистикалық жақтан жүзеге келиўи орын ала алады. Ўақыялардың тосыннан болыўы бул ўақыяларды басқарыўға болмайтуғынлығын, олардың қадағалаўдан тыс екенлигин аңғартпайды. Мысалы лотореядан утыў мүмкиншилигин жоқарылатыў ушын көбирек билет сатып алыў керек.

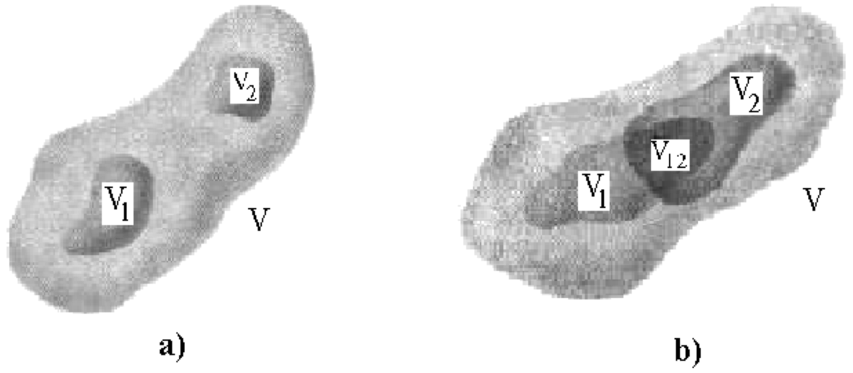
Бир бирин бийкарлайтуғын ўақыялар итималлықларын қосыў. Мейли бир бирин бийкарлайтуғын еки ўақыя бар болсын. Мысалы V көлеминде еки бир бири менен кесиспейтуғын еки V_1 хәм V_2 көлемлери бар болатуғын болса (2.1 сүўретте көрсетилген), онда бөлекшени V_1 көлеминде табыў V_2 көлеминде табыўды бийкарлайды. 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

$$P(V_1 + V_2) = \frac{V_1 + V_2}{V} = \frac{V_1}{V} + \frac{V_2}{V} = P(V_1) + P(V_2) , \qquad (2.3)$$

яғный бөлекшени V_1 хәм V_2 көлемлеринде табыўдың итималлықларының қосындысы болып табылады. Бул формула бир бирин бийкарлайтуғын ўақыялардың итималлықларын қосыў қағыйдасын береди.

[2] Себеплилик қатнаслары деп гәп еткенимизде биз мынаны түсинемиз: қәлеген ўақыяның жүз бериўи ушын себептиң болыўы керек. Себепсиз хеш нәрсе де жүзеге келмейди. Сонлықтан философияда (әдеттеги турмыста да) себеп деп ўақыялар дизбегиндеги өзинен соңғы ўақыяны келтирип шығаратуғын ўақыяны айтады. Ал жүзеге келген ўақыяны нәтийже деп атайды. Сонлықтан себеп дегенимиз де, нәтийже дегенимиз де қандай да бир ўақыялар болып табылады. Себеп нәтийжени болдырады, ал жүзеге келген нәтийже себеп сыпатында өзинен соңғы нәтийжелерди жүзегеь келтиреди.



2-1 сүўрет.

а). Итималлықларды континуал интерпретациялаў;
b). Итималлықлар менен шәртли итималлықты қосыў ушын арналған сүўрет.

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

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

Бундай ўақыя ушын улыўма формуланы былай жазамыз

$$P(A+B) = P(A) + P(B). \qquad (2.4)$$

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

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

$$N_1 + N_2 + \ldots + N_n = \sum_{i=1}^{n} N_i = N. \qquad (2.5)$$

Демек

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

Бул формуладағы P_i арқалы i - ўақыяның итималлығы белгиленген.

$$\sum_{i=1}^{n} P_i = 1 \qquad (2.6)$$

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

Итималлықларды улыўма жағдайда қосыў. Егер еки ўақыя да бир ўақытта жүзеге келетуғын болса (2.4) формула ға өзгерис киргизиўимиз керек. Мейли сынап көриўлердиң 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 ҳәм B ўақыяларының улыўма саны

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

Бул аңлатпадағы теңликтиң еки тәрепин де N ге бөлсек

$$P(A + B) = P(A) + P(B) - P(AB). \qquad (2.7)$$

Бул жерде

$$P(AB) = \frac{N_{AB}}{N} \qquad (2.8)$$

арқалы A ҳәм B ўақыяларының бир ўақытта жүзеге келиў итималлығы белгиленген. Егер $P(AB) = 0$ шәрти орынланса (2.7) аңлатпасы (2.4) ке өтеди.

Итималлықты континуаллық интерпретация қылғанда (2.7) формула әпиўайы түрге келеди. Мейли V_1 ҳәм V_2 көлемлери кесилисетуғын болсын. Кесилисиўден пайда болған көлемди V_{12} деп белгилейик. Онда V_1 ҳәм V_2 көлемлерин қосыўдан алынатуғын көлем $V_1 + V_2 - V_{12}$. Усы көлемде бөлекшени табыўдың итималлығы

$$P(V_1 + V_2) = \frac{V_1 + V_2 - V_{12}}{V} = \frac{V_1}{V} + \frac{V_2}{V} - \frac{V_{12}}{V} = P(V_1) + P(V_2) - P(V_{12}).$$

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 шамасы B ўақыясы жүзеге келген сынақлар нәтийжеси саны болсын. Бул сан ишинде N_{AB} рет A ўақыясы жүзеге келсин. Онда

$$P\left(\frac{A}{B}\right) = \frac{N_{AB}}{N_B}. \qquad (2.9)$$

Итималлықты континуал анықлағанда

$$P\left(\frac{V_1}{V_2}\right) = \frac{V_{12}}{V_2}$$

аңлатпасына ийе болган болар едик. (2.9) формуласындағы теңликтиң оң жағының алымы менен бөлимин N ге бөлсек

$$P\left(\frac{A}{B}\right) = \frac{N_{AB}}{N} \Big/ \frac{N_B}{N} = \frac{P(AB)}{P(B)}. \tag{2.10}$$

Бул аңлатпадағы $P(AB)$ шамасы (2.8) жәрдеминде анықланған A ҳәм B ўақыяларының бир ўақытта жүзеге келиў итималлығы болып табылады.

$$P(AB) = P(B) \cdot P\left(\frac{A}{B}\right) = P(A) \cdot P\left(\frac{B}{A}\right) \tag{2.11}$$

түринде 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 $P\left(\frac{A}{B}\right) = P(A)$. Ғәрезсиз ўақыялар ушын (2.11)

$$P(AB) = P(A) \cdot P(B) \tag{2.12}$$

түрине ийе болады.

Көп ўақыялар ушын итималлықларды көбейтиў формуласы. Бул формула (2.11) формуласынан тиккелей алынады. Мысалы A, B ҳәм C ўақыяларының бир ўақытта жүзеге келиў итималлығы

$$P(ABC) = P(AB) \cdot P\left(\frac{C}{AB}\right) = P(A) \cdot P\left(\frac{B}{A}\right) \cdot P\left(\frac{C}{AB}\right). \tag{2.13}$$

Егер ўақыялар ғәрезсиз болса

$$P(ABC) = P(A) \cdot P(B) \cdot P(C). \tag{2.14}$$

теңлигине ийе боламыз. Бул теңлик ***үш ўақыяның ғәрезсизлигиниң зәрүр ҳәм жеткиликли шәрти*** болып табылады.

Дискрет тосаттан болатуғын шаманың орташа мәниси. Егер тосаттан болатуғын X саны $x_1, x_2, \ldots x_N$ мәнислерин қабыл ететуғын болса, онда бул шаманың орташа мәниси

$$\langle x \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^{N} x_i\,. \tag{2.15}$$

теңлиги жәрдеминде анықланады. x_i шамаларының арасында өз ара тең келетуғынлары болыўы мүмкин. Сонлықтан (2.15) қосындысының оң тәрепин тек ғана ҳәр қыйлы болған x_i шамаларының кириўи ушын топарларға бөлиў керек.

$$\langle x \rangle = \sum_j \frac{N_j}{N} x_j \,. \qquad (2.16)$$

Бул формуладағы $N = \sum_j N_j$, соның менен бирге N_j шамалары (2.15) теги бирдей x_i лер саны. $P_j = \dfrac{N_j}{N}$ шамасы X тың x_i мәниске ийе болыў итималлығы болғанлықтан орташа мәнисти есаплаў (2.16) формуласын былайынша жазамыз:

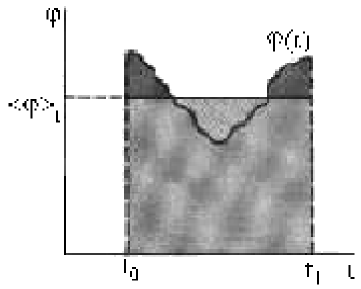
$$\langle x \rangle = \sum_j P_i x_i \,. \qquad (2.17)$$

Бул 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 интервалдағы орташа мәнис

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

формуласы жәрдеминде анықланады. $\langle \varphi \rangle$ шамасының геометриялық интерпретациясы 2-2 сүўретте берилген.



2-2 сүўрет.

Орташа мәнистиң геометриялық мәниси: $\langle \varphi \rangle$ астындағы ҳәм t_0 менен t_1 лер арасындағы майдан $\varphi(t)$ арасындағы майданға тең.

(2.17) аңлатпасы тосаттан болатуғын үзликсиз өзгеретуғын шама ушын былайынша улыўмаластырылады:

$$\langle x \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} x f(x) dx \,. \qquad (2.18)$$

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

Дисперсия. Шаманың орташа мәниси әтирапындағы шашылыўы ***дисперсия*** менен тәрипленеди. Дисперсия қарап атырылған шаманың орташа мәнисинен аўысыўының квадраты менен анықланады ҳәм төмендеги формула менен бериледи:

$$\sigma^2 = \langle (x - \langle x \rangle)^2 \rangle = \langle [x^2 - 2x\langle x \rangle + (\langle x \rangle)^2] \rangle = \langle x^2 \rangle - (\langle x \rangle)^2 \,. \qquad (2.19a)$$

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

(2.17) ҳәм (2.18) формулалар жәрдеминде (2.19а) аңлапасы бирқанша толық жазылыўы мүмкин. Солардың ишинде

а) дискрет тосаттан болатуғын шама ушын

$$\sigma^2 = \sum_j \left(x_j - \langle x \rangle\right)^2 P_j ; \qquad (2.19б)$$

б) үзликсиз өзгеретуғын тосаттан болатуғын шама ушын:

$$\sigma^2 = \int_{-\infty}^{+\infty} \left(x_j - \langle x \rangle\right)^2 f(x)\,dx . \qquad (2.19b)$$

Итималлықтың бөлистирилиў формуласы. Тосаттан болатуғын x шамасының базы бир x_0 шамасынан киши болыў итималлығы (яғный $x < x_0$):

$$P(x < x_0) = F(x_0) = \sum_{x_j < x_0} P_j . \qquad (2.20)$$

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

$$F(x_0) = \sum_{-\infty}^{x_0} f(x)dx . \qquad (2.21)$$

(2.21) ден

$$f(x) = dF(x)/dx \qquad (2.22)$$

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:

$$\langle x \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} x dF(x) . \qquad (2.23)$$

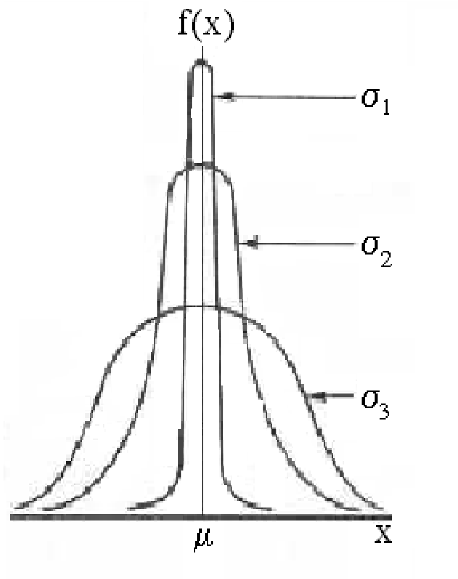
Сондай-ақ (2.20) менен (2.21) ди есапқа алып тосаттан болатуғын x шамасының $x_1 < x < x_2$ интервалында болыў итималлығы

$$P\left(x_1 < x < x_2\right) = \int_{x_1}^{x_2} f(x)dx = \int_{x_1}^{x_2} dF(x) = F(x_2) - F(x_1) \qquad (2.24)$$

формуласы менен есапланады.

Гаусс бөлистирилиўи. Мейли декарт координаталар системасында О ноқатынан адымлап ноқат шықсын. Ҳәр 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 ноқатлардың координаталарының бөлистирилиўи қандай болады деп сораў бериледи.

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



2-3-сүўрет. Гаусс бөлистирилиўиниң түриниң дисперсияға байланыслы өзгериўи

$$dP = \varphi\left(x^2\right)\varphi\left(y^2\right)dS \tag{2.25}$$

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

$$dP = \varphi\left(x'^2\right)dS\,. \tag{2.26}$$

Бул шаманың (2.25) теги шама менен бир екенлиги түсиникли. Сонлықтан

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

φ функциясының түрин анықлаў ушын керек болған функционаллық теңлеме. Бул теңлеме x пенен y тиң қәлеген ықтыярлы өзгерислери ушын дурыс болыўы керек. Аңлатпаның еки тәрепин де логарфмлеймиз ҳәм олардың дифференциалларын табамыз:

$$\frac{\varphi'\left(x^2\right)}{\varphi\left(x^2\right)}2x\,dx + \frac{\varphi'\left(y^2\right)}{\varphi\left(y^2\right)}2y\,dy = \frac{\varphi'\left(x^2 + y^2\right)}{\varphi\left(x^2 + y^2\right)}\left(2x\,dx + 2y\,dy\right)$$

ямаса

$$\left[\frac{\varphi'\left(x^2\right)}{\varphi\left(x^2\right)} - \frac{\varphi'\left(x^2+y^2\right)}{\varphi\left(x^2+y^2\right)}\right] x\,dx + \left[\frac{\varphi'\left(y^2\right)}{\varphi\left(y^2\right)} - \frac{\varphi'\left(x^2+y^2\right)}{\varphi\left(x^2+y^2\right)}\right] y\,dy\,.$$

Буннан дифференциаллардың бир биринен ғәрезсизлигинен

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

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

екенлиги келип шығады. Онда

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

теңлиги орынланады екен. Олай болса

$$\frac{\varphi'(x^2)}{\varphi(x^2)} = \frac{\varphi'(y^2)}{\varphi(y^2)} = \pm\alpha\,. \qquad (2.27)$$

Бул теңлемени интеграллап

$$\varphi\left(x^2\right) = A \cdot e^{\pm\alpha x^2}, \quad \varphi\left(y^2\right) = A \cdot e^{\pm\alpha y^2} \qquad (2.28)$$

екенлигине исенемиз.

«+» белгиге ийе функция биз қарап атырған жағдайлар ушын дурыс келмейди, себеби бул жағдайда экспонентаның шексиз өсиўи (орайдан қашықлаған сайын итималлық тығызлығының өсиўи) орын алады.

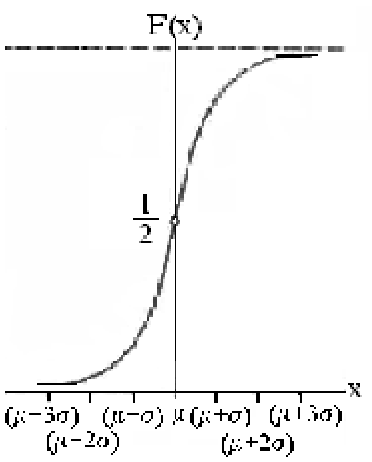
Итималлықлар тығызлығының бөлистирилиўи болған $\varphi\left(x^2\right) = A \cdot e^{\pm\alpha x^2}$ функциясы ***Гаусс бөлистирилиўи*** деп аталады.

x бойынша бөлистирилиўди қараймыз. (2.28) бойынша бөлистириў максимумы $x = 0$ ноқатына туўры келеди. Егер бул максимум $x = \mu$ ноқатына туўры келетуғын болса, онда

$$f(x) = B e^{-\alpha(x-\mu)^2}\,. \qquad (2.29)$$

формуласына ийе боламыз. $\int\limits_{-\infty}^{+\infty} \exp(-x^2)dx = \sqrt{\pi}$ екенлигин есапқа алып, нормировка шәртинен

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



2-4-сүўрет.

Гаусс итималлықлар функциясының бөлистирилиўи

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

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

Енди x шамасының орташа мәниси менен σ^2 дисперсияны есаплаймыз:

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

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

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

$$f(x)=\frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}}\exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{x-\mu}{\sigma}\right)^2\right]. \qquad (2.30)$$

(2.21) ге сәйкес итималлықтың бөлистирилиў функциясы [(2.21) ге сәйкес]

$$F(x)=\frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}}\int_{-\infty}^{x}\exp\left[-\frac{1}{2}\frac{(x-\mu)^2}{\sigma}\right]dx. \qquad (2.31)$$

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

$$\Phi(z) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{z} \exp\left(-z^2/2\right)dz \qquad (2.32)$$

бөлистирилиўдиң стандарт нормал нызамы формуласын аламыз.

Көп бөлекшелерден туратуғын системаны динамикалық тәриплеўдиң мүмкин емес екенлиги себепли оның микроҳалын бақлаў мүмкин емес. Қала берсе микроҳаллардың өзгерисин бақлап барыў да мүмкин емес. Усы микроҳаллардың бар екенлигин ҳәм олардың өзгеретуғынлығын қалай дәлиллеўге болады? Биз айырым бөлекшениң ҳалын тәриплейтуғын ҳәрқыйлы параметрлерди өлшеймиз ҳәм усы бөлекшениң система менен тәсирлесиўин бақлай аламыз. Усыннан бөлекшелер системасының микроҳалы ҳәм бул микрорҳалдың өзгериўи ҳаққында жуўмақ шығарамыз.

Сораўлар:

Итималлықтың анықламасын бериңиз.

Ўақыялар жыйнағының қандай қәсийти итималлықты нормиравкалаў мүмкиншилигин береди?

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

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

3-§. Системалардың макроскопиялық ҳәм микроскопиялық ҳаллары

Системалардың макроскопиялық ҳәм микроскопиялық ҳаллары. Тең салмақлық ҳал. Системалардың статистикалық ансамбли. Микроканоник ансамбль.

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

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

Макроскопиялық ҳал. Мейли базы бир V көлеминде идеал газ болсын (салып қойылсын). Газ молекулаларының ыдыс дийўалына урылыўы абсолют серпимли болсын, ал урылыўдың салдарынан ыдыстың дийўаллары өзгериске ушырамайды деп есаплайық (ыдыстың массасы үлкен болған жағдай). Солай етип V көлеминдеги идеал газ усы көлемниң 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 себеплердиң нәтийжесинде әмелге асады.

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

«Жеткиликли ўақыт өткеннен кейин» ўақты дегенимизде басымлар менен температуралар теңлесетуғын ўақытты түсинемиз. Бул ўақыт көшиў қубылысларын үйрениўдиң нәтийжесинде баҳаланыўы мүмкин. Ҳәзирше теңлесиў сес тезлиги v_{ses} менен болады деп қабыл етемиз. Егер l ыдыстың сызықлы өлшемлери болатуғын болған жағдайда басымлардың теңлесетуғын ўақты шама менен $\frac{l}{v_{ses}}$ ке тең. Узынлығы 1 м ге тең ыдыс ушын $3*10^{-3}$ секундты қурайды. Егер үйреншикли макроскопиялық сезимлер тийкарында айтсақ бул ўақыт жүдә киши ўақыт. Ал микроскопиялық қубылыслар көз-қарасынан бул үлкен ўақыт. Мысалы, нормал жағдайларда 1 молекула 1 секунд ўақыт ишинде шама менен 10^9 рет басқа молекулалар менен соқлығысады. Демек $3*10^{-3}$ секунд ишинде молекула миллионлаған рет соқлығысыўларға ушырайды. ***Басымы, температурасы ҳәм көлеми менен тәрипленетуғын газдың ҳалы макроскопиялық ҳал деп аталады***.

Басым, температура ҳәм көлем системаның макроскопиялық ҳалын тәриплейтуғын макроскопиялық параметрлерге мысаллар болып табылады. Бундай параметрлер ишки ҳәм сыртқы параметрлер болыўы мүмкин. Ишки параметрлер деп системаның физикалық объектлери тәрепинен анықланатуғын параметрлерге айтамыз. Ал сыртқы параметрлер система қурамына кирмейтуғын физикалық объектлер тәрепинен анықланады.

Бир шама жағдайларға байланыслы бир ўақытта ҳәм ишки ҳәм сыртқы параметр болыўы мүмкин.

Микроскопиялық ҳал. Газди қураўшы бөлекшелерди $i = 1, 2, ..., n$ деп белгилейик. Демек газ n дана бөлекшеден турады. Бул сан жүдә үлкен. Егер көлем $l^3 = 1$ см^3 болса $n = 2,7 \times 10^{19}$ бөлекшеге ийе боламыз. ***Барлық бөлекшелериниң ийелеген орынлары (координаталары) ҳәм тезликлери менен тәрипленетуғын газдың ҳалы микроскопиялық ҳал деп аталады***.

Демек газдың микроскопиялық ҳалы 6n сан менен тәрипленеди: барлық бөлекшелердиң fn дана (x_i, y_i, z_i) координаталары ҳәм олардың тезликлериниң 3n проекциялары (v_{xi}, v_{yi}, v_{zi}). бул санларды тосаттан болатуғын санлар деп қараў керек.

Жоқарыда айтылғанлар газдиң микроскопиялық ҳалын тек статистикалық жақтан тәриплеўдиң керек екенлигин билдиреди.

Теңсалмақлық ҳал. Сыртқы орталықтан бөлип алынған (изоляцияланған) көлеми V болған газдиң стационар макроскопиялық ҳалы теңсалмақлық ҳал деп аталады. Усындай ҳалда 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 ҳалға анықлама бергенде системаның изоляцияланғанлығы әҳмийетке ийе. Егер система изоляцияланған болмаса теңсалмақлық емес стационар ҳаллардың болыўы мүмкин*.**

Мысалы газ жайласқан ыдыс дийўалының ҳәр қыйлы бөлимлери сыртқы дереклердиң жәрдеминде ҳәр қыйлы, бирақ турақлы температураларда услап турылыўы мүмкин. Бундай жағдайда газде ўақытқа байланыслы өзгермейтуғын стационар ҳал пайда қәлиплеседи. Бирақ бул ҳал тең салмақлы емес: ыдыс ишиниң барлық ноқатларында басым бирдей, бирақ температураның мәниси ҳәр қыйлы.

Системалардың статистикалық ансамбли.

Ишиндеги бөлекшелери менен бирге ыдыс статистикалық система деп аталады.

Бирдей болған статистикалық системалардың жыйнағы статистикалық ансамбль деп аталады.

***Бир макроскопиялық ҳал ансамблдиң ҳәр қыйлы микроскопиялық ҳалларында турған көп санлы системаларында жүз береди*.**

Микроканоник ансамбль. ***Бирдей энергияға ийе изоляцияланған ҳәм өз-ара бирдей болған системалар микроканоник ансамбль деп аталады***. Статистикалық физикада микроканоник ансамблден басқа каноник ансамбллер де үйрениледи. Ансамбллер усылы статистикалық физикаға 1902-жылы Америка физиги Гиббс (1839-1903) тәрепинен киргизилди.

Система изоляцияланған болмаса тең салмақлық емес болған стационар ҳаллардың болыўы мүмкин.

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

Сораўлар: Газдеги басымның теңлесиўи ушын керек болатуғын ўақыттың шамасын қалай анықлаўға болады?

Газдиң макроскопиялық ҳәм микроскопиялық ҳаллары қандай шамалар менен тәрипленеди?

Макро- ҳәм микроҳаллар арасында қандай улыўмалық қатнаслар бар?

4-§. Бирдей итималлықлар постулаты ҳәм эргодик гипотеза

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

Микроҳаллар арасындағы айырма. Бир макроҳалда турып система өзиниң микроҳалларын өзгертеди. Микроҳаллар бөлекшелердиң үзликсиз өзгеретуғын координаталары менен тезликлери жәрдеминде тәрипленетуғын болғанлықтан сораў пайда болады: микроҳаллардың өзгермей қалыўы ушын бул шамалар қаншаға өзгериўи керек? «Система берилген ҳалда турыпты» сөзи тек бир ўақыт моментине тийисли, ўақыт бойынша узынлыққа ийе болмаса, өткен мәҳәл менен келеси мәҳәлди айырып туратуғын «Система берилген ҳалда турыпты» сөзи нени аңғартыўы мүмкин?

Атомлар менен молекулалардың белгили бир өлшемлерге ийе болатуғынлығы жақсы белгили. Олардың диаметри ~ 10^{-8} см = 10^{-10} м. Демек молекула ямаса атом d^3 ~ 10^{-24} см^3 көлемди ийелейди. «Көлемди ийелейди» сөзи егер усы көлем бир молекула менен ийеленген болса, онда басқа молекула менен ийелениўи мүмкин емеслигин аңғартады. Демек бөлекше өзиниң ***көлемдеги аўҳалын*** өзгертти деген сөз бөлекшениң ийелеген бир көлемди таслап, екинши көлемге өткенлигинен дерек береди. Усындай көз-қараста барлық көлем бөлекшелер менен ийеленген көлеми d^3 болған көлемлерге бөлинген түринде қабыл етилиўи керек. Бөлекшелердиң қозғалысы бир қутышадан екинши қутышыға секириў менен өтиўлерден турады. Ҳәр бир қутышада бөлекше шама менен d/v ўақыт интервалы даўамында турады (v арқалы бөлекшениң тезлиги белгиленген).

Енди микроҳалларды бөлекшелердиң аўҳаллары арқалы айырыўға болады. Көлемдеги аўҳал бойынша микроҳал пүткил көлемди бөлиўден пайда болған қутышылар бойынша бөлекшелердиң бөлистирилиўи менен тәрипленеди. бөлекшениң бир қутыдан екинши қутыға өтиўлери системаның микроҳалларының өзгериўиниң мәнисин береди. Усындай көз-қарастан пайдаланыў ушын газдиң бөлекшеси ҳақыйқатында да d өлшемине ийе деп қараў талап етилмейди. Бурынғысынша идеал газдиң молекулалары ноллик геометриялық өлшемлерге ийе, бирақ қозғалыс нызамлары бойынша ҳәр 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 болыўы керек. Нормал атмосфера басымында 1 см^3 көлемде $n = 2.7*10^{19}$ бөлекше жайласады. Сонлықтан әдеттеги жағдайларда бир бөлекшеге $N/n \approx 4*10^4$ қутыша сәйкес келеди. Демек қутышалардың басым көпшилиги 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 қашықлық қутышаның сызықлы өлшемлеринен 30 есе көп дегенди билдиреди.

Енди микроҳалларды бир биринен тезликлер бойынша айырыўдың усылын табыўымыз керек.

Бөлекшениң қозғалыс ҳалы өзгерди деп есаплаўға болатуғын тезликтиң өзгерисин табыў мәселесине келип соғамыз. Басқа сөз бенен айтқанда координата сыяқлы тезликлер ушын да «тезликлер» қутышаларын пайда етиўимиз керек. Классикалық теория бул мәселени шеше алмады. Мәселе тек квант механикасының пайда болыўы менен шешилди.

Квант механикасы ең алды менен бөлекшениң кеңисликте қандай да бир көлемди, сондай-ақ тезликлер бойынша да «көлем» ди ийелемейтуғынлығы көрсетти. Бөлекшениң кеңислик бойынша ҳәм тезликлер бойынша тәриплемелери өз-ара байланысқан ҳәм оларды бир биринен айырыў мүмкин емес. Бөлекшениң қозғалысы оның тезлиги v менен емес, ал импульсы **p** жәрдеминде анықланады. Бир бөлекше тәрепинен ийелениўи мүмкин болған қутыша координаталар ямаса импульслар кеңислигинде емес, ал фазалық кеңислик деп аталатуғын коорданаталар-импульслар кеңислигинде анықланады. Бир бөлекше тәрепинен ийеленетуғын фазалық кеңисликтеги қутышаның көлеми

$$(\Delta x \Delta y \Delta z)_0 (\Delta p_x \Delta p_y \Delta p_z)_0 = (2\pi \mathbf{h})^3 . \qquad (4\text{-}1)$$

Бул жерде $\mathbf{h} = 1{,}0545887(57)\times 10^{-34}$ Дж*с Планк турақлысы болып табылады.

Теңдей итималлықлар постулаты. Мироканоник ансамблдиң ҳәр бир системасына кириўши бөлекшелер номерленген деп есапланады. Сондай-ақ бөлекшелер жайласатуғын қутышалар да номерленген болыўы мүмкин. Базы бир ўақыт моментинде базы бир бөлекше ансамблдиң ҳәрқандай системаларында, ҳәр қыйлы қутышаларда болады. Егер басланғыш ўақыт моментинен баслап бир қанша ўақыт өтсе, системалар өзлериниң дәслепки ҳалларын «умытқан» болса, берилген ўақыт моментиндеги бөлекше жайласқан қутыша тосаттан болған қутыша болып табылады. Қарап атырылған бөлекше ушын қандай да бир айқын қутышада жайласыўға тийкар жоқ. Барлық қутышалар да бирдей баҳаға ийе ҳәм бөлекшениң алған орынлары бирдей ҳуқықлы. Егер ансамбль жүдә үлкен N_a системаларға ийе болса, қарап атырылған бөлекше 1-қутышада болатуғын системалар саны бөлекше 2-қутышада болатуғын системалар санына тең ҳәм тағы сөз бенен айтқанда берилген бөлекше ушын барлық аўҳаллар бирдей итималлыққа ийе. Микроҳал системаға кириўши барлық n бөлекшениң жайласыўлары менен тәрипленеди (яғный көлем бөлинген барлық қутышалар бойынша бөлекшелердиң жайласыўлары менен тәрипленеди).

Ҳәр бир бөлекше ушын бәрше қутышалар бирдей мүмкин болғанлықтан бөлекшелердиң қутышалар бойынша барлық бөлистириўлери бирдей мүмкинликке ийе. Бул барлық микроҳаллардың бирдей итимал екенлигин билдиреди. Бул теңдей итималлықлар постулаты деп аталады.

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

Ансамбль бойынша орташа мәнислерди есаплаў. Айқын бөлекше менен байланысқан базы бир шама болған оның координатасының квадратын алайық. Координаталар системасының жайласыўы ықтыярлы болыўы мүмкин. Бирақ система ансамблдиң барлық системаларына салыстырғанда бирдей болыўы керек. Статистикалық ансамблдиң i - системасындағы бөлекшениң координаталарын i индекси менен номерлеймиз. Бундай жағдайда шаманың орташа мәнисиниң анықламасы бойынша ийе боламыз:

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

Бул теңликте a индекси есапланып атырған шаманың мәнисин ансамбль бойынша орташа мәнис екенлигин билдиреди. N_a арқалы ансамблдеги системалар саны, x_i арқалы i - системадағы бөлекшениң координатасы белгиленген. Ансамблдиң ҳәр бир системасындағы қутышалар саны $N \sim 10^{24}$, ал ансамблдеги системалар саны N_a бул саннан әдеўир үлкен деп есапланады ($N_a >> N$). Сонлықтан бөлекше j - қутышада жайласатуғын системалар саны көп деп есаплаў мүмкин. Мейли бул сан N_{aj} болсын. Онда (2.1) ге сәйкес бөлекшени j - қутышада табыўдың итималлығы

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

Ҳәр қандай системаларда турған бир қутышаға тийисли ағзаларды топарластырыў мақсетинде (4-2) аңлатпасын түрлендиремиз. Ансамблдиң N_{aj} системасындағы j - қутышада бөлекше жайласатуғын болғанлықтан

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

Бул жерде x_j арқалы j - қутышаның x координатасы, N_{aj} арқалы j - қутыша бөлекше менен ийеленген ансамблдеги системалар саны, N арқалы статистикалық ансамблдиң ҳәр бир системасындағы қутышалар саны белгиленген.

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

$$\left\langle x^2 \right\rangle_a = \frac{1}{N_a} \sum_{j=1}^{N} N_{aj} x_j^2 = \sum_{j=1}^{N} P_j x_j^2 \tag{4-5}$$

түрине келеди. Бул жерде де x_j арқалы j - қутышаның x координатасы, P_j арқалы бөлекшениң усы қутышада жайласыў итималлығы белгиленген. Бул формула тосаттан болатуғын шаманың математикалық күтилиўин тәриплейтуғын (2.17)-формулаға сәйкес келеди. Оның оң тәрепинде системалар ансамбли ҳаққында тиккелей ҳеш нәрсе жоқ.

Ўақыт бойынша орташа шамаларды есаплаў. Анықлама бойынша ўақыт бойынша орташа мәнис

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

Бөлекшениң бир қутышадан екинши қутышаға избе-из секириўлерин i индекси жәрдеминде белгилеймиз. i - секириўден кейин бөлекше өтетуғын қутышаның координатасын x_i арқалы белгилейик. Δt_i арқалы усы қутышада бөлекшениң турыў ўақты белгиленген болсын. Усы айтылғанлардан (4-6) интегралын былай түрлендириў мүмкин:

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

Бул аңлатпада T ўақты ишиндеги секириўлер саны m арқалы белгиленген.

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

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

$$T_j = \sum \Delta t_i \tag{4-8}$$

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

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

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

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

$$\left\langle x^2 \right\rangle_t = \lim_{T \to \infty} \frac{1}{T} \sum_{j=1}^{N} T_j x_j^2 = \sum_j \tilde{P}_j x_j^2 \, . \qquad (4\text{-}10)$$

Бул формулада

$$\tilde{P}_j = \lim_{T \to \infty} \frac{T_j}{T} \, . \qquad (4\text{-}11)$$

Бул аңлатпа барлық ўақытқа салыстырғандағы бөлекшениң j - қутышада турыў ўақтын береди. (2.2в) дағы итималлыққа берилген анықлама бойынша $\tilde{P}_j$ арқалы бөлекшениң j - қутышада болыў итималлығы белгиленген.

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

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

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

$$\left\langle x^2 \right\rangle_a = \left\langle x^2 \right\rangle_t \qquad (4\text{-}13)$$

деп эргодик гипотезаны басқаша жазамыз.

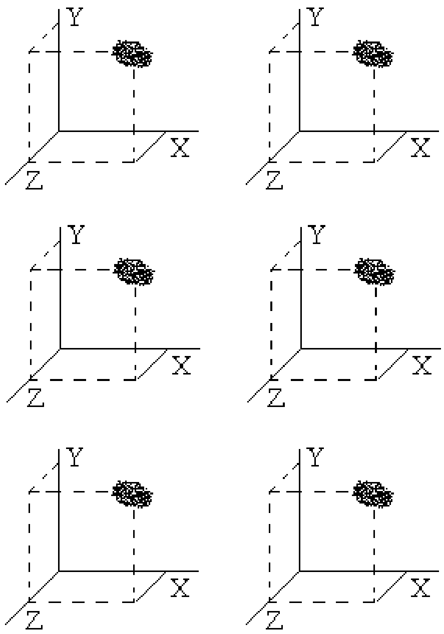
Демек ансамбль бойынша орташа (шама) ўақыт бойынша орташаға (шамаға) тең. Улыўма жағдай ушын бул жағдай усы ўақытларға шекем дәллиленбеген. Бул гипотеза статистикалық физиканың ең тийкарғы болжаўларының бири болып саналады.

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

Барлық бөлекшелер өзлериниң ишки характеристикалары бойынша бирдей болса да бөлекшелер системасында ўақыттың ҳәр бир моментинде белгили бир «иерархия» (мысал ретинде иерархия деп төменги дәрежелилердиң жоқары дәрежилилерге бағыныў тәртибине айтамыз) орын алады. Бирақ жеткиликли үлкен ўақыт ишинде барлық бөлекшелер сол «ирархиялық баспалдақтың барлық текшелеринде» болып шығады. Қала берсе ҳәр барлық бөлекшелер де сол текшелердиң ҳәр биринде орташа бирдей ўақыт аралығында болады.

Тең итималлықлар постулаты деп ҳәр қыйлы микроҳаллар бирдей итималлыққа ийе болады деп тастыйықлаўға айтамыз. Ҳәр қыйлы макроҳаллардың итималлығы бир биринен кескин түрде айрылады.

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



2-5 сүўрет.

Статистикалық ансамбль

§ 5. Макроҳаллар итималлығы

Макроҳаллар итималлығы. Элементар комбинаторика формулалары. Макроҳаллардың итималлығын есаплаў. Стирлинг формуласы. Макроҳал итималлығы формуласы. Бөлекшелер санының ең итимал мәниси. Биномиаллық бөлистирилиў ҳәм оның шекли мәнислериниң формуласы. Пуассон бөлистирилиўи.

Макроҳаллар итималлығы. Макроҳал үлкен сандағы микроҳаллар тийкарында жүзеге келеди. Егер берилген макроҳалдың белгилери белгили болса, онда принципинде усы макроҳалға сәйкес келиўши барлық микроҳалларды табыўға болады. Γ_α арқалы микроҳаллар санын белгилеймиз. α макроҳалды тәриплейди. Макроҳалдың белгисин $\Gamma(\alpha)$ арқалы белгилейик. Γ_0 арқалы эргодик гипотеза тийкарында алыныўы мүмкин болған ҳаллардың улыўма саны. Бундай жағдайда қарап атырылған макроҳал итималлығы

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

Микроҳаллар саны Γ_α макроскопиялық ҳалдың ***термодинамикалық итималлығы*** деп те аталады. Математикалық мәнисте P_α итималлық болып табыламайды. Себеби ол бирге я тең, ямаса киши мәниске ийе, ал Γ_α үлкен сан. Бирақ соған қарамастан (5-1) (термодинамикалық) итималлық атын алды. Себеби (5-1) диң жәрдеминде сәйкес макроҳал итималлығы есапланады.

Теория алдында турған мәселе (5-1) формулаға кириўши ҳаллардың санын табыўдан ибарат болады. Әлбетте тиккелей ҳаллар санын есаплаў тек айырым жағдайларды әмелге асырылады. Сонлықтан көпшилик жағдайларда теорияның алдына бирим-бирим есапламай-ақ ҳаллар санын ямаса P_α ***ниң мәнисин анықлаўдан ибарат мәселе қойылады***.

Идеал газ жағдайында микроҳаллар саны салыстырмалы жеңил есапланады.

Элементар комбинаторика формулалары. Микроҳаллар санын туўрыдан-туўры есаплаў ушын жайластырыўлар теориясының бирқанша формулалары керек болады.

Мейли n дана орын ҳәм n дана зат бар болсын. n дана затта n орын бойынша қалай жайластырамыз сораўы қойылсын. Усы n дана заттың биреўин алып n орында n усыл менен жайластырып шығамыз. Екинши зат тап сондай жол менен $n-1$ орында жайластырылыўы мүмкин. Демек еки зат n орында ҳәр қандай $n(n-1)$ усыл менен жайластырылып шығыўы мүмкин. Ҳәр бир $n(n-1)$ жайластырыўда үшинши зат $n-2$ орында жайластырылады. Сонлықтан үш зат n орында $n(n-1)(n-2)$ усыл менен жайғасады. Демек n зат n орында

$$n(n-1)(n-2)\ldots 1 = n! \tag{5-2}$$

дана (n факториал) ҳәр қыйлы усыл менен жайласыўы мүмкин.

(5-2) аңлатпасынан барлық орынлардың бирдейлиги, бирақ затлардың ҳәр қыйлылығы басшылыққа алынды. Мысалы үш адам (ғарры, кемпир ҳәм бала) үш стулда $3! = 6$ усыл менен жайласыўы мүмкин.

Мейли енди m дана ҳәр қыйлы зат берилген болсын. Усы затларды n орын бойынша қанша усыл менен жайластырыў мүмкин деп сораў қойылады. Ҳәр бир жайластырыўда $n-m$ орын бос қалады. Бундай жағдайда m дана затты n дана орынға жайластырыўлар саны

$$P(n, n-m) = \frac{n!}{(n-m)!}. \tag{5-3}$$

Мысал ретинде үш стулда еки адамның $\frac{3!}{(3-2)!} = \frac{6}{1} = 6$ усыл менен жайласыўы мүмкин екенлигин көрсетиўге болады.

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

$$C(n, m) = \frac{n!}{m!(n-m)!}. \tag{5-4}$$

Мысалы бирдей еки адамды $(m = 2)$ үш отырғышта $\frac{3!}{2!(3-2)!} = 3$ усыл менен жайластырыў мүмкин.

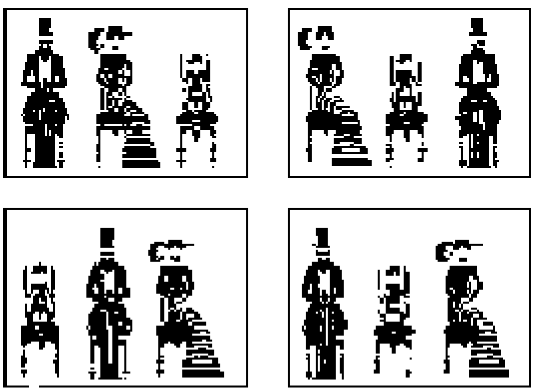
Және де бир мәселеге кеўил бөлемиз. Мейли n дана ҳәр қыйлы зат бар болсын. Сораў бериледи: бир биринен затлардың қурамы бойынша айрылатуғын қанша усыл менен m дана заттан туратуғын бир биринен өзгеше топарлар дүзиўге болады? Топардағы затлардың избе-излиги әҳмийетке ийе емес. Бул мәселени төмендегидей етип шешемиз. Егер топарға бир зат киретуғын болса n заттан n дана ҳәр қыйлы топар дүзиўге болады. Еки заттан туратуғын ҳәр қыйлы топарлар былай дүзиледи: n заттың ҳәр бири қалған $n-1$ заттың ҳәр бири менен топарға бириктириледи. Бул жағдайда комбинациялардың улыўма саны $n(n-1)$. Ақырында

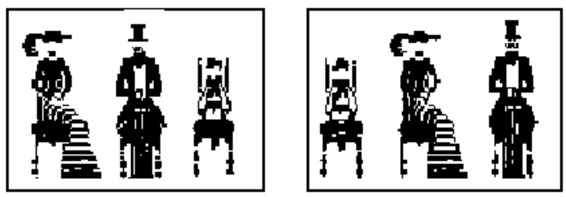
$$C(n,m) = \frac{n(n-1)(n-2)\ldots[n-(m-1)]}{m!} = \frac{n!}{m!(n-m)!} \qquad (5\text{-}5)$$

формуласын аламыз.

Макроҳаллар итималлығын есаплаў. Идеал газ ийелеген көлем V, бул көлемдеги бөлекшелер саны n болсын. Бөлекше ийелеўи мүмкин болған қутышалар саны $N = \frac{V}{d^3} \approx 10^{24}$ см^3 болсын. Бул сан жүдә үлкен ҳәм барлық ўақытта $N >> n$ шәрти орынланады. V көлеми ишинде алынған V_1 көлеминде m бөлекше турыўының итималлығын есаплаймыз. Мәселениң шәрти бойынша $V_1 < V$, $n \geq m$. Соның менен бирге V_1 жүдә киши болмаўы ҳәм сол m дана бөлекшени өз ишине сыйдыра алыўы керек. V_1 көлеминдеги қутышалар саны $N_1 = \frac{V_1}{d^3}$. Сонлықтан $N_1 \geq m$.

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





Бир ҳаял адам менен бир ер адамды үш отырғышқа $\frac{3!}{(3-2)!} = 6$ усыл менен жайластырыў мүмкин.

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

$$\Gamma_0 = \frac{N!}{(N-n)!} \tag{5-6}$$

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

$$\gamma(V_1, m) = \frac{N_1!}{(N_1 - m)!}. \tag{5-7}$$

Көлемниң басқа бөлими $V - V_1$ де қалған $n - m$ дана бөлекше болады. Олар ушын микроҳаллар саны

$$\lambda(V - V_1, n - m) = \frac{(N - N_1)!}{[N - N_1 - (n - m)]!}. \tag{5-8}$$

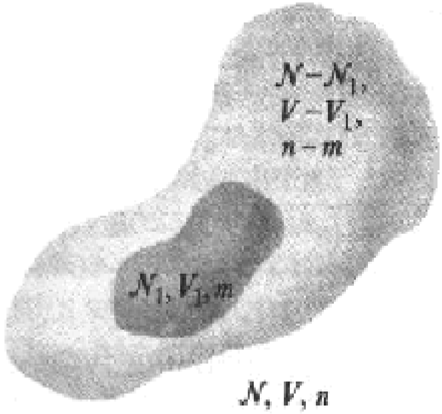
Солай етип V_1 көлеминдеги m айқын бөлекше ушын макроҳалды қәлиплестиретуғын микроҳаллар саны $\gamma(V_1, m)\gamma(V - V_1, n - m)$ ге тең. Бирақ бул көбейме макроҳалды пайда етиўши барлық микроҳалларды бермейди. Бул V_1 көлеминдеги m дана айқын бөлекшелер жыйнағына тийисли микроҳаллар. Бирақ n бөлекшениң ишиндеги m бөлекшени $\frac{n!}{m!(n-m)!}$ усыл менен сайлап алыўға болады [(5-4) аңлатпасын қараў керек]. Сонлықтан макроҳалды пайда етиўши микроҳаллар саны

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

Солай етип (5-1) аңлатпасы тийкарында макроҳалдың итималлығы ушын

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

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



2-6 сүўрет.

Микроҳаллардың итималлығын есаплаў ушын арналған сүўрет.

n шамасының мәниси жүдә үлкен болғанда биз ықшамлы түрдеги

$$n! \approx \left(\frac{n}{e}\right)^n \tag{5-11}$$

формуласын аламыз. Бул ***Стирлинг формуласы*** болып табылады ҳәм былай дәлилленеди:

$$\ln n = \ln 1 + \ln 2 + \ldots \ln n = \sum_{n=1}^{n} \ln n \,\Delta n, \quad \Delta n = 1. \tag{5-12}$$

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

$$\ln n \approx \int_1^n \ln n \, dn = n \ln n - n. \tag{5-13}$$

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

Макроҳалдың итималлығы ушын формула. (5-10) дағы барлық факториалларды (5-11) бойынша дәреже түринде көрсетиў зәрүр. Стирлинг формуласын пайдаланғанда $N_1 >> m$, $N - N_1 >> n - m$, $N >> n$ 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 аңлатпада $\lim\limits_{n \to \infty}\left(1 + \frac{x}{n}\right)^n = e^x$.

Басқа факториаллар да усындай жоллар жәрдеминде есапланады. Нәтийжеде

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

теңликлерин аламыз. Олар әпиўайы мәниске ийе: $p = \frac{N_1}{N} = \frac{V_1}{V}$ бөлекшени V_1 көлеминде табыўдың итималлығы, $q = 1 - \frac{N_1}{N} = 1 - p$ жәрдеминде бөлекшени көлемниң басқа бөлими болған $V - V_1$ да табыўдың итималлығы белгиленген. Анықлама бойынша $p + q = 1$ болыўы керек. (5-14) ти p ҳәм q арқалы басқаша жазамыз

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

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

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

Бөлекшелердиң ең итимал саны. m ниң жүдә киши $m \to 0$ ҳәм жүдә үлкен $m \to \infty$ мәнислеринде

$$P(V_1, m \to 0) \approx q^n \to 0, \qquad P(V_1, m \to n) \approx p^n \to 0.$$

m ниң базы бир аралықтағы мәнисинде $P(V_1, m)$ функциясы максимумға жетеди. Бул жағдайды табыў ушын $\frac{P(V_1, m)}{dm} = 0$ теңлемесин шешиўимиз керек.

Бул туўындыны V_1 ҳәм p жеткиликли дәрежеде киши, ал q бирге жақын болған жағдай ушын шешемиз. Бирақ V_1 дым киши болмаўы керек. Бул жағдайда p^m шамасы дым киши 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

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

$n \to \infty$ болғанда $\lim_{n \to \infty}\left(1 - \frac{m}{n}\right)^n = e^{-m}$. Сонлықтан (5-15а)

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

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

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

$q \approx 1$ болғанлықтан

$$m_0 \approx \frac{np}{q} \approx np. \tag{5-19}$$

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

$$n_{max} = n_0. \tag{5-20}$$

Демек V_1 көлеминдеги ең итимал концентрация бөлекшелердиң барлық көлем бойынша тең өлшемли бөлистирилиўине сәйкес келеди. V_1 көлемин V көлеми ишинде сайлап алыў ықтыярлы болғанлықтан бөлекшелердиң концентрациясының ең итимал бөлистирилиўи тең өлшеўли бөлистирилиў болып табылады. Туйық системаның усындай ҳалы стационар ҳәм тең салмақлы болып табылады. Соның ушын алынған жуўмақты былайынша жазамыз: ***Системаның тең салмақлық ҳалы оның ең итимал ҳалы болып табылады***.

Биномиал бөлистириў. Ньютон биномы формуласына муўапық (5-15а) биномиал бөлистирилиў деп аталады. Элементар математика курсынан бергили болган Ньютон биномы былай жазылады:

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

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

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

$P(V_1, m)$ ниң m нен ғәрезлилиги 2-7 сүўретте көрсетилген. Иймеклик $m_{max} = \frac{m}{V}$ шамасында максимумға ийе. Пиктиң бийиклиги менен кеңлиги нормировка шәрти менен байланысқан

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

Бул аңлатпадағы Δm шамасы пиктиң кеңлигине сәйкес келеди.

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

Биномиал бөлистириўдиң хәр қыйлы шеклердеги формалары. Шексиз көп санлы сынақларда $(n \to \infty)$ (5-15б) шектеги түрине умтылады. Соның ишинде еки әҳмийетли жағдайды қарап өтемиз:

1) $n \to \infty$ хәм $p = \text{const}$ шәртлери орынланғанда нормал бөлистирилиўге ийе боламыз.

2) $n \to \infty$ хәм $np = \text{const}$ болғанда Пуассон бөлистирилиўин аламыз.

Пуассон бөлистирилиўи. $< m >$ арқалы V_1 көлеминдеги бөлекшелердиң орташа саны белгиленген болсын [бундай көлем (15.15а) аңлатпасын келтирип шығарыў ушын пайдаланылды]. $\frac{n}{V}$ қатнасы барлық көлемдеги бөлекшелердиң орташа концентрациясы болғанлықтан $\frac{< m >}{V_1} = \frac{n}{V}$ ямаса $\frac{V_1}{V} = \frac{< m >}{n}$ қатнаслары орынлы болады. Бул мәнислерди бир биринен ғәрезсиз болған ўақыялар ушын жазылған

$$P_n(m_1, m_2, \ldots) = \frac{n!}{m_1!\, m_2! \ldots} p_1^{m_1} p_2^{m_2} p_3^{m_3} \ldots$$

формуласына қойсақ биз

$$P_n(m) = \frac{n!}{m!(n-m)!} \left(\frac{< m >}{n} \right)^m \left(1 - \frac{< m >}{n} \right)^{n-m}$$

аңлатпасын аламыз. Бул аңлатпаның оң тәрепин түрлендиремиз:

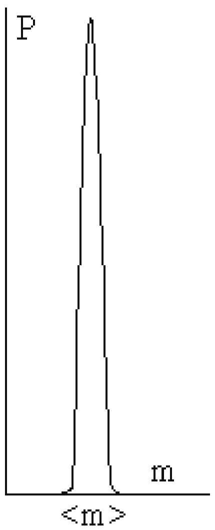
$$P_n(m) = \frac{n(n-1)\ldots(n-m+1)}{m!} \left(1 - \frac{< m >}{n} \right)^{n-m} =$$

$$= 1\left(1 - \frac{1}{n}\right)\left(1 - \frac{2}{n}\right)\ldots\left(1 - \frac{m-1}{n}\right) \frac{(< m >)^m}{m!} \frac{(1 - < m > / n)^n}{(1 - < m > / n)^m}.$$

Бул аңлатпадан шеклик $n \to \infty$ мәниси ушын

$$P(m) = \lim_{n \to \infty} P_n(m) = \frac{(\langle m \rangle)^m}{m!} e^{-\langle m \rangle} \qquad (5\text{-}23)$$

формуласы алынады. Бул формула бөлистирилиў формуласы болып табылады ҳәм Пуассон бөлистирилиўи деп аталады.



2-7 сүўрет.

n менен $\langle m \rangle$ ниң үлкен мәнислериндеги биномлық бөлистирилиў.

6-§. Флуктуациялар

Көлемдеги бөлекшелер санының орташа мәниси. Жоқарыда айтылғанындай көлемдеги бөлекшелердиң орташа мәниси турақлы болып қалмайды, үлкен емес шеклерде өзгериске ушырайды. Принципинде үлкен аўысыўлар да мүмкин, бирақ итималлығы кем ҳәм сонлықтан жүдә сийрек болады. V_1 көлеминдеги бөлекшелер санының ўақытқа байланыслылығы сүўретте көрсетилген. Анықлама бойынша V_1 көлеминдеги бөлекшелердиң орташа саны $T \to \infty$ болғанда:

$$\langle m \rangle_t = \frac{1}{T} \int_{t_0}^{t_0+T} m(t)dt \qquad (6.1)$$

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

$$\langle m \rangle_t = \langle m \rangle_a = \sum_{m=0}^{n} m P(V_1, m) = \sum_{m=0}^{n} \frac{n!}{m!(n-m)!} p^m q^{n-m} . \qquad (6.2)$$

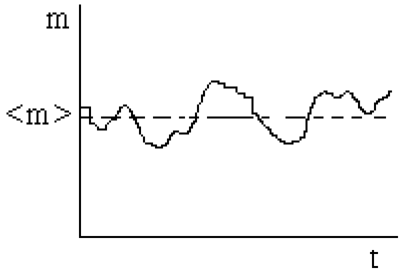
Бул шаманы былай есаплаўға болады:

$$\sum_{m=0}^{n} \frac{n!}{m!(n-m)!} p^m q^{n-m} = p \frac{\partial}{\partial p} \sum \frac{n!}{m!(n-m)!} p^m q^{n-m} = p \frac{\partial}{\partial p} (p+q)^n = np(p+q)^{n-1}. \qquad (6.3)$$

$p + q = 1$ болғанлықтан

$$\langle m \rangle_t = \langle m \rangle_a = pn. \tag{6.4}$$

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



2-8 сүўрет.

Бөлекшелер саны флуктуациялары.

Флуктуациялар. Орташа мәнис әтирапында тербелетуғын шаманы флуктуацияланады деп есаплайды. Улыўма мәниси бойынша флуктуация түсиниги математикалық түсиник болып табылады. Бирақ молекулалық физикада термодинамикалық тең салмақлықтағы ишки параметрлердиң флуктуациясы нәзерде тутылады. Флуктуациялардың өлшеми (2.19) жәрдеминде анықланған шаманың орташа мәнисинен стандарт аўысыў болып табылады. Бул шаманы есаплағанда ўақыт бойынша орталаўды ансамбль бойынша орташалаў менен алмастырыў керек. (2.19) стандарт аўысыўды есаплаў ушын $< m >$ менен бир қатарда $< m^2 >$ шамасын да есаплаў кереклигин көрсетеди:

$$< m^2 > = \sum_{m=0}^{n} \frac{n!m^2}{m!(n-m)!} p^m q^{n-m}. \tag{6.5}$$

(6.3) ти есаплағандағы усылдан пайдаланамыз:

$$\begin{aligned} \sum_{m=0}^{n} \frac{n!m^2}{m!(n-m)!} p^m q^{n-m} &= p\frac{\partial}{\partial p} p \frac{\partial}{\partial p} \sum \frac{n!}{m!(n-m)!} p^m q^{n-m} = \\ &= p\frac{\partial}{\partial p} p \frac{\partial}{\partial p} (p+q)^n = p[n(p+q)^{n-1} + pn(n-1)(p+q)^{n-2}]. \end{aligned} \tag{6.6}$$

$p + q = 1$ екенлигин есапқа алып

$$\langle m^2 \rangle_a = npq + n^2 p^2. \tag{6.7}$$

теңлигиниң орынланатуғынлығына исенемиз. (2.19а) формуладан дисперсия ушын

$$\langle (\Delta m)^2 \rangle = \langle m^2 \rangle - (\langle m \rangle)^2 = npq. \tag{6.8}$$

екенлигин табамыз. Демек стандарт аўысыў ушын:

$$\sigma = \sqrt{<(\Delta m)^2>} = \sqrt{npq}\,. \qquad (6.9)$$

аңлатпасын аламыз. Бул теңлик системадағы бөлекшелердиң улыўма санына қарағанда стандарт аўысыўдың әстелик пенен өсетуғынлығын көрсетеди. Ал соның менен бир қатарда орташа (6.4) системадағы бөлекшелер санына пропорционал өседи. Демек ***салыстырмалы стандарт аўысыў системадағы бөлекшелер санының өсиўи менен кемейеди***:

$$\frac{\sqrt{<(\Delta m)^2>}}{<m>} = \sqrt{\frac{q}{p}}\frac{1}{\sqrt{n}}\,. \qquad (6.10)$$

Бул формуланың физикалық мәниси әҳмийетке ийе. Биз карап атырған жағдай ушын оны былайынша көширип жазайық:

$$\frac{\sqrt{<(\Delta m)^2>}}{<m>} = \sqrt{\frac{V}{V_1} - 1}\frac{1}{\sqrt{n}}\,. \qquad (6.11)$$

$V \to V_1$ шегинде флуктуацияның салыстырмалы мәниси нолге умтылады, ал $V = V_1$ шәрти орынланғанда да флуктуацияның салыстырмалы мәниси нолге тең болады. Себеби барлық көлемде бөлекшелер саны анық n шамасына тең ҳәм бөлекшелер санының ҳеш қандай флуктуациясы болмайды (биз флуктуациялардың бөлекшелерге емес, ал оларды тәриплейтуғын физикалық шамаларға тийисли екенлигин аңғарамыз). V_1 диң киширейиўи менен флуктуациялардың салыстырмалы мәниси өседи. $V_1 << V$ теңсизлиги орынланғанда (6.11) аңлатпасындағы 1 ди есапқа алмай кетиўге болады (себеби $V_1 / V >> 1$) ҳәм формуланы былай жазамыз:

$$\frac{\sqrt{<(\Delta m)^2>}}{<m>} = \sqrt{\frac{V}{V_1}}\frac{1}{\sqrt{n}} = \frac{1}{\sqrt{<m>}}\,. \qquad (6.12)$$

Бул жерде $n = <m> \frac{V}{V_1}$. (6.12) ден ***флуктуацияның салыстырмалы тутқан орны усы флуктуация қарап атырылган областтың кемейиўи менен артатуғынлығы көринеди***. Мысалы егер бир неше бөлекшеден туратуғын көлем алынса флуктуациялардың шамасы бөлекшелер санының сезилерликтей үлесиндей болады. Орташа 10 бөлекшеден туратуғын көлемде стандарт аўысыў шама менен үштен бирди қурайды. Нормал атмосферада (әддетегидей жағдайлардағы ҳаўада) 1 мм^3 көлемде орташа $<m> = 2{,}7 \cdot 10^{16}$ бөлекше болады, ал стандарт аўысыў 10^{-8} ди қурайды (яғный жүдә киши шама болады). Сонлықтан макроскопиялық системаларда статистикалық флуктуациялар әҳмийетке ийе емес. Үлкен дәллик пенен бул шамаларды олардың орташа мәнисине тең деп айтыўға болады.

Пуассон бөлистирилиўиниң жәрдеминде флуктуацияның салыстырмалы мәнисин есаплаймыз:

$$< m^2 >= \sum_{m=0}^{\infty} \frac{m^2 (< m >)^m}{m!} e^{-<m>} = \sum_{m=0}^{\infty} \frac{[m(m-1)+m](< m >)^m}{m!} e^{-<m>} =$$

$$= \sum_{m=0}^{\infty} \frac{(< m >)^m}{(m-2)!} e^{-<m>} + \sum_{m=0}^{\infty} \frac{(< m >)^m}{(m-1)!} e^{-<m>} = (< m >)^2 + < m >$$

ҳәм усыған сәйкес $< (\Delta m^2) >=< m^2 > - (< m >)^2 =< m >$. Буннан

$$\frac{\sqrt{< (\Delta m)^2 >}}{< m >} = \frac{1}{\sqrt{< m >}}$$

аңлатпасын аламыз [ҳақыйқатында да (6.12) аңлатпасының тийкарында усы аңлатпаға ийе болыўымыз керек еди].

Биз жоқарыда идеал газ системасындағы флуктуациялар ҳаққында гәп етти. Бирақ айтылған гәплердиң барлығының да бир бири менен тәсир етиспейтуғын ямаса әззи тәсир етисетуғын бөлекшелер системалары ушын да дурыс екенлигин атап өтемиз.

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

$$F = \sum_{i=1}^{n} f_i . \qquad (6.13)$$

$\langle f_i \rangle$ арқалы i - бөлекше ушын f шамасының мәниси белгиленген. Мысалы, егер F арқалы системаның барлық бөлекшелериниң кинетикалық энергиясы белгиленген болса, онда $\langle f_i \rangle$ шамасы i - бөлекшениң кинетикалық энергиясы болып табылады.

(6.13)-формулаға кириўши шамалардың орташа мәнисин ўақыт бойынша да, ансамбль бойынша да орташа мәнис сыпатында есплаўға болады. Эргодикалық гипотезага сәйкес еки шама да бирдей мәниске ийе болады. Сонлықтан орташалаўлы $< >$ белгиси менен аңлатпып орташалаў жүргизилетуғын өзгериўшини индекс түринде жазбаймыз. Бундай жағдайларда (6.13) тен

$$\langle F \rangle = \sum_{i=1}^{n} \langle f_i \rangle . \qquad (6.14)$$

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

Системадағы барлық бөлекшелер бирдей ҳуқыққа ийе. Сонлықтан

$$\langle f_i \rangle = \langle f_j \rangle = ... \langle f \rangle . \qquad (6.15)$$

Ал (6.14) мына түрде жазылады:

$$\langle F \rangle = n\langle f \rangle. \tag{6.16}$$

F шамасының оның орташа мәниси болған $\langle F \rangle$ тен орташа квадратлық аўысыўын табамыз. Анықлама бойынша

$$\Delta F = F - \langle F \rangle = \sum_{i=1}^{n}\left(f_i - \langle f \rangle\right) = \sum_{i=1}^{n}\Delta f_i . \tag{6.17}$$

Бул аңлатпаның еки тәрепин де квадратқа көтерип, алынған нәтийжене орталасақ

$$\left\langle (\Delta F)^2 \right\rangle = \sum_{i,j=1}^{n}\left\langle \Delta f_i \Delta f_j \right\rangle = \sum_{i=1}^{n}\left\langle (\Delta f_i)^2 \right\rangle + \sum_{i \neq j}\left\langle \Delta f_i \Delta f_j \right\rangle \tag{6.18}$$

аңлатпасына ийе боламыз. Бул аңлатпаның оң тәрепиндеги қосынды еки бөлимге бөлинген. Биринши сумма бирдей индекске ийе, ал екиншиси ҳәр қыйлы индексли ағзаларды бирлестиреди. Δf_i ҳәм Δf_j $i \neq j$ болған жағдайларда бир бири менен корреляцияға ийе емес деп болжап $\left\langle \Delta f_i \Delta f_j \right\rangle = 0$ екенлигине ийе боламыз. Бәрше бөлекшелер теңдей ҳуқыққа ийе болғанлықтан биринши суммадағы $\left\langle (\Delta f_i)^2 \right\rangle$ барлық бөлекшелерде бирдей. Сонлықтан

$$\left\langle (\Delta F)^2 \right\rangle = n\left\langle (\Delta f_i)^2 \right\rangle. \tag{6.19}$$

(6.16) менен (6.19) дан салыстырмалы стандарт аўысыў ушын аламыз:

$$\frac{\sqrt{< (\Delta F)^2 >}}{< F >} = \frac{\sqrt{< (\Delta f)^2 >}}{< f >}\,\frac{1}{\sqrt{n}}. \tag{6.20}$$

(6.20) улыўма жағдайда бөлекшелер системасына тийисли шаманың салыстырмалы стандарт аўысыўының бөлекшелер санының квадрат коренине кери пропорционал кемейетуғынлығын дәлиллейди, ал бөлекшелер саны үлкен болғанда салыстырмалы стандарт аўысыў жүдә киши болады. **Тең салмақлық ҳалда турып система бир микроҳалдан басқа микроҳалларға өтип турақлы түрде өзгерип турады. Улыўма түрде айтқанда усындай өтиўлердиң нәтийжесинде системаны тәриплейтуғын макроскопиялық параметрлер де өзгериске ушырайды. Тең салмақлық ҳал усы макроскопиялық параметрлердиң орташа мәниси менен тәрипленеди. Буннан тең салмақлық ҳалда системаның макроскопиялық параметрлери олардың орташа тең салмақлық мәнислерине тең турақлы шамалар болып қалмайды деген жуўмақ келип шығады. Бул параметрлер орташа мәнислери әтирапында өзгериске ушырайды. Бундай өзгерислер ҳаққында гәп етилгенде орташа шамалар флуктауцияға ушырайды деп айтады.**

Флуктуациялардың салыстырмалы түрде тутқан орны системадағы бөлекшелер санының артыўы менен кемейеди. Сонлықтан макроскопиялық системаларда флуктуациялардың салыстырмалы шамасы есапқа аларлықтай үлкен емес ҳәм системаның барлық макроскопиялық параметрлери үлкен дәлликте олардың ўақыт бойынша орташасына тең.

Сораўлар:

Флуктуацияларды қандай себеплерге байланыслы орташа мәнистен аўысыўдың орташа шамасы менен тәриплеўге болмайды?

7-§. Максвелл бөлистирилиўи

Максвелл бөлистирилиўи келтирилип шығарылыўы ҳәм оның өзгешеликлериниң талқыланыўы. Максвелл бөлистирилиўин экспериментте тексерип көриў.

Молекулалардың тезликлер бойынша бөлистирилиўи. Ҳәр бир соқлығысыў акти нәтийжесинде молекуланың тезлиги тосаттан өзгереди. Оғада көп санлы соқлығысыўлар ақыбетинде тезликлери берилген интервалындағы тезликтиң мәнисине тең болған бөлекшелер саны сақланатуғын стационар тең салмақлық ҳал орнайды. Бундай жағдайда тезликлердиң берилген интервалындағы бөлекшелер саны (флуктуациялар дәллигинде) турақлы түрде сақланады. Тезликлер бойынша молекулалардың бөлистирилиўи биринши рет Англиялы уллы физик Джеймс Клерк Максвелл (классикалық электродинамиканың дөретиўшиси, 1831-жылы туўылып 1879-жылы 48 жасында қайтыс болған) тәрепинен табылды ҳәм оның аты менен аталады.

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

Дәлиллеў ушын еки сорттағы молекулалардан туратуғын газ араласпасын қараймыз. Биринши ҳәм екинши сортқа тийисли болган шамаларды 1 ҳәм 2 индекслери менен белгилеймиз. Барлық мүмкин болған молекулалар жупларын алып қараймыз ҳәм олардың салыстырмалы тезликлери $\mathbf{v}_2 - \mathbf{v}_1$ менен олардың масса орайларының тезликлерин ($\mathbf{v}_{\text{m.o.}}$) есаплаймыз (векторлық шамаларды биз жуўан ҳәриплер менен жаздық, бирақ егер сол векторлардың тек сан шамасы әҳмийетли болған жағдайларда биз әдеттегидей ҳәриплерден пайдаланамыз):

$$\mathbf{v}_{\text{m.o.}} = \frac{m_1\mathbf{v}_1 + m_2\mathbf{v}_2}{m_1 + m_2}. \tag{7.1}$$

Соқлығысыў процессиниң тәртипсиз екенлигине байланыслы масса орайларының тезликлери менен молекулалардың бир бирине салыстырғандағы тезликлери арасында коореляцияның болыўы мүмкин емес. Сонлықтан барлық молекулалар жуплары бойынша алынған салыстырмалы тезликлер менен масса орайлары тезликлериниң скаляр көбеймеси нолге тең болады (яғный $<[\mathbf{v}_{\text{m.o.}}(\mathbf{v}_2 - \mathbf{v}_1)]>= 0$. Онда

$$<[\mathbf{v}_{\text{m.o.}}(\mathbf{v}_2 - \mathbf{v}_1)]>= \frac{1}{m_1 + m_2}\left[(m_1 - m_2) < (\mathbf{v}_1\mathbf{v}_2) > +m_2 < \mathbf{v}_2^2 > - m_1 < \mathbf{v}_1^2 >\right] = 0.$$

Еки сорттағы молекулалар тезликлери өз-ара корреляцияланбағанлықтан $<(\mathbf{v}_1\mathbf{v}_2)>=0$. Сонлықтан $m_2<\mathbf{v}_2^2>=m_1<\mathbf{v}_1^2>$. Басқа сөз бенен айтқанда оғада әҳмийетли ҳәм сулыў болған

$$\left\langle\frac{m_1 v_1^2}{2}\right\rangle=\left\langle\frac{m_2 v_2^2}{2}\right\rangle \tag{7.2}$$

формуласын аламыз. Бул ***газдиң курамындағы барлық сорттағы молекулалардың орташа кинетикалық энергияларының бир бирине тең екенлиги ҳаққындағы жуўмақ оғада әҳмийетли физикалық жуўмақ болып табылады***.

Енди сол ҳәр қыйлы сорттағы молекулалар бир бири менен энергияның алмасыўына мүмкиншилик беретуғын дийўал менен айрылған болсын деп есаплайық. Бул дийўал тек энергия алмасыўдағы орталық (дәлдәлшы) болып ғана хызмет етеди, ал энергия алмасыўдың тийкарғы нәтийжесине тәсирин тийгизбейди – дийўалдың еки тәрепиндеги молекулалардың орташа кинетикалық энергиялары бирдей болады. Бундай тастыйықлаўдың дийўал аркалы энергия алмасып атырған бирдей сорттағы молекулалар ушын да дурыс екенлиги түсиникли. Дийўал арқалы кинетикалық энергия алмасыў дийўалдың молекулаларына энергия бериўден ҳәм буннан кейин дийўалдың усы молекулаларының екинши тәрептеги молекулаларға кинетикалық энергияны бериўден ибарат болады. Дийўалдың ҳәр бир тәрепиндеги энергия алмасыўдың еки бағыт бойынша болатуғынлығы түсиникли. Буннан энергия алмасыўлардың нәтийжесинде дийўалдың молекулаларының да орташа кинетикалық энергиясының газ молекулаларының орташа энергиясына тең болатуғынлығы көринип тур. ***Демек молекулалар системасындағы энергия алмасыўы орын алатуғын барлық молекуларадың орташа кинетикалық энергиялары, сондай-ақ системаның барлық кеңисликлик бөлимлериндеги (молекулалардың) орташа кинетикалық энергиялар бирдей болады.***

Системаның усындай ҳалы ***термодинамикалық тең салмақлық*** деп аталады. Ал орташа кинетикалық энергия ***температура*** деп аталатуғын физикалық шама менен тәрипленеди. Орташа кинетикалық энергияның турақлылығының орнына әдетте температураның турақлылығын айтады, ал орташа кинетикалық энергияның өсиўин температураның өсиўи менен тәриплейди.

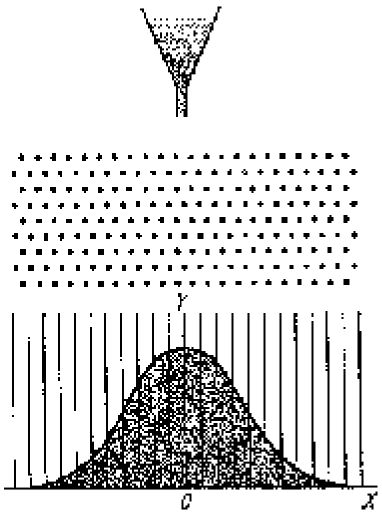
Температура. Анықлама бойынша температура T молекулалардың орташа кинетикалық энергиясы менен былай байланысқан:

$$\left\langle\frac{mv^2}{2}\right\rangle=\frac{3}{2}kT. \tag{7.3}$$

Бул жерде пропорционаллық коэффициент $k=1{,}380662 \times 10^{-23}$ Дж/К Больцман турақлысы деп аталады. (7.3) те температура анықлама сыпатында формал түрде киргизилген. Бул температура ***термодинамикалық температура*** болып табылады (физикалық практикумда Больцман турақлысының мәниси тәжирийбеде анықланады).

(7.3)-формулудан жүдә қызықлы нәтийже шығады. Биз тезликтиң ең үлкен мәнисиниң жақтылықтың вакуумдеги тезлиги c екенлигин билемиз. Сонлықтан v^2 шамасының орнына c^2 шамасын қоямыз ҳәм бул жағдайда ҳаўа ушын (орташа молекулалық масса 29 ға тең) температураның ең үлкен мәнисиниң $6{,}3 \times 10^{13}$ К нен жоқары температураның болыўы мүмкин емес деген жуўмақ шығарамыз[3]. Демек егер (7.3)-формула ҳақыйқатында да дурыс болатуғын болса, онда $6{,}3 \times 10^{13}$ K шамасынан жоқары температураның болыўы мүмкин емес деп жуўмақ шығарамыз. Бирақ жоқары энергиялар физикасында (ҳәзирги ўақытлары элементар бөлекшелер физикасын жоқары энергиялар физикасы деп те атайды) оғада жоқары болған (10^{30} шамасындағы) температуралар менен ис алып барылады.

СИ бирликлер системасында температура бирлиги ***Кельвин*** болып табылады. Термодинамикалық температура Цельсия температурасы менен $T = t + 273{,}15$ қатнасы бойынша байланысқан.



2-9 сүўрет.

Гальтон доскасының сүўрети.

Молекулалардың тезликлери бойынша бөлистирилиў ҳаққындағы мәселениң статистикалық мәселе екенлигин толығырақ түсиниў 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 бөледи. Мыйықлардың жоқарысында, әсбаптың ортасында шаршар орналастырылған. Бул шаршардан қум, бийдай дәни ямаса басқа түрли бөлекшелер ағып түседи. Егер шаршар арқалы бир бөлекше (бийдайдың бир дәнин) өткерсек, бул бөлекше шегелер менен бирқанша соқлығысыўларға ушырап, ақыр аяғында қутышалырдың бирине барып түседи. Қайсы қутышаға бөлекшениң барып түсетуғынлығын усы бөлекшениң қозғалысына тәсир жасайтуғын тосыннан ушырасатуғын факторлардың көп болғанлығы себепли алдын айтыў мүмкин емес. Тек ғана бөлекшениң анаў ямаса мынаў қутышаға барып түсетуғынлығының итималлығын айтыўға болады. Бөлекшениң орайлық қутышаға барып түсиў итималлығы ең үлкен мәниске ийе болады деп болжаў тәбийий нәрсе. Ҳақыйқатында да егер шаршар арқалы бөлекшелерди ағызсақ, әсбаптың орайлық қутышаларына шеттеги қутышаларға қарағанда көбирек бөлекше келип түсетуғынлығына көз жеткериўге болады. Егер шаршар арқалы жеткиликли дәрежедеги бөлекшелер өтсе олардың қутышалар арқалы бөлистирилиўиниң анық статистикалық нызамы көринеди. Бул нызамлы аналитикалық формула менен де көрсетиў мүмкин. Тәжирийбе бөлкешелер саны көп болғанда бул бөлистирилиў

[3] Биз төменде усындай температураға сәйкес келиўши басымды да есаплаймыз.

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

иймеклигине асимптоталық жақынласады. A ҳәм α оң мәниске ийе турақлылар. Оның ның мәниси әсбаптың қурылысына байланыслы болып, бөлекшелер санына ғәрезли емес. A турақлысы бөлекшелер санына байланыслы ҳәм 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 келиўши иймеклик **Гаусстың қәтелер иймеклиги** деп аталады. $\varphi(x)\,dx$ шамасы өлшеўде 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 қанаатландырыўы керек:

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

Бул шәрт тийкарында A турақлысын α турақлысы менен байланыстырыў мүмкин. α қаншама үлкен болса қәтелер иймеклигиниң максимумы енсиз (өткир ушлы) болып сәйкес өлшеўлер дәл жүргизилген болады. Сонлықтан α шамасы орташа квадарталық ямаса орташа арифметикалық қәтеликлер менен байланыслы болыўы керек. Ал Гаусстың қәтелер нызамының дәллилениўи Максвеллдиң тезликлер бойынша нызамының дәлиллениўиндей болады. Бул ҳаққында енди гәп етиледи.

Максвелл бөлистирилиўи. Термодинамикалық тең салмақлық молекулалар арасындағы оғада үлкен сандағы соқлығысыўлар нәтийжесинде орнайды. Ҳәр бир соқлығысыўда молекула тезлигиниң проекциялары Δv_x, Δv_y, Δv_z шамаларына тосаттан өзгереди, қала берсе тезликтиң проекциялары бир биринен ғәрезсиз. Дәслеп тезлиги нолге тең болған молекуланың қозғалысын қараймыз. Жеткиликли ўақыт өткеннен кейин молекулалар оғада көп сандағы соқлығысыўларға ушырағаннан тезликлер

$$v_x = \sum_i \Delta v_{xi}, \quad v_y = \sum_i \Delta v_{yi}, \quad v_z = \sum_i \Delta v_{zi}. \tag{7.4}$$

шамаларына тең болады.

Бул молекуланың тезлигиниң проекциялары қандай нызам менен бөлистирилген деп сораў бериў мүмкин. Ҳәр бир проекция үлкен сандағы тосаттан болатуғын шамалардың қосындысынан турады. Бул тосаттан жүз беретуғын санлар Гаусс бөлистирилиўин қанаатландырады. Сонлықтан (2.28) формуласына сәйкес

$$\varphi\left(v_x^2\right) = A\exp\left(-\alpha v_x^2\right), \qquad \varphi\left(v_y^2\right) = A\exp\left(-\alpha v_y^2\right), \qquad \varphi\left(v_z^2\right) = A\exp\left(-\alpha v_z^2\right). \tag{7.5}$$

Шамалардың барлығы да тосаттан шамалар болғанлықтан, координата көшерлери бағытларының бир биринен ғәрезсизлигинен A ҳәм α шамалары барлық формулада да бирдей мәниске ийе екенлиги келип шығады. Тезликтиң X көшерине түсирилген проекциясының $[v_x, v_x + dv_x]$ интервалында жатыў итималлығы мынаған тең:

$$dP(v_x) = \varphi(v_x^2)dv_x = A\,e^{-\alpha v_x^2}\,dv_x\,. \qquad (7.6)$$

Тап усындай формулалар тезликтиң басқа да проекциялары ушын да дурыс болады. Ал тезликтиң $[v_x, v_y, v_z, v_x + dv_x\; v_y, + dv_y, v_z + dv_z]$ интервалда жатыў итималлығы итималлықларды көбейтиў формуласынан былай анықланады:

$$dP\left(v_x, v_y, v_z\right) = A^3 e^{-\alpha\left(v_x^2+v_y^2+v_z^2\right)}\,dv_x dv_y dv_z. \qquad (7.7)$$

A турақлысының мәниси нормировка шәртинен анықланады:

$$\int\int\int_{-\infty}^{\infty} P(v_x, v_y, v_z) = 1 \qquad (7.8)$$

Егер

$$A\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\alpha v_x^2} dv_x = A\sqrt{\frac{\pi}{\alpha}} = 1 \qquad (7.9)$$

екенлигин есапқа алсақ, онда

$$A = \sqrt{\frac{\alpha}{\pi}}. \qquad (7.10)$$

шамасына ийе боламыз.

Енди молекуланың кинетикалық энергиясының орташа мәнисин есаплаймыз:

$$\left\langle \frac{mv^2}{2} \right\rangle = \frac{m}{2}\left\langle v_x^2 + v_y^2 + v_z^2 \right\rangle = \frac{m}{2}\iiint_{-\infty}\left(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2\right) dP(v_x, v_y, v_z) =$$
$$= \frac{m}{2}\left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{3/2}\iiint_{-\infty}\left(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2\right) e^{-\alpha\left(v_x^2+v_y^2+v_z^2\right)}\,dv_x dv_y dv_z. \qquad (7.11)$$

(7.11) деги интеграллар дифференциаллаў жолы менен табылады. Мысалы:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} v_x^2 e^{-\alpha v_x^2} dv_x = \frac{\partial}{\partial\alpha}\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\alpha v_x^2} dv_x = -\frac{\partial}{\partial\alpha}\sqrt{\frac{\pi}{\alpha}} = \frac{1}{2}\alpha^{-\frac{3}{2}}\sqrt{\pi}. \qquad (7.12)$$

Сонлықтан (7.11) мына түрге ийе болады:

$$\left\langle \frac{mv^2}{2} \right\rangle = \frac{3m}{4\alpha}. \qquad (7.13)$$

(7.3) пенен (7.13) тиң оң тәреплерин теңлестирсек

$$\alpha = \frac{m}{2kT} \tag{7.14}$$

екенлигин аламыз. Онда

$$dP(v_x, v_y, v_z) = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} e^{\frac{-m(v_x^2+v_y^2+v_z^2)}{2kT}} dv_x dv_y dv_z . \tag{7.15}$$

Тезликлердиң бөлистирилиўи изотроп. Сонлықтан тезликлердиң проекцияларының бөлистирилиўи болған (7.15) тен тезликтиң модулининиң бөлистирилиўине өтемиз. Бул мақсетте тезликлер кеңислигиндеги (ямаса импульслер кеңислигиндеги, сүўретти қараңыз) сфералық координаталар системасына өткен мақсетке муўапық болады ҳәм (7.15) ти қалыңлығы dv, радиусы $v = \sqrt{v_x^2 + v_y^2 + v_z^2}$ болған сфералық қатлам бойынша интеграллаймыз. Буннан

$$dv_x\, dv_y\, dv_z = v^2\, d\Omega\, dv \tag{7.16}$$

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

$$\int_{\Omega=4\pi} v^2 d\Omega = v^2 \int_{\Omega=4\pi} d\Omega = 4\pi^2 \tag{7.17}$$

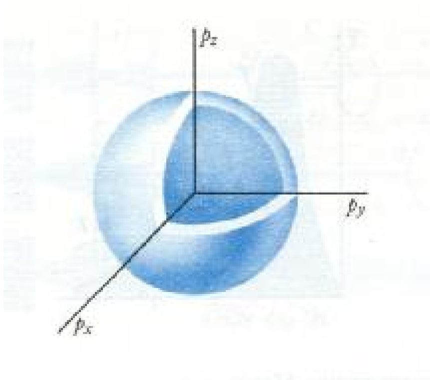
екенлиги аңсат есапланады. Сонлықтан (7.15) ти қалыңлығы dv болған сфералық қатлам бойынша интегралласық

$$dP(v) = 4\pi\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} v^2 dv . \tag{7.18}$$

формуласына ийе боламыз. Бул аңлатпа модули $[v, v + dv]$ тезликлер интервалындағы молекуланың тезлигиниң модулин табыўдың итималлығын береди. Ал

$$f(v) = 4\pi\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} v^2 e^{-\frac{mv^2}{2kT}} \tag{7.19}$$

функциясы ***Максвелл бөлистирилиўи*** деп аталады. $f(v)$ функциясы газ молекулаларының өз тезликлериниң абсолют мәнислери бойынша бөлистирилиўин сәўлелендиреди. Бул бөлистирилиў Максвелл тәрепинен 1860 жылы табылды (29 жасында) ҳәм молекуланың тезлигиниң модули бойынша v ға тең болыўының итималлығының тығызлығын береди (Бул формуланың дурыслығының анық дәлили Максвелл тәрепинен 1866-жылы берилди).



Импульслер кеңислигиндеги координаталар системасы

Биз ҳәзир Д.В.Сивухинниң «Общий курс физики» китабы (Москва. «Наука» баспасы. 1975. 552 б.) бойынша Максвелл бөлистирилиўин және бир рет қарап өтемиз. Мәселе: молеуланың тезликлериниң v ҳәм $v + dv$ ($[v, v + dv]$ интервалында) аралығында болыўының итималлығын табыў 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

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

Ал $F(v)$ болса (7.19) дағы f(v) ға тең. Бундай жағдайда

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

А.К.Кикоин менен И.К.Кикоинның «Молекулярная физика» китабында (Москва. «Наука» баспасы. 1976. 480 б.) тезликлери [v, v+dv] интервалындағы молекулалардың салыстырмалы саны ушын

$$\frac{dn}{n} = \frac{4}{\sqrt{\pi}}\left(\frac{m}{2kT}\right)^{3/2} v^2 e^{-\frac{mv^2}{2kT}} dv$$

формуласы берилген. Демек [4]

---

[4] Ҳақыйқатында да, егер биз f(v) ушын усы формуладан пайдалансақ «mathematica 5» программалаў тилинде T = 300 K, 1500 K, 3000 K температуралары ушын мынадай программа жазамыз:

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

Нәтийжеде мынадай графиклерди аламыз:

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

(7.18) бенен (7.19) формулалар жәрдеминде тезликлери берилген интервалда болған (биз қарап атырған жағдайда $[v, v+dv]$ интервалында) молекулалардың санын табыў мүмкин. Бундай молекулалар саны

$$dn(v) = n\,dP(v)\,. \qquad (7.20)$$

n арқалы системадағы барлық молекулалардың саны белгиленген. Бул интервалдағы молекулалардың салыстырмалы саны

$$\frac{dn(v)}{n} = dP(v) = f(v)\,dv\,. \qquad (7.21)$$

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

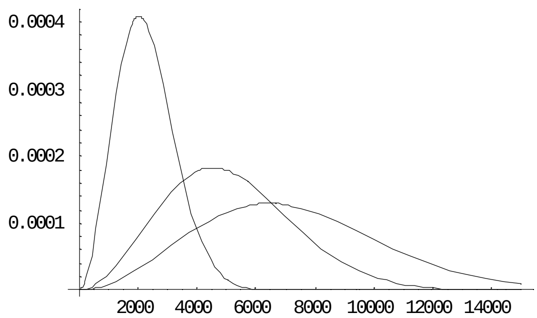
$$<\varphi> = \int_0^\infty \varphi(v)\,f(v)\,dv\,. \qquad (7.22)$$

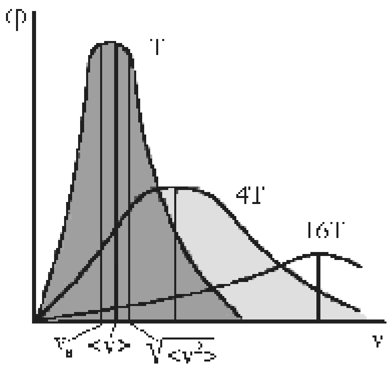
Бул формуладан $<v>$ менен $<v^2>$ шамаларын анықлап

$$\langle v\rangle = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}},\quad \sqrt{\langle v^2\rangle} = \sqrt{\frac{3kT}{m}}. \qquad (7.23)$$

формулаларын аламыз.

Максвелл бөлистирилиўи 2-10 сүўретте келтирилген. Бул ийметиктиң максимумына





2-10 сүўрет.

Максвелл бөлистирилиўи.

сәйкес келиўши v_{itim} тезлиги ***ең итимал тезлик*** деп аталады. Бул мәнис экстремум шәрти $\frac{df(v)}{dv} = 0$ теңлиги жәрдеминде анықланады, яғный

$$v_{itim} = \sqrt{\frac{2kT}{m}}. \qquad (7.24)$$

(8-18) ҳәм (8-19) ларды салыстырып Максвелл бөлистирилиўиниң характерли тезликлери арасындағы байланысларды аламыз:

$$\sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{\frac{3\pi}{8}} \langle v \rangle = \sqrt{\frac{3}{2}} v_{itim}. \qquad (7.25)$$

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

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

$$n_0 f(v_x^{(+)}, v_y, v_z) v_x^{(+)} dv_x^{(+)} dv_y dv_z \qquad (7.26)$$

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

$$\nu = n_0 \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \iint_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{m(v_y^2+v_z^2)}{2kT}} dv_y dv_z \int_0^{\infty} e^{-\frac{mv_x^2}{2kT}} v_x dv_x = n_0 \sqrt{\frac{kT}{2\pi m}}. \qquad (7.27)$$

(7.23) формуласын нәзерде тутып ақырғы формуланы былай жазамыз:

$$\nu = \frac{n_0 < v >}{4}. \qquad (7.28)$$

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 мәнис ҳаққындағы теоремадан пайдаланыўға болады ҳәм

$$\frac{\Delta n}{n} \approx 4\pi\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3.2} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} v^2 dv,$$

бул жерде $v = 200$ м/с, $dv = 10$ м/с. Кислородтың салыстырмалы молекулалық массасы $M_{O_2} = 32$, молекула массасы $m = 3291 \cdot 10^{-27}$ кг = $5.31*10^{-26}$ кг. Кислородтың моллик массасы $M = 32 \cdot 10^{-3}$ кг/мол. Сонлықтан 0.1 кг кислородта $n = \frac{0,1}{32 \cdot 10^{-3}} \cdot 96,02 \cdot 10^{23} = 1,88 \cdot 10^{24}$ молекула бар. $kT = 1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 273\,Dj = 3,77 \cdot 10^{-21}\,Dj$. Сонлықтан $\Delta n = 2,3 \cdot 10^{22}$.

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

Соқлығысыўшы бөлекше ноқатлық деп есапланады, ал усы бөлекше соқлығысатуғын нышана-бөлекшелер кеңисликте 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 соқлығысыўдың итималлығы былай анықланады: соқлығысыўшы бөлекше басқа бөлекшелер менен тәсирлеспестен туўры сызық бойынша қозғалып усы*** σ ***майданына келип соқлығысыў итималлығына тең болыўы керек.***

Мейли бөлекше концентрациясы n_0 ге тең болған бөлекшелер жайласқан көлемниң кесе-кесими S ке тең болған майданына келип түссин. dx қалыңлығына ийе қатламда n_0Sdx бөлекше жайласады. Олардың кесе-кесимлериниң қосындысы S майданының $dS = \sigma n_0 S dx$ бөлимин жаўып турады. Буннан келип түсиўши бөлекшениң dx қатламындағы қандай да бир бөлекше менен соқлығысыўының итималлығы

$$dP = \frac{dS}{S} = \sigma n_0 dx \qquad (7.29)$$

шамасына тең. ***Бул қарап атырылған процесс ушын кесе-кесим*** s ***тиң анықламасы болып табылады.*** dP итималлылығы соқлыгысыў процессиниң айқын нызамлылықларын есапқа алыў жолы менен есапланады ямаса экспериментте өлшенеди, ал кесе-кесим (7.29)-формуласы бойынша алынады.

Мысал. Соқлығысыў процессинде келип түсиўши бөлекше соқлығысыўдың ақыбетинде қозғалыс бағытын өзгертеди ҳәм берилген бағыт бойынша қозғалыстан шығып қалады. Уран ядролары жайласқан кеңисликтеги нейтронның қозғалысында болса процесс ядролардың биреўи тәрепинен нейтронды жутып алыныўдан турады. Еки жағдайда да есапланыўшы ямаса өлшениўши шама бөлекше dx аралығын өткендеги ўақыяның итималлығы болып табылады. Ал усы мағлыўматлардың жәрдеминде есапланатуғын шама кесе-кесим σ болып табылады. Ал бул кесе-кесим буннан кейинги есаплаўларда ҳәм талқылаўларда ең дәслеп берилген шама сыпатында пайдаланылады.

Еркин жүрген жолдың орташа узынлығы. Әлбетте σ ҳәм n_0 шамалары x тан ғәрезли емес. Сонлықтан ўақыяның итималлығы келип түсиўши бөлекшениң өткен жолына пропорционал өседи. Усы итималлық бирге тең болған жолдың узынлығы $\langle l \rangle$ ***еркин жүриў жолының орташа мәниси*** деп аталады. Бул мәнисти анықлаў ушын (7.29) ден σ n_0 $\langle l \rangle$ = 1 алынады ҳәм

$$\langle l \rangle = \frac{1}{\sigma n_0}. \tag{7.30}$$

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

Соқлығысыўлардың кесе-кесимин экспериментте анықлаў. Мейли келип түсиўши бөлекшелер дәстеси X көшери бағытында қозғалсын (2-11, 2-12, 2-13 сүўретлерди қараңыз). Дәсте бөлекшелери басқа бөлекшелер менен соқлығысып өзлериниң бағытын өзгертеди ҳәм дәстеден шығып калады. Сонлықтан дәстедеги бөлекшелер ағысы $I(x)$ зат арқалы өтиў барысында, яғный x тың осиўи менен кемейеди. dx қатламын өткендеги бөлекшелердиң ағысының тығызлығының ҳәлсиреўи $dI(x)$ бөлекше-нышана менен бөлекшениң соқлығысыўлар санына тең. Дәстениң бөлекшесиниң ҳәр бириниң соқлығысыўының итималлыгы (7.29) ге тең болғанлықтан ағыстың тығызлығының ҳәлсиреўи IdP ға тең. Демек түсиўши дәстедеги бөлекшелер ағысының тыгызлыгы ушын мына теңлемени аламыз:

$$dI = -I(x)\sigma n_0 dx. \tag{7.31}$$

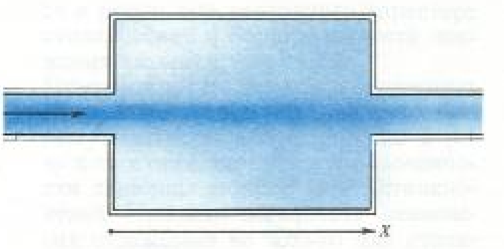
Минус белгиси x тың өсиўи менен (яғный дәстениң заттағы қозғалысы барысында) ағыстың тығызлығының кемейетуғынлығын билдиреди. (7.31) ти шешиў арқалы табамыз:

$$I(x) = I(0)\exp(-\sigma n_0 x) = I(0)\exp(-x/\langle l \rangle). \tag{7.32}$$

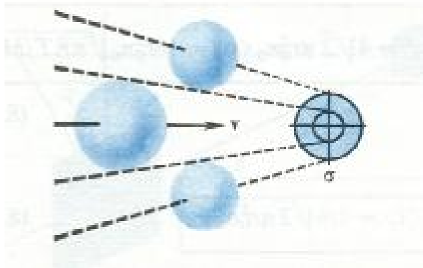
Еки қашықлықта қандай да бир жоллар менен түсиўши бөлекшелердиң ағысын өлшеп (мысалы x = 0 де ҳәм x тың кандай да бир мәнисинде) соқлығысыўлардың кесе-кесимин былайынша есаплаўға болады:

$$\sigma = \frac{1}{n_0 x}\ln\frac{I(0)}{I(x)}. \tag{7.33}$$

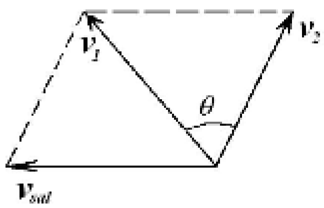
Тап усындай жоллар менен басқа да ўақыялардың кесе-кесими есапланады.



2-11 сүўрет. Соқлығысыўлардың кесе-кесиминиң майданын экспериментте анықлаўды түсиндириўши сүўрет.



2-12 сүўрет. Қатты шарлардың соқлығысыўының кесе-кесимин есаплаўды түсиндириўши сүўрет.



2-13 сүўрет.

Орташа салыстырмалы тезликти есаплаўға арналған сүўрет.

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

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

ўақытта өтеди. Ал

$$\nu' = \frac{1}{\tau} = \langle v\rangle/\langle l\rangle = \sigma n_0\langle v\rangle$$

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

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

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

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

Буннан

$$\langle l \rangle = 1/(4\pi r_0^2 n_0) \tag{7.35}$$

екенлиги келип шығады. (7.34) ның тийкарында соқлығысыўлар жийилигиниң мынағын тең екенлигин аламыз:

$$\nu' = 4\pi r_0^2 n_0 \langle v \rangle. \tag{7.36}$$

Ҳақыйқатында газде нышана-молекулалар қозғалыста болады, ал келип түсиўши молекулалар ҳәр қыйлы тезлик пенен қозғалады. Қала берсе нышана-молекулалардың да, келип түсиўши молекулалардың да тезликлери Максвелл бөлистирилиўи жәрдеминде бериледи. Буны есапқа алыў ушын барлық талқылыўларды өзгериссиз қалдырамыз, тек (7.36) деги $\langle v \rangle$ тезлиги ҳаққында айтылғанда түсиўши молекулалардың орташа тезлигин түсинемиз. v_1 ҳәм v_2 тезликлери менен қозғалыўшы еки молекуланың салыстырмалы тезлиги v_{salist} мынаған тең:

$$v_{salist} = v_1 - v_2.$$

ҳәм, усыған сәйкес, салыстырмалы тезликтиң абсолют мәниси ушын төмендеги аңлатпаны аламыз:

$$v_{salist} = \sqrt{(v_1 - v_2)^2} = \sqrt{v_2^2 + v_1^2 - 2v_1 v_2 \cos\theta}. \tag{7.37}$$

Бул аңлатпада θ арқалы v_1 ҳәм v_2 тезликлери арасындағы мүйеш белгиленген (сүўретти қараңыз).

Салыстырмалы тезликтиң орташа мәнисин (7.19) Максвелл бөлистириўин есапқа алып есаплаў зәрүр. Сфералық координаталар системасының Z көшерин v_2 бағытында бағытлап аламыз:

$$\langle v_{салыст} \rangle = \frac{1}{4\pi}\int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi} \mathrm{Sin}\theta\, d\theta \iiint_0^{\infty} dv_1 dv_2 dv_{salist} f(v_1) f(v_2) = \sqrt{2}\langle v \rangle = \sqrt{16RT/(\pi M)}. \tag{7.38}$$

Бул аңлатпадағы $\frac{1}{4\pi}$ көбейтиўшиси тезликлердиң бир бирине салыстыргандағы мүмкин болған барлық бағытлары бойынша (яғный толық денелик мүйеш 4π бойынша) салыстырмалы тезликти орташалаўды есапқа алады. Ал $\langle v \rangle$ болса (7.23)-формула беретуғын Максвелл бөлистирилиўиндеги молекулалардың қозғалысының орташа мәниси.

Сонлықтан соқлығысыўшы молекулалардың тезликлери ушын Максвелл бөлистирилиўин есапқа алғанда соқлығысыўлардың орташа жийилиги ҳәм еркин жүриў жолының орташа узынлығы ушын формулалар төмендегидей түрге ийе болады:

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

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

Ҳаўадағы әдеттеги шараятлар ушын (яғный $n_0 \approx 10^{25}$ м$^{-3}$, $r_0 \sim 10^{-10}$ м, $\langle v \rangle \sim 500$ м/с болғанда) еркин жүриў жолының узынлығы $\langle l \rangle \sim 10^{-6}$ = 10^{-4} см, ал соқлығысыўлар жийилиги $\nu' \sim 10^9$ 1/с.

Молекуланың энергиясының өзгериўи соқлығысыўларда жүзеге келеди. Айқын молекула ушын соқлығысыўдың салдарында энергияны алыў ямаса энергияны жоғалтыў итималлықлары бирдей емес: киши энергияға ийе молекулалар энергия алады, ал үлкен энергияға ийе молекулалар энергиясын жоғалтады. Ҳәр бир айқын молекула жеткиликли дәрежеде үлкен ўақыт аралықлары ишинде киши энергияға да, үлкен энергияға да ийе болады.

Кесе-кесимди анықлағанда нышанаға келип тийиўши бөлекше ноқатлық деп қабыл етиледи. Кесе-кесимниң бөлекшениң геометриялық өлшемлерине қатнасы жоқ ҳәм бир бөлекше ушын ҳәр қандай процессте ҳәр қыйлы кесе-кесим алынады. Кесе-кесим арқалы процесстиң итималлығы тәрипленеди.

8-§. Басым

Идеал газлердиң кинетикалық теориясының тийкарғы теңлемеси. Бул теңлемелердиң ҳәр қыйлы формалары ҳәм усы формаларға байланыслы болған нызамлықлар. Барометрлик формула талқыланады ҳәм ҳаўа шары менен аэростаттың көтериў күшиниң пайда болыў механизмлари додаланады. Клапейрон-Менделеев теңлемеси. Дальтон нызамы. Авагадро нызамы. Басымды өлшеў. Моллик ҳәм салыстырмалы шамалар.

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

Ыдыс дийўалына қарай бағытланған импульс ағысы

$$n_0 f(v_x^{(+)}, v_y, v_z) v_x^{(+)} dv_y dv_z m v_x^{(+)}. \tag{8.1}$$

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

$$p_x = 2n_0 m \int_0 f(v_x^{(+)}, v_y, v_z) \left(v_x^{(+)}\right)^2 v_x^{(+)} dv_y dv_z = n_0 kT. \tag{8.2}$$

Тап усындай жол менен басқа қураўшыларды да табамыз:

$$p_x = p_y = p_z = p = n_0 kT. \tag{8.3}$$

Күткенимиздей, газдың басымы изотроп ҳәм сонлықтан оны тек p арқалы, бағытты көрсетпей белгилеўге болады. Бирақ бундай жағдайдың барлық ўақытта да орын алмайтуғынлығын еске алып өтемиз. Егер орталықтың механикалық қәсийетлери анизотроплық болса, онда ҳәр қандай бағыттағы ҳәр қандай ноқаттағы тезликтиң мәнислери бирдей болмайды.

Бул формуладағы температураны (7.23) бойынша орташа квадратлық тезлик $\left\langle v^2 \right\rangle$ арқалы аңлатып (9.3) ти былай жазамыз:

$$p = \frac{2}{3}\left\langle \frac{mv^2}{2} \right\rangle n_0. \qquad (8.4)$$

Бул теңлеме ***идеал газлердиң кинетикалық теориясының тийкарғы теңлемеси деп аталады***[5].

(9.4) ти келтирип шығарғанда молекулалардың ыдыс дийўалына урылыўының нызамы ҳаққында ҳеш нәрсе де болжап айтылмады. Бул процесс жүдә қурамалы ҳәм молекулалар менен дийўалдың материалынан және дийўалдың бетиниң кандай дәрежеде тегисленгенлигине байланыслы. Атомлардың дийўалдан шағылысыўы улыўма айтқанда айналық шағылысыў нызамы бойынша жүзеге келмейди, яғный түсиў мүйеши шағылысыў мүйешине тең емес. Көпшилик жағдайларда «косинуслар нызамы» орынланып, бул нызамға сәйкес шагылысыўдың интенсивлилиги базы бир бағытларда усы бағыт пенен бетке нормаль арасындағы мүйештиң косинусына пропорционал болады. Түсиў мүйешинен бул интенсивлик дерлик ғәрезли емес. Егер бет монокристалдың каптал бети болса, онда шағылысыў нызамы кристалдың қәсийетлеринен ғәрезли болып, ҳәр қыйлы бағытлар бойынша максимумлар менен минимумларга ийе болады. Бирақ басымды есаплағанда олардың ҳеш қайсысын да есапқа алмаўға болады.

Клапейрон-Менделеев теңлемеси. n арқалы газдың V көлеминдеги молекулалардың улыўмалық санын белгилеймиз. $n_0 = \frac{n}{V}$ екенлигин есапқа алып (8.3) ти былай жазамыз

$$pV = nkT. \qquad (8.5)$$

n ниң шамасы тиккелей өлшенбейтуғын болғанлықтан бул теңлемеге басқаша қолайлы түр беремиз. Молекулалардың n молиндеги молекулалардың улыўма саны $n = \nu N_A$. Ал $\nu = \frac{m}{\mu}$ (μ арқалы молекулалардың 1 молиниң массасы, m арқалы газдың массасы белгиленген). Сонлықтан (8.5) ти былай жазамыз:

$$pV = \nu N_A\, kT = \nu RT = \frac{m}{\mu}\, RT. \qquad (8.6a)$$

[5] Биз тезликтиң ең үлкен мәнисиниң жақтылықтың вакуумдаги мәниси c ға тең екенлигин билемиз. Сонлықтан, егер ҳаўа ушын орташа кинетикалық энергияның $\langle \frac{mv^2}{2} \rangle = \frac{3}{2}kT$, ал басымның $p = \frac{2}{3}\langle \frac{mv^2}{2} \rangle n_0$ екенлиги есапқа алсақ, онда басымның ең үлкен мәнисиниң $p = \frac{2}{3}\langle \frac{mc^2}{2} \rangle n_0$ щамасына тең болатуғынлығына ийе боламыз (жыллылық қозғалыслары тәрепине пайда болатугын басымның ең үлкен мәниси усыннан ибарат). Буннан биз температураның жоқарылаўына байланыслы болған басымның шамасының белгили бир шекке умтылатуғынлығын көремиз. Бул жағдай әсиресе жулдызлар физикасында үлкен әҳмийетке ийе.

Бул теңлик ***Клапейрон-Менделеев теңлемеси*** деп аталады. Бул теңлемениң жәрдеминде барлық изопроцесслердиң теңлемелери алынады. Мысалы $T = const$ болғанда ***Бойл-Мариотт теңлемесине*** ийе боламыз, ал $p = const$ $p = const$ та ***Гей-Люссак таңлемесин*** аламыз.

$$R = kN_A = (8.31434 \pm 0.00035) \text{ Дж/(моль*К)} = (8.31434 \pm 0.00035)*10^7 \text{ эрг/(моль*град)}$$

шамасы ***моллик газ турақлысы*** деп аталады. Заттың молине тийисли шамалар ***моллик*** деп аталады.

Моллик көлем түсинигин киргизиў арқалы (8.6а) ға басқа түр беремиз. Моллик көлем V_m деп заттың 1 (бир) молиниң көлемине айтамыз: $V_m =$ (газ тәрепинен ийеленген көлем)/(газдеги моллер саны) = V/ν. Бундай жағдайда

$$pV_m = RT. \tag{8.6b}$$

Көпшилик жағдайларда (8.6а) ға газ массасын киргизеди. Заттың массасы m менен моллик масса M арасында $M = m/\nu$ байланысы бар. Демек

$$pV = \frac{m}{M}RT. \tag{9.7}$$

(8.6а) формуласына Б.П.Э.Клапейрон ҳәм Д.И.Менделеевлердиң атының берилиўи төмендеги жағдайларға байланыслы. Б.П.Э.Клапейрон дәслеп Бойл-Мариоттың бирлескен нызамын $pV = A(267 + t)$ түринде жазды. Бул формулада A газдың берилген массасы ушын турақлы шама, t арқалы Цельсия шкаласындағы температура белгиленген. Клапейрон газдың температуралық кеңейиў коэффициенти $1/273$ тиң орнына $1/267$ ге тең шама алды. Буннан кейин жазыў Д.И.Менделеев тәрепинен жетилистирилди. Ол теңлемеге моллик газ турақлысын ендирди ҳәм теңлемени (8.7) түринде жазды.

Дальтон нызамы. Газлердиң араласпасының ҳәр бир қураўшысының бир биринен ғәрезсиз екенлиги жоқарыда айтылып өтилген еди. Сонлықтан ҳәр бир қураўшы (8.3) ке сәйкес өз басымын пайда етеди. Ал толық басым ҳәр бир қураўшы пайда еткен басымлардың қосындысына тең:

$$p = n_{01}kT + n_{02}kT + ... + n_{0i}kT = p_1 + p_2 + ... + p_i. \tag{8.8}$$

Бул формулада p_i арқалы **парциялық басым** белгиленген. (8.8) теңлиги менен аңлатылған нызам **Дальтон нызамы** деп аталады. Әлбетте жеткиликли үлкен басымларда Дальтон нызамы жуўық түрде орынланады. Себеби бул жағдайларда араласпаның ҳәр түрли қураўшылары арасында өз-ара тәсирлесиў сезиле баслайды ҳәм нәтийжеде олар бир биринен ғәрезсиз болып қала алмайды. Бул ҳақыйқатында да реал жағдайларда үлкен басымларда орын алады. Бул нызам 1801-жылы Д.Дальтон (1766-1844) тәрепинен ашылды ҳәм ол бул нызамды атомлық көз-қарас жәрдеминде түсиндирди.

Газ араласпасының қураўшыларының парциялық басымын, массасын ҳәм моллик массасын сәйкес p_i, m_i ҳәм M_i арқалы белгилеп Дальтон нызамы (8.7) ның жәрдеминде (8.7) теңлемесин былайынша жазамыз:

$$\left(p_1 + p_2 + \ldots + p_i\right)V = \left(\frac{m_1}{M_1} + \frac{m_2}{M_2} + \ldots + \frac{m_i}{M_i}\right)RT. \tag{8.9}$$

Газ араласпасының толық басымын $p = p_1 + p_2 + \ldots + p_i$, массасын $m = m_1 + m_2 + \ldots + m_i$ арқалы белгилеймиз ҳәм газ араласпасының орташа моллик массасы <M> шамасын киргиземиз. Оның шамасын $\frac{1}{\langle M\rangle} = \frac{1}{m}\left(\frac{m_1}{M_1} + \frac{m_2}{M_2} + \ldots \frac{m_i}{M_i}\right)$ теңлиги менен анықлаймыз ҳәм (8.9) теңлемесин бир қураўшыға ийе газ ушын жазылған (8.7) теңлемесиндей етип жазамыз:

$$pV = \frac{m}{\langle M\rangle}RT. \tag{8.10}$$

Авагадро нызамы. Идеал газлердиң ҳал теңлемеси (8.5) тан бирдей температура менен бирдей басымларда қәлеген газдиң өз-ара теңдей болған көлемлеринде бирдей сандағы молекулалардың жайласатуғынлығы көринип тур. 1811-жылы белгиленген бундай тастыйықлаў **Авагадро нызамы** деп аталады.

Демек қәлеген газдиң бир моли белгили температура менен басымда бирдей көлемге ийе болады. Әдеттегидей шараятларда ($p = 101{,}325$ кПа; $T = 273{,}15$ K) бул көлем

$$V_m = \frac{RT}{p} = 22{,}41383 \text{ м}^3/\text{моль}.$$

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

$$N_1 = 2{,}6867754 \times 10^{25} \text{ м}^{-3} = 2{,}6867754 \times 10^{19} \text{ см}^{-3}.$$

Басымды өлшеў. Басымды өлшейтуғын әсбапларды **манометрлер** деп атайды. Физикалық изертлеўлер практикасында ҳәзирги ўақытлары шама менен 10^{-10} нан 10^{11} Па шамасына шекемги басымларды өлшеўге туўры келеди. Басымның ҳәр қыйлы диапазонында оны өлшейтуғын ҳәр қыйлы усыллар қолланылады.

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

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

Көп жағдайларда формулалар моллик шамалар ушын да, салыстырмалы шамалар ушын да бирдей түрге ийе болады. Сонлықтан оларды еки рет жазып отырыўдың ҳәм индекслер менен оларды қурамаластырыўдың зәрүрлиги жоқ. Бирақ егер қәтеликлерге жол қойыў мүмкин болған жағдайлар ушырасатуғын болса шаманың характери оның белгилеўлери менен аңлатылады.

Мысал ретинде идеал газ ушын теңлемени қараймыз. (8.7) түринде жазылған теңлеме массасы m ге тең моллик массасы M болған ҳәм V көлемин ийелеўши газ ушын теңлеме болып табылады. Ал

$$pV = \nu RT$$

(бул жерде $\nu = m/M$) түринде жазылған аңлатпа V көлемин ийелеўши газдың ν моли ушын жазылған теңлеме болып табылады. Тап сол сыяқлы

$$pV_m = RT$$

түринде көширип жазылған (бул жерде $V_m = V/\nu$) аңлатпа V_m көлемин ийелеўши газдың бир моли ушын жазылған теңлеме болып табылады.

$$pv = R_0T$$

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

Улыўмалық теориялық мәселелерди талқылағанда әдетте моллик шамаларды қолланған мақсетке муўапық келеди. Ал айқын мәселелерди шешкенде ҳәм мәселелерди жуўық түрде шешиў мүмкин болған жағдайларда салыстырмалы шамаларды пайдаланған қолайлы.

9-§. Температура

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

Термометрлик дене ҳәм термометрлик шама. Температура дененің «қыздырылғанлығының» санлық өлшеми болып табылады. Әлбетте «Қыздырылғанлық» түсиниги субъектов түсиниклердиң катарына киреди. «Қыздырылған» дене «қыздырылмаған» дене менен узақ ўақыт бир бирине тийдирилип қойылса «қыздырылған» денеден «қыздырылмаған» денеге жыллылық өтеди ҳәм нәтийжеде «қыздырылмаған» дененең температурасы артады деп есаплаймыз. Дененең «қыздырылғанлық» дәрежеси усы «қыздырылғанлық» қа байланыслы болған метариаллық денелердиң характеристикалары менен өлшенеди.

Мысалы «қыздырылғанлық» қа қатты дененең узынлығы, газдиң басымы байланыслы болады. Узынлық пенен басымды өлшеўдиң усыллары жақсы белгили. Сонлықтан да «қыздырылғанлық» ты өлшеў әдетте 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 L ҳәрипи менен белгилеймиз («бир» саны емес). Термометрлик дене ретинде метал стержень аланыўы мүмкин. Әпиўайылық ушын суўдың қатыў ноқаты менен қайнаў ноқатын алайық. Өлшеўлер қатыў ноқатында L_1, қайнаў ноқатында L_2 узынлығын көрсеткен болсын. ***Температура деп денениң «қыздырылғанлығын» тәриплейтуғын шаманың сан мәнисине айтамыз***. Температураның өзи термометрлик шама болып табылмайды. Оның мәниси термометрлик шамадан алынады ҳәм ***градусларда*** аңлатылады.

Температураның бир градусы деп

$$1^0 = \frac{L_2 - L_1}{t_2 - t_1} \tag{9.1}$$

шамасына айтамыз.

Термометрлик денениң температурасы деп

$$t = t_1 + \frac{L_t - L_1}{1^0} = t_1 + \frac{L_t - L_1}{L_2 - L_1}\left(t_2 - t_1\right) \tag{9.2}$$

шамасын түсинемиз. Бул жердеги L_t өлшенип атырлыған «қыздырғанлықты» өлшегенде алынған термометрлик шама.

(9.1) ҳәм (9.2) формулалар температуралардың эмпирикалық шкаласын тәриплейди. Олар термометрлик дене менен термометрлик шама анық сайлап алынғанда бир мәниске ийе болады.

Эмпирикалық температуралар мысалы ретинде Цельсия, Реомюр ҳәм Фаренгейт шкалаларын көрсетиўге болады. Бул шкалалардағы суўдың қатыў (t_1) ҳәм қайнаў (t_2) температуралары:

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

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

$$\begin{aligned} t^0C &= \frac{L_t - L_1}{L_2 - L_1}100, \\ t_R &= \frac{L_t - L_1}{L_2 - L_1}180, \\ t_F &= 32 + \frac{L_t - L_1}{L_2 - L_1}180. \end{aligned} \tag{9.3}$$

Бул формулаларда бир термометрлик дене ҳәм бир термометрлик шама алынады деп есапланған. (9.3) тен бир шкаладағы температураны екинши шкалаға өткериў формуласы аңсат келтирилип шығарылады:

$$t_R = 0{,}8 * t^0C, \quad t_F = 32 + 1{,}8 * t^0C. \qquad (9.4)$$

Бир градустың ҳәр қыйлы шкалаларда ҳәр қыйлы екенлигин аңлаймыз.

Жоқарыда гәп етилген шкалалардың барлығы да реперлик ноқатлар ретинде муздың ериў ноқаты менен суўдың кайнаў ноқатын пайдаланып алынған. Голландиялы шийше үрлеўши уста Д.Фаренгейт (1686-1736) биринши реперлик ноқат ретинде муздың ас дузы менен араласпасының ериў ноқатын алды. Бул ноқатқа 0^0 температурасы берилди. Екинши реперлик ноқат ретинде муздың ериў ноқаты алынып оған 32^0 тепературасы берилди. Бундай жағдайларда әдеттеги атмосфералық басымларда суўдың қайнаў температурасы ушын 212^0 алынды. Термометрлик дене ретинде сынап ямаса спирт алынды.

Француз илимпазы Р.А.Реомюр (1683-1757) 1730-жылы өзиниң шкаласын усынды. Ол баслангын реперлик ноқат ретинде муздың ериў температурасын алды ҳәм оны $t_1 = 0$ деп қабыл етти. Ал бир градус ретинде спирттиң өз көлемин 0,001 ге кеңейтетуғын температураның осимин усынды. Бундай жағдайда суўдың кайная температурасы ушын $t_2 = 80^0$ алынады.

Швед астрономы А.Цельсий (1701-1744) қайтыс болмасынан еки жыл бурын (1742-жылы) жаңа шкаланы усынды. Бул шкала бойынша муздың ериў ноқатына 100, ал суўдың қайнаў ноқатына 0 мәнислери берилди. Ал ҳәзирги ўакытлардағы муздың ериўи ушын 0^0C ҳәм суўдың кайнаў ноқаты ушын 100^0C ның жазылыўы кейинирек пайдаланыла баслады.

Температуралардың абсолют термодинамикалық шкаласы. Термометрлик дене ушын қойылатуғын талаплар усындай дана ретинде идеал газди алыў ҳаққындағы пикирди пайда етеди. Идеал газдың ҳал теңлемеси $pV = \nu RT$ термометрлик шама ретинде дәл өлшениўи мүмкин болған V ямаса p шамаларын алыўдың мүмкин екенлигин көрсетеди. Бундай термометрлик денеде қайтадан өлшеўлер жүргизгенде дәслепкидей шамалардың дәл алынатуғынлығына гүман туўылмайды. Бирақ бундай дене тәбиятта болмайды. Усыған байланыслы қәсийетлери идеал газге жақын келетуғын газди сайлап алыўға болады. Эксперимент жеткиликли дәрежеде сийреклетилген газдиң қәсийетлериниң идеал газдиң қәсийетлерине жақын екенлигин көрсетеди. Сонлықтан оларды термометрлик дене ретинде пайдаланыў мүмкин. Идеал газдиң теңлемеси болған (8.6а) үш өзгермели шаманы өз ишине алады. Сонлықтан бул теңлеме температураның анықламасын ҳәм еки нызамды қамтыйды деп есаплаўға болады. Бул еки нызам сыпатында Бойль-Мариотт ҳәм Гей-Люссак нызамларын алыўға болады.

Термометрлик шамалар ретинде p ямаса V шамаларын алыў мүмкин. Егер V алынатуғын болса Гей-Люссак нызамы нызам болыўдан қалады ҳәм ол қабыл етилген температураның анықламасының нәтийжеси болып қалады. Бул жағдайда идеал газдиң екинши ғәрезсиз нызамы ретинде формуласы $\frac{p_1}{p_2} = \frac{T_1}{T_2}$ болған Шарль нызамы алынады.

Реперлик ноқатлар ретинде суўдың ериў ҳәм қайнаў температураларын алыўға болады. Бул температураларды T_1 ҳәм T_2 арқалы белгилеймиз. Анықлама бойынша усы температуралардың айырмасы 100 ге тең болатуғындай етип алыныўы мүмкин, яғный $T_2 - T_1 = 100$. Термометрлик шама сыпатында басымды аламыз. Экспериментте қәсийетлери идеал газдиң қәсийетлерине жақын етип алынған газдиң суўдың ериў температурасындағы p_1 ҳәм қайнаў температурасындағы p_2 басымларын өлшеў мүмкин. Усындай өлшеўлердиң нәтийжесинде 1,3661 саны алынған. Демек T_1 менен T_2 лерди есаплаў ушын еки теңлемеге ийе боламыз: $T_2 - T_1 = 100$ ҳәм $T_2 / T_1 = 1{,}3661$. Оларды шешиў T_1 = 273.15 К ҳәм T_2 =373.15 К шамаларын береди. Солай етип температуралар шкаласы толық белгиленип алынады.

Бирақ жоқарыда айтылғандай етип температуралар шкаласын қабыл етиў толығы менен қанаатландырарлық емес. Себеби суўдың ериўи менен қайтаў температурасы басымнан ғәрезли. Сонлықтан SI системасында суўдың ериў температурасына 273,16 К, ал температура бирлиги ретинде суўдың ериў температурасы менен абсолют нол арасындағы айырманың $1/273{,}16$ бөлеги қабыл етилген.

Термометрлик дене ретинде идеал газди қабыл етип температураны

$$T = \frac{273{,}16}{p_0} p \tag{9.5}$$

формуласы менен есаплаўға болады. p_0 суўдың ериў температурасындағы басым, p арқалы өлшенип атырған температурадағы басым белгиленген. Өлшеў барысында газдиң көлеми V турақлы болып қалыўы керек.

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

Кельвин бойынша нол. (8.6) теңлемесинен төмендегилер келип шығады: ***Идеал газдиң терис мәнисли басымының болмаўына байланыслы абсолют термодинамикалық температура белгисин өзгерте алмайды. Реперлик температура ретинде оң мәнисли температура қабыл етилгенликтен термодинамикалық температура терис мәнисти қабыл ете алмайды***.

Бул талқылаўлардан ноллик абсолют температураға ийе ҳалдың бар екенлиги бийкарланбайды. Бирақ ҳәр қандай процесслерди талқылаў $0\,K$ ге жетиўдиң мүмкин емеслигин көрсетеди. $0\,K$ ге шекли сандағы операциялардың нәтийжесинде мүмкин емеслиги термодинамикада ***термодинамиканың үшинши басламасы*** деп аталыўшы постулат сыпатында қабыл етиледи.

Температура термометрлик шама болып табылмайды. Сонлықтан температураны өлшеў барлық ўақытта да барометрдиң жәрдеминде бийикликти өлшеўди еске түсиреди. Барометрдиң жәрдеминде бийиклик басымды өлшеў ямаса барометрди бийикликтен еркин түрде таслап жиберип, оның Жер бетине келип жетемен дегенше ўаытты өлшеў арқалы әмелге асырылады. Басқа жолы жоқ.

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

Температураның халықаралық әмелий шкаласы өлшеў әсбапларын аңсат калибровкалаў ҳәм температураның абсолют термодинамикалық шкаласын жеткиликли дәрежеде әпиўайы ҳәм дәл етип дүзип алыўды әмелге асырыўға каратылған.

Абсолют термодинамикалық температура өз белгисин өзгерте алмайды. Бул температураны оң мәниске ийе деп есаплаў улыўма түрде қабыл етилген. Сонлықтан бундай температура терис мәниске ийе болмайды.

Абсолют термодинамикалық температураның нолине жетиў мүмкин емес. Бирақ қәлеген дәрежеге шекем сол нолге жақынлаў мүмкиншилиги бийкарланбаған.

10-§. Больцман бөлистирилиўи

Ыдыстағы газлер араласпасы. Максвелл ҳәм Больцман бөлистириўлери арасындағы байланыс. Больцман бөлистирилиўин экспериментте тексериў. Барометрлик формула. Көтериў күши.

Температураның сыртқы потенциал майданнан ғәрезсизлиги. Сыртқы потенциал майданда турған газдиң толық энергиясы $E = \frac{mv^2}{2} + E_p$ ға тең. Бул аңлатпада E_p арқалы молекуланың потенциал энергиясы белгиленген. Потенциал майданда қозғалғанда бөлекшениң кинетикалық энергиясы өзгереди. Дәслепки көз-карас пенен қарағанда молекулалардың орташа энергиясы ҳәм соған сәйкес температура өзгереди деп ойлаў мүмкин. Бирақ ондай емес.

Жоқарыда орташа кинетикалық энергия ҳәм температура ҳаққында айтылғанлар потенциал майданда турған жағдайлар ушын да орынланады. Максвелл бөлистирилиўи де өзиниң әҳмийетин толық сақлайды. Демек ***термодинамикалық тең салмақлық ҳалында сыртқы потенциал майданда турған системаның барлық ноқатларында температура бирдей мәниске ийе болады***.

Сыртқы потенциал майдан молекулалардың концентрациясына үлкен тәсирин тийгизеди.

Больцман бөлистирилиўи. Молекуланың потенциал энергиясы E_p болса, бул молекулаға $F = -\mathrm{grad}\, E_p$ күши тәсир етеди. X көшери бағытындағы күшлердиң балансын қараймыз.

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

$$dF_{1x} = -n_0\, dy\, dz\, dx \frac{\partial E_p}{\partial x}. \qquad (10.1)$$

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

$$dF_{2x} = -\frac{\partial p}{\partial x}dx\,dy\,dz\,. \qquad (10.2)$$

Тең салмақлық ҳалда бул күшлер бир бирин теңестириўи керек, яғный

$$dF_{1x} + dF_{2x} = 0$$

ямаса

$$\frac{\partial p}{\partial x}dx = -\frac{\partial E_p}{\partial x}dx\,dy\,dz\,. \qquad (10.3)$$

Тап усындай қатнаслар басқа координата көшерлери бағытындағы күшлер ушын да дурыс. (11-3) тиң оң ҳәм шеп тәреплерин ағзама-ағза қосыў арқалы

$$\frac{\partial p}{\partial x}dx + \frac{\partial p}{\partial y}dy + \frac{\partial p}{\partial z}dz = -n_0\left(\frac{\partial E_p}{\partial x}dx + \frac{\partial E_p}{\partial y}dy + \frac{\partial E_p}{\partial z}dz\right) = -n_0 dE_p\,. \qquad (10.4)$$

аңлатпасына ийе боламыз. Бул аңлатпадағы dp менен dE_p басым менен потенциал энергияның өзгериўиниң толық дифференциаллары. (9.3) пенен $T = const$ шәртинен

$$dp = kTdn_0 \qquad (10.5)$$

ҳәм усыған сәйкес

$$\frac{dn_0}{n} = -\frac{dE_p}{kT}. \qquad (10.6)$$

Бул теңлемени (x_0, y_0, z_0) ҳәм (x, y, z) ноқатлары арасындағы ықтыярлы алынған жол бойынша интеграллап ***Больцман бөлистириўин*** аламыз:

$$n_0(x, y, z) = n_0(x_0, y_0, z_0)\,e^{-\frac{E_p(x,y,z) - E_p(x_0 y_0 z_0)}{kT}}\,. \qquad (10.7a)$$

Бул жерде потенциал энергия E_p арқалы белгиленген.

Егер (x_0, y_0, z_0) ноқатындағы потенциал энергияны нолге тең деп нормировкаласақ, яғный $E_p(x_0, y_0, z_0) = 0$ болса, онда

$$n_0 = n_{00}e^{-\frac{E_p(x,y,z)}{kT}}, \qquad (10.7б)$$

аңлатпасына ийе боламыз. Бул жерде $n_0 = n_0(x,y,z)$, $n_{00} = n_0(x_0,y_0,z_0)$, $E_p = E_p(x,y,z)$.

Егер молекулалардың концентрациясы ҳеш бир жерде (ҳеш бир ноқатта) белгисиз болса Больцман бөлистириўин былайынша жазыўға мәжбүр боламыз:

$$n_0 = Ae^{-\frac{E_p(x,y,z)}{kT}}, \tag{10.8}$$

ал нормировка турақлысын нормировка шәртинен табамыз:

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

бул жерде V арқалы системаның көлеми белгиленген. Бул шәрттен (10.8) ди есапқа алып мынаған ийе боламыз:

$$\frac{n}{A} = \int_V e^{-\frac{E_p(x,y,z)}{kT}}\,dx\,dy\,dz. \tag{10.9}$$

Больцман бөлистириўи (10.8) потенциал энергия $E_p = E_p(x,y,z)$ тек ғана координатаға байланыслы болғанда емес, ал басқа да өзгермели шамаларға байланыслы болған жағдайларда да дурыс болады. Мысалы электрлик моменти p болған поляр молекуланың кернеўлилиги **E** болған сыртқы электр майданындағы потенциал энергиясы $E_p = -pE\cos\theta$, бул жерде θ электр моменти векторы менен кернеўлилик векторы арасындағы мүйеш. Термодинамикалық тең салмақлықта поляр молекулалардың электр моментлери (10.8) формуласында $E_p = -pE\cos\theta$ болғанға сәйкес денелик мүйешлер бойынша бөлистириледи.

Ыдыстағы газлердиң араласпасы. Мейли ултанының майданы S, бийиклиги h_0 болған цилиндр ыдыста еки сорттағы молекулалар араласпасы болсын. Биринши сорт молекулалардың толық саны n_1, екиншисиники n_2, ал массалары сәйкес m_1, m_2 деп белгиленсин. Бийикликке байланыслы молекулалардың бөлистирилиўин табамыз.

Ең дәслеп ҳәр бир сорттағы базы бир молекуланы табыў итималлығының тек сол сорттағы басқа молекуланың емес, ал басқа сорттағы молекулалардың да қайсы орынларда турғанлығынан ғәрезли емес екенлиги бәршеге де түсиникли екенлигин атап өтемиз. Сонлықтан ҳәр бир сорттағы молекулалардың бөлистирилиўи (10.7а) формуласы менен бериледи. Молекулалар қатламының бийиклигин ыдыстың төменги ултанынан баслап есаплаймыз. Молекулалардың концентрациясы тек бийиклик h қа ғәрезли болады. Молекулалардың потенциал энергиясын ыдыстың төмени болған $h = 0$ де нолге тең етип нормировкалансын. h бийиклигиндеги потенциал энергия $U = mgh$ шамасына тең болады. Демек концентрациялардың бөлистирилиўи (10.7а) ға сәйкес

$$n_{01}(h) = n_{01}(0)\,e^{-\frac{m_1gh}{kT}}, \qquad n_{02}(h) = n_{02}(0)\,e^{-\frac{m_2gh}{kT}}. \tag{10.10}$$

Нормировка шәртинен

$$S\int_0^{h_0} n_{01}(h)dh = n_1,$$
$$S\int_0^{h_0} n_{02}(h)dh = n_2 \qquad (10.11)$$

төмендегидей теңликлер аламыз:

$$n_{01}(0) = \frac{\dfrac{n_1 m_1 g}{SkT}}{1 - e^{-m_1 g h_0/(kT)}}, \qquad (10.12)$$

$$n_{02}(0) = \frac{\dfrac{n_2 m_2 g}{SkT}}{1 - e^{-m_2 g h_0/(kT)}}.$$

Ҳәр қандай бийикликлердеги молекулалардың концентрацияларының қатнасы:

$$\frac{n_{02}(0)}{n_{01}(0)} = \frac{n_2 m_2}{n_1 m_1}\frac{1 - e^{-m_1 g h_0/(kT)}}{1 - e^{-m_2 g h_0/(kT)}} \cdot e^{-\frac{(m_2 - m_1)gh}{kT}}. \qquad (10.13)$$

(10.10)-формуладан бийикликке байланыслы салмағы көбирек болған молекулалардың концентрациясының салмағы кемирек болған молекулалардың концентрациясына салыстырғанда тезирек кемейетуғынлығы көринип тур. (10.13)-формула болса салмағы үлкен болған газдиң ыдыстың ултанында, ал салмағы киши болған газдиң ыдыстың жоқарысында концентрацияланатуғынлығын көрсетеди.

(10.10) формуласынан үлкенирек массалы молекулалардың бийикликке байланыслы концентрациясының тезирек кемейетуғынлығы көринип тур. (10.13)-формула аўыр газ тийкарынан ыдыстың төменинде, ал жеңил газ ыдыстың жоқарысында көбирек концентрацияланады.

Жоқарыда келтирилген физикалық шамалардың сан мәнислерин баҳалайық. Әдеттегидей жағдайларда ҳаўадағы молекулалардың концентрациясы $n_0 = 2{,}7\cdot 10^{25}$ м$^{-3}$. айқынлық ушын екинши газды кислород деп, ал биринши газди водород деп есаплайық. Ҳаўаның температурасы $T = 300$ K $(t = 27^0 C)$. $m_1 = 3{,}34\cdot 10^{-27}$ кг, $m_2 \approx 16 m_1$. $kT \approx 4{,}14\cdot 10^{-21}$ Дж, $g = 9{,}8$ м/с^2. Бундай шараятларда жүдә үлкен емес h ларда экспоненталардың көрсеткишлериниң бир биринен парқы жүдә аз. Мысалы $m_1 gh/(kT) \approx 8\cdot 10^{-6} h$ ҳәм $m_2 gh/(kT) \approx 10^{-4} h$. Экспоненциялық ағзаларды қатарға жайыў ҳәм усының менен бирге бойынша сызықлы ағзаларды сақлап қалыўға болады:

$$\frac{n_{02}(h)}{n_{01}(h)} \sim \left[1 - \frac{m_2 - m_1}{kT} gh\right] \sim \left(1 - 1{,}2\cdot 10^{-4} h\right). \qquad (10.14)$$

Солай етип ыдыстың жоқары бөлиминде салмақлы қураўшының салыстырмалы концентрациясы киширейеди, ал жеңил қураўшының концентрациясы үлкейеди. Бул жағдай бийиклик h тың үлкен мәнислеринде айқын көринеди. Көз алдымызға $h \sim 10^4$ бийиклигин келтирейик. Бундай жағдайда (10.13)-формула мына түрге енеди:

$$\frac{n_{02}(h)}{n_{01}(h)} \sim e^{-1,2 \cdot 10^{-4} h}. \tag{10.15}$$

$e^{-1,2}$ » 0,3 болғанлықтан бийиклик 0 ден 10^4 м ге шекем өзгергенде бөлекшелердиң концентрацияларының қатнасы үштен де үлкен шамаға өзгереди. Усыған байланыслы бийиклик үлкен шамаларға өзгермеген жағдайларда концентарациялардың айырмасының сезилерликтей үлкен шамаларға өзгермесе де биз жоқарыда көрип өтилген жағдайлардың ҳаўадан жеңил болған ушыў аппаратларының көтериў күшиниң пайда болыў себеби болып табылатуғынлығын атап өтемиз.

Максвелл ҳәм Больцман бөлистириўлери арасындағы байланыс. Максвелл ҳәм Больцман бөлистирилиўлери Гиббс бөлистирилиўиниң қурамлық бөлеклери болып табылады (яғный екеўи де Гиббс бөлистирилиўине киреди).

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

$$P_a = Ae^{-\beta E_\alpha}.$$

Бул формулада $\beta = \frac{1}{kT}$, E_α арқалы энергия белгиленген.

Температураның орташа кинетикалық энергияның мәниси бойынша анықланатуғынлығын биз жақсы билемиз. Усыған байланыслы сораў туўылады: Неликтен потенциал майданда температура турақлы? Энергияның сақланыў нызамы бойынша потенциал энергия өзгерсе кинетикалық энергия да өзгериске ушыраўы шәрт емес пе! Басқа сөзлер менен айтқанда салмақ майданында бөлекшелер жоқары қарай қозғалса олардың кинетикалық энергиясы кемейеди, ал температурасы болса турақлы болып қалады (яғный температураны анықлайтуғын олардың орташа кинетикалық энергиясы турақлы болып калады), ал бөлекше төменге қарай қозғалса кинетикалық энергия артады, ал орташа энергия турақлы болып қалады. Неликтен?

Бул жағдай былайынша түсиндириледи: Көтерилгенде бөлекшелер жыйнағынан ең әстелери, ең «салқынлары» айырылып шығады. Сонлықтан орташа энергия анықланғанда бөлекшелердиң барлығы бойынша есаплаў жүргизилмейди. Ал сол бийикликте жайласқан «ыссырақ» молекулалар бойынша есаплаў жүргизиледи. Егер ноллик бийикликтен h бийиклигине базы бир сандағы молекула келип жетсе, онда бул бийикликтеги ҳәр бир бөлекшеге сәйкес келетуғын орташа кинетикалық энергия ноллик бийикликтеги ҳәр бир бөлекшеге сәйкес келетуғын кинетикалық энергияға тең. Ал ноллик бийикликтеги «әстелик пенен қозғалыўшы салқын» бөлекшелер h бийиклигине жете алмайды. Егер ноллик бийикликте бийиклигине көтериле алатуғындай кинетикалық энергияға ийе бөлекшелерди бөлип ала алсақ ҳәм ҳәр бир бөлекшеге сәйкес келиўши орташа кинетикалық энергияны есапласақ, онда бул орташа кинетикалық энергияның мәниси ноллик бийикликтеги барлық бөлекшелерди есапқа алғандағы орташа кинетикалық энергияның мәнисинен артық болып шығады. Сонлықтан h бийиклигиндеги ҳәр бир бөлекшениң орташа кинетикалық энергиясы ҳақыйқатында да кемейди деп айта аламыз. Бундай мәнисте бөлекшелер топары жоқарыға көтерилгенде «салқынлаўдың» жүз бергенлигин көремиз. Бирақ, егер h бийиклигинде ҳәм ноллик бийикликте усы бийикликлердеги барлық бөлекшелер есапқа алынатуғын болғанда олардың ҳәр бирине сәйкес келиўши орташа энергиялар, соған сәйкес температуралар бирдей болады. Буннан

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

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

$$E_p(r) = -G\frac{vm}{r}. \tag{10.16}$$

Планеталардың, соның ишинде Жердиң атмосферасы тең салмақлық ҳалда турмайды. Жер атмосферасы тең салмақлық ҳалда турмағанлықтан бийикликке байланыслы температура төменлейди. Планетаның атмосферасының тең салмақлықта турыўының принципинде мүмкин емес екенлигин көрсетемиз. Егер де мүмкин болғанда атмосфераның тығызлығы бийикликке байланыслы (10.7а) бойынша өзгерер еди. Бул жағдайда (10.7а) мына түрге енеди:

$$n_0(r) = n_0(r_0)\cdot \exp\left[-G\frac{mM}{kT}\left(\frac{1}{r_0} - \frac{1}{r}\right)\right]. \tag{10.17}$$

Бул формуланы

$$n_0(r) = n_0(r_0)\cdot e^{-G\frac{mM}{kT}\left(\frac{1}{r_0} - \frac{1}{r}\right)}$$

түринде де жазыў мүмкин. Бирақ е санының дәрежесиндеги ҳәриплердиң көринбей қалыўы мүмкин болғанлықтан "exp" белгиси пайдаланылды. (10.17)-формулада энергия ушын жазылган (10.16) аңлатпасы есапқа алынған, r_0 арқалы планетаның радиусы белгиленген. (10.17)-аңлатпа $r \to \infty$ те мынадай шекке ийе:

$$n_0(r \to \infty) \to n_0(r_0)\exp\left(-G\frac{mM}{kT}\frac{1}{r_0}\right). \tag{10.8}$$

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

Ақырғы есапта барлық системалар тең салмақлық ҳалға өтиўге умтылады ҳәм 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 ҳалға жақынласқан. Венерада атмосфера жүдә тығыз. Демек бул планета тең салмақлық ҳалға 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 «қуйрығын» да жайласады ҳәм олардың салыстырмалы саны жүдә киши. Бирақ 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. Жоқарыда келтирилген $p_x = p_y = p_z = p = n_0 kT$ формуласы жәрдеминде басым температура жәрдеминде бир мәнисли аңлатылатуғын болғанлықтан (10.10) Больцман бөлистирилиўи усы формула дурыс боатуғын жағдайлар ушын қосымша есаплаўларды жүргизбестен-ақ тең салмақлық шараятлары ушын (T=const) басымның бөлистириўин тәриплейтуғын формуланы жазыўға мүмкиншилик береди. Сонлықтан изотремалық атмосфера жағдайында h бийиклигиндеги басым ҳәм бир қураўшы ушын мына формулалар жәрдеминде бериледи:

$$p_i(h) = n_{0i}(h)kT,$$
$$p_i(h) = p_i(0)\exp\left[-m_i gh/(kT)\right]. \qquad (10.19)$$

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

$$p(h) = p_1(h) + p_2(h) = p_1(0)\exp\left(-\frac{m_1 gh}{kT}\right) + p_2(0)\exp\left(-\frac{m_2 gh}{kT}\right). \qquad (10.20)$$

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

$\frac{m}{kT} = \frac{\rho_0}{p_0}$ екенлиги есапқа алсақ (ρ_0 ҳәм p_0 ноллик бийикликтеги тығызлық ҳәм басым) барометрлик формуланы былай жаза аламыз:

$$p(h) = \exp\left(-\frac{\rho_0 gh}{p_0}\right). \qquad (10.21)$$

Жердиң бетинде $p_0 = 101{,}325$ кПа қабыл етиледи. Бийикликке байланыслы температура өзгермейди деп есапланады.

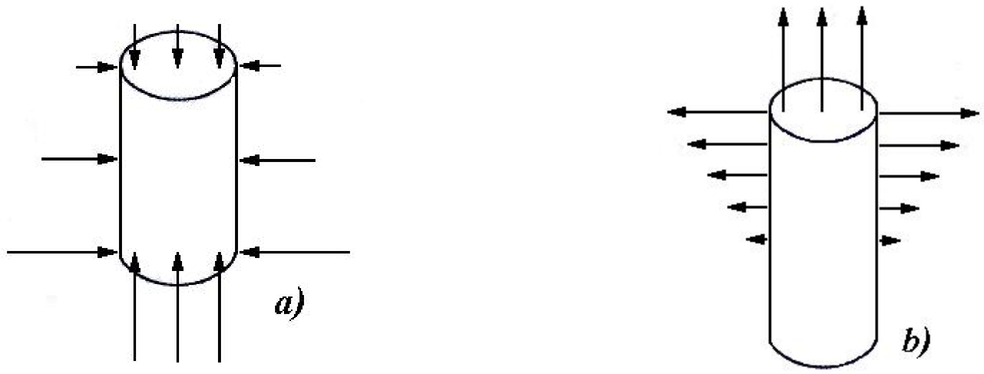
Егер бийикликти километрлерде алсақ формула мына түске енеди:

$$p(h) = p_0 \exp\left(-\frac{h}{7{,}99}\right). \qquad (10.22)$$

Бирақ ҳақыйқатында атмосфера стационар емес, ал температура болса бийикликке байланыслы төменлейди. Усыған байланыслы басым менен бийиклик арасындағы ғәрезлилик сезилерликтей өзгереди. Орталастырылған жағдайларда теңиз бетиндеги орташа басым p_0 де ҳәм температура $+15\,^0C$ да 11000 м бийикликке шекем (тропосфера) халықаралық барометрлик формула сыпатында мына аңлатпа қабыл етилген:

$$p(h) = 101{,}3\left(1 - \frac{6{,}5h}{288}\right)^{5/255}.$$

Бул жерде p кПа лардағы басым, ал h болса километрлердеги бийиклик.



10-1 сүўрет. Архимед көтериў күшиниң (a) ҳәм аэростаттың көтериў күшиниң пайда болыўына алып келетуғын күшлер схемасы.

Көтериў күши. Ҳаўадан жеңил болған ушыў аппаратларындағы көтериў күши қалай пайда болатуғынлығын көрип өтемиз. Цилиндр тәризли қатты ыдыс берилген болсын. Узынлығы L болған цилиндрдиң қаптал жақлары вертикал бағытланған деп есаплаймыз. Цилиндрдиң үстинги ҳәм төменги ултанларының майданлары S ке тең болсын. Егер цилиндрдиң төменги ултаны жанында газдиң концентрациясы n_0 болса, үстинги ултаны қасында $n_1 = n_0 \exp\left(-\frac{mgL}{kT}\right) \approx n_0\left(1 - \frac{mgL}{kT}\right)$.

Демек цилиндирдиң төменги ултанындағы басым $p_0 = n_0 kT$ жоқарыдағы ултанындағы басым болған $p_1 = n_1 kT$ дан үлкен. Жоқарғы ҳәм төменги ултанларға түскен басымлар пайда еткен күшлер көтериў күшин береди:

$$F_{koteriw} = S(p_0 - p_1) = SLn_0mg. \qquad (10.23)$$

Бул күштиң шамасы газдиң салмағына тең (егер газдиң көлеми дениниң көлемине тең болатуғын болса). Бундай нәтийже Архимед нызамы менен толық сәйкес келеди.

10-1 сүўретте Архимед көтериў күшиниң (a) ҳәм аэростаттың көтериў күшиниң пайда болыўына алып келетуғын күшлер схемасы берилген. Бул сүўретлерде дениниң ҳәр қыйлы бөлимлерине тәсир етиўши басымлар стрелкалар менен көрсетилген. Сол күшлердиң тең тәсир етиўшиси көтериў күшин береди.

Аэростаттың көтериў күши басқаша пайда болады. Аэростат жуқа кабықтан турып, усы қабықтың төменги тәрепинде тесик болады. Қабықтың ишинде жеңил газ болады (водород ямаса көбинесе өрттен қәўипсиз гелий). Көтериў күшиниң пайда болыў процессин талқылаў ушын аэростатты төменги ултаны жақ қуўыс цилиндр деп көз алдыға келтириў, қала берсе цилиндирдиң төменги тәрепиндеги базы бир бөлими хаўа менен, ал қалған жоқарғы бөлеги жеңилирек газ бенен толтырылган деп есаплаў керек (10-1 b сүўрет). Жеңил газ бенен ҳаўаның тийисиў қәддинде (пунктир менен белгиленген) газ бенен ҳаўаның басымы цилиндрден сырттағы атмосфералық басымға тең. Цилиндирдиң дийўалларына хеш қандай күшлер тасир етпейди. Бийикликтиң өсиўи менен жеңил газдеги басым ҳаўаның басымына салыстырғанда әстерек киширейеди. Сонлықтан жеңил газ бенен ҳаўаның тийисетуғын қәддиден жоқары бөлимде жеңил газ терепинен аэростат дийўалына түсирилетуғын басым ҳаўаның аэростат дийўалына түсиретуғын басымына салыстырғанда үлкен болады. Демек цилиндирдиң дийўалларының барлық бөлимлерине сыртқа қарай бағытланған күшлер тәсир етеди. Биз қарап атырған жағдайда көтериў күши жоқары ултанға тәсир етиўши басымлар айырмасының есабынан пайда болады. Усы көтериў күшиниң мәнисин анықлаймыз. Алынган нәтийжени буннан алдын алынған нәтийже менен аңсат салыстырыў ушын цилиндир ишиндеги қуўыслықтың барлығы да жеңил газ бенен толтырылған, яғный жеңил газ төменги ултанға тийеди деп есаплаймыз. Бундай жағдайда төменги ултанда газдиң басымы менен ҳаўаның басымы ҳәм соған сәйкес олардың концентарциялары n_0 де бирдей болады. Бийикликтиң өсиўи менен жеңил газ бенен ҳаўаның концентрациялары ҳәр қыйлы тезликлер менен өзгереди ҳәм жоқарғы ултанда

$$n_1 = n_0 \exp\left(-\frac{m_1 gL}{kT}\right), \quad n_2 = n_0 \exp\left(-\frac{m_2 gL}{kT}\right) \tag{10.24}$$

шамаларына тең болады. Сонлықтан цилиндрдиң жоқарғы ултанына тәсир ететуғын көтериў күши

$$F^1_{ko'teriw} = S(p_2 - p_1) = SkT(n_2 - n_1) = SLn_0 g(m_2 - m_1) \tag{10.25}$$

шамасына тең, яғный көтериў күши (10.23) ке салыстырғанда цилиндирдиң ишиндеги жеңил газдиң салмақ күшиндей шамаға киши болады (сол формуланың $F_{koteriw} = S(p_0 - p_1) = SLn_0 mg.$ екенлигин умытпаймыз). Бул нәтийжени былайынша түсиндириў мүмкин: b жағдайында (10-1 b сүўрет) цилиндрге көтериў күши тәсир етеди, бирақ цилиндрдиң салмақ күшине цилиндрдиң ишиндеги жеңил газдиң салмақ күшин қосыў керек болады.

Усындай талқылаў көтериў күши ушын дурыс нәтийжеге алып келеди. Бирақ соның менен бирге бундай талқылаў көтериў күшиниң пайда болыўының физикалық мәнисин дурыс сәўлелендире алмайды: биринши жағдайда тең тәсир етиўшиси көтериў күшин пайда ететуғын басым күшлери цилиндрди қысыўға, ал екинши жағдайда цилиндрди қампайтыўға умтылады (цилиндр исинеди). Бундай айырма суў асты кемесиниң корпусында ямаса аэростаттың қабығанда тесик пайда болғанда айқын көринеди (көбинесе қайғылы ақыбетлерге алып келеди). Егер суў ысты кемеси усы кеме ушын белгиленген тереңликтен төменирек тереңликке түссе, онда суў тәрепинен қысып тасланады. Ал аэростатта болса оның жоқарылаўы менен қабығы қампайыўға шыдамай жыртылады.

Салмақ майданында жоқары қарай қозғалыўшы молекулалардың энергиясы кемейеди. Бирақ бундай жағдайда да тезликлер бойынша Максвелл бөлистирилиўиндеги орташа энергия өзгериске ушырамайды. Ҳәр бир молекуланың энергиясының кемейиўинде молекуланың орташа энергиясының өзгериссиз қалыўы «кем энергияға ийе» молекулалардың жоқарыға көтерилгенде ағыстан шығып қалыўы менен байланыслы. Ағыстан шығып қалған молекулалар менен қосылатуғынлығының салдарынан төменге қарап қозғалыўшы молекулалардың орташа энергиясы өзгермейди.

Сораўлар:	Салмақ майданында молекулалар көтерилгенде олардың кинетикалық энергиялары кемейеди. Бирақ қанлай себеплерге байланыслы тең салмақлық ҳалда салмақ майданында температура бийикликке ғәрезли емес? Максвелл ҳәм Больцман бөлистириўлери өз ара қандай қатнасларда турады?

11-§. Энергияның еркинлик дәрежеси бойынша бөлистирилиўи

Еркинлик дәрежеси саны. Еркинлик дәрежеси бойынша энергиянық тең бөлистирилўи ҳаққындағы теорема. Потенциал энергия менен байланыслы болған еркинлик дәрежелери.

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

n ноқатлық бөлекшеден туратуғын статистикалық система 6n еркинлик дәрежесине ийе болады, олардың $3n$ данасы кинетикалық энергияны алып жүриўшилер, ал (егер система сыртқы потенциал майданда турса яки системаны қураўшы бөлекшелер бири бири менен потенциал күшлер арқалы тәсир ететуғын болса) қалған $3n$ данасы потенциал энергияны алып жүриўшилер болып табылады. ***Тәсир етисиўдиң кейинги түри идеал газлерде болмайды деп есапланады (идеал газ бөлекшелери бир бири менен потенциал күшлер арқалы тәсир етиспейди)***.

Энергияның еркинлик дәрежелери бойынша теңдей етип бөлистирилиўи ҳаққында теорема. Статистикалық механиканың ***статистикалық тең салмақлық жағдайында системаның ҳәр бир еркинлик дәрежесине бирдей орташа энергия сәйкес келеди*** деп тастыйықлаўы (теоремасы) әҳмийетли орын тутады. Бул мәселени математикалық жақтан толық дәллилеў оғада қурамалы. Сонлықтан дәлиллеўди кейинге калдырамыз.

Жоқарыда идеал газдиң молекуласының орташа кинетикалық энергиясының

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

шамасына тең екенлиги айтылған еди. $v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$ екенлиги анық. Сондай-ақ $\left\langle v_x^2 \right\rangle$ = $\left\langle v_y^2 \right\rangle = \left\langle v_z^2 \right\rangle$. Онда

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

(11-2) ниң газдиң қәлеген молекуласы ушын дурыс екенлиги түсиникли. Буннан идеал газдиң ҳәр бир еркинлик дәрежесине бирдей болған $\frac{kT}{2}$ орташа энергия сәйкес келеди.

Жоқарыда газдиң қурамындағы ҳәр қандай сорттағы молекулалардың орташа кинетикалық энергияларының бирдей екенлиги дәлилленген еди. Сонлықтан энергияның еркинлик дәрежелери бойынша бирдей болып бөлистирилиўи ҳәр қандай газлердиң 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 қараўға болады. Бундай жағдайда еки атомлы молекуланың орташа энергиясы $2 \times 3 \times \frac{kT}{2}$. Бул алты $\frac{kT}{2}$ ни еки атомлы молекуланың алты еркинлик дәрежесине бөлистирип бериў мүмкин. Бирақ бул теореманың дәллилениўи болып табылмайды.

Еки атомлы молекуланың алты еркинлик дәрежеси төмендегилерден турады: үш еркинлик дәрежеси молекуланың масса орайының илгерилемели қозғалысына сәйкес келеди. Еки дәреже молекуланың еки өз-ара ортогонал (перпендикуляр) көшерлер дөгерегинде айланыўына, ал бир еркинлик дәрежеси атомлардың бир бирин тутастырыўшы туўры бойынша тербелисине сәйкес келеди.

Потенциал энергия менен байланыслы болған еркинлик дәрежелери. Бир бирин тутастырыўшы туўры бағытында тербелиўши 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 $\frac{kT}{2}$ энергия сәйкес келеди. ***Бирақ бундай деп тастыйықлаў атомлар арасындағы өз-ара тәсирлесиў потенциал энергиясы мәниси аралықтың квадратының функциясы болған жағдайда дурыс болады. Энергиянық еркинлик дәрежеси бойынша теңдей болып бөлистирилиў қағыйдасы өз-ара тәсирлесиўдиң басқа нызамлары орынланғанда дурыс болмайды***.

Энергияның еркинлик дәрежелери бойынша бирдей бөлистилиўи бир еркинлик дәрежесине сәйкес келетуғын энергияны нәзерде тутады. Айқын ўақыт моментинде берилген еркинлик дәрежесине сәйкес келетуғын энергия басқа еркинлик дәрежесине сәйкес келиўши энергияға тең болмаўы мүмкин. Тек үлкен ўақыт аралығында алынған ҳәр қыйлы еркинлик дәрежелерине сәйкес келиўши энергиялардың орташа мәнислери бир бирине тең болады. Эргодикалық гипотезаға муўапық бул ансамбль бойынша алынған сәйкес еркинлик дәрежелерине сәйкес келиўши энергиялардың бирдей екенлигин билдиреди.

12-§. Броун қозғалысының мәниси

Броун бөлекшесиниң қозғалысын есаплаў. Айланбалы Броун қозғалысы.

Броун қозғалысының мәниси. Суйықлыққа аралыстырылған микроскоп пенен бақланатуғын майда бөлекшелердиң барлық ўақытта қозғалыста болатуғынлығы биринши рет 1827-жылы Р.Броун тәрепинен ашылды ҳәм оның аты менен Броун қозғалысы деп аталады. Оптикалық микроскоп жәрдеминде көриўге болатуғын мөлдир суйықлыққа араластырылған сол бөлекшелерди (мысалы Броунның өзи пайдаланған гүл шаңлары бөлекшелери) Броун бөлекшелери деп атаймыз. Бул қубылыстың молекуляр-кинетикалық түсиндирилиўи 1905-жылы А.Эйнштейн тәрепинен берилди[6]. Әтирапындағы көп санлы молекулалардың келип соқлығысыўының салдарынан Броун бөлекшелери тәртипсиз қозғалыста болады.

Бул қубылыстың мәниси төмендегиден ибарат: Майда бөлекшелер молекулалар менен бирликте бир тутас статистикалық системаны пайда етеди. Еркинлик дәрежеси бойынша теңдей болып бөлистирилиў теоремасы бойынша Броун бөлекшесиниң ҳәр бир еркинлик дәрежесине $\frac{kT}{2}$ энергиясы сәйкес келиўи керек. ***Бөлекшениң үш илгерилемели еркинлик дәрежесине сәйкес келиўши*** $3\frac{kT}{2}$ ***энергиясы оның масса орайының қозғалысын тәмийинлейди ҳәм бул қозғалыс микроскопта бақланады. Егер Броун бөлекшеси жеткиликли дәрежеде қатты болса ҳәм өзин қатты дене сыпатында көрсетсе айланыў еркинлик дәрежелерине және*** $3\frac{kT}{2}$ ***энергиясы сәйкес келеди. Сонлықтан өзиниң қозғалысы барысында бөлекше қозғалыс бағытын турақлы түрде өзгертип барады***.

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

Тосаттан жүзеге келетуғын гезиўлер[7]. Орташа кинетикалық энергиялардың өз-ара теңлесиўи бөлекшелердиң бир бири менен тәртипсиз түрдеги соқлығысыўларының нәтийжесинде жүзеге келеди. Ал ҳәр бир бөлекшениң соқлығысыўдың нәтийжесинде жүзеге келетуғын қозғалысы тосаттан жүзеге келетуғын процесс болып табылады. базы бир ўақыт аралыгынан кейинги Броун бөлекшесиниң аўҳалын қараймыз. Ўақыттың басланғыш моментинде бөлекше жайласқан нокатқа координата басын орналастырамыз ҳәм оны О ҳәрипи менен белгилеймиз. $(i-1)$-соқлығысыўдан [яғный $(i-1)$ инши деп оқыў керек] соқлығысыўға шекемги бөлекшениң аўысыўын тәриплейтуғын векторды q_i арқалы белгилеймиз. Бақлаў өткерип боламан дегенше бөлекше нолинши аўҳалдан радиус-векторы r_n болған аўҳалға аўысады (12-1 сүўрет):

$$r_n = \sum_{i=1}^{n} q_i \tag{12.1}$$

Бақлаўлар моментлери арасындағы ўақыт аралықларында бөлекшениң қозғалысы оғада курамалы сынық сызықлар бойынша жүреди. Тәжирийбелерди бир неше рет қайталаўға да болады. Ҳәр бир тәжирийбеде бөлекшениң координата басынан қозғала баслап n адымнан кейин радиус-векторы r_n болған аўҳалға келетуғынлыгын көриўге болады. Әлбетте r_n радиус-векторы ҳәр тәжирийбеде ҳәр қыйлы болады (узынлығы да, бағыты да).

Көп тәжирийбелер өткерилгендеги бөлекшениң адым өткеннен кейинги координата басынан қанша аралыққа қашықласқанлығының орташа квадратын есаплаймыз. Әлбетте орташа квадратты есаплаўдың анықламасы бойынша

$$\langle r_n^2 \rangle = \langle \textstyle\sum_{i,j=1}^{n} q_i\, q_j \rangle = \sum_{i=1}^{n} \langle q_i^2 \rangle + \sum_{i \neq j} \langle q_i q_j \rangle \,. \tag{12.2}$$

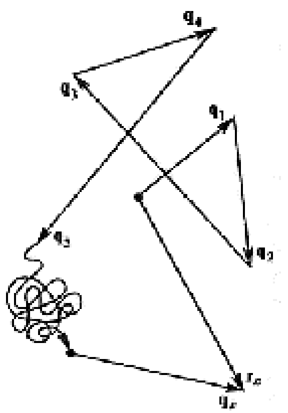
[6] Студентлерге А.Эйнштейнниң усы «О движении взвешенных в покоящейся жидкости частиц, требуемом молекулярно-кинетической теорией теплоты» мақаласын оқып шығыўды усынамыз. Бул мақала А.Эйнштейнниң төрт томлық илимий шығармаларының топламының 3-томына киргизилген (Москва, «Наука» баспасы, 1966-жыл, 108-бет).

[7] Рус тилиндеги «Случайное болждение» сөзи қарақалпақ тилине «Тосаттан жүзеге келетуғын гезиўлер» деп аўдарылған.

екенлигин аңсат сезиўге болады. Бул аңлатпадағы тәжирийбелер сериясындағы бөлекшениң адымдағы аўысыўының орташа квадраты (усы шаманың барлық адымлар ушын бирдей екенлиги ҳәм қандай да бир оң шамасына тең екенлиги түсиникли). Екинши суммадағы шамасы ҳәр қыйлы тәжирийбелердеги адымдағы аўысыў менен адымдағы аўысыўлардың орташа скаляр көбеймеси болып табылады. Бул аўысыўлардың бир биринен пүткиллей ғәрезсиз екенлиги бәршеге де мәлим, бул скаляр көбейменин оң да, терис те мәнислери бирдей жийиликле гезлеседи. Сонлықтан екинши сумманың көбеймелериниң бәри де нолге тең (мәнислеринде) ҳәм усыған байланыслы (12.2) аңлатпасы

(12.3)

түрине енеди. Бул аңлатпада арқалы бақлаўлар арасындағы ўақыт аралығы, арқалы бөлекшениң қашықласыўының орташа квадраты шамасына тең болған ўақыт белгиленген. Сонлықтан ҳәр бир адымдағы қозғалыў бағыты бирдей итималлыққа ийе болыўына қарамастан бөлекше ўақыттың өтиўи менен координата басынан қашықласады. Егер көп бөлекше қантасатуғын көп тәжирийбелердиң избе-излигиниң орнына коорддината басына жайластырылған бирдей Броун бөлекшелери менен исленген бир тәжирийбени көз алдыға келтирсее бул жағдай айрықша жақсы көринеди. Броун бөлекшелеринен туратуғын «дақ» тың ўақыттың өтиўи менен координата басынан жайылатуғынлығы бәршеге тусиникли. Бул жағдай орташаквадрат аўысыўдың ўақыттың өтиўи менен өсиўине сәйкес келеди. Соның менен бирге (12.3) теги қашықласыўдың орташа квадратының ўақыттың биринши дәрежесине пропорционал екенлиги үлкен әҳмийетке ийе.



12-1 сүўрет.

Броун қозғалысындағы бөлекшениң орын аўыстырыўы.

Иймек сызық пенен 6- ҳәм ( )-соқлығысыўлар аралығындағы траектория сүўретленген.

Броун бөлекшесиниң қазғалысынын есаплаў. Броун қозғалысын тәриплеў ушын (123)-формуладағы ны анықлаў керек. Оның мәнисин экспериментте шамасын анықлаў арқалы ямаса теориялық жоллар менен есаплаў мүмкин.

Броун бөлекшеси молекулалардың бөлекшеге тәртипсиз урылыўының салдарынан пайда болатуғын күштиң тәсиринде қозғалады (бул хаққында жоқарыда айтылып өтилди). Суйықлықтың жабысқақлығы салдарынан пайда болатуғын бөлекшениң суйықлықтағы сүйкелис коэффициентин арқалы белгилеймиз. Бөлекшениң қозғалыс теңлемеси

(12.4)

түрине ийе болады. Бул теңлемеде арқалы Броун болекшесиниң массасы, ал арқалы сол бөлекшеге тосыннан тәсир ететуғын күш белгиленген.

$-b\dot{x}$ ағзасының да молекулалардың урылыўының салдарынан пайда болатуғынлығын атап өтиў керек. Бирақ Броун бөлекшеси $\dot{x}$ тезлиги менен системалы түрде қозғалғанда тезлик бағытындағы тосыннан соққыларға қарағанда бөлекшениң тезлиги бағытына қарама-қарсы бағыттағы урыўлар орташа көбирек импульс береди. Усының салдарынан шамасы менен тәрипленетуғын сүйкелис күши пайда болады.

Басқа координаталар көшерлерине тийисли болған шамалар ушын дүзилген қозғалыс теңлемелери де жоқарыдағыдай түрге ийе болады. Бул теңлемениң еки бөлимин де x қа көбейтемиз, ал $\ddot{x}x$ ҳәм $\dot{x}x$ ағзаларын түрлендиремиз:

$$\ddot{x}x = \left(\frac{\ddot{x^2}}{2}\right), \qquad \dot{x}x = \left(\frac{\dot{x^2}}{2}\right) \tag{12.5}$$

(қаўсырма белгисиниң жоқарысында қойылған еки ноқат сол аңлатпадан ўақыт бойынша еки рет туўынды алыў кереклигин аңғартады, соған сәйкес бир ноқат ўақыт бойынша бир рет туўындыны аңғартады). Мысалы $\left(\frac{\ddot{x^2}}{2}\right) = \ddot{x}x$ ҳәм $\left(\frac{\dot{x^2}}{2}\right) = \dot{x}x$ екенлигин аңсат келтирип шығарыўға болады. Бундай жағдайда (12.4)-теңлеме

$$\frac{m}{2}\,(\ddot{x^2}) - m(\dot{x})^2 = -\frac{b}{2}(\dot{x^2}) + F_x\,dx \tag{12.6}$$

түринде жазылады (түриндеги белгилеўлерди пайдаланыў менен ноқатларды алып тасладық). Бул теңлемениң еки бөлимин де Броун бөлекшелери ансамбли бойынша орташалаймыз. Усының менен бирге ўақыт бойынша алынған туўындының орташа мәнисининиң орташа мәнистен алынған туўындыға тең екенлигин инабатқа аламыз. Нәтийжеде (12.6) ның орнына

$$\frac{m}{2}\,(\langle\ddot{x^2}\rangle) - \langle m(\dot{x})^2\rangle = -\frac{b}{2}(\langle\dot{x^2}\rangle) + \langle F_x\,dx\rangle \tag{12.7}$$

теңлемесин аламыз. Броун бөлекшесиниң аўысыўы барлық бағытлар бойынша теңдей итималлыққа ийе болғанлықтан $\langle x^2\rangle = \langle y^2\rangle = \langle z^2\rangle = \frac{\langle r^2\rangle}{3}$. Сонлықтан (12.3) тен

$$\langle x^2\rangle = \frac{\alpha t}{3}$$

екенлигине ийе боламыз ҳәм соған сәйкес $\langle\dot{x^2}\rangle = \frac{\alpha}{3}$, $\langle\ddot{x^2}\rangle = 0$ қатнасларын аламыз. F_x күшиниң ҳәм бөлекшениң координатасы x тың тосыннан болатуғынлығына ҳәм олардың бир биринен ғәрезсиз екенлигине байланыслы $\langle F_x\,x\rangle = 0$ теңлигиниң орынланыўы шәрт. Усы айтылғанларға байланыслы (12.7)-теңлеме

$$\langle m(\dot{x})^2\rangle = \frac{\alpha b}{6} \tag{12.8}$$

теңлемесине айланады. Еркинлик дәрежеси бойынша теңдей бөлистирилиў теоремасына муўапық $\langle m(\dot{x})^2\rangle = kT$ ҳәм усыған сәйкес ушын (12.8)-теңлемеден мынаны аламыз:

$$\alpha = \frac{6kT}{b}. \tag{12.9}$$

Бул аңлатпадағы b суйық сүйкелис күшин тәриплейтуғын шамасын теориялық жоллар менен де (Механика бойынша лекциялар текстлериндеги (28.1)-формула болған Стокс формуласын еске түсиремиз) тәжирийбеде де аңлатыў мүмкин. Сонлықтан оны белгили шама деп есаплаймыз. Температура да белгили шама. Усыған байланыслы (12.9)-формуланы есапқа алған халда (12.3)-формула суйықлықтың ишинде жүрген бөлекшелердиң Броун қозғалысы ҳаққындағы мәселени шешеди:

$$\langle r^2 \rangle = \frac{6kTt}{b}. \qquad (12.10)$$

Алынған формуладағы барлық шамалардың мәнислери белгили. Сонлықтан усы формуладағы байланыслардың дурыс ямаса қәте екенлигин экспериментте тексерип көриў мүмкин. Ж.Б.Перрен тәрепинен 1908-жылдан баслап орынланған тәжирийбелерде (12.10)-формуладағы байланыслардан келип шығатуғын болжаўлар тастыйықланды. Сонлықтан (12.10)-формуладаны тийкарлы деп есаплап оны Больцман турақлысы ның мәнисин анықлаў ямаса анықланған ның дәллигин жоқарылатыў ушын пайдаланыў мүмкин (себеби формуладағы басқа физикалық шамалардың ҳәммеси де бир биринен ғәрезсиз анықланады). ны анықлаўдың усындай усылы биринши рет Перрен тәрепинен исленди ҳәм тәжирийбелер Больцман бөлистирилиўи жәрдеминде анықланған шамаға сәйкес келетуғын жақсы нәтийжелерди берди. ХХ асирдиң биринши шерегинде бул нәтийжелердиң бир бирине сәйкес келиўи молекулалық-кинетикалық көз-қараслардың уллы жеңиси сыпатында қабыл етилди.

(12.10)-формулаға байланыслы сораў туўылады: жоқарыдағы теңликтиң шеп тәрепи бөлекшениң массасынан ғәрезли емес, себеби шамасы тек бөлекшениң радиусынан ғана ғәрезли. Бул Стокс формуласынан көринип тур:

$$b = 6\pi\mu r_0. \qquad (12.11)$$

Бул формулада μ арқалы суйықлықтың жабысқақлығы, r_0 арқалы суйықлықта қозғалатуғын шар тәризли молекуланың радиусы белгиленген.

Екинши тәрептен бирдей орташа кинетикалық энергияда бөлекшениң орташа тезлиги массаның өсиўи менен киширейеди. Сонлықтан басқа барлық шараятлар бирдей болғанда салмақлырақ бөлекшелер жеңил бөлекшелерге қарағанда кииширек тезлик (интенсивлик) пенен гезеди. Усыған байланыслы сораў пайда болады: Егер жеңил ҳәм салмақлы болған бөлекшелер ҳәр қыйлы интенсивлик пенен қозғалатуғын болса, онда нениң себебинен олар басланғыш ноқаттан бирдей орташа тезлик пенен қашықласады? Бул сораўға жуўап былайынша бериледи: ***Жеңил бөлекшелер салмақлырақ бөлекшелерге салыстырғанда ҳақыйқатында да тезирек қозғалатуғын болса да олар басланғыш ноқаттан бирдей орташа тезлик пенен қашықласады. Демек жеңил бөлекшелердиң қозғалысы ҳаққында «олар тезирек қозғалады, бирақ табысқа ерисе алмайды» деп айта аламыз***.

Солай етип ***Броун бөлекшесиниң қозғалысының орташа тезлиги оның массасынан ғәрезли, ал сол бөлекшениң белгили бир ўақыт аралығындағы басланғыш ноқаттан қашықласыўының орташа квадраты массадан ғәрезли емес. Сонлықтан жеңил бөлекшелер салмақлы бөлекшелерге қарағанда «тезирек қозғалады, бирақ табысқа ерисе алмайды» деп жуўмақ шығарамыз***.

Айланбалы Броун қозғалысы. Бул қубылысты суўда араластырылған майда бөлекшелерде изертлеў қыйын. Бул қозғалысты жиңишке жипке илдирип қойылған айнаның жәрдеминде бақлаў мүмкин. Ҳаўа молекулалары менен барқулла тәсир етискенликтен тең салмақлық ҳал орнайды ҳәм айнаның ҳәр бир еркинлик дәрежесине энергиясы сәйкес келеди. Сонлықтан илдирилип қойылған жиптиң әтирапында айна айланбалы тербелис жасайды. Егер айна бетине жақтылық дәстеси түсирилсе, шағылысқан нурдың бағытының үзликсиз өзгериўин бақлаўға ҳәм өлшеўге болады.

Усы тербелислер амплитудасының орташа квадратын есаплаймыз. Жиптиң бурылыў модули D, ал буралыў көшерине салыстырғандағы айнаның инерция моменти J болсын. Айнаның тең салмақлық ҳалынан бурылыў мүйешин φ арқалы белгилейик. Буралыў тербелислери теңлемеси мынадай түрге ийе:

$$J\ddot{\varphi} = -D\varphi. \tag{12.12}$$

Бул теңлемедеги минус белгиси жиптиң серпимлилигиниң күш моменти айнаны орнына алып келиўге қарай бағытланғанлығын көрсетеди. Теңлемениң еки тәрепин де $\dot{\varphi}$ шамасына көбейтип ҳәм интеграллап жиптиң тербелисиндеги энергияның сақланыў нызамын аламыз:

$$\frac{1}{2}J\dot{\varphi}^2 = \frac{1}{2}D\varphi^2. \tag{12.13}$$

Киши буралыў тербелислери гармоникалық тербелис болып табылады. Сонлықтан:

$$\frac{1}{2}J\langle\dot{\varphi}\rangle^2 = \frac{1}{2}D\langle\varphi^2\rangle. \tag{12.14}$$

Бул жерде энергияның еркинлик дәрежелери бойынша тең бөлистирилиўи теоремасы пайдаланылған. Сонлықтан айнаның Броунлық бурылыў тербелислери ушын мына аңлатпаны аламыз:

$$\langle\varphi^2\rangle = \frac{kT}{D}. \tag{12.15}$$

Бул шаманы өлшеў мүмкин. Мысалы $T \approx 290\,K,\;\; D = 10^{-15}\,N \cdot m$ болған жағдайда $\langle\varphi^2\rangle = 4 \cdot 10^{-6}$. Бул шаманы экспериментте өлшеўге болады. Жиптиң параметрлерин, температураны билип, $\langle\varphi^2\rangle$ шамасын экспериментте өлшеп (12.14)-формула бойынша k турақлысының мәнисин есаплаў мүмкин. Усындай жоллар менен анықланған k турақлысы Больцман бөлистирилиўи ҳәм жоқарыда үйренилген илгерилемели Броун қозғалысы жәрдеминде алынған турақлысы менен бирдей болып шығады. Солай етип

> Броун қозғалысы макроскопиялық параматрлерди өлшеў арқалы молекулалық турақлы ны тиккелей анықлаў жолын ашып береди.

Екинши тәрептен идеал газ теңлемеси жәрдеминде жақсы дәрежеде тәрипленетуғын газлерди изертлеў макороскопиялық параметр болып табылатуғын моллик газ турақлысы ди анықлаўға мүмкиншилик береди. R менен k турақлыларын биле отырып формуласы жәрдеминде системалардың микроскопиялық қәсийетлерин тәриплейтуғын және бир әҳмийетли шама болган Авагадро санын есаплаў мүмкин:

$$N_A = \frac{R}{k}. \tag{12.16}$$

13-§. Максвелл-Больцман бөлистириўи

Бөлекшелердиң бир биринен парқының жоқлығы. Бозе-Эйнштейн ҳәм Ферми-Дирак моделлери. Максвелл-Больцман бөлистирилиўи формуласының Бозе-Эйнштейн ҳәм Ферми-Дирак статистикаларының дара жағдайы сыпатында. Бир биринен айрылатуғын бөлекшелердиң энергия бойынша тарқалыўы.

Усы ўақытларға шекем көп бөлекшелерден туратуғын системаларды қарағанымызда бөлекшелер бирдей болғаны менен бир қатар да ҳәр бир бөлекшениң өзине тән өзгешелиги бар деп қабыл етилди. Сонлықтан микроҳаллардың саны есапланғанда еки бөлекше орын алмастырғандағы микроҳаллар бирдей емес деп есапланды. Бир биринен парқы бар бөлекшелердиң усындай модели ***Максвел-Больцман модели*** деп, ал усындай тийкарда алынған статистикалық теория ***Максвел-Больцман статистикасы*** деп аталады.

Бизге бир бөлекшени екиншисинен айырыў белгилери белгили емес. Себеби анықлама бойынша барлық бөлекшелер бирдей. ***Базы бир ҳалларда турған еки бирдей болған бөлекшени көз алдымызға елеслетемиз. Бундай жағдайда усы еки бөлекше орын алмастырғанда физикалық ситуацияда ҳеш нәрсениң өзгермейтуғынлығы түсиникли нәрсе***.

Егер еки электрон алып қаралса олардың бир биринен парқының жоқлығы өз өзинен түсиникли. Егер бөлекшелерди бир биринен парқы жоқ деп есапласақ, микроҳаллар санын есаплаўдың Максвел-Больцман моделинендегиден өзгеше басқа усыллардан пайдаланыў керек.

Бозе-Эйнштейн менен Ферми-Дирак моделлери. Бөлекшелердиң бир биринен парқы жоқ деп қаралатуғын моделлер Бозе-Эйнштейн менен Ферми-Дирак моделлери болып табылады.

Соның менен бирге микроҳалларға бөлекшелердиң қатнасы бойынша бул моделлер бир биринен айрылады. Берилген ҳалда тек ғана бир бөлекше бола алады деп есапланатуғын моделди Ферми-Дирак модели деп атаймыз. Ал Бозе-Эйнштейн моделинде берилген ҳалда қәлеген сандағы бөлекше турыўы мүмкин. Дәлирек айтқанда Бозе-Эйнштейн моделинде ҳәр бир квант ҳалында қәлеген сандағы бөлекше жайласыўы мүмкин, ал Ферми-Дирак моделинде - тек бир бөлекшеден артық емес. Ҳалдың тек ғана энергиясының мәниси бойынша емес, ал басқа да параметрлер менен тәрипленетуғынлығын атап өтемиз. Мысалы бирдей энергиялы, бирақ бөлекшениң импульсиниң бағыты бойынша айрылатуғын ҳаллар ҳәр қыйлы ҳаллар болып табылады. Сонлықтан дәлирек түрде былай тастыйықлаймыз: **Бозе-Эйнштейн моделинде ҳәр бир квант ҳалында қәлеген сандағы, ал Ферми-Дирак моделинде тек ғана бир бөлекше тура алады**. Бозе-Эйнштейн моделине тийкарланған статистикалық теория **Бозе-Эйнштейн статистикасы** деп аталады.

Максвел-Больцман статистикасы формуласы Бозе-Эйнштейн ҳәм Ферми-Дирак статистикалары формулаларының шектеги дара жағдайы болып табылады. Реал бөлекшелер бир биринен парқы жоқ, сонлықтан да олар Максвелл-Больцман моделине сәйкес келмейди ҳәм яки Бозе-Эйнштейн, яки Ферми-Дирак статистикасына бағынады. В.Паули тәрепинен пүтин спинге ийе бөлекшелердиң Бозе-Эйнштейн, ал ярым пүтин спинге ийе бөлекшелердиң Ферми-Дирак статистикасына бағынатуғынлығы анықланды. Максвелл-Больцман статистикасына бағынатуғын бөлекшелер жоқ. Бирақ соған қарамастан бул статистика көпшилик жағдайларда көп бөлекшелерден туратуғын системалардың қәсийетлерин дурыс тәриплейди. **Себеби бөлекшелер тура алатуғын ҳаллар саны усы ҳалларда турыўы мүмкин болған бөлекшелер санынан әдеўир артық болған жағдайларда Бозе-Эйнштейн ҳәм Ферми-Дирак статистикаларының формулалары Максвелл-Больцман статистикасы формуласына өтеди** (басқа сөз бенен айтқанда бир ҳалға сәйкес келиўши бөлекшелердиң орташа саны аз болған жағдай).

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

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

Бөлекшениң E_i энергиясына ийе болыўының итималлығы

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

формуласы менен анықланады. Бул жерде A = $e^{-\alpha}$ нормировкалаўшы турақлы. Бул формула микроканоник системаға тийисли. Усы формуладан $dxdydzdv_xdv_ydv_x$ көлем элементиндеги $(dxdydzdv_xdv_ydv_x)$ ноқаты жанында бөлекшелердиң саны

$$dn(dxdydzdv_xdv_ydv_x) = A\exp[-\beta(E_k + E_p)]\ dxdydzdv_xdv_ydv_x.$$

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

$$dn\ (dxdydzdv_xdv_ydv_x) = A\exp\{[mv^2/2 + E_p]/(kT)\}\ dxdydzdv_xdv_ydv_x \qquad (13\text{-}1)$$

Бул формула ***Максвел-Больцман бөлистириўи формуласы*** деп аталады.

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

$$dn\ (x, y, z) = A_1 \exp[-E_p(x, y, z)/(kT)]\, dxdydz, \qquad (13\text{-}2)$$

$$dn\ (v_x, v_y, v_z) = A_2 \exp[m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)/(2kT)]\, dv_xdv_ydv_z. \qquad (13\text{-}3)$$

A_1 ҳәм A_2 лер нормировкалаўшы турақлылар. (13-2) менен (13-3) сәйкес Больцман ҳәм Максвелл бөлистириўлерин береди.

Максвелл-Больцман бөлистирилиўин Максвелл ҳәм Больцман бөлистириўлерин бир бирине көбейтиў жолы менен формал түрде алыў мүмкин. Бирақ бундай жағдайда ең тийкарғы орында турған бөлекшелердиң бир биринен парқланатуғынлығы дыққаттан тыста қалады.

Физикалық жақтан бул аўҳалдың орын алыўы қәтелик болып табылады. Себеби тәбиятта бир биринен парқланатуғын бөлекшелер жоқ ҳәм олар я Бозе-Эйнштейн, я Ферми-Дирак бөлистирилиўи бойынша тәрипленеди. Бирақ классикалық физиканың ең көп ушырасатуғын ситуацияларында Ферми-Дирак ҳәм Бозе-Эйнштейн бөлистирилиўлери Максвелл-Больцман бөлистирилиўи менен сәйкес келеди. Усының салдарынан бал бөлистирилиў классикалық статистикалық физиканың тийкарғы бөлистирилиўи болып есапланады.

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

Бөлекшелер бир биринен өзгеше деп есапланған жағдайдағы микроҳаллар санын есаплаў Максвелл-Больцман бөлистириўине алып келеди. Бул бөлистириў функциясы классикалық статистиканың тийкарғы бөлистириў функциясы болып табылады.

Сораў:	Тәбиятта бир биринен ажыралатуғын бөлекшелер болмайды. Сонлықтан Максвелл-Больцман бөлистириў функциясы қандай да бир реал бар бөлекшелерге тийисли емес. Бирақ соған қарамастан бул бөлистириў функциясы классикалық статистикалық физиканың тийкарғы бөлистириў функциясы болып табылады ҳәм реал бөлекшелерден туратуғын системалар ушын табыслы түрде қолланылады. Бул қалай түсиндириледи?

14-§. Термодинамиканың биринши басламасы

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

Көп бөлекшелерден туратуғын системалар базы бир улыўмалық нызамларға (мысалы энергияның сақланыў нызамы) бағынады. Бул нызамларды термодинамиканың басламалары деп атайды. Системаның макроскопиялық ҳалы усы системаға толығы менен қатнасы бар ҳәм анық мәниске ийе параметрлер менен тәрипленеди. Тутасы менен алынғанда системаның қәсийетлери термодинамиканың басламалары тийкарында феноменологиялық түрде тәрипленеди. 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 денелердиң қәсийетлери феноменологиялық изертлеўден ибарат.

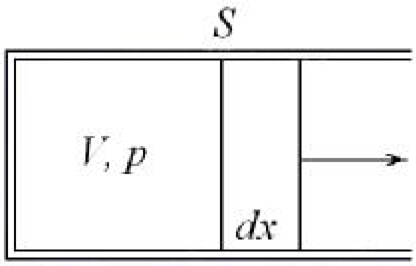
Термодинамика үш басламаға тийкарланады. Биринши баслама термодинамика тәрепинен үйренилип атырған қубылысларға энергияның сақланыў нызамын

қолланыўдан ибарат. Екинши баслама термодинамикада үйренилетуғын процесслердиң бағытын анықлайды. Үшинши баслама термодинамикалық температураның нолине жетиўдиң мүмкин емеслиги тийкарында процесслерге шек қояды.

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

$$\delta A = p\,dV\ . \qquad (14.1)$$

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



14-1 сүўрет.

Жумыс ушын аңлатпа алыў мақсетинде қолланылатуғын сүўрет.

Егер идеал газдиң орнына басқа қурамалы газ алынған болса онда система үстинен ямаса система тәрепинен исленген жумыстың islениўиниң басқа да усыллары орын алған болыўы мүмкин екенлиги көриўге болады. Усы процесслердиң 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 жумыс исленди деп айтыўға болмайды***.

Системаға жыллылық бериў арқалы энергия бериўди мысал ретинде көрейик. Бул жағдайда система үстинен жумыс исленди деп айтыўға болмайды ҳәм макроскопиялық параметрлер жыллылық бериўдиң нәтийжеси сыпатында өзгереди.

Улыўма жағдайда жумыс ушын аңлатпа төмендегидей түрге ийе болады:

Жумысқа байланыслы өзгеретуғын параметрлерди μ_1, μ_2, μ_3... деп белгилейик. μ_i параметри шексиз киши өзгерсе $\delta A = f_i \mu_i$ жумысы исленеди. Бул жерде f_i улыўмаласқан күш. Белгилер (14.1) дегидей етип алынады. ***Егер жумыс система үстинен исленсе δA терис мәниске ийе болады***.

Толық жумыс:

$$\delta A = f_1\mu_1 + f_2\mu_2 + f_3\mu_3 + \cdots \qquad (14.2)$$

$f_i\mu_i$ ағзалары арасына (14.1) де киргизилген деп есаплаймыз. Мысалы улыўмаласқан күш $f = p$ ал улыўмаласқан координата $\mu_1 = V$, яғный $d\mu_1 = dV$. Бирақ әдетте эпиўайылық ушын (14.1) түриндеги жазыў қолланылады. (14.2) деги кейинги ағзалар қалдырылып кетеди. Усыған байланыслы базы бир мысаллар келтиремиз.

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

$$\delta A = -f\, dl\ .$$

Бул формуладағы f күштиң абсолют мәниси. Стержень созылғанда система үстинен жумыс исленеди. Сонлықтан минус белгиси қойылған.

dq зарядын U потенциаллар айырмасына ийе ноқатлар арасында көширгенде исленген жумыс

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

Бул мысал (14.2) деги улыўмаласқан күшлер менен координаталар әдеттеги күшлер менен координаталарды еске түсирмеўи мүмкин екенлиги көрсетеди.

Жыллылық. Эксперименттен еки дене бир бири менен тийисип турғанда олардың жыллылық ҳалының 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 алынатуғын болса терис етип алынады.

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

Ишки энергия. ***Системадағы бөлекшелердиң мүмкин болған қозғалысларының барлық түрлери ҳәм олардың бир бири менен тәсир етисиўине байланыслы болған, соның менен бирге системаны қураўшы бөлекшелердиң өзлери де қурамалы болған жағдайда сол бөлекшелерди қураўшы бөлекшелердиң қозғалыслары ҳәм өз-ара тәсир етисиўлери энергияларының жыйнағы системаның ишки энергиясы деп аталады***. Бул анықламадан системаның масса орайының қозғалысы менен байланысқан кинетикалық энергиясы, системаның сыртқы потенциал майданындағы потенциал энергиясы ишки энергияға кирмейтуғынлығы келип шығады.

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

Параметрлерди ишки ҳәм сыртқы деп екиге бөледи. Сыртқы параметрлер деп система ушын сыртқы жағдайларды анықлайтуғын параметрлер айтылады. Ал ишки параметрлер деп сыртқы параметрлер белгили бир жағдайлар туўдырғандағы система ишинде қәлиплесетуғын жағдайларды тәриплейтуғын шамалар айтылады. Мәселен газдиң көлеми V параметри арқалы белгиленеди. Бул сыртқы параметр. Ал усы көлем ишинде p анық басымы орнайды. Бул ишки параметр.

Басқаша ситуацияны қарайық. Көлем қозғалыўшы поршень тәрепинен шекленген болсын. Поршенди қозғалтыў арқалы биз басымды өзгертемиз. 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 ҳәм исленген жумыс ушын энергияның сақланыў нызамы былай жазылыўы мүмкин:

$$\delta Q = dU + \delta A\,. \tag{14.3}$$

(14.3) түрдеги энергияның сақланыў нызамы термодинамиканың биринши басламасы деп аталады. Был сақланыў нызамының механикадағы энергияның сақланыў нызамынан айырмашылығы шексиз киши жыллылық муғдары δQ дың барлығында болып табылады. Энергияның усы формасының қозғалысын ҳәм айланысын үйрениў термодинамиканың тийкарғы предметин қурайды.

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

$$\delta Q = dU + p\,dV. \tag{14.4}$$

Механикадағы сыяқлы (14.3) процесстиң раўажланыў бағытын анықлай алмайды. Бул аңлапта процесс жүрген жағдайда усы шамалардың қалайынша өзгеретуғынлығын билдиреди.

Механикада қозғалыс қозғалыс теңлемеси жәрдеминде тәрипленеди. Термодинамикада болса процеслердиң раўажланыў бағыты термодинамиканың екинши басламасы жәрдеминде анықланады.

Мысаллар келтиремиз:

Басымы $9{,}8 \cdot 10^4$ Па, температурасы болған 1 л гелийдиң ишки энергиясын есаплайық.

Шешими: Теңдай бөлистирилиў нызамы бойынша гелийдиң ҳәр бир атомы ушын орташа $\langle\varepsilon\rangle = \frac{3}{2}kT$ энергиясы сәйкес келеди. V көлемде $n = \frac{Vp}{kt}$ бөлекше бар. Демек 1 л гелийдиң ишки энергиясы

$$U = \frac{3}{2}kT\frac{Vp}{kT} = \frac{3Vp}{2} = 147 \text{ Dj}.$$

Термодинмиканың биринши басламасы қандай да бир процесстиң өтиўин анықламайды. Бирақ қандай да бир процесс жүретуғын болса, бул процесстиң биринши басламасын қанаатланыдырыўы керек. Термодинамиканың биринши басламасының жәрдеминде анаў ямаса мынаў процесстиң өзгешеликлери изертленеди.

Термодинамиканың биринши басламасы жыллылық қатнасатуғын процесслер ушын энергияның сақланыў нызамының аңлатпасы болып табылады. Жумыс макроскопиялық параметрлердиң өзгериўи менен жүретуғын жыллылықтың берилиўи менен байланыслы, ал жыллылықтың берилиўи молекулалық қозғалыс энергиясының берилиўи менен әмелге асады. Усындай жағдайлардағы макроскопиялық параметрлердиң өзгериси молекулалық қәддилердеги энергиялық шараятлардың өзгерисиниң нәтийжеси болып табылады.

Р.Фейнман бойынша термодинамика нызамлары:

Биринши нызам

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

$$dQ + dW = dU\ .$$

Екинши нызам

Бирден бир нәтийжеси резервуардан жылылық алып оны жумысқа айландыратуғын процесстиң болыўы мүмкин емес.

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

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

Системаның энтропиясының анықламасы

Егер системаға T температурасында қайтымлы түрде ΔQ жыллылығы келип түсетуғын болса, онда усы системаның энтропиясы $\Delta S = \frac{\Delta Q}{T}$ шамасына артады.

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

Қайтымлы процесслерде системаның барлық бөлимлериниң (жыллылық резервуарларын да есапқа алғанда) энтропиясы өзгермейди.

Қайтымлы болмаған өзгерислерде система энтропиясы барқулла өседи.

15-§. Дифференциал формалар ҳәм толық дифференциаллар

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

Дифференциал формалар. Термодинамиканың биринши басламасын еске түсиремиз:

$$\delta Q = dU + p\, dV. \tag{13-3}$$

Бул аңлатпада шексиз киши шамалар болған δQ, dU ҳәм δA лар ҳәр қыйлы белгилер менен белгиленген (Q менен A лардың алдында δ, ал U дың алдында d). Усындай етип белгилеў зәрүрлилиги усы шексиз киши шамалардың қәсийетлериндеги айырмаға байланыслы. Мейли базы бир ғәрезсиз өзгериўши шамалар берилген болсын. Дәслеп бир ғәрезсиз өзгериўши x мысалын қараймыз. Бул шаманың дифференциалы dx. $f(x)dx$ шексиз киши шама болсын. $f(x)$ ықтыярлы функция. Усы шексиз киши $f(x)dx$ шамасын төмендегидей етип бир биринен dx қашықлығында турған еки ноқат аралығындағы базы бир $F(x)$ функциясының өсими сыпатында қараўға бола ма деп сораў бериледи:

$$f(x)dx = F(x + dx) - F(x)? \tag{15.1}$$

Басым көпшилик жағдайларда усындай етип қараў мүмкин. Математикалық таллаў курсында

$$F(x) = \int f(x)dx \tag{15.2}$$

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

$$dF(x) = f(x)\, dx \tag{15.3}$$

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

Еки өзгермели шама болған жағдайлардың көпшилигинде басқаша жағдайға ийе боламыз.

Мейли еки өзгериўши ушын шексиз киши шамаға ийе болайық:

$$\sigma = P(x, y)dx + Q(x, y)dy. \tag{15.4}$$

Бул жерде $P(x, y)$ ҳәм $Q(x, y)$ функциялары x ҳәм y лердиң 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 ҳәм Q ларда мүмкин емес екенлиги математикалық таллаў курсында дәлилленеди.

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

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

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

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

(15-5) теңлиги төмендегиге айланады:

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

x ҳәм y лер ғәрезсиз шамалар болғанлықтан (15-7) ден

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

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

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

Аралас туўынды дифференциаллаў тәртибинен ғәрезли емес. Сонлықтан

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

ҳәм (15-9) дан аламыз:

$$\frac{\partial P}{\partial y} = \frac{\partial Q}{\partial x} \tag{15-10}$$

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

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

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

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

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

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

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

Егер өзгермели шама x базы бир системаның ҳалын тәриплесе, (15-4) түриндеги шексиз киши шама F функциясының толық дифференциалы болса, онда

F ***функциясы ҳал функциясы болып табылады. Бул функция системаның берилген ҳалы ушын анық мәниске ийе болады, функцияның бул мәниси системаның усы ҳалға қандай жол ямаса усыл менен келгенлигине байланыслы емес***.

Ҳал функциялары усы ҳалдың әҳмийетли тәриплемелери болып табылады.

Сораўлар: Ишки энергия сыяқлы жыллылық та молекулалар қәддиндеги энергиялық шәртлерге байланыслы. Олардың айырмасы нелерден ибарат?
Қандай шараятларда дифференциал формалар толық дифференциал болып табылады ҳәм ҳал функциясы дегенимиз не?
Ҳал функциясының қайсы қәсийетин ең әҳмийетли қәсийети деп атаймыз?

16-§. Қайтымлы ҳәм қайтымсыз процесслер

Процесслер. Тең салмақлы емес ҳәм тең салмақлы процесслер. Қайтымлы ҳәм қайтымсыз процесслер.

Процесслер. Системаның тең салмақлық ҳалы макроскопиялық параметрлер болған p, V ҳәм T лардың мәнислери менен тәрипленеди. Бирақ термодинамикалық қараў рамкасында идеал газдың не екенлиги еле анықланған жоқ.

Идеал газ Бойл-Мариотт нызамына бағыныўға бағдарланған талап тийкарында анықланады. Атап айтқанда белгили бир массадағы идеал газдиң басымы менен көлеминиң көбеймеси тек температураға байланыслы болады.

Процесс деп системаның бир тең салмақлық ҳалдан екиншисине өтиўине, яғный p_1, V_1 *ҳәм* T_1 *параметрлеринен* p_2, V_2 *ҳәм* T_2 *параметрлерине өтиўге айтамыз*. Бул жерде еки ҳалдың да тең салмақлы ҳал болыў талабы тийкарғы орында турады.

p_1, V_1, T_1 ҳалын A ҳалы, ал p_2, V_2 ҳәм T_2 параметрлери менен белгиленген ҳалды B ҳәрипи менен белгилейик. Бундай жағдайда A ҳалынан B ҳалына өтиў процессин ($A\rightarrow B$ процессин) әдетте туўры, ал $B\rightarrow A$ процессин ***кери процесс*** деп атаймыз.

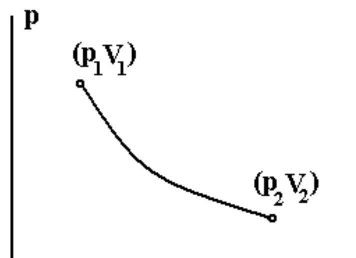
Тең салмақлық емес процесслер. Мәйли басқа көлемге ийе ҳалға өтиў керек болсын. Егер усы өтиў әсте ақырынлық пенен жүргизилмесе көлем бойынша басымның турақлылығы, соның менен бирге температураның турақлылығы бузылады. Ҳәр бир ноқатта ҳәр қандай мәниске ийе болғанлықтан анық басым ҳәм температура ҳаққында да айтыў мүмкиншилиги болмайды. Оннан қала берсе көлем бойынша басым менен тесператураның бөлистирилиўи дәслепки ҳәм ақырғы көлемлерге ғәрезли болып қалмай, өтиўдиң қандай усыл менен әмелге асырылғанлығына да байланыслы. Солай етип усындай процестеги аралықтағы ҳаллардың барлығы да тең салмақлы емес ҳаллар болып табылады. ***Усындай процесс тең салмақлы емес процесс деп аталады.***

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

Қайтымлы ҳәм қайтымсыз процесслер. Қайтымлы процесс деп ақырғы ҳалдан дәслепки ҳалға туўры процессте өткен ҳаллар арқалы кери өтиў мүмкин болған процесске айтамыз.

Қайтымсыз процесс деп ақырғы ҳалдан дәслепки ҳалға сол аралықлық ҳаллар арқалы өтиў мүмкин болмаған процесске айтамыз.



2-12 сүўрет.

Тең салмақлық 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 дениниң ишки энергиясын түсинемиз).

Жоқарыда келтирилген мысал менен бир қатарда қайтымсыз процесске сүйкелистиң салдарынан жыллылықтың алыныўын да көрсетиў мүмкин. Бундай процесстиң қайтымсызлығы болса Томсон-Планк постулатынан келип шығады (Томсон-Планк постулаты бойынша бирден бир нәтийжеси жыллылық резервуарының салқынлаўының есабынан жумыс ислейтуғын айланбалы процесстиң болыўы мүмкин емес).

Тең салмақлық емес процесстиң қайтымсыз процесс екенлиги анық. Соның менен бирге тең салмақлық процесс барлық ўақытта да қайтымлы. Бирақ қайтымлы процесс шексиз әсте ақырынлық пенен жүретуғын процесс деп ойламаў керек. Шексиз әстелик пенен жүретуғын тең салмақлы емес қайтымсыз процесстиң болыўы мүмкин (мысалы қатты денелердеги пластик деформация).

Демек тең салмақлық процессте барлық аралықлық ҳаллар тең салмақлық ҳаллар болып табылады, ал тең салмақлық емес процессте аралықлық ҳаллар ишинде тең салмақлық емес ҳаллар болады. Тең салмақлық процесслер қайтымлы, тең салмақлы емес процесслер қайтымсыз. Шексиз киши тезликлерде жүретуғын процесслер барлық ўақытта қайтымлы ҳәм тең салмақлы болмайды.

Енди системаны өзиниң дәслепки A ҳалынан қандай да бир жоллар менен B ҳалына өткерейик. Бундай процессти туўры процесс деп атайық. Егер бул системаны B ҳалынан A ҳалына туўры процессте өткен жолдан өзгеше жол менен апара алсақ әмелге асырылған процессти ***кең мәнистеги қайтымлы процесс*** деп атаў қабыл етилген. Егер система B ҳалынан A ҳалына тек ғана A $\rightarrow$ B өтиўиндеги жүрген жол менен қайтатуғын болса A $\rightarrow$ B процесси ***тар мәнистеги қайтымлы процесс*** деп аталады.

Барлық квазистатикалық процесслер қайтымлы, соның менен қатар тар мәнистеги қайтымлы процесслер болып табылады. Ҳақыйқатында квазистатикалық процесс тең салмақлық ҳаллар (дурысырағы тең салмақлық ҳалдан шексиз аз парқланатуғын ҳаллар) избе-излигинен турып, шексиз әстелик пенен жүреди. Сол шексиз көп тең салмақлық ҳаллардың биреўин алып қарасақ, системаға сырттан тәсир болмаған жағдайда система бул ҳалда шексиз узақ ўақыт турады. Процесстиң басланыўы ушын системаны сырттан болатуғын тәсирдиң себебинен тең салмақлық ҳалдан шығарыў керек, яғный сыртқы параметрлер менен қоршап турған орталықтың температурасын өзгертиў керек. Квазистатикалық процестиң жүриўи ушын бундай өзгерислер жүдә әсте-ақырынлық пенен жүриўи керек. Себеби система барлық ўақытта тең салмақлық ҳалда ямаса сол тең салмақлық ҳалдан шексиз киши парқланатуғын ҳалда турыўы керек. Нәтийжеде шексиз киши тезлик пенен жүретуғын илеалластырылған процесс алынады. Усындай процесстиң жәрдеминде дәслепки A ҳалынан пүткиллей алыс болған B ҳалына системаны өткериўге, соның менен бирге системаны B ҳалынан A ҳалына қайтадан өткериў мүмкин. Усындай жоллар менен айланбалы процесс аламыз. Ал ***қәлеген квазистатикалық айланбалы процесс туўры бағытта да, кери бағытта да жүриўи мүмкин***.

Теңсалмақлық процессте барлық аралықлық ҳаллар теңсалмақлық ҳаллар, ал теңсалмақлық емес процесслерде аралықлық ҳаллар арасында теңсалмақлық емес ҳаллар болады.

Теңсалмақлық процесслер қайтымлы, ал теңсалмақлық емес процесслер қайтымсыз болып табылады.

Шексиз әстелик пенен жүретуғын процесстиң теңсалмақлық ҳәм қайтымлы болыўы шәрт емес.

Теңсалмақлық ҳал флуктуациялар нәтийжесинде теңсалмақлы емес ҳаллар арқалы өтиў менен жүзеге келеди.

17-§. Жыллылық сыйымлығы

Жыллылық сыйымлығы. Ишки энергия ҳал функциясы сыпатында. Көлем турақлы болғандағы жыллылық сыйымлығы. Басым турақлы болғандағы жыллылық сыйымлығы. Жыллылық сыйымлықлары арасындағы байланыс. Идеал газ жыллылық сыйымлығы теориясының экспериментке сәйкес келмеўи.

Анықлама. Денеге δQ жыллылығы берилсе оның температурасы dT шамасына өзгереди.

$$C = \frac{\delta Q}{dT} \tag{17.1}$$

шамасы ***жыллылық сыйымлығы*** деп аталады. Жыллылық сыйымлығы дененең температурасын 1 К ге көтериў ушын керек болатуғын жыллылық муғдары менен өлшенеди. Жыллылық сыйымлығы дененең массасына байланыслы. Дененең масса бирлигине сәйкес келетуғын жыллылық сыйымлығы ***салыстырмалы жыллылық сыйымлығы*** деп аталады. Заттың молекулаларының 1 молин алған әдеўир қолайлы болады. Бундай жыллылық сыйымлығы моллик жыллылық сыйымлығы деп аталады. **Жыллылық сыйымлығы денеге жылылық бериў ҳәм оның температурасының өзгериў жағдайларының өзгешелигине ғәрезли.**

Мысалы, егер газге δQ жыллылығы берилген жағдайда газ кеңейип жумыс ислесе, оның температурасы газ кеңеймеген жағдайдағыға салыстырғанда киши шамаға көтериледи. Сонлықтан бул жағдайда (17.1) формуласы бойынша газдиң жыллылық сыйымлығы үлкен болады. Демек жыллылық сыйымлығы анық мәниске ийе болмай, қәлеген мәнисти қабыл етиўи мүмкин. Сонлықтан (17.1) бойынша есапланған жыллылық сыйымлығына, усы жыллылық сыйымлығы қандай жағдайларда алынғанлығын қоса айтыў керек.

Ишки энергия ҳал функциясы сыпатында. Ишки энергияның анықламасынан оның системаның қәлеген ҳалында белгили бир мәниске ийе болатуғынлығы көринеди. Бул **ишки энергия U дың ҳал функциясы, ал dU дың толық дифференциал екенлигин** көрсетеди. Усыған байланыслы биз буннан былай ***егер шексиз киши шама толық дифференциал болса, онда сәйкес функция ҳал функциясы болып табылады*** деген анықламаны басшылыққа аламыз. V, p ҳәм T шамалары системаның қәлеген ҳалларында анық мәнислерге ийе болады ҳәм бул ҳалды тәриплейди. Сонлықтан dV, dp ҳәм dT лар толық дифференциаллар болып табылады.

Турақлы көлемдеги жыллылық сыйымлығы. Бул жыллылық сыйымлығы

$$C = \left(\frac{\delta Q}{dT}\right)_V \tag{17.2}$$

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

Көлем турақлы болғанда термодинамиканың биринши басламасы $\delta A = dU + p\, dV$ былайынша жазылады (себеби $p\, dV = 0$):

$$(\delta Q)_V = dU. \quad (17.3)$$

Бул аңлатпа $V = const$ болғанда δQ дыңтолық дифференциал болатугынлыгынан дерек береди, ал

$$C_V = \left(\frac{dU}{dT}\right)_V. \quad (17.3)$$

Буннан $V = const$ болғанда C_V ның ҳал функциясы екенлиги келип шығады. Бул жағдай жыллылық сыйымлығының әҳмийетин сәўлелендиреди.

Турақлы басымдағы жыллылық сыйымлығы. p = const болғанда термодинамиканың биринши басламасы былай жазылады:

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

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

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

ҳал функциясы болып табылады. (17-5) ке кириўши

$$H = U + pV \quad (17\text{-}7)$$

функциясы ***энтальпия*** деп аталады. Энтальпия да ҳал функциясы болып табылады. Сонлықтан (17-6) дағы C_p ушын аңлатпаны былай өзгерте аламыз:

$$C_p = \left(\frac{dH}{dT}\right)_p. \quad (17\text{-}8)$$

Жыллылық сыйымлықлары арасындағы байланыс. Биз қарап атырған термодинамикалық системалар үш макроскопиялық параметрлер p, V ҳәм T менен тәрипленеди. Олар бир биринен ғәрезсиз ҳәм ҳал ***теңлемелери жәрдеминде*** байланысқан. Идеал газ ушын ҳал теңлемеси $pV_m = RT$ теңлиги менен бериледи. Ықтыярлы газ ушын бул шамалар арасындағы байланыс түри белгили емес. Сонлықтан да усы үш шамалар бир бири менен функционлаллық байланыста болады деп жаза аламыз:

$$p = p(T, V). \quad (17\text{-}9)$$

Соның менен бирге қайсы өзгермели ғәрезсиз сыпатында қаралыўына байланыслы $T = T(p, V)$, $V = V(p, T)$ деп жаза аламыз. Егер ғәрезсиз шамалар ретинде V менен T сайлап алынған болса ишки энергия да сол шамалардан ғәрезли болады, яғный U = U(T,V). Толық дифференциал ушын

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV \qquad (17\text{-}10)$$

аңлатпасын $\delta Q = dU + pdV$ формуласына қойып

$$\delta Q = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left[p + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T\right] dV \qquad (17\text{-}11)$$

Ондай жағдайда (16-1) формуласы былай жазылады:

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

Бул теңликтиң оң тәрепиндеги dV/ dT шамасы процесстиң характерине байланыслы. V = const болғанда бул шама нолге тең ҳәм (17-12) C_V ушын (17-4) ке айланады. p = const жағдайында турақлы басымдағы жыллылық сыйымлығы аңлатпасын аламыз:

$$C_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V + \left[p + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T\right]\left(\frac{dV}{dT}\right)_p = C_V + \left[p + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T\right]\left(\frac{dV}{dT}\right)_p. \qquad (7\text{-}13)$$

Демек δQ ушын жазылған (17-11) былай жазылыўы мүмкин:

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

Идеал газдиң жыллылық сыйымлықлары арасындағы қатнас. Анықламасы бойынша идеал газдиң ишки энергиясы температурадан ғәрезли болады, ал газдиң көлемине байланыслы емес. Сонлықтан U = U(T), ал ҳал теңлемеси былай жазылады:

$$V = \frac{RT}{p}. \qquad (17\text{-}15)$$

Сонлықтан

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

(17-16) ны (17-13) ке қойып

$$C_p = C_V + R. \qquad (17\text{-}17а)$$

(17-17а) ***Майер теңлемеси*** деп аталады. Бул теңлемениң еки тәрепин де газдиң моллик массасы M ге бөлсек

$$c_p = c_V + R_0. \qquad (17\text{-}17б)$$

Бул жерде $c_P = C_P / M$, $c_V = C_V / M$, $R_0 = R / M$ = салыстырмалы газ турақлысы.

Идеал газдиң жыллылық сыйымлығы. Мейли идеал газдиң ҳәр бир бөлекшеси i еркинлик дәрежесине ийе болсын. Онда бир бөлекшениң орташа энергиясы $\frac{i}{2}kT$ ға тең болады. 1 молде N_A бөлекше бар. Демек идеал газдиң бир молиниң ишки энергиясы

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

Усыған байланыслы (17-4) ҳәм (17-17а) формулаларынан

$$C_V = \frac{i}{2} R, \quad C_p = \frac{i+2}{2} R. \qquad (17\text{-}19)$$

Тийкарғы жуўмақлар:

Жыллылық сыйымлығы улыўма жағдайларда денениң қәсийетин тәриплемейди. Ол дене менен усы денениң температурасының өзгеретуғын шараятларының тәриплемеси болып табылады. Сонлықтан жыллылық сыйымлығы анық мәниске ийе болмайды. Егер денениң температурасының өзгериў шараятлары анықланып алынса жыллылық сыйымлығы денениң қәсийетиниң тәриплемесине айланады ҳәм анық санлық мәниске ийе болады. Усындай жыллылық сыйымлықларының мәнислери кестелерде келтириледи. Усы жыллылық сыйымлықларының ең әҳмийетлилери турақлы басым менен турақлы көлемде алынған жыллылық сыйымлықлары болып табылады. Жыллылық сыйымлығы процесстиң характерине байланыслы ҳәм шамасы шексиз үлкен терис мәнистен шексиз үлкен оң мәниске шекем өзгериўи мүмкин.

Турақлы басымдағы ҳәм турақлы көлемдеги жыллылық сыйымлығы ҳал функциясы болып табылады.

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

Идеал газ жыллылық сыйымлығы теориясының эксперимент нәтийжелери менен сәйкес келмеўи. Әпиўайы $C_V = \frac{i}{2}R$ ҳәм $C_p = \frac{i+2}{2}R$ формулалары эксперимент пенен бир атомлы ҳәм көп атымлы бирқанша газлер ушын (водород, азот, кислород ҳәм басқалар) өжире температураларында жақсы сәйкес келеди. Олар ушын жыллылық сыйымлығы $C_V = \frac{3}{2}R$ шамасына жүдә жақын.

Бирақ еки атомлы Cl_2 ушын жыллылық сыйымлығы $\frac{6}{2}R$ ге тең болып, оның мәнисин жоқарыда келтирилген көз-қараслардай көз-қарас пенен түсиндириў мүмкин емес (принципинде еки атомлы молекулада C_V я $\frac{5}{2}R$ 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 турады. Жеткиликли дәрежеде сийреклетилген водород гази қәсийети бойынша идеал газдиң қәсийетине жүдә жақын. Еки атомлы газ ушын жоқарыда айтылғандай C_V ның шамасы $\frac{5}{2}R$ ге яки $\frac{7}{2}R$ ге тең ҳәм температурадан ғәрезсиз болыўы керек. Ал

> Ҳақыйқатында тәжирийбе молекулалық водородтың жыллылық сыйымлығының температураға байланыслы екенлигин көрсетеди: төменги температураларда (50 К шамасында) оның жыллылық сыйымлығы $\frac{3}{2}R$ ге, өжире температураларында $\frac{5}{2}R$ ге, ал жоқары температураларда $\frac{7}{2}R$ ге тең болады.

Демек төменги температураларда водород молекулалары ишки қурылысқа ийе емес ноқатлық бөлекшениң, өжире температураларында қатты гантелдиң қәсийетиндей қәсийетке ийе. Бундай гантель илгерилемели қозғалыс пенен қатар айланбалы қозғалысқа да ийе болады. Ал жоқары температураларда болса бундай қозғалысларға тербелмели қозғалыс та қосылады (гантель созылып қысылады). Жуўмақлап айтқанда ***температураның жоқарылаўы менен ҳәр қыйлы еркинлик дәрежелери иске қосылады екен: төменги температураларда тек илгерилемели еркинлик дәрежелери иске қосылған, температураның жоқарылаўы менен айланбалы еркинлик дәрежелери, ал кейин тербелмели еркинлик дәрежелери қозады*** («иске қосылады» ҳәм «қозады» сөзлери бир мәнисте қолланылған, сондай-ақ шын мәнисинде еркинлик дәрежеси емес, ал сол еркинлик дәрежесине сәйкес келиўши қозғалыс қозады).

Бирақ бир режимнен екинши 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 екинши режимге өтиў мүмкиншилиги пайда болады. Бирақ бул режимге барлық молекулалар бирден өтпейди. Температураның жоқарылаўы менен жаңа режимге өткен молекулалардың саны артады. Сонлықтан жыллылық сыйымлығы иймеклиги үзликсиз түрде өзгереди (сүўретте көрсетилген).

Молекулалық водородтың жыллылық сыйымлығының температураға ғәрезлилигин сапалық жақтан түсиндириў. Ийе болатуғын энергияларының дискретлилиги микробөлекшелердиң қозғалысының тийкарғы өзгешелиги болып табылады. Бөлекше қозғалатуғын аймақ шекли болатуғын болса оның энергиясы тек дискрет мәнислерди қабыл етеди. Бул аймақ үлкейген сайын энергия қәддилери арасындағы қашықлық киширейеди. Жеткиликли дәрежедеги үлкен көлемлерде қозғалыўшы бөлекшелердиң 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 қәддилери 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.

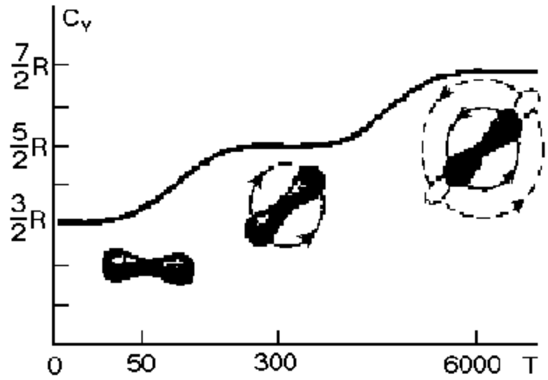
Молекуланың илгерилемели қозғалысына сәйкес келиўши энергия үзликсиз өзгереди деп есаплаймыз. Себеби сийреклетилген газдиң моли ушын қозғалыс аймағы жеткиликли дәрежеде үлкен. Айланбалы ҳәм тербелмели қозғалыс энергиялары квантланған, яғный бундай қозғалыслар энергиялары қәлеген мәниске ийе болмай, тек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

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

Бул жерде ħω атомлардың массасы ҳәм серпимлилик коэффициенти жәржеминде анықланады. $E_0 = \frac{1}{2}\hbar\omega$ энергиясы энергияның ең киши мәнисине тең, яғный бөлекше тынышлықта тура алмайтуғындай қозғалыс нызамы орын алады. Нолинши қәддиниң үстинде бир биринен $\partial\omega$ қашықлықта турған молекуланың энергия қәддилери жайласады.

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:

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



2-13 сүўрет.

Молекулалық водород ушын C_V ның T ға ғәрезлилиги (эксперименттиң нәтийжеси).

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 ҳәм бул жағдайда n = 0, 2, 4, ..., ал ортоводород ушын (ядролардың меншикли моментлери өз-ара параллел) n = 2, 3, 5, ... 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 әҳмийетли орынды ийелейди. Параводород молекулалары ушын $E_0 = 0$ ҳәм E_2 қәддилери арасындағы қашықлық $(\Delta E)_0$ =

$5q_1$, ал ортоводород ушын бундай айырма E_1 ҳәм E_3 қәддилер арасындағы айырма болып $(\Delta E)_1 = 10q_1$ ге тең.

Молекулалар бир бири менен соқлығысқанда илгерилемели, айланыў ҳәм тербелиў еркинлик дәрежелери энергиялары арасында энергия алмасыўы орын алады. Төмен температураларда (яғный $kT << 5q_1$) айланыў ҳәм тербелиў еркинлик дәрежелери қоза алмайды. Бундай жағдайларда молекула ең минималлық тербелис энергиясы (тербелистиң ноллик энергиясы) ҳәм 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 сыйымлығы $(3/2)kT$ ге тең. Температура көтерилгенде илгерилемели қозғалыс энергиясы айланыў қәддилерин қоздырыўға жеткиликли мәниске жетеди ҳәм молекула еркинлик дәрежеси 5 ке тең болған қурамалы бөлекше қәсиетине ийе болады. Айланыў еркинлик дәрежелери иске түсетуғын температура

$$T_{айл} = q_1/k = \hbar/(2J_0k).$$

$T_{ayl} < T < T_{terb}$ (тербелис еркинлик дәрежесииске түсетуғын температураның мәниси) температураларында еки атомлы газдиң жыллылық сыйымлығы $\frac{5}{2}R$ ге, ал T_{terb} тен жоқары температураларда $\frac{7}{2}R$ ге тең.

Төменде айырым еки атомлы газлер ушын $T_{айл}$ ҳәм $T_{тер}$ температураларының мәнислери келтирилген:

температура	водород	Азот	кислород
$T_{айн}$, К	85.5	2.86	2.09
$T_{тер}$, К	6410	3340	2260

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

O_2 молекуласында еркинлик дәрежеси 5 ке тең (демек үш илгерилемели ҳәм еки айланбалы еркинлик дәрежелери есапқа алынған). Моллик жыллылық сыйымлығы $c_p = \frac{i+2}{2}R$. Кислородтың моллик массасы M = 0.032 кг/моль. Онда салыстырмалы жыллылық сыйымлығы

$$c_p = \frac{(i+2)R}{2M} = 798.31/(290.032) \text{ Дж/(кг*К)} = 0.909 \text{ кДж/(кг*К)}.$$

Сораўлар:

Қандай физикалық талқылаўдан идеал газдиң турақлы басымдағы жыллылық сыйымлығының турақлы көлемдеги жыллылық сыйымлығынан артық екенлиги келип шығады?

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

Газдиң жыллылық сыйымлығы усы газ турған салмақ майданына ғәрезли ме?

18-§. Идеал газлердеги процесслер

Идеал газлердеги процесслер. Изобаралық, изохоралық ҳәм 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) ҳәм (p_2, V_2) ноқатларындағы температуралар ҳал теңлемеси жәрдеминде есапланады ҳәм сәйкес $T_1 = p_1 V_1/R$, $T_2 = p_2 V_2/R$. Бундай жағдайда көлемниң үлкейиўи менен басымның турақлы болып қалыўы ушын системаға жыллылық берип турыў зәрүр. Жумыс

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

Жумыстың бул мәниси а) сүўретте көрсетилген. p, T координаталарында да бул процесс туўры сызықлар менен көрсетиледи. Бул өзгериўшилерде жумыстың аңлатпасы төмендегидей болып жазылады:

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

Бул еки түрли етип көрсетиў де бир бири менен теңдей. Бир бирине өтиў ҳал теңлемелери жәрдеминде әмелге асырылады.

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

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

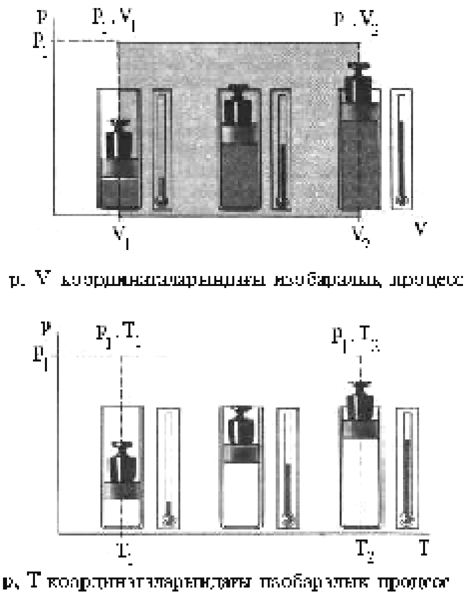
Бул формулада V_t газдиң t температурадағы көлеми, V_o газдиң температура $0\,^0C$ болғандағы көлемниң мәниси, α_V пропорционаллық коэффициент. Экспериментлер егер суўдың ериў температурасын 0^0, ал қайнаў температурасын 100^0 деп алсақ $\alpha_V = 1/273.13^0 = 0.0036613$ град$^{-1}$ ге тең болатуғынлығын көрсетеди.

Гей-Люссак нызамы бойынша $t = -273.13^0C$ температурада газдиң көлеми толық жоғалыўы керек. Бул газдиң өзиниң жоғалыўына сәйкес келеди. Бул жағдайдың өзи де Гей-Люссак нызамының барлық температуралар да орын алмайтуғынлығынан дерек береди. Ҳақыйқатында да $t = -273.13^0C$ температураға шекем салқынлатылғанда барлық газлер дәслеп суйықлыққа, ал кейин қатты денеге айланып кетеди ҳәм бундай ҳалдағы затлар ушын Гей-Люссак нызамы орынланбайды.

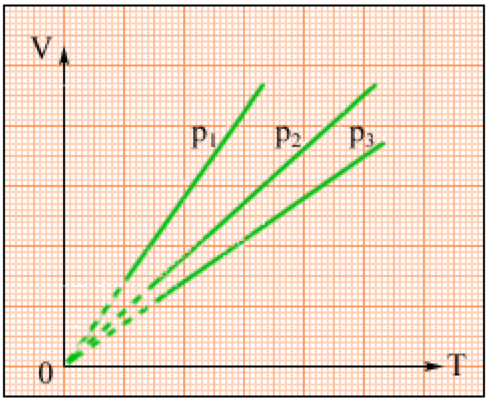
Изохоралы процесс. Бул турақлы көлемде жүретуғын процесс болып табылады. V= const. Изохоралы процесте исленген жумыс нолге тең, яғный

$$A = \int_{(1)}^{(2)} pdV = 0\,. \tag{18-3}$$

Идеал газлерде көлем турақлы болғанда басым температураға туўры пропорционал (Шарль нызамы). Идеал емес газлер ушын Шарль нызамы дәл орынланбайды. Себеби бул жағдайда газге барилген энергияның бир бөлеги молекулалар арасындағы тәсирлесиў энергиясын өзгертиў ушын жумсалады.



2-14 сүўрет.

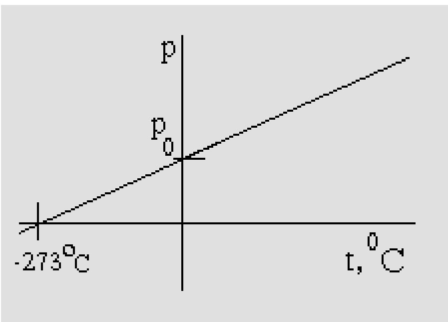


Изобаралардың (V,T) тегислигиндеги қәсийетлери ($p_3 > p_2 > p_1$).

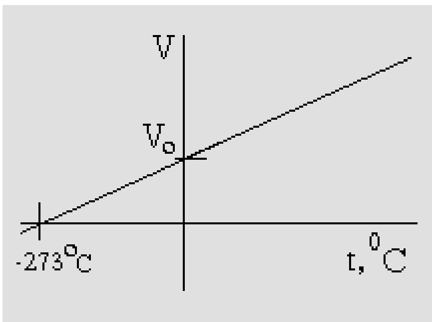
Цельсия шкаласындағы температуралар ушын Шарль нызамы былай жазылады:

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

Бул формуладағы p_t газдиң t температурадағы басымы, p_0 температура нолге тең болғандағы басымы, α_P турақлы коэффициент. Егер суўдың ериў температурасын 0^0, ал қайнаў температурасын 100^0 деп алсақ α_P = $1/273.13^0$ = 0.0036613 $град^{-1}$ ге тең болады.



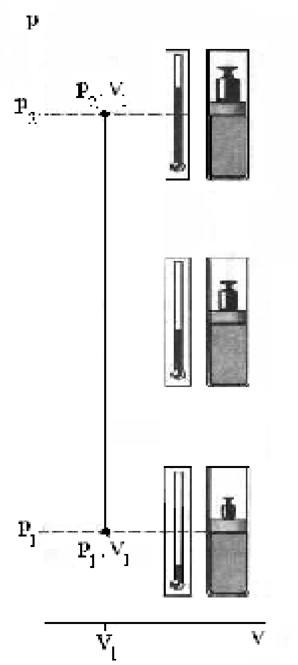
2-15 сүўрет. Шарль нызамы графиги



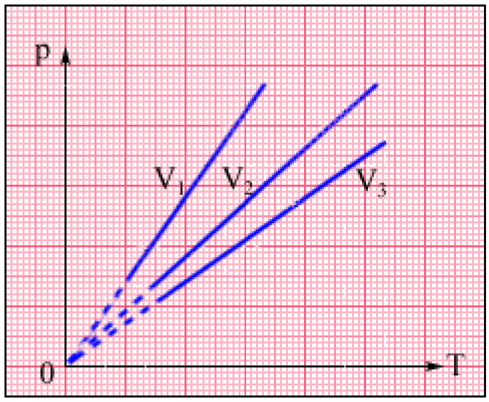
2-16 сүўрет. Гей-Люссак нызамы графиги

Шарль нызамы бойынша t = -273.13 ^{0}C температурада газдиң басымының толық жоғалыўы керек. Бул газдиң өзиниң жоғалыўына сәйкес келеди. Бул жағдайдың өзи де Шарль нызамының барлық температуралар да орын алмайтуғынлығынан дерек береди. Ҳақыйқатында да t = -273.13 ^{0}C температураға шекем салқынлатылғанда барлық газлер дәслеп суйықлыққа, ал кейин қатты денеге айланып кетеди ҳәм бундай ҳалдағы затлар ушын Шарль нызамы орынланбайды.

Жоқарыда келтирилген еки нызамда да егер суўдың ериў температурасын 0^0, ал қайнаў температурасын 100^0 деп алынған температуралар шкаласында $\alpha_V = \alpha_P = 1/273.13^0 = 0.0036613 \ \text{grad}^{-1}$ екенлиги көринип тур. Ал төменде Цельсия шкаласы менен температуралардық абсолют термодинамикалық шкаласы арасында 0 К = 273.13 ^{0}C байланысының бар екенлиги дәлилленеди.



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



(p, T) тегислигиндеги изохоралардың қәсийетлери ($V_3 > V_2 > V_1$).

Изотермалық процесс. Бул процесс турақлы температурада жүреди. T = const. Жумыс:

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

Температура өзгермегенликтен бул процесте идеал газдиң ишки энергиясы өзгермейди. Снолықтан изотермалық процесте системаға берилген жыллылық толығы менен жумыс ислеўге жумсалады.

Температура турақлы болғанда газдиң берилген массасының басымы оның көлемине кери пропорционал. Бул Бойль-Мариотт нызамы деп аталады. Яғный

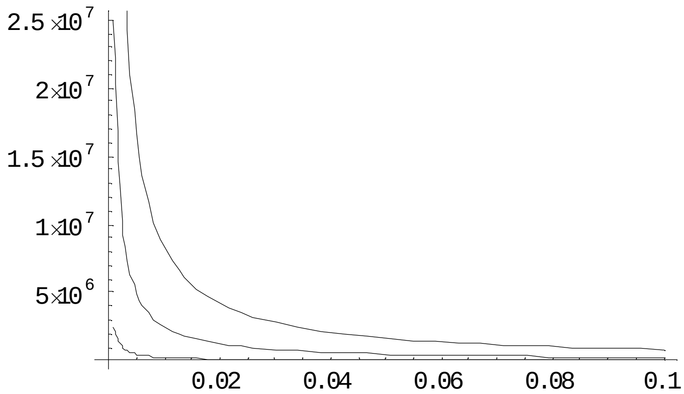
$$pV = \text{const}.$$

Температура турақлы болғанда газдиң берилген m массасы менен p басымы менен V көлеми арасындағы ғәрезлилик график түринде тең қапталлы гипербола менен сүўретленеди (сүўретте көрсетилген). Бул сызықты ***изотерма*** деп атайды. Бойль-Мариотт нызамы жуўық түрдеги нызам болып табылады. Реал газлердиң барлығы да үлкен басымларды бул нызамдағыға қарағанда аз қысылады. Әдетте өжире температураларында ҳәм шамасы атмосфера басымына жақын басымларда газлердиң көпшилиги Бойль-Мариотт нызамына жеткиликли түрде бағынады. Ал басым 1000 ат болғанда, мысалы, азот ушын бул нызамнан аўытқыў 2 есеге барабар болады.

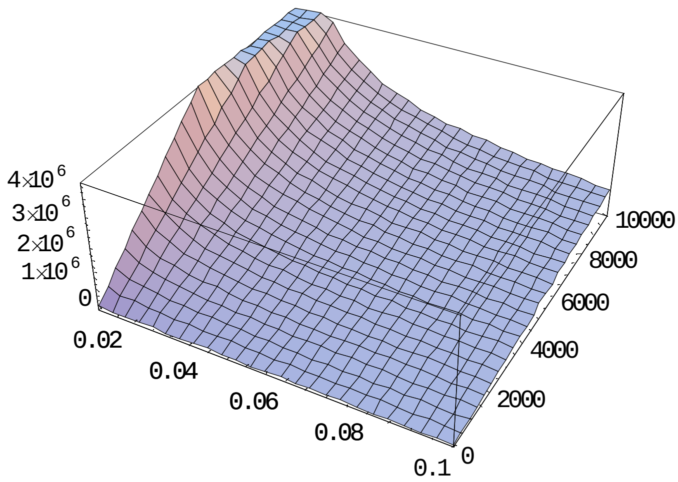
Биз айқын мысалды көрейик. Мейли T1 = 300 K, T2=3000 K, T3=10000 K температураларын алайық. Көлем V ушын 0.001 m^3 тен 0.1 m^3 ге шекемги мәнислерди беремиз. Бундай жағдайда Mathematica 5 программалаў тили ушын

```
Plot[{R*T1/V,R*T2/V,R*T3/V},{V,0.001,0.1}]
```

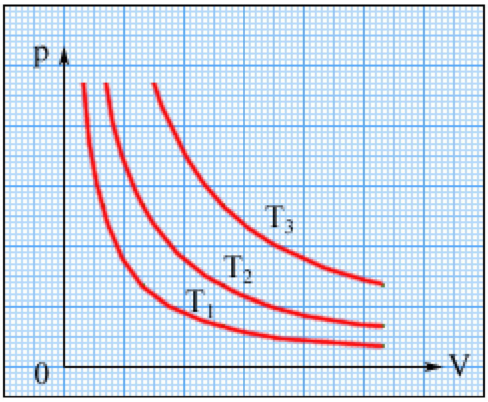
түриндеги программаны жазамыз. Компьютер мына графикти береди:



Енди p, V ҳәм T шамаларының үшеўи де өзгермели болсын ҳәм олардың екеўи мына шеклерде өзгерсин: V көлеми 0.01 m^3 тен 0.1 m^3 ке шекем ҳәм T температурасы 0 ден 10000 градусқа шекем. Бундай жағдайда басым p қалған еки параметр V ҳәм T лардың функциясы сыпатында табылады. Сәйкес программа Plot3D[R*T/V,{V,0.01,0.1},{T,0,10000}] түрине ийе болып, компьютердеги есаплаўлар



графигин береди.



(p, V) тегислигиндеги изотремалардың семейсъвосы (T_3>T_2>T_1)

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

$$C_V dT + pdV = 0. \tag{18-5}$$

dV > 0 де dT < 0 екенлиги көринип тур. Демек кеңейиўде жумыс газдиң ишки энергиясы есабынан исленеди, газ қысылғанда газ үстинен исленген жумыс газдиң ишки энергиясын арттырыў ушын жумсалады.

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

Идеал газ ушын теңлемеден T ушын төмендегидей аңлатпа шығарылады:

$$T = \frac{pV}{C_p - C_V}. \tag{18-6}$$

Бул жерде Мейер теңлемеси $R = C_p - C_V$ пайдаланылған.

(18-5) ти $C_V T$ ға бөлип ҳәм $\gamma = C_p / C_V$ деп белгилеп (γ -адиабата көрсеткиши деп аталады) табамыз:

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

Бул теңлемени интеграллап ҳәм потенциаллап табамыз:

$$TV^{\gamma\text{-}1} = const. \tag{18-8}$$

ҳәм V өзгериўшиллерине өтиў ушын (19-8) ден ҳал теңлемесинен $T = pV / R$ ди қоямыз ҳәм төмендеги теңлемени аламыз:

$$pV^{\gamma} = const. \tag{18-9a}$$

Сол сыяқлы

$$T^{\gamma}p^{\gamma-1} = \text{const}. \tag{18-9б}$$

Адиабаталық процесте исленген жумыс былай есапланады:

$$A = \int_{(1)}^{(2)} pdV = p_1V_1^{\gamma}\int_{(V_1)}^{(V_2)} \frac{dV}{V^{\gamma}} = \frac{p_1V_1^{\gamma}}{1-\gamma}(V_2^{-\gamma+1} - V_1^{-\gamma+1}) = \frac{RT_1}{\gamma-1}\left[1-\left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma-1}\right]. \tag{18-10}$$

Бул аңлатпада $p_1V_1 = RT_1$ екенлиги есапқа алынған.

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

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

Политроплық процесс. Жоқарыда келтирилген барлық процесслер улыўмалық айырмашылыққа ийе - олардың барлығында да жыллылық сыйымлығы турақлы болып қалады. Изохоралық ҳәм изобаралық процеслер жыллылық сыйымлықлары сәйкес C_V ҳәм C_P ға тең. Изотермалық процесте (dT = 0) жылылық сыйымлығы $\pm\infty$ ге тең. Ал адиабаталық процесте жыллылық сыйымлығы нолге тең.

Жыллылық сыйымлығы турақлы болып қалатуғын процесс ***политроп процесс*** деп аталады. Изобаралық, изохоралық, изотермалық ҳәм адиабаталық процесслер политропалық процесстиң дара көринислери болып табылады. Политроп процесстиң графикалық сүўрети болған иймеклик ***политропа*** деп аталады.

Жыллылық сыйымлығы C ның турақлы болып қалыўы ушын термодинамиканың биринши басламасы төмендегидей түрге ийе болыўы керек:

$$CdT = C_VdT + pdV. \tag{18-12}$$

(18-7) ни алыў ушын (18-5) ти не қалған болсақ, (18-12) ни де сондай өзгерислерге ушыратамыз:

$$\frac{dT}{T} + \frac{C_p - C_V}{C_V - C}\frac{dV}{V} = 0. \tag{18-13}$$

(18-13) ти интеграллап

$$TV^{n-1} = \text{const}. \tag{18-14}$$

Бул жерде

$$\frac{C_p - C_V}{C_V - C} = n - 1.$$

Бул T, V өзгермелилериндеги ***политропа теңлемеси*** деп аталады. Бул теңлемеден $T = pV/R$ формуласынан T ны жоғалтып

$$pV^n = \text{const} \qquad (18\text{-}15)$$

теңлемесин аламыз. Бул жерде $n = \dfrac{C - C_p}{C - C_V}$ ***политропа көрсеткиши*** деп аталады.

$C = 0$ ҳәм $\gamma = n$ 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 теңлемелери алынады.

$n > 1$ болған жағдайларда қысылғанда идеал газ қызады, ал $n < 1$ де қысылыў процессинде идеал газ салқынлайды. Ҳақыйқатында да (18-14) ден $n > 1$ де көлем киширейгенде T ның артатуғынлығы, ал $n < 1$ де (дәреже көрсеткиши терис мәниске ийе ҳәм сонлықтан оң дәрежеге ийе V бөлшектиң бөлимине түседи) V ның кемейиўи менен T ның да кемейетуғынлығы көринип тур.

Енди мысаллар келтиремиз.

1. Дәслепки температурасы T_0= 400 K, көлеми V_0=10 л болған гелий адиабаталық режимде кенейтиледи. Нәтийжеде оның басымы $p_0 = 5*10^6$ Па дан $p = 2*10^5$ Па ға шекем киширейеди. Гелийдиң ақырғы көлеми менен температурасын анықлаңыз.

Адиабаталық кеңейиў ушын мынаған ийемиз:

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

Бул жерде гелий ушын $\gamma = \dfrac{C_P}{C_V}$ = 5/3 = 1,66. Буннан ақырғы көлем былайынша анықланады:

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

Басланғыш ҳәм ақырғы ҳаллар ушын идеал газдиң теңлемесин жазып

$$p_0\, V_o = \nu RT, \quad p\, V = \nu RT$$

екенлигине ийе боламыз. Бул теңлемелердиң шеп ҳәм оң тәреплерин ағзама-ағза бөлип

$$T = \frac{pV}{p_0 V_0} T_0 = \frac{2*69}{50*10} 400 \quad K = 110,4 \quad K$$

екенлигин аламыз.

w. Енди газлердеги сестиң тезлигин анықлайық.

Механикада газлердеги сес толқынларының тарқалыў тезлиги ушын төмендегидей формула алынады:

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

Бул жерде ρ арқалы газдиң тығызлығы белгиленген. Басым P болса тығызлық ρ пенен температура T ға да байланыслы болғанлықтан $\frac{dP}{d\rho}$ туўындысын қандай мәнисте түсиниўимиз керек деген сораў келип шығады. Ньютон басым тығызлық пенен Бойль-Мариот нызамы бойынша P/ρ = const түринде байланысқан деп есаплады. Демек сес толқынындағы қысылған ҳәм кеңейген орынларда газдиң температурасы дәрҳәл теңлеседи, сестиң тарқалыўы изотремалық процесс деп есаплаўымыз керек. Бундай болжаў дурыс болатуғын болса $\frac{dP}{d\rho}$ ның орнына дара туўынды $\left(\frac{\partial P}{\partial \rho}\right)_T$ ны алыўымыз керек. Сонлықтан $c = \sqrt{\frac{dP}{d\rho}}$ формуласы Ньютон формуласына өтеди:

$$c_N = \sqrt{\frac{P}{\rho}} = \sqrt{\frac{RT}{\mu}}.$$

Бул формулада μ арқалы газдиң молекулалық салмағы белгиленген. c_N деги N индекси сестиң тезлигиниң Ньютон формуласы менен анықланғанлығын билдиреди. Ҳаўа ушын μ = 28.8, T = 273 K болғанда c_N = 280 м/с, ал тәжирийбе болса c = 330 м/с екенлигин береди.

Бундай айырманың орын алыўы Лаплас (1749-1827) тәрепинен сапластырылды. Ол газде сес толқыны тарқалғанда жыллылық өткизгишликтиң тәсириниң болмайтуғынлығын, сонлықтан жыллылық алмасыўының орын алмайтуғынлығын көрсетти. Сонлықтан газлердеги сес толқынларының таралыўы адиабаталық процесс болып есапланады (Ньютон бойынша изотремалық процесс екенлигин еслетип өтемиз). Бундай жағдайларда $\gamma PdV + VdP = 0$ адиабата теңлемесинен пайдаланамыз. Бул теңлемеге көлем V ның орнына тығызлық ρ ~ 1/V ны пайдалансақ

$$\gamma PdP - \rho dP = 0.$$

Буннан адаиабаталық процесс ушын

$$\frac{dP}{d\rho} = \left(\frac{\partial P}{\partial \rho}\right)_{ад} = \frac{\gamma P}{\rho} = \gamma\left(\frac{\partial P}{\partial \rho}\right)_T.$$

Сонлықтан Ньютон формуласы орнына Лаплас формуласы алынады:

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

Ҳаўа ушын γ = 1.4 екенлигин билемиз. Сонлықтан T = 273 K температурада

$$c_1 = 280\sqrt{1.4}\ \text{м/с} = 330\ \text{м/с}$$

ҳәм бул шама тәжирийбеде 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 анықлаў ушын тийкар бола алады.

Газдеги процесслердиң жүриўи сәйкес сыртқы шараятлардың жаратылыўы менен тәмийинленеди. Бундай жағдайда газди теңсалмақлық ҳаллар арқалы избе-из өтиўге мәжбүрлеймиз деп айта аламыз. Өз-өзине қойылған идеал газ тек ғана шексиз үлкен кеңисликте тарқап кетиўден басқа қәбилетликке ийе емес. Ал реал газде жағдай басқаша болады. Бундай газ көп нәрсеге қәбилетли. Мысалы раўажланыўының белгили этапында Әлем толығы менен газ тәризли зат пенен толған болса керек.

19-§. Идеал газ энтропиясы

Идеал газ энтропиясы. Энтропияның физикалық мәниси. Идеал газлер процеслериндеги энтропияның өзгерисин есаплаў.

Термодинамиканың биринши басламасы аңлатпасының еки тәрепине де T ға бөлип аламыз:

$$\frac{\delta Q}{T} = C_V \frac{dT}{T} + \frac{p}{T} dT. \qquad (19.1)$$

$\frac{dT}{T} = d\ln T$, $\frac{dV}{V} = d\ln V$ екенлиги есапқа алып ҳәм жоқарыдағы теңлемеге $\frac{p}{T} = \frac{R}{V}$ теңлигин қойып аламыз:

$$\frac{\delta Q}{T} = d\left(C_V \ln T + R \ln V\right). \qquad (19.2)$$

Бул теңликтиң оң тәрепи торлық дифференциал. Демек шеп тәрепи $\frac{\delta Q}{T}$ де толық дифференциал болып табылады. Дифференциалы $\frac{\delta Q}{T}$ болып табылатуғын ҳал функциясы энтропия деп аталады ҳәм S белгиси менен белгиленеди. Солай етип

$$dS = \frac{\delta Q}{T}. \qquad (19.3)$$

Тең салмақлы емес, қайтымсыз процесслер ушын dS ти dQ ҳәм T арқалы аңлатыў дурыс болмайды.

(19.3) энтропияның абсолют мәнисин емес, ал оның өзгерисин береди. Бул формуланың жәрдеминде система бир ҳалдан екинши ҳалға өткенде энтропияның қаншаға өзгеретуғынлығы есаплаўға болады. Сонлықтан да энтропияны ықтыярлы аддитив турақлы дәлликке шекем анықланған деп есаплаймыз. Усыған байланыслы энтропияны анықлаўдағы жағдай энергияны анықлаўдағы жағдайға сәйкес келеди. Физикалық мәниске энтропияның өзи емес, ал ***энтропиялардың айырмасы*** ийе болады. Айырым ҳаллардағы энтропияның мәнисин шәртли түрде нолге тең деп алыў қабыл етилген. Бундай жағдайда энтропия аңлатпасын интеграллаўдан келип шығатуғын ықтыярлы турақлының мәнисин анықлап алыў мүмкин.

Абсолют температура T ға бөлинген система тәрепинен алынған жыллылық муғдарын әдетте ***келтирилген жыллылық муғдары*** деп атайды. δQ/T шексиз киши процессте алынған элементар келтирилген жыллылық муғдары, ал $\int \frac{\delta Q}{T}$ интегралы болса шекли процессте алынған ***келтирилген жыллылық муғдары*** деп аталады.

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

Система тәрепинен квазистатикалық жол менен алынған ***келтирилген жыллылық муғдары*** өтиў системаның бир ҳалдан екинши ҳалға өтиў жолынан ғәрезсиз болып, тек ғана системаның дәслепки ҳәм кейинги ҳаллары бойынша анықланады.

Демек системаның энтропиясы ықтыярлы турақлы дәллигинде анықланған ҳал функциясы болып табылады. Анықлама бойынша тең салмақлы болған еки 1 ҳәм 2 ҳалларындағы энтропиялардың айырмасы системаны 1-ҳалдан 2-ҳалға өткериў ушын керекли болған келтирилген жыллылық муғдарына тең. Солай етип 1- ҳәм 2-ҳалларда энтропиялар S_1 ҳәм S_2 арқалы белгиленип анықлама бойынша

$$S_1 - S_2 = \int_{1 \to 2} \frac{\delta Q}{T}.$$

Солай етип анықлама бойынша

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

Бул жерде интеграл системаны шәртли түрде дәслепки ҳал деп аталатуғын ҳалдан биз қарап атырған ҳалға өткеретуғын ықтыярлы квазистатикалық процесс ушын алынады. S тиң дифференциалы ушын

$$dS = \left(\frac{\delta Q}{T}\right)_{kvst}$$

аңлатпасына ийе боламыз. δ1 дың қандай да бир функцияның дифференциалы емес екенлигин атап өтилген еди. Бирақ $dS = \left(\frac{\delta Q}{T}\right)_{kvst}$ формуласы система тәрепинен квазистатикалық жол менен алынған δQ жыллылығы T ға бөлингеннен кейин ҳал функциясы - энтропияның толық дифференциалына айланады.

Мысал ретинде идеал газ молекулаларының бир молиниң энтропиясын есаплаймыз.

Идеал газ қатнасатуғын шексиз киши квазистатикалық процесс ушын

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

аңлатпасын жазамыз.

Буннан

$$dS = \frac{\delta Q}{T} = C_V(T)\frac{dT}{T} + R\frac{dV}{V},$$

$$S = \int C_V(T)\frac{dT}{T} + R\ln V.$$

Егер жыллылық сыйымлығы C_V температурадан ғәрезсиз болса аңлатпа жеңил интегралланады:

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

Егер газдиң ν моли ушын жазатуғын болсақ мына аңлатпаны аламыз:

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

Бул аңлатпа алынғанда газдеги молекулалар саны өзгермейди деп есапланғанлығын умытпаўымыз керек. Сонлықтан энтропия ушын жазылған аңлатпадағы ***аддитив турақлы газдеги бөлекшелер санына ғәрезли болыўы мүмкин***. Бул турақлыны анықлағанда энтропия S ти бөлекшелер санына (ямаса моллер саны ν ге) пропорционал етип алыў керек. Бул шәртке төмендегидей аңлатпа сәйкес келеди:

$$S = \nu\left[C_V \ln T + R\ln\frac{V}{\nu} + \mathrm{const}\right]$$

ямаса

$$S = \frac{N}{N_{Ав}}\left[C_V \ln T + R\ln\frac{V}{\nu} + \mathrm{const}\right].$$

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 береди.

Егер квазистатикалық процесс адиабаталық процесс болып табылатуғын болса $\delta Q = 0$, соған сәйкес $dS = 0$, $S = \mathrm{const}$. Демек квазистатикалық адиабаталық процесс турақлы энтропияда жүретуғын процесс болып табылады. Солықтан бундай процессти ***изоэнтропиялық*** процесс деп те атайды.

Энтропияның физикалық мәниси. (19.2) формуласын изотермалық процестеги энтропияның өзгерисин есаплаў ушын қолланамыз. Бул жағдайда газдиң энергиялық ҳалы өзгериссиз қалады, ал характеристикалырдың мүмкин болған өзгерислери көлемниң өзгерисине байланыслы. Бул жағдай ушын

$$dS = R\ d1nV \qquad (19.4)$$

ҳәм, сәйкес

$$\int_{(1)}^{(2)} dS = R \int_{(1)}^{(2)} d\ln V\,. \qquad (19.5)$$

Интеграллаўдан кейин

$$S_2 - S_1 = R\left(\ln V_2 - \ln V_1\right) = R \ln \frac{V_2}{V_1}\,. \qquad (19.6)$$

Бул формуланы буннан былай түрлендириў ушын тең салмақлық ҳалдағы газ ийелеп турған көлем менен кеңисликтеги микроҳаллар саны арасындағы байланысты пайдаланыў керек. Бул байланыс (5-6) формуласы $\left[\Gamma_0 = N!/(N - n)!\right]$ менен бериледи. Бир молдеги бөлекшелер саны Авагадро саны N_A ға тең. Сонлықтан (19.6) ға кириўши V_1 ҳәм V_2 көлемлери ушын (5-6) формула төмендеги түрге ийе болады:

$$\Gamma_{01} = \frac{N_1!}{\left(N_1 - N_A\right)!}, \quad \Gamma_{02} = \frac{N_2!}{\left(N_2 - N_A\right)!}\,. \qquad (19.7)$$

Бул жерде $N_1 = \frac{V_1}{l^3}$, $N_2 = \frac{V_2}{l^3}$, $l = 10^{-10}$ м. Сонлықтан (5-11) Стирлинг формуласын пайдаланып

$$\frac{\Gamma_{02}}{\Gamma_{01}} = \frac{N_2!(N_1 - N_A)!}{N_1!(N_2 - N_A)!} \cdot \frac{(N_2/e)^{N_2}[(N_1 - N_A)/e]^{N_1 - N_A}}{(N_1/e)^{N_1}[(N_{21} - N_A)/e]^{N_2 - N_A}}\,. \qquad (19.8)$$

аңлатийе боламыз

Күшли қысылмаған газ изертленеди. Онда $N_1 >> N_A$, $N_2 >> N_A$. Сонлықтан дәрежедеги N_1 менен N_2 ге салыстырғанда N_A ны есапқа алмаўға болады. (19.8) диң орнына аламыз:

$$\frac{\Gamma_{02}}{\Gamma_{01}} \cdot \left(\frac{N_2}{N_1}\right)^{N_A} = \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{N_A}\,. \qquad (19.9)$$

(18-9) ды логарифмлесек

$$\ln\frac{V_2}{V_1} = \frac{R}{N_A} \cdot \ln\frac{\Gamma_{02}}{\Gamma_{01}}\,. \qquad (19.10)$$

Бул аңлатпаны (18-6) ға қойсақ

$$S_2 - S_1 = \frac{R}{N_A} \cdot \ln\frac{\Gamma_{02}}{\Gamma_{01}} = k\ln\Gamma_{02} - k\ln\Gamma_{01}\,. \qquad (19.11)$$

Бул аңлатпада $\frac{R}{N_A} = k$ арқалы Больцман турақлысы белгиленген.

(19.11) формуласының түри мынадай пикирдиң туўылыўына алып келеди:

Энтропия қарап атырған мактроҳалды пайда ететуғын микроҳаллар санының логарифми менен анықланады:

$$S = k \ln \Gamma. \qquad (19.2)$$

Бул теңлик Больцман формуласы деп аталады.

Жоқарыда келтирилген талқылаўлар Больцман формуласының дәлили болып табылмайды. Бул формула: 1) идеал газ ҳәм кеңисликтеги микроҳаллар; 2) қайтымлы процесслер ушын дурыс. (19.12) ге ықтыярлы турақлы санды қосып қойыў мүмкин. Бирақ бул турақлы саннық мәнисин биз нолге тең деп есапладық.

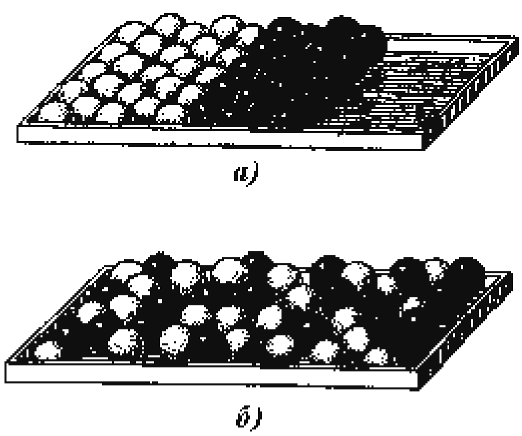
(19.12)-формула энтропияға көргизбели түр береди:

Система қанша дәрежеде тәртипке салынған болса, макроҳалды пайда ететуғын микроҳаллар саны соншама дәрежеде аз болады. Демек энтропия системаның тәртипке салыныўының өлшеми болып табылады. Система тең салмақлық ҳалға келгенде энтропия өзиниң максимум мәнисине жетеди.

Демек өз-өзине қойылған система тең салмақлық ҳалына қарай қозғалады, яғный өз-өзине қойылған системада энтропияның мәниси кемеймейди. Бул термодинамиканың екинши басламасының анықламаларының бири болып табылады.

Энтропия менен системадағы тәртипсизликтиң байланысы ҳаққында бирқанша мысаллар келтиремиз.

Механикалық энергияны жыллылық энергиясына айландырыў тәртипли қозғалыс энергиясын тәртипсиз қозалыс энергиясына айландырыў болып табылады. Бир бирине қарама-қарсы болған бул еки процесстиң теңдей ҳуқыққа ийе емес екенлигин аңсат түсиниўге болады. Тәртипли қозғалыс энергиясын тәртипсиз қозғалыс энергиясына айландырыў тәртипсиз қозғалыс энергиясын тәртипли озғалыс энергиясына айландырыўдан салыстырмас дәрежеде жеңил.



2-18 сүўрет. Тәртип пенен тәртипсизлик арасындағы қайтымсызлықты сәўлелендиретуғын сүўрет.

Келеси мысал бул жағдайды аңсат түсиндиреди. Қара ҳәм ақ шариклер салынған қутыны көз алдымызға келтиремиз (сүўретте көрсетилген). Дәслеп қара шариклер қутының бир тәрепинде, ал ақ шариклер қутының екинши ярымында жайласқан болсын. Қутыны силксек шариклер араласып кетеди. Қутыны әиўайы сикиў шариклерди толық тәртипсизликке алып келди. Бирақ усындай силкиў менен шариклердиң жайғасыўларындағы тәртипти қайта тиклей алмаймыз.

Бундай өзине тән қайтымсызлық қәлеген молекулалық системада анық көринеди.

Усы қубылыс пенен жыллылық процесслердиң қайтымсызлығы байланыслы: бундай процесслер тәртипсизликлердиң артыўы бағытында жүреди. Демек жыллылық процесслериниң қайтымсызлығы тәртип пенен тәртипсизликтиң қайтымсызлығы менен тиккелей байланыслы екен деп жуўмақ шығарамыз.

Идеал газ процеслериндеги энтропияның өзгериўин есаплаў. Есаплаў (19.3) ти есапқа алыў менен (19.2) тийкарында жүргизиледи:

$$dS = d\left(C_V \ln T + R \ln V\right). \tag{19.13}$$

Изотермалық процестеги энтропияның өзгериси (19.6) формуласы жәрдеминде әмелге асырылады. Көлем үлкейгенде энтропия өседи, кишрейгенде - кемейеди. Бул нәтийжени аңсат түсиниўге болады: көлем үлкейгенде бөлекшелер ушын орынлар, демек микроҳаллар саны көбейеди.

Изохоралы процесте (dV=0)

$$S_2 - S_1 = C_V \ln \frac{T_2}{T_1} \tag{19.14}$$

температураның өсиўи менен энтропия үлкейеди. Бул нәтийже былайынша түсиндириледи: температура көтерилгенде бөлекшелердиң орташа энергиясы өседи, сонлықтан мүмкин болған энеригялық ҳаллар саны артады.

Адиабаталық процесте (19.13) тен аламыз

$$S_2 - S_1 = C_V \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{V_2}{V_1}. \tag{19.15}$$

Соның менен бирге

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

Сонлықтан $\ln\frac{T_2}{T_1} = (\gamma - 1)\ln\frac{V_1}{V_2} = -(\gamma-1)\ln\frac{V_2}{V_1}$. Онда (19.15) мына түрге келеди ($- C_p + C_V + R = 0$ екенлиги есапқа алынады):

$$S_2 - S_1 = \left[-C_V\left(\frac{C_P}{C_V} - 1\right) + R\right]\ln\frac{V_2}{V_1} = 0. \tag{19.6}$$

Демек адиабаталық қайтымлы процесте энтропия өзгермейди.

Газдиң адиабаталық кеңейиўинде көлемниң үлкейиўине байланыслы энтропия өседи, бирақ усының менен қатар бақланатуғын температураны төменлеўи салдарынан энтропия кемейеди ҳәм усы еки тенденция бир бирин толығы менен теңлестиреди.

Егер система энтропиялары S_1 ҳәм S_2 болған еки системадан туратуғын болса онда бундай системаның энтропиясы

$$S = S_1 + S_2.$$

Демек энтропия аддитив ҳал функциясы болып табылады. Системаның энтропиясы усы системаны қураўшы системалардың энтропияларының қосындысына тең.

Системаның энтропиясы қандай да бир қайтымлы процесте системаға тәсир етиўши сыртқы шараятлардың тәсиринде өзгереди. Сыртқы шараятлардың энтропияға тәсир етиў механизми төмендегилерден ибарат: сыртқы шараятлар системаның жетисиўи ушын мүмкин болған микроҳалларды ҳәм олардың санын анықлайды. Сол микроҳаллар шеклеринде система теңсалмақлық ҳалына жетеди, ал энтропиясы сәйкес мәниске ийе болады. Сонлықтан энтропияның мәниси сыртқы шараятлардың өзгериўи менен өзгериске ушырайды ҳәм сыртқы шараятларға сәйкес келиўши максималлық мәнисине жетеди.

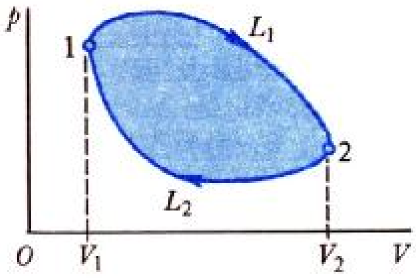
Энтропия берилген макроҳалға сәйкес келиўши микроҳаллар санының логарифми менен анықланады.

Теңсалмақлық ҳалда энтропия максимал мәнисине жетеди. Себеби теңсалмақлық ҳалда термодинамикалық итималлық максимал мәниске ийе. Буннан өз-өзине қойылға изоляцияланған системаның энтропиясы сыртқы шараятларға сәйкес келиўши максимум мәнисине жеткенше өседи.

20-§. Цикллық процесслер

Цикл жумысы. Пайдалы тәсир коэффициенти. Карно цикли. Карно циклиниң пайдалы тәсир коэффициенти. Энтропия жәрдеминде пайдалы тәсир коэффициентин есаплаў. Кельвин тәрепинен термодинамиканың екинши басламасының усынылыўы. Клаузиус тәрепинен термодинамиканың екинши басламасының усынылыўы. Салқынлатыў машинасы ҳәм қыздырғыш. Бирдей жылылық бергиш ҳәм жыллылық қабыл етиўшилерге ийе Карно цикли бойынша ислеўши машиналардың пайдалы тәсир коэффициенти. Температуралардың абсолют термодинамикалық шкаласы.

Анықламасы: Система өзиниң дәслепки ҳалына қайтып келетуғын процесс цикллық процесс деп аталады. Цикл процесслер диаграммасында туйық иймеклик түринде сүўретленеди (20-1 сүўретте көрсетилген). Циклды саат стрелкасының жүриў бағытында да, оған қарама-қарсы бағытта да өтиў мүмкин. Сонлықтан зәрүр жағдайларда бағытты стрелка менен белгилеў керек. Мысалы L_1 менен L_2 сызықлары 1- ҳәм 2-ҳалларды тутастырыўшы сызықлар болып табылады.



20-1 сүўрет. Цикл

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

$$A = \int\limits_{\substack{1\\L_1}}^{(2)} pdV + \int\limits_{\substack{1\\L_1}}^{(1)} pdV. \qquad (20.1)$$

Биринши интеграл V_1, V_2, 2, L_1 сызығы 1 ноқаты ҳәм V_1 менен қоршалған майданға тең. Ал екинши интеграл болса V_1, V_2, 2, L_2 сызығы 1 ноқаты, V_1 менен қоршалған майданға тең ҳәм белгиси терис. Сонлықтан А жумысының мәниси L_1 ҳәм L_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 термодинамиканық биринши басламасының аңлатпасының еки тәрепин де қарап атырған цикл бойынша интегралласақ

$$\oint \delta Q = \oint dU + \oint pdV. \qquad (20.2)$$

Интеграл туйық контур бойынша алынады. Толық дифференциалдан туйық контур бойынша алынған интеграл

$$\oint dU = U_1 - U_1 = 0. \qquad (20.3)$$

(20.3) ти есапқа алып (20.2) ни былай жазамыз

$$\oint \delta Q = \oint pdV = A. \qquad (20.4)$$

Бул аңлатпаның мәниси: ***Циклдағы исленген барлық жумыс системаға берилген жыллылық есабынан орынланады. Циклдың бир бөлиминде жыллылық системаға бериледи, екинши бөлиминде системадан алынады. Циклды саат тилиниң қозғалысы бағытында шөлкемлестирсе, системаға берилген жыллылық муғдары системадан алынған жыллылық муғдарынан артық болады. Бул жағдайда система оң жумыс ислейди***.

Ал циклди саат тили қозғалысы бағытына қарама-карсы бағытта 1-ноқаттан 2-ноқатқа қарай дәслеп 1_2 сызығы менен жүрип, 1_1 сызығы менен қайтып келиў менен шөлкемлестирсе исленген жумыс абсолют мәниси бойынша дәслепки жағдайдағыдай, ал белгиси терис белгиге ийе болады. ***Бундай жағдайда системаның өзи жумыс ислемейди, ал система үстинен жумыс исленеди. Система жумысты жыллылыққа айландырады: циклдиң бир бөлиминде системаға жыллылық келип түседи, ал***

екинши бөлиминде системадан кирген жыллылыққа қарағанда көбирек жыллылық шығады. Системаның өзи циклдан кейин өзиниң дәслепки ҳалына қайтып келеди.

Циклдың ҳәр бир ноқатында системаның температурасы ҳал теңлемеси тийкарында анықланады. Улыўма жағдайда температура ноқаттан ноқатқа өткенде өзгереди, ҳәр бир ноқатта температура сәйкес термостат тәрепинен тәмийинленеди. Сонлықтан система тәрепинен циклдың пайда етилиўи ушын системаны өзгермели температураға ийе термостатқа қойыў ямаса бир термостаттан басқа температуралы термостатқа өтиўди көз алдымызға келтириўимиз керек. Екинши көз-қарас көргизбелирек. Себеби бул жағдайда турақлы түрде пайдаланылатуғын жыллылық бериўши ҳәм жыллылық қабыл етиўши дүзилислер ҳаққында айтыўға мүмкиншилик болады.

Циклдың қайсы ноқатында система жыллылық алатуғынлығы, қайсысында жыллылық беретуғынлығын айтыў қыйын. Принципинде әпиўайы жуўап бериўге болады: система термостатқа $\delta Q < 0$ болған ноқатларда жыллылық қабыллағышқа жыллылық береди, ал $\delta Q > 0$ ноқатларда жыллылық бериўши дүзилистен жылылылық алады. Яғный $dU + pdV < 0$ болған жағдайда система жыллылық береди, $dU + pdV > 0$ болғанда жыллылық алады.

Циклдағы системаның жыллылық беретуғын ноқатлары менен жыллылық алатуғын ноқатларын айырып туратуғын ноқат $dU + pdV = 0$ теңлемесин шешиў арқалы анықланады. Бул шешим циклдиң түрине, ҳал теңлемесине ғәрезли болып аңсатлық пенен алынбайды. Төменде бул ноқатларды графикалық жол менен алыўға тырысамыз.

Пайдалы тәсир коэффициенти. Цикллық процести орынлаўшы система өзиниң әҳмийети бойынша термостаттан алатуғын жылылықты жумысқа айландырыўшы машина болып табылады. Термостаттан алынған жыллылықтың жумысқа айланған бөлими қаншама көп болса машина соншама ***эффективли*** болады. Машинаның эффективлилиги бир циклда исленген жумыс A ның термостаттан алынған жыллылық муғдары $Q^{(+)}$ қа қатнасы болған пайдалы тәсир коэффициенти η менен тәрипленеди:

$$\eta = \frac{A}{Q^{(+)}}. \tag{20.5}$$

$Q^{(+)}$ термостатлардан системаға берилген жыллылық. Бул шаманың белгиси оң. (20.4) формуласын былай көширип жазамыз:

$$\oint \delta Q = \int_{(+)} \delta Q + \int_{(-)} \delta Q = Q^{(+)} + Q^{(-)}. \tag{20.6}$$

Бул жерде $\int_{(+)}$ ҳәм $\int_{(-)}$ интеграллары циклдың системаға сәйкес жыллылық келип түсетуғын ҳәм жыллылық алып кетилетуғын участкалар бойынша алынған. $Q^{(-)}$ арқалы машинадан шығыўшы жыллылық муғдары (белгиси терис) белгиленген. (20.6)-аңлатпаны есапқа алынған жағдайда пайдалы тәсир коэффициенти былай жазылады:

$$\eta = \frac{Q^{(+)} + Q^{(-)}}{Q^{(+)}} = 1 + \frac{Q^{(-)}}{Q^{(+)}}. \tag{20.7}$$

Бул шама барлық ўақытта да бирден киши, себеби $Q^{(-)}$ ***терис белгиге ийе***.

Карно цикли. Карно цикли ҳәм температураларындағы еки изотермадан ҳәм еки адиабатадан турады. Циклдиң бағыты стрелкалар менен көрсетилген. Карно циклын орынлаў ушын еки термостат керек. Жоқары температуралы термостаты ***жыллылық бериўши***, ал салыстырмалы төмен температураға ийе термостат ***жыллылық қабыллаўшы*** деп аталады. Адиабаталық участкалар арқалы өткенде система сырттан изоляцияланған болыўы шәрт.

Идеал газ жағдайында ҳәм лерди аңсат есаплаўға болады. 1-2 участкасындағы жыллылық бериўши дүзилистен алынған жыллылық

$$\eta = \frac{Q^{(+)} + Q^{(-)}}{Q^{(+)}} = 1 + \frac{Q^{(-)}}{Q^{(+)}} = RT_1 \ln \frac{V_1}{V_2}. \qquad (20.8)$$

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

20-2 сүўрет. а) Карно цикли. В) T ҳәм S өзгермелилериндеги Карно цикли схемасы.

$$Q^{(-)} = \int_{(3)}^{(4)} \delta Q = RT_2 \ln \frac{V_4}{V_3}. \qquad (20.9)$$

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

$$T_1 V_2^{\gamma-1} = T_2 V_3^{\gamma-1}, \qquad T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_4^{\gamma-1}. \qquad (20.10)$$

Бул еки аңлатпаның шеп тәреплерин шеп тәреплерине, оң тәреплерин оң тәреплерине ағзама-ағза бөлип, ийе боламыз:

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4}. \qquad (20.11)$$

Демек

$$\ln \frac{V_2}{V_1} = -\ln \frac{V_4}{V_3}. \qquad (20.12)$$

(20.7) формуласы (20.8), (20.9) ҳәм (20.12) лерди есапқа алғанда былай жазылады:

$$\mu = 1 + \frac{T_2}{T_1}. \qquad (20.13)$$

Бул формула қайтымлы Карно цикли ушын дурыс.

Пайдалы тәсир коэффициентин энтропия жәрдеминде есаплаў. Энтропияның анықламасы бойынша

$$\delta Q = T\,dS. \qquad (20.14)$$

Сонлықтан

$$Q^{(+)} = \int_{(1)}^{(2)} \delta Q = T_1 \int_{(1)}^{(2)} dS = T_1\left(S_2 - S_1\right), \quad Q^{(-)} = \int_{(3)}^{(4)} \delta Q = T_3 \int_{(3)}^{(4)} dS = T_2\left(S_4 - S_3\right). \qquad (20.15)$$

Адиабаталық қайтымлы процесте энтропияның өзгермейтуғынлығынын есапқа алып $S_2 = S_3$, $S_1 = S_4$ екенлигине ийе боламыз ҳәм сонлықтан:

$$\eta = 1 + \frac{T_2\left(S_4 - S_3\right)}{T_1\left(S_2 - S_1\right)} = 1 - \frac{T_2}{T_1}. \qquad (20.16)$$

Бул формула (19-13) пенен сәйкес келеди.

Системаға берилген жыллылық толығы менен исленген жумыс ушын жумсалатуғын көп санлы процесслер бар. Бирақ бундай процесслер цикллық емес ҳәм 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 жумыс системаға берилген жыллылықтың есабынан орынланады.

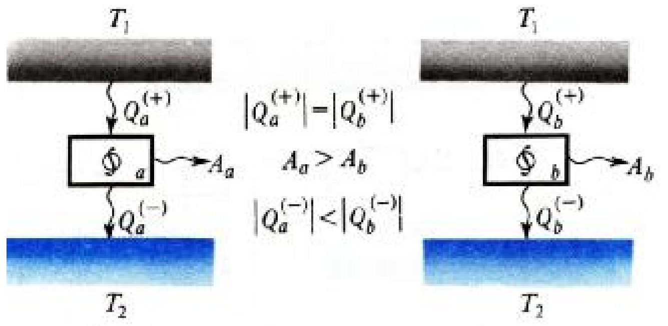
Тек ғана бир жыллылық резервуары менен жыллылық алмасыўдың нәтийжесинде бирден бир нәтийжеси жумыс ислеў болған циклльқ процесстиң жүзеге келиўи мүмкин емес (термодинамиканың екинши басламасының Кельвин тәрепинен айтылыўы).

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

21-§. Температуралардың абсолют термодинамикалық шкаласы

Бирдай жыллылық бериўши ҳәм жыллылық қабыллаўшыларға ийе Карно циклы менен ислейтуғын қайтымлы машиналардың пайдалы тәсир коэффициенти. Карноның биринши теоремасының мазмуны төмендегиден ибарат: ***Карно циклында ислеўши барлық машиналар бирдей пайдалы тәсир коэффициентине ийе болады***.

Бул жерде қәтеликлерге жол қоймаслық ушын биз мына жағдайды атап өтемиз: Барлық қайтымлы машиналар бирдей пайдалы тәсир коэффициентине ийе деген гәп айтылып атырған жоқ, ал Карно циклы менен ислейтуғын берилген жыллылық бериўши ҳәм берилген жыллылық алыўшыларға ийе барлық қайтымлы машиналандың пайдалы тәсир коэффициентлери бирдей деп тастыйықланып атыр. Ықтиярлы қайтымлы циклда еки температураға ийе термостат пенен шеклениўге болады ҳәм жоқарыда келтирилген тастыйықлаў бундай цикллерге тийисли болмайды.



21-1 сүўрет. Ҳәр қыйлы пайдалы тәсир коэффициентине ийе a ҳәм b машиналары:

$\eta_a > \eta_b$.

Басқа сөз бенен айтқанда Карноның биринши теоремасы былайынша да айтылады: ***Карно циклиниң пайдалы тәсир коэффициенти циклди жүзеге келтириўши дүзилиске ҳәм пайдаланылатуғын заттың тәбиятына байланыслы емес***.

Солай етип енди формуласының жәрдеминде мынаны тастыйыңлаймыз: Карно циклиниң пайдалы тәсир коэффициенти циклди жүзеге келтириўши дүзилиске ҳәм пайдаланылатуғын заттың тәбиятына байланыслы емес, ал жыллылық бериўши менен жыллылық қабыл етиўши дүзилислердиң температураларының қатнасына ғәрезли. Пайдалы тәсир коэффициенти барлық ўақытта да бирден киши шама ҳәм бирге жыллылық қабыллаўши дүзилистиң температурасы нолге умтылғанда жақынласады.

Пайдалы тәсир коэффициентиниң

$$\eta = \frac{Q^{(+)} + Q^{(-)}}{Q^{(+)}} = 1 + \frac{Q^{(-)}}{Q^{(+)}} \qquad (21.1)$$

екенлиги ҳәм оның температурасы болған жылылық бериўши ҳәм температурасы   болған жылылық қабыл етиўши дүзилислерине ийе болған барлың қайтымлы машиналар ушын бирдей болатуғынлығы дәлилленген еди. Сонлықтан қатнасы тек ғана ҳәм температураларының функциясы болады. Демек

$$\frac{Q^{(-)}}{Q^{(+)}} = f(T_2, T_2) \, . \qquad (21.2)$$

Бул жерде T эмперикалық шкаладағы температура.

T_1 менен T_2 температуралары арасындағы интевалдағы T_3 температуралы базы бир дене болсын. Бул дене T_2 температурасына салыстырғанда жыллылық бериўши, ал T_1 температурасына салыстырғанда жыллылық қабыллағыш болып хызмет етиўи мүмкин. Бул денени 20-1 сүўретте көрсетилгендей етип қолланамыз. a ҳәм b машиналары қайтымлы машиналар болып табылады.

a ҳәм b қайтымлы машиналар пайдалы тәсир коэффициенти машинаның пайдалы тәсир коэффициентине тең бир қайтымлы машинаны пайда етеди. Бул

$$Q_a^{(+)} = Q_c^{(+)}, \quad Q_b^{(-)} = Q_c^{(-)}, \quad Q_a^{(-)} = -Q_b^{(+)}, \quad A_a + A_b = A_c. \tag{21.3}$$

(21.2)-аңлатпа бул машиналар ушын мынадай түрге ийе болады:

$$\frac{Q_c^{(-)}}{Q_c^{(+)}} = f(t_2, t_1), \quad \frac{Q_a^{(-)}}{Q_a^{(+)}} = f(t_3, t_1), \quad \frac{Q_b^{(-)}}{Q_b^{(+)}} = f(t_2, t_3). \tag{21.4}$$

Буннан (21.3) ти есапқа алып

$$f(T_2, T_1) = \frac{Q_c^{(-)}}{Q_c^{(+)}} = \frac{Q_b^{(-)}}{Q_b^{(+)}} = -\frac{\dfrac{Q_b^{(-)}}{Q_b^{(+)}}}{\dfrac{Q_a^{(-)}}{Q_a^{(+)}}} = \frac{f(T_2, T_3)}{f(T_3, T_1)}. \tag{21.5}$$

Бул теңликтиң оң тәрепи T_3 шамасына байланыссыз. Сонлықтан (21.5) теги қысқаратуғындай функция болыўы керек. Бул

$$f(T_2, T_1) = -\frac{\varphi(T_2)}{\varphi(T_1)} \tag{21.6}$$

теңлигиниң орынланыўының керек екенлигин көрсетеди. арқалы жаңа функция белгиленген. Солай етип Карно циклындағы жыллылық муғдарларының қатнасы

$$\frac{Q^{(-)}}{Q^{(+)}} = -\frac{\varphi(T_2)}{\varphi(T_1)} \tag{21.7}$$

түринде болатуғынлығын көрдик.

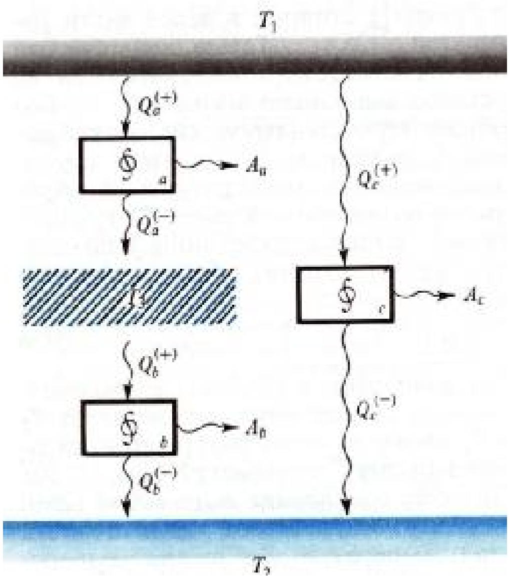
$\frac{Q^{(-)}}{Q^{(+)}} = -\frac{\varphi(T_2)}{\varphi(T_1)}$ ***қатнасы температуралардың эмпирикалық шкаласынан ғәрезсиз анық мәниске ийе болады. Сонлықтан Кельвин бул қатнасты сәйкес абсолют термодинамикалық температуралардың қатнасындай етип алыўды усынды, яғный***

$$\frac{\varphi(T_2)}{\varphi(T_1)} = \frac{T_2}{T_1}. \tag{21.8}$$

(21.8) бойынша алынған температуралар шкаласы ***абсолют термодинамикалық шкала***, ал ***абсолют термодинамикалық температура*** деп аталады. Айқын эмпирикалық шкаладан ғәрезли емес болғанлықтан бул шкала абсолют шкала болып табылады. Бул шкаланы келтирип шығарғанда улыўмалық термодинамикалық қатнаслар пайдаланылғанлықтан термодинамикалық шкала деп аталады. Абсолют термодинамикалық температура жәрдеминде Карно цикли менен ислейтуғын машинаның пайдалы тәсир коэффициенти (21.1) былай жазылады

$$\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1}. \tag{21.9}$$

(20.13) теги температурасы идеал газ термометри бойынша анықланған еди. Сонлықтан (20.13)- ҳәм (21.9)-аңлатпалардың бирдей екенлиги бул формулалардағы температуралардың бирдей екенлигин дәллилейди. Демек усы ўақытқа шекемги баянлаўда Т ҳәрипи менен белгиленген температуралардың барлығы да термодинамикалық температура болып табылады.



21-2 сүўрет. Температуралардың термодинамикалық шкаласын анықлаў ушын арналған сызылма.

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 тепературaның болыўы физикалық мәниске ийе болмайды.

Екинши тәрептен температураның бөлекшелердиң энергиялар бойынша бөлистирилиўин тәриплейтуғын шама екенлигин де көрдик. Мысалы Больцман бөлистирилиўи формуласын былайынша жаза аламыз

$$n = n_0 \exp\left(-\frac{U}{kT}\right).$$

Бул формула жыллылық теңсалмақлығы жағдайында энергиясы U болған бөлекшелердиң салыстырмалы саны болғна $\frac{n}{n_0}$ шамасын береди. Бул сан тек ғана температураға байланыслы болып тур.

Больцман формуласы $n = n_0 \exp\left(-\frac{U}{kT}\right)$ температураға терис мәниске ийе болыўға «мүмкиншилик береди». Егер U=kT болса n шамасы шамасынан e есе киши болады ($n=n_0e^{-1}$ ҳәм $n_0=en$).

Жоқарыдағы формуланы логарифмлеп $\ln\frac{n}{n_0} = -\frac{U}{kT}$ аңлатпасы аламыз. Сонлықтан

$$T = -\frac{U}{k * \ln(n / n_0)}.$$

Бул аңлатпадан $n<n_0$ болғанда T>0 екенлиги көринип тур.

Егер $n>n_0$ теңсизлиги орын алатуғын система пайда ете алсақ, бундай системадағы температураның мәниси терис болған болар еди.

Классикалық нызамларға 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 жумыс ислеўши денеден (пайдаланып атырған заттың тәбиятынан) ғәрезсиз Карно цикли бойынша ислейтуғын барлық қайтымлы машиналар бирдей пайдалы тәсир коэффициентине ийе болады.

22-§. Термодинамиканың екинши басламасы

Карноның екинши теоремасы. Клаузиус теңсизлиги. Энтропия. Термодинамиканың екинши басламасы. Термодинамиканың екинши басламасының статистикалық екенлиги. Қайтымсыз процеслердеги энтропияның өзгериўи. Жумыс ислеўдеги энтропияның тутқан орны. Термодинамиканың екинши басламасы.

Карноның екинши теоремасы. Карно цикли менен ислеўши қайтымсыз машинаның пайдалы тәсир коэффициенти тап сондай жыллылық бериўши ҳәм жыллылық қабыл етиўши дүзилислери бар қайтымлы машинаның пайдалы тәсир коэффициентинен барлық ўақытта кем болатуғынлығын аңсат дәлиллеўге болады. Бул жағдайда бирдей Карно цикли бойынша ислейтуғын қайтымлы ҳәм қайтымсыз машиналардың пайдалы тәсир коэффициентлерин салыстырыў ҳаққында гәптиң кетип атырғанлығын еслетип өтемиз. Соның менен бирге пайдалы тәсир коэффициенти қайтымлы болған жағдайда қайтымсыз болған жағдайдағыдан кем болған басқа циклде ислеўши көп сандағы машиналардың бар екенлигине дыққат аўдарамыз.

Енди ***Карноның қайтымлы циклиниң пайдалы тәсир коэффициентиниң температуралары Карно циклындағы қыздырғыш ҳәм салқынлатқышлардың температуралары менен бирдей болған қыздырғыш ҳәм салқынлатқышлары бар басқа қәлеген қайтымлы циклдиң пайдалы тәсир коэффициентинен үлкен болатуғынлығын*** дәллиллеймиз. Бул ушын T ҳәм S өзгериўшилериндеги циклллардың сүўретинен пайдаланамыз. Карно циклинен басқа цикл иймеклиги $A_1A_2A_3A_4$ туўры мүйешлиги ишине сызылған. $\delta Q = TdS = dU + dA$ формуласынан цикл бойынша интеграллаўдан кейин $\oint dU = 0$ екенлигин есапқа алып:

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

Бул жағдайда Карно цикли ушын ийе боламыз:

$$A_K = \oint TdS = T_1\int_{A_1}^{A_2} dS + T_2\int_{A_3}^{A_4} dS = T_1(S_2 - S_1) + T_2(S_1 - S_2) = (T_1 - T_2)(S_2 - S_1).$$

Жумсалған жыллылық муғдары

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

Сонлықтан Карно циклиниң пайдалы тәсир коэффициенти

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

Бул формуланы бурын да алған едик.

Карно циклин сүўретлейтуғын туўры мүйешликтиң ишиндеги басқа машинаның цикли ушын аламыз:

$$A = \oint TdS = \sigma = (T_1 - T_2)(S_1 - S_2) - \sigma_1 - \sigma_2 - \sigma_3 - \sigma_4 = A_K - \Delta_{1234},$$

$$\Delta_{1234} = \sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3 + \sigma_4.$$

Усы машина тәрепинен 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:

$$\eta = \{\eta_K Q_K^{(+)} - \Delta_{14} - \Delta_{23}\}/\{ Q_K^{(+)} - \Delta_{14}\} =$$

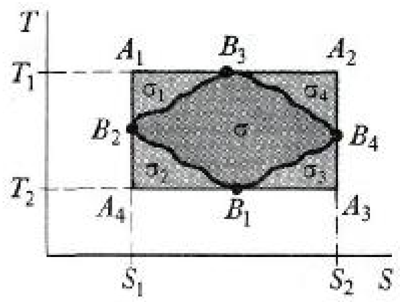
$$= \{\eta_K(Q_K^{(+)} - \Delta_{14}) + \eta_K\Delta_{14} - \Delta_{14} - \Delta_{23}\}/\{ Q_K^{(+)} - \Delta_{14}\} =$$

$$= \eta_K - \Delta_{14}(1 - \eta_K)/\{ Q_K^{(+)} - \Delta_{14}\} - \Delta_{23}/\{ Q_K^{(+)} - \Delta_{14}\}.$$

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

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

Карноның екинши теоремасының мазмунын математикалық түрде жазамыз.



2-22 сүўрет.

Қайтымлы Карно цикли бойынша жумыс ислеўши машинаның пайдалы тәсир коэффициентиниң максималлығын түсиндириў ушын арналған сүўрет.

Барлық жағдайда да пайдалы тәсир коэффициенти

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

түринде жазылады. Ал сондай жыллылық бериўши ҳәм жыллылық қабыл етиўши дүзилислери бар қайтымлы машина ушын

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

түринде жазылатуғын еди. Жоқарыда дәллиленген теорема математикалық түрде былайынша жазылады:

$$1 + \frac{Q^{(-)}}{Q^{(+)}} \leq 1 - \frac{T_2}{T_1}. \qquad (22\text{-}1)$$

Қайтадан өзгертиңкиреп жазсақ

$$\frac{Q^{(-)}}{Q^{(+)}} \leq -\frac{T_2}{T_1}. \qquad (22\text{-}2)$$

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

$$Q^{(+)}/T_1 + Q^{(-)}/T_2 \leq 0 \qquad (22\text{-}3)$$

түринде 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 дәллилеў 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 коээфициентинен 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 микроҳалларының 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 жумыс ислейтуғын қурылысты қараймыз. T_1 резервуары турақлы температураға ийе болады. Бул резервуардан алынатуғын $\delta Q^{(+)}$ жыллылығы 1 арқалы белгиленген қайтымлы машинасына дәўирли түрде бериледи. Өз циклында бул машина δA_1 жумысын 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 турақлы болып қалмайды ҳәм 2 саны менен белгиленген машина менен қоршаған орталықтағы болатуғын процесслерге байланыслы. 2 арқалы белгиленген машина өз цикли даўамында A_2 жумысын ислесин. 1 арқалы белгиленген машинаның цикли орынланатуғыцн ўақыт 2 арқалы белгиленген машинаның цикли орынланатуғын ўақыттан салыстырмас есе киши (буннан былай қысқалық ушын 1 машина ҳәм 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

$$\delta A_1 = \delta Q^{(+)}\left(1+\frac{T}{T_1}\right) = \delta Q^{(+)}\frac{T}{T_1}\left(\frac{T_1}{T}-1\right) = \delta Q^{(+)}\left(\frac{T_1}{T}-1\right) = \delta Q\left(\frac{T_1}{T}-1\right). \quad (22\text{-}4)$$

Бул жерде (22-2) формуласы есапқа алынған. Бул формулада 1 қайтымлы машина ушын 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 (22-3) формула тийкарында былайынша бериледи:

$$A_2 = \oint \delta Q. \qquad (22\text{-}5)$$

2 машинаның толық бир циклинде исленген жумыс

$$A = \oint \delta Q_1 + A_2 = \oint (\delta A_1 + \delta Q) = T_1 \oint \frac{\delta Q}{T}. \qquad (22\text{-}6)$$

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 циклдиң 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 дүзилислер 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 тәрепинен исленген жумыстың нолге тең болыўы орын алады: $A \le 0$.

(22-6) тийкарында ҳәм $T_1 = const > 0$ болғанлықтан бул теңсизлик

$$\oint \frac{\delta Q}{T} \le 0 \qquad (22\text{-}7)$$

түрине ийе болады. Бул 2 машина тәрепинен орынланған ықтыярлы циклге тийисли болып **Клаузиус теңсизлиги** деп аталады ҳәм қәлеген цикл ушын орынланады.

Қайтымлы машиналар ушын (22-7) де теңлик белгисин алыў кереклигин, ал қайтымсыз машиналар ушын еки белгиниң де орын алатуғынлығын дәлиллеўге болады. Солай етип

Қайтымлы процесслер ушын (22-7) Клаузиус теңсизлигиндеги теңлик белгиси, ал қайтымсыз процесслер ушын еки белги де орын алады.

(22-7) аңлатпасы қайтымлы процесслер ушын 1854-жылы Р.Ю.Клаузиус ҳәм В.Томсон тәрепинен алынды. Ал қайтымсыз процесслер ушын бул аңлатпаны 1862-1865 жыллары Клаузиус тийкарлады. Олар тәрепинен илимге жыллылықтың энергияның басқа формаларына өтиў қәбилетлилиги сыпатында «энтропия» термини ендирилди.

Қайтымлы процесслер ушын (22-7) мынадай түрге ийе:

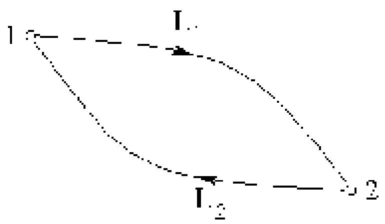
$$\oint \frac{\delta Q}{T} = 0. \qquad (22\text{-}8)$$

Демек бул жерде интеграл астында $\oint \frac{\delta Q}{T}$ толық дифференциалы тур:

$$\frac{\delta Q}{T} = dS. \qquad (22\text{-}9)$$

Бул жерде S арқалы энтропия белгиленген.

Демек жоқарыда келтирилип шығарылған идеал газ ушын энтропия түсиниги ықтыярлы жағдайлар ушын да дурыс болады екен. Энтропия ушын 2-19 параграфта да идеал газ ушын айтылғанлардың барлығы да дурыс болады.



2-23 сүўрет.

Туйық системалардағы энтропияның кемейейтуғынлығын дәлиллеў ушын арналған сүўрет.

Термодинамиканың екинши басламасы. Мейли туйық система (басқа системалардан изоляцияланған система) базы бир процессте сүўретте көрсетилген 1 ҳалынан 2 ҳалына өтетуғын болсын. Қайтымлы процесс жәрдеминде системаны 2 ҳалынан 1 ҳалына қайтарамыз. Бул ушын системаның изоляцияланғанлығын жоқ қылыўымыз керек. 1 ҳалына қайтып келиў нәтийжесинде Клаузиус теңсизлигин қолланыў мүмкин болған цикл пайда болды:

1 ден 2 ге өтиўде L жолында система изоляцияланған еди. Сонлықтан бул жол жүрилгенде алынған жыллылық δQ нолге тең ҳәм сәйкес интеграл да нолге тең. Екинши тәрептен 2 ден 1 ге қайтыўда (23-9) ға сәйкес интеграл астында турған аңлатпадағы δQ/T = dS деп есаплаў мүмкин. Онда (23-10) нан аламыз:

$$\underset{L_2}{\int_{(2)}^{(1)}} \frac{\delta Q}{T} = \underset{L_2}{\int_{(2)}^{(1)}} dS = S_1 - S_2 \le 0$$

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = \underset{L_1}{\int^{(2)}} \frac{\delta Q}{T} + \underset{L_2}{\int^{(1)}} \frac{\delta Q}{T} \le 0. \qquad (22\text{-}10)$$

ямаса

$$S_2 \le S_1.$$

Демек

Туйықланған система энтропиясы S_1 ге тең болған 1 ҳалынан энтропиясы S_2 болған 2 ҳалына өткенде энтропия өседи ямаса өзгермей қалады. Бул жағдай $\frac{\delta Q}{T} = dS$ формуласы менен аңлатылатуғын энтропияны бар болады деп тастыйықлаў менен бирдей болған термодинамиканың екинши басламасының мазмунын қурайды.

Қысқарақ түрде термодинамиканың екинши басламасы былайынша айтылады:

Туйықланған системалардағы процесслерде энтропия кемеймейди. Бул тастыйықлаў тек ғана изоляцияланған системалар ушын дурыс. Процесстиң характерине байланыслы изоляцияланбаған системаларда энтропияның өсиўи де, өзгермей қалыўы да, кемейиўи де мүмкин.

Изоляцияланған системаларда энтропия тек қайтымлы процесслерде ғана өзгермей қалады. Қайтымсыз процесслерде энтропия кемеймейди. Өз өзине қойылған изоляцияланған системаларда процесслер қайтымсыз жүретуғынлығы, **изоляцияланған система энтропиясының барлық ўақытта өсетуғынлығын, ал энтропияның өсиўи системаның термодинамикалық тең салмақлыққа жақынлағанлығын билдиреди. Системаның теңсалмақлық ҳалға жақынлаўының ең итимал ҳалға жақынлаў екенлигин еске түсиремиз**.

23-§. Термодинамиканың екинши басламасына берилген анықламалар

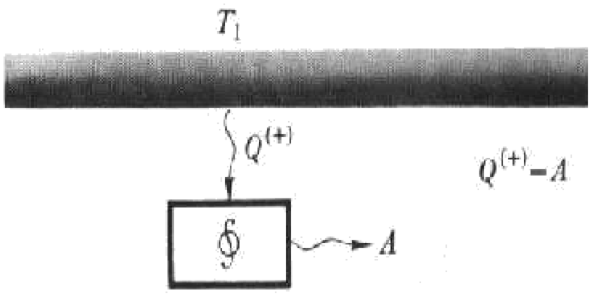
Биз дәслеп термодинамиканың биринши ҳәм екинши басламалары ҳаққында улыўма түрде талқылаў беремиз.

Термодинамиканың биринши басламасы тәбиятта процесслердиң бағыты ҳаққында ҳешқандай мағлыўмат бермейди. Изоляцияланған система ушын биринши баслама барлық процесслерде усы системаның энергиясының турақлы болып қалыўын талап етеди. Егер системаның еки ҳалын 1- ҳәм 2-ҳаллар деп белгилесек биринши баслама системаның 1-ҳалдан 2-ге ямаса 2-ҳалдың 1-ҳалға өтиўи ҳаққында айта алмайды. Улыўма алғанда биринши басламаның жәрдеминде изоляцияланған системада қандай да бир процесстиң болатуғынлығы ямаса болмайтуғынлығы ҳаққында ҳеш нәрсе айтыў мүмкин емес.

Мейли адиабаталық изоляцияланған система бир бири менен тәсирлесетуғын, бирақ басқа денелер менен тәсир етисе алмайтуғын еки денеден туратуғын болсын. Бундай жағдайда усы еки дене арасындағы жыллылық алмасыўы $Q_1 = - Q_2$ шәртине бағынады. Бир дене тәрепинен алынған Q_1 жыллылығы екинши дене тәрепинен берилген $-Q_2$ жыллылығына тең. Жыллылықтың қай бағытта өтетуғынлығын термодинамиканың биринши басламасы айта алмайды. Жыллылықтың төмен қыздырылған денеден жоқары қыздырылған денеге өтиўи биринши басламаға қайшы келмес еди. Температураның санлық тәрепи термодинамиканың биринши басламасы ушын жат мәселе болып табылады. Сонлықтан биринши баслама температураның рационал болған шкалаларының биреўине де алып келмеди.

Термодинамиканың биринши басламасы болса процесслердиң бағыты туўралы айтыўға мүмкиншилик береди. Бирақ екинши басламаның әҳмийети тек усының менен жуўмақланбайды. Екинши баслама температураның санлық өлшеми ҳаққындағы мәселениң шешилиўине ҳәм термометрлик дене менен термометрдиң қурылысынан ғәрезсиз болған рационал температуралық шкаланы пайда етиўге алып келеди. Екинши баслама биринши баслама менен биргеликте денелердиң көплеген макроскопиялық параметрлерлери арасындағы дәл санлық қатнасларды орнатады. Усындай дәл қатнаслардың барлығы ***термодинамикалық қатнаслар*** деп аталады.

Термодинамиканың екинши басламасының тийкарын салыўшы француз инженери менен физиги Соди Карно болып табылады. Ол жыллылықтың жумысқа айланыў шәртлерин изертледи. Бирақ ол теплород көз-қарасында турғанлықтан термодинамиканың екинши басламасына дәл анықлама бере алған жоқ. Анықлама бериў XIX әсирдиң орталарында немис физиги Рудольф Клаузиус ҳәм шотландия физиги Вильям Томсон (лорд Кельвин) тәрепинен бир биринен ғәрезсиз түрде берилди. Олар термодинамиканың екинши басламасын анықлайтуғын тийкарғы постулатты қәлиплестирди ҳәм бул постулаттан баслы нәтийжелерди шығарды.



2-24 сүўрет.

Кельвин формулировкасындағы термодинамиканың екинши басламасының схема түриндеги сәўлелениўи.
Бул сүўретте көрсетилген процесстиң әмелге асыўы мүмкин емес.

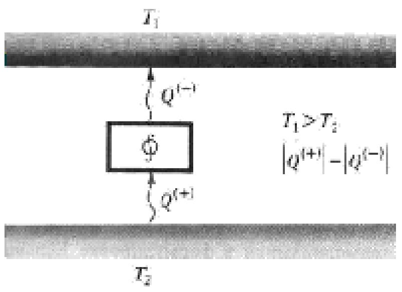
Термодинамиканың екинши басламасына В.Томсон (лорд Кельвин) 1851-жылы анықлама түринде берди. (20-7) формуласы пайдалы тәсир коэффициентиниң 1 ден артық болмайтуғынлығын көрсетеди. Бирақ бул формула пайдалы тәсир коэффициентиниң 1 тең болыўының мүмкинлигин байкарламайды. Егер $\delta Q^{(-)} = 0$ болса п.т.к. 1 ге тең болыўы керек. Бул жағдайда машинаға келип түскен жыллылық толығы менен жумысқа айланыўы шәрт. ***Кельвин принципи*** деп келеси тастыйықлаўға айтамыз:

> Бир жыллылық резервуары менен жыллылық алмасыў арқалы жумыс атқаратуғын цикллық процесс мүмкин емес. Базы бир муғдардағы жыллылықтың жумысқа айланыўы белгили бир муғдардағы жыллылықтың қыздырғыштан салқынлатқышқа берилиўи менен әмелге асады.

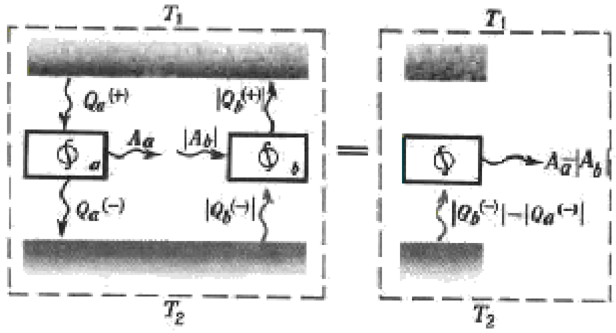
Және бир анықлама Клаузиус тәрепинен 1850-жылы берилип, төмендегиден турады:

> Бирден бир нәтийжеси төмен қыздырылған денеден жоқары қыздырылған денеге жыллылық бериў болып табылатуғын цикллық процесстиң жүзеге келиўи мүмкин емес.

Бул анықламада термодинамиканың екинши басламасының дурыслығы анық көринеди. Салқын денеден өзинен өзи жыллылық бөлинип шығып усы жыллылықтың температурасы жоқары болған денеге берилиўи мүмкин емес.



2-25 сүўрет. Термодинамиканың екинши басламасының Клаузиус бойынша сәўлелениўи. Бул сүўретте сәўлеленген процесстиң әмелге асыўы мүмкин емес.



2-26 сүўрет. Термодинамиканың биринши басламасына Кельвин ҳәм Клаузиус тәрепинен берилген анықламалардың эквивалетлилигин дәллиллеўге қолланылатуғын сүўрет.

Еки анықлама да эквивалент болып табылады. Ҳәтте Кельвинниң өз формулировкасын Клаузиус формулировкасынан тек формасы жағынан парқланатығынын атап өтти.

24-§. Термодинамикалық потенциаллар ҳәм термодинамикалық орнықлылық шәртлери

Математиканың базы бир формалары. Мейли $z = z(x, y)$ формуласы менен байланысқан x, y , z өзгериўшилери бар болсын.

Келтирилген формула үш өзгериўшиниң екеўиниң бир биринен ғәрезсиз екенлигин, ал үшинши өзгериўшиниң екеўиниң функциясы екенлигин билдиреди. $z = z(x, y)$ түриндеги жазыў ғәрезсиз өзгериўшилердиң x ҳәм y екенлигин, ал ғәрезли өзгериўши шаманың - функцияның z екенлигин аңғартады. Бирақ сол теңдемени x қа, y ке ҳәм 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 ҳәм y лердиң толық дифференциаллары төмендегидей түрге ийе:

$$\begin{aligned} dz &= \frac{\partial z}{\partial x}dx + \frac{\partial z}{\partial y}dy, \\ dy &= \frac{\partial y}{\partial x}dx + \frac{\partial y}{\partial z}dz, \\ dx &= \frac{\partial x}{\partial y}dy + \frac{\partial x}{\partial z}dz. \end{aligned} \qquad \text{(A-1)}$$

Термодинамикада болса ҳәр қыйлы ҳал функцияларының толық дифференциаллары менен ис алып барылады. Соның менен бирге ғәрезсиз өзгериўшилер сыпатында өзгериўшилердиң ҳәр қыйлы жуплары алыныўы мүмкин. Мейли x, y ямаса x,z шамаларына ғәрезли болған базы бир F функциясына ийе болайық. Бундай жағдайларда бул функциялардың толық дифференциаллары төмендегидей түрлерге ийе болады:

$$dF = \frac{\partial F}{\partial x} dx + \frac{\partial F}{\partial y} dy,$$

$$dF = \frac{\partial F}{\partial x} dx + \frac{\partial F}{\partial z} dz.$$

Усы еки аңлатпада да бирдей болған $\frac{\partial F}{\partial x}$ шамасы қатнасады. Бирақ еки аңлатпадағы бул туўындының мәниси пүткиллей хәр қыйлы. Биринши аңлатпада $\frac{\partial F}{\partial x}$ туўындысы y трақлы болғанда, ал екинши аңлатпада z турақлы болғанда алынған. Термодинамикада қәтелик жибериўди болдыраў ушын туўынды қаўсырмаға алып, турақлы шаманы төмендеги индекс түринде жазады. Мысалы жоқарыда келтирилген аңлатпалар термодинамикада былай жазылады:

$$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial F}{\partial y}\right)_x dy,$$

$$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial x}\right)_z dx + \left(\frac{\partial F}{\partial z}\right)_x dz.$$

Енди 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 шәртти 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 dΦ тиң толық дифференциал екенлиги хәм

$$d\Phi = Pdx + Qdy$$

түринде жазылатуғынлығы, сондай-ақ P менен Q лардың x пенен y тиң белгили функциялары болса анықлама бойынша хәм толық дифференциаллардың қәсийетлеринен

$$P = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial x}\right)_y, \quad Q = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial y}\right)_z, \quad \left(\frac{\partial P}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial Q}{\partial x}\right)_y.$$

Термодинамикалық функцияның анықламасы. Ҳал функциялары **термодинамикалық функциялар** деп аталады. Термодинамикалық функциялардың саны оғада көп. Егерде термодинамикалық функциялардың биреўи белгили болса, онда усы функцияның қандай да бир функциясы да термодинамикалық ҳал функциясы болып табылады. Ҳалды тәриплейтуғын p, V, T дан басқа ишки энергия U, энтальпия H ҳәм энтропия S деп аталыўшы ҳал функциялары белгили.

Термомдинамикалық бирдейлик. Термодинамиканың биринши басламасы $\delta Q = TdS$ екенлигин есапқа алғанда былай жазылады

$$TdS = dU + pdV. \qquad (24.1)$$

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. Ҳал функцияларының саны оғада көп болса да, жоқарыда айтылып өтилген функциялардан басқа ҳал функцияларының биразы мәселелер шешкенде әҳмийетке ийе емес болып шығады. Бирақ термодинамикалық ҳал функциялары арасында айрықша әҳмийетке 1882-жылы Гельмгольц тәрепинен келтирилип шығарылған еркин энергия « ийе болады. (24.1) ди былай көширип жазамыз

$$\delta A = pdV = -dU + TdS.$$

Изотермалық процессте (T = const) система тәрепинен исленген жумыс былайынша жазылыўы мүмкин:

$$\delta A = -d(U - TS) = -dF. \qquad (24.2)$$

Демек изотремалық процестеги исленген шексиз киши жумыс толық дифференциал, ал шамасы кери белги менен алынған еркин энергияның өзгерисине тең екен:

$$F = U - TS. \qquad (24.3)$$

(24.3) ке сәйкес еркин энергия ҳал функцияларының функциясы болғанлықтан бул еркин энергияның өзи де ҳал функциясы болып табылады.

***Изотремалық процесте еркин энергия потенциал энергияның орнын ийелейди. Терис белги менен алынған оның өзгериси исленген жумысқа тең. Бул тек изотермалық процесте орын алады. Ықтыярлы процесте жумыс еркин энергияның өзгерисине тең емес*.**

Гиббстиң термодинамикалық функциясы. Бул функция

$$G = F + pV = H - TS \qquad (24.4)$$

теңлиги түринде анықланады. Бул жерде

$$H = U + pV$$

U, H, F, G термодинамикалық функцияларының барлығын да p, V, T, S өзгериўшилериниң екеўиниң функциясы сыпатында көрсетиў мүмкин. Басқа сөз бенен айтқанда p, V, T, S өзгериўшилери еки қатнас - ҳал теңлемеси ҳәм термодинамикалық теңлик пенен байланысқан. Сонлықтан олардың екеўи ғана ғәрезсиз болыўы мүмкин.

Термодинамикалық функциялардың толық дифференциалларын есаплаймыз. dU толық дифференциалы

$$dU = TdS - pdV. \tag{24.5}$$

Қалғанлары аңсат есапланады:

$$dH = dU + pdV + Vdp = TdS + Vdp. \tag{24.6}$$

$$dF = -SdT - pdV. \tag{24.7}$$

$$dG = -SdT + Vdp. \tag{24.8}$$

Кейинги төрт теңликтен

$$\begin{aligned}
T &= \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V, \quad -p = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S, \quad \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V, \\
T &= \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p, \quad V = \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S, \quad \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = -\left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p, \\
-S &= \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V, \quad -p = \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = -\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V, \\
-S &= \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p, \quad V = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p.
\end{aligned} \tag{24.9}$$

Бул теңликлер ***Максвелл қатнаслары*** деп аталады.

Термодинамикалық потенциаллар. (24.5) формуладан егер U ишки энергия S ҳәм V улыўмаласқан координаталар [яғный $U = U(S,V)$ түринде] арқалы аңлатылған потенциал энергия сыпатында қаралатуғын болса T менен p ның улыўмаластырылған күшлердиң орнын ийелейтуғынлығы көринип тур. Бул $U(S,V)$ ны **термодинамикалық потенциал** деп қараўға мүмкиншилик береди. Бирақ бул жағдайдың (ишки энергия U ушын) тек ғана ғәрезсиз өзгериўшилер сыпатында энтропия S пенен көлем V алынғанда дурыс болатуғынлығын еслетип өтемиз. Ғәрезсиз өзгериўшилер басқаша сайлап алынғанда басқа функциялар термодинамикалық функцияларға айланады. Жоқарыда келтирилген формулуларда (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 ҳәм энтропияның дифференциалларының басқа түри. Ҳәр қыйлы өзгериўшилерде dU, dH ҳәм dS дифференциалларын жоқарыда келтирилген түрлерден басқа түрлерде көретиўге мүмкиншилик туўады. Мысалы заттың ишки энергиясы тек температура ҳәм көлемниң функциясы, яғный U = U(T,V) деп қабыл етиледи. 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 ҳәм $TdS = dU + pdV$ 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 тәрептен энтропияны (T,V) ның функциясы деп қарап, яғный S=S(T,V) деп есаплап, аламыз:

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

Кейинги еки аңлатпадан

$$\frac{C_V}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \frac{1}{T}\left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right].$$

Кейинги теңлик Максвелл қатнасларынан $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$ 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 береди:

$$dU = C_V\, dT + [T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p]dT.$$

Тап усындай есаплаўлар энтропия менен энтальпияның дифференциаллары ушын төмендегидей формулалардың орын алатуғынлығын көрсетеди:

$$dS = C_V\frac{dT}{T} + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V dV,$$

$$dH = C_p\, dT + [V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p]\, dp.$$

Кейинги теңликте анықлама бойынша $C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p$.

Егер ғәрезсиз 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 сыйымлықлары ушын формулалар.

$$dS = C_V \frac{dT}{T} + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V dV,$$

ҳәм

$$dS = C_p \frac{dT}{T} - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dp .$$

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

$$C_p - C_V = T[\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V + \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \frac{\partial p}{\partial T}].$$

Бул жерде $C_p - C_V$ айырмасы $p = const$ болғанда көлем өзгергенде де, $V = const$ болғанда басым өзгергенде де бирдей болып өзгереди. Бул жағдай ең кейинги аңлатпадан

$$\left(C_p - C_V\right)_V = T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V ,$$

$$\left(C_p - C_V\right)_p = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

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:

$$C_p - C_V = -T\frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p^2}{\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T}. \qquad \text{(j.c)}$$

Затларды толық термодинамикалық тәриплеў ушын зәрүрли болған экспериментallлық мағлыўматлар. Кейинги формула бурынырақ dU, dH ҳәм dS ушын алынған аңлатпалар менен биргеликте егер p, U, T лардың ҳәммеси ҳәм C_V менен C_p лардың биреўи белгили болса U, H, S лерди принципинде анықлаўға мүмкиншилик береди. Екинши тәрептен U, H, S лер арқалы аңлатылатуғын болғанлықтан еркин энергия F ҳәм Гиббс функциясы G (екеўи де) анықланыўы мүмкин. Солай етип затты термодинамикалық жақтан толық тәриплеў мүмкиншилиги туўылады. Ҳәзир гәтпиң тек таза затлар ҳаққында айтылып атығанлығын айтып өтемиз.

Егер айқын фазадағы таза затты алып қарасақ (мысалы пуў ямаса суйықлық түринде) бундай зат ушын экспериментте көп санлы өлшеўлер ямаса жуўық түрде теориялық есаплаўлар жәрдеминде $p = p(T, V)$ ҳал теңлемеси дүзиледи. Буннан кейин экспериментте жыллылық сыйымлықлары ушын мағлыўматлар алыў керек. Бул мағлыўматлар (j.c) формуласы менен бирликте заттың барлық термодинамикалық қәсийетлерин толық тәриплеў мүмкиншилигин береди.

Тап усындай жоллар менен реал затлардың термодинамикалық кестелерин алады.

Термодинамикалық орнықлылықтың тийкарғы критерийи. Адиабаталық жақтан изоляцияланған системаның тең салмақлық ҳалы энтропияның максимум мәнисинде жүзеге келеди. Бул ойымызда жыллылық берилмей ямаса алынбай әмелге асатуғын өтиўдиң әмелге асыўы мүмкин бир бирине шексиз жақын жайласқан ҳаллар киши энтропияға ийе болатуғынлығын билдиреди. Термодинамиканың екинши басламасы бундай ҳалларға өтиўге тыйым салады. Бул өз гезегинде ***адиабаталық жақтан изоляцияланған системаның ҳалы энтропияның максимум болғанлында орнықлы болатуғынлығын билдиреди***.

Термодинамикалық орнықлылықтың улыўмалық теориясы 1875-1878 жыллары америка физиги Д.Гиббс тәрепинен исленип шағылды. Ол изоляцияланған системаның төмендегидей зәрүр ҳәм 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 энергиягың вариациялары болмайды ямаса терис мәниске ийе болады

Вариация деп математикада ғәрезсиз өзгериўшиниң киши аўысыўына айтады.

Турақлы көлем ҳәм энтропияға ийе система ушын орнықлылық критерийи. (24.7) Клаузиус теңсизлиги $\oint\frac{\delta Q}{T}$ (24.10) ды есапқа алғанда системадағы шексиз киши қайтымсыз процесс ушын былайынша жазылады:

$$\delta Q < TdS$$

Бул шәртти термодинамиканың биринши басламасын нәзерде тутып былайынша жазамыз:

$$dU + \ - TdS < 0$$

Энтропия менен көлем турақлы болғанда (dV = 0, dS = 0)

$$dU < 0$$

ға ийе боламыз. Демек бул системада ишки энергияның кемейиўи менен болатуғын процесслер жүреди екен. Солай етип **ишки энергия минимумға тең болғандағы ҳал ең орнықлы болады**.

Турақлы басым менен турақлы энтропиядағы орнықлылық критерийи. Бул жағдайда теңсизлиги орнына теңсизлигине ийе боламыз. Демек системада тек энтальпияның кемейиўи менен жүретуғын процесслер орын алады. Демек **энтальпия минимум болатуғын ҳал орнықлы болады**.

Турақлы көлем менен турақлы температурадағы орнықлылық критерийи. , T = 0 болғанда теңсизлиги түрине ийе болады. Демек системада тек еркин энергия кемейетуғын процесслер жүреди. Солай етип **ҳал еркин энергияның минимумында ортықлы болады**.

Турақлы температура менен турақлы басымға ийе системаның орнықлылық критерийи. Термодинамикалық потенциал ушын жазылған (24.2) аңлатпасы жәрдеминде $dU + \ - TdS < 0$ теңсизлиги төмендегидей түрге ендириледи:

$$dG - SdT + V < 0.$$

Турақлы температура менен басымда

$$dG < 0 .$$

Демек системада термодинамикалық потенциалдың кемейиўи менен жүретуғын процесслер жүреди ҳәм **термодинамикалық потенциалдың минимумында ҳал орнықлы болады**.

Ле Шаталье-Браун принципи. Бул параграфтың ақырында француз илимпазы Ле-Шаталье (1850-1936) тәрепинен 1884-жылы келтирилип шығарылған, кейинирек 1887-жылы немис физиги Браун (1850-1918) тәрепинен кеңейтилген принцип пенен танысамыз. Бул принцип турақлы түрдеги орнықлылық пайда етилген системаны сыртқы тәсирлердиң себебинен сол орнықлылық ҳалдан шығарғанда жүзеге келетуғын процесслердиң бағытын анықлаўға мүмкиншилик береди. Ле-Шаталье-Браун принципи термодинамиканың екинши басламасы сыяқлы әҳмийети кең емес. Мысалы бул принцип жүзеге келетуғын процесслердиң санлық тәрепи ҳаққында ҳеш нәрсе айта алмайды. Бул принциптиң пайдаланыў ушын сыртқы түсирилетуғын тәсирлердиң салдарынан шығарылатуғын **орнықлы теңсалмақлық ҳалдың болыўы** шәрт. Оны системаларды орнықлырақ ҳалларға өткеретуғыцн процесслер ушын қолланыўға болмайды (мысалы партланыў ушын).

Ле-Шаталье-Браун принципи электродинамикадағы кеңнен белгили индукциялық тоқтың бағытын анықлайтуғын Ленц қәдесин улыўмаластырыўдың нәтийжесинде кетлирилип шығарылған.

Системаны тең салмақлық ҳалдан шығарсақ бул системада системаны тең салмақлық ҳалға қайтарыўға тырысатуғын факторлар пайда болады. Ҳалдың орнықлылығы усы факторлардың пайда болыўына байланыслы. Бул факторлардың пайда болыўының өзи орнықлы ҳаллардың бар болыўынан келип шығады. Ле-Шаталье-Браун принципиниң мазмуны төмендегиден ибарат:

Егер орнықлы термодинамикалық тең салмақлықта турған системаға усы ҳалдан шығарыўға бағытланған сыртқы факторлар тәсир етсе, системада сыртқы тәсирдиң себебинен пайда болған өзгерислерди жоқ қылыўға бағдарланған процесслер пайда болады (жүзеге келеди).

Адиабаталық изоляцияланған системаның ҳалы энтропияның мәниси максимал болғанда орнықлы.

Көлеми ҳәм энтропиясы турақлы болған системаның ҳалы ишки энергияның мәниси минимум болғанда орнықлы.

Турақлы басымға ҳәм энтропияға ийе системаның ҳалы энтальпияның минимумында орнықлы.

Турақлы көлемге ҳәм температураға ийе системаның ҳалы еркин энергияның мәниси минимум болғанда орнықлы.

Турақлы температура ҳәм басымға ийе системаның ҳалы Гиббстиң термодинамикалық потенциалы минимум болғанда орнықлы.

25-§. Молекулалардағы байланыс күшлери

Молекулалардағы байланыс күшлери**.** Ионлық байланыс. Ковалентлик байланыс. Қатты денелердеги молекулалар арасындағы күшлер. Суйықлықлардың қурылысы. Ван-дер-Ваальс күшлери. Молекулалар арасындағы өз-ара тәсирлесиў потенциалы. Молекулалар системасы. Суйық ҳәм газ тәризли ҳаллар.

Молекулалар арасындағы өз-ара тәсирлесиў күшлери тартысыў күшлери, бирақ киши аралықларда ийтерисиў күшлери болып табылады. Өз-ара тәсир етисиў нәтийжеси молекулалардың орташа кинетикалық энергиясы менен молекулалар арасындағы тәсир етисиўге сәйкес келетуғын орташа потенциал энергия арасындағы қатнасқа байланыслы. Суйық ҳал молекулалардың орташа толық энергиясының терис мәниске шекем кемейгенде жүзеге келеди.

Атомдағы электронлар ядролар әтирапында кулон күшлери тәсиринде услап турылады. Толығы менен алғанда атом электрлик жақтан нейтрал. Молекулалар атомлардан турады. Молекулалардағы атомларды услап туратуғын күшлер де тәбияты бойынша электрлик күшлер болып табылады. Бул күшлердиң пайда болыўы қурамалырақ. Молекулалардағы атомлар арасындағы байланыстың тийкарынан еки түри бар.

Ионлық байланыс. Гейпара жағдайларда электрлик жақтан нейтрал болған атом басқа сорттағы атомның электронларын өзине тартып алып терис зарядқа ийе ионға айланады. Бир электронды тартып алған атом бир валентли ионға, еки электронлы тартып алған атом еки валентли ионға айланады. Ал электронын жоғалтқан атом да өз гезегинде оң зарядлы ионға айланады.

> Заряды ҳәр қыйлы белгиге ийе ионлар арасындағы өз-ара тартысыў күши (Кулон күши) электрлик жақтан нейтрал молекулалардың пайда болыўын тәмийинлейди.

Усындай молекулалар сыпатында $NaCl$ молекуласын көрсетиў мүмкин. Бул молекуланы ионлар түринде былай жазыў мүмкин $Na^{+}Cl^{-}$. Na^{+} менен Cl^{-} ионлары арасындағы тартысыў потенциал энергиясы (CI системасында)

$$E_p(r) = -\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon r_0}. \qquad (25\text{-}1)$$

r_0 ионлар арасындағы тең салмақлық аралық. СГС системасында бул формула әпиўайы түрге ийе болады:

$$E_p(r) = -\frac{e^2}{r_0}. \qquad (25\text{-}1')$$

Бул энергия менен бир қатарда оң мәниске ийе ионлар арасындағы өз-ара ийтерисиў энергиясы да бар (ийтерисиў ҳәр бир ионның белгили бир көлемди ийелеўине байланыслы, ион менен ийеленген көлемге басқа ионлар кире алмайды). Усы ийтерисиў нәтийжесинде ионлар бир бирине киши аралықларға жақынласа алмайды. Ийтерисиў күшлери киши қашықлықларда үлкен мәниске ийе болып, қашықлық үлкейгенде тез киширейеди. $NaCl$ молекуласының диссоциациясы ушын (24-1) формуласынан мынадай аңлатпа аламыз:

$$\Delta E = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_0}. \qquad (25\text{-}2)$$

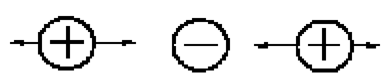
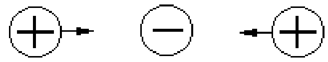
r_0 диң газ тәризли ҳалдағы өзгериси ушын $r_0 = 2.5*10^{-10}$ м. Демек $\Delta E \approx 9*10^{-19}$ Дж. Бул шама экспериментке 5 процентлик дәлликте сәйкес келеди. Усындай усыл менен басқа молекулалар ушында қанаатландырарлықтай нәтийжелер алынады.

> **Физикалық көз-қарас бойынша ионлық байланыс электронның зарядына еселик зарядлар алмасыў арқалы әмелге асады.**
>
> **Егер электронның зарядына пүтин сан еселенбеген заряд алмасыў 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 көрсетиўге болады. Бул молекулалардың қурамындағы атомлардың екеўи де тең ҳуқықлы. Сонлықтан олардың биреўи оң, екиншиси терис зарядланады деп айта алмаймыз. Усындай молекулалардағы атомлар арасындағы байланыс ***ковалент байланыс*** деп аталады.

Ковалент байланысты түсиниў тек квант механикасы жәрдеминде әмелге асырылады. Бирақ бул байланыстың физикалық мәниси классикалық физика тийкарында да берилиўи мүмкин.

Еки оң заряд бир биринен ийтериледи. Усы еки бирдей болған зарядтың ортасына абсолют мәниси бойынша еки оң зардтың қосындысына тең терис зарядланған бөлекшени жайластырайық. Бундай жағдайда терис заряд тәрепинен оң зарядланған бөлекшелерге оң зарядланған бөлекшелердиң ийтерисиў күшинен 4 есе үлкен болған тартысыў күши тәсир етеди. Нәтийжеде оң зарядланған бөлекшаларге оларды жақынластыратуғын күш тәсир етеди. Терис зарядқа оң зарядлар тәрепинен тәсир ететуғын күшлер өз-ара теңлеседи. Ковалентлик байланыс тап усындай жоллар менен әмелге асады. Бундай байланыс пенен еки кислород атомынан молекуланың пайда болыўы ушын байланыс дүзиўши еки атом сыртқы электрон қабығында жайласқан электронлардан орталыққа электронларын шығарады.

Бирдей белгиге ийе заряқа ийе бөлекшелер бир бири менен ийтериседи.	
Егер оң зарядлы бөлекшелер ортасына абсолют шамасы оң зарядтай болған терис зарядлы бөлекше орналастырылса оң зарядланған бөлекшелерге ийтерилисиў күшинен 4 есе артық болған тартысыў күши тәсир етеди.	
Нәтийжеде оң зарядланған бөлекшелерди бир бирине жақынлатыўға умтылдыратуғын (тартылыс) күши пайда болады.	

Қатты денелердеги молекулалар аралық күшлер. Қатты ҳалдағы молекулалар арасындағы байланыс энергиясы олардың жыллылық қозғалысының кинетикалық энергиясынан артық болған жағдайда қәлиплеседи. Нәтийжеде еркин энергияның минимумына сәйкес келиўши кристаллық қурылыс пайда болады.

Ионлық ҳәм ковалентлик байланыслар атомларды тек молекулаларда услап турыўда ғана емес, ал молекулалар менен атомларды қатты денелерде услап турыўда әҳмийетке ийе болады.

Егер кристаллық қурылыс ковалент байланыс есабынан пайда болса, бундай кристаллар ковалент кристаллар деп аталады (алмаз, германий ҳәм кремнийге усаған ярым өтгизгиш кристаллар). Байланыс ионлық байланыс тийкарында пайда болған кристалларды ионлық кристаллар деп есаплаймыз. Ковалент байланыстың пайда болыў механизми атомлар тәрепинен ортаға шығарылған электронлардың кристаллық пәнжерени пайда етиўши айқын атом ямаса молекула менен тығыз байланыспағанлығын көрсетеди. Бул жағдайда байланысты пайда етиўши электронлар ионлар арасында тарқалады. Әдетте бул электронлар ионлар аралықларында байланыс бағытлары деп аталатуғын бағытларда концентрацияланған болады. Ионлық кристалларда электронлық булт ионлардың этирапында жыйланған, ал ионлар арасында бундай ионлар дерлик болмайды.

Суйықлықлар қурылысы. Газлер менен суйықлықларда молекулалар бир бири менен стационар, орнықлы байланыс пенен байланыспаған. Молекулалар өзлериниң салыстырмалы орынларын өзгерте алады. Газлердеги молекулалар арасындағы қашықлықлардың орташа мәниси үлкен ҳәм бир бирине салыстырғанда олар өзлериниң орынларын тез өзгерте алады.

Суйықлықларда молекулалар арасындағы қашықлық аз, молекулалар суйықлық ийелеген көлемди тығыз етип толтырып турады ҳәм бир бирине салыстырғандағы орынларын эсте-ақырынлық пенен өзгертеди. Салыстырмалы узақ ўақытлар ишинде молекулалар биригип молекулалар ассоциацияларын пайда ете алады. Бул молекулалар өзиниң қәсийетлери бойынша қатты денелерди еске салады.

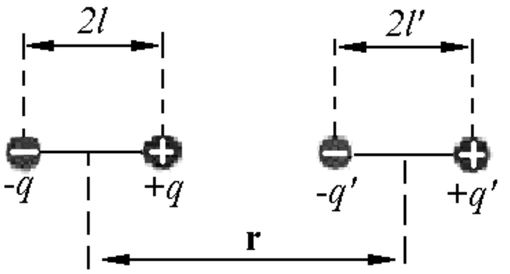
Солай етип суйықлықлар өзиниң қурылысы ҳәм молекулалары арасындағы байланыслары бойынша газлердиң қәсийетлерине де, қаттты денелердиң қәсийетлерине де ийе болады. Сонлықтан суйықлықлар теориясы салыстырма түрде қурамалы ҳәм төмен изертленген.

Ван-дер-Ваальс күшлери. Салыстырмалы үлкен қашықлықларда молекулалар арасында Ван-дер-Ваальс күшлери деп аталатуғын тартылыс күшлери тәсир етеди.

Қурамындағы терис ҳәм оң зарядлары бир бирине салыстырғанда аўысқанда нейтрал молекула электрлик жақтан диполге айланады.

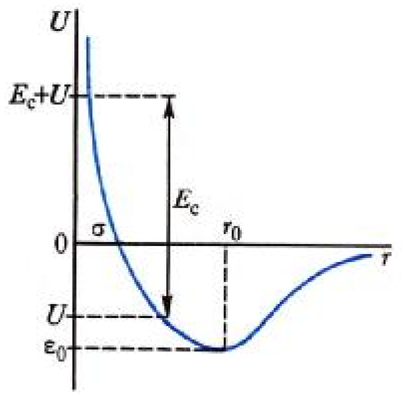
Дипол электр моменти менен тәрипленеди. Дипол моменти заряд муғдары менен усы зарядлар арасындағы қашықлықтың көбеймесине тең $(\mathbf{p} = e * \mathbf{d})$. Дипол өзиниң әтирапында электр майданын пайда етеди ҳәм сол майдан арқалы басқа диполлар менен тәсир етиседи.

Турақлы дипол моментине ийе молекулалар болады. Бундай молекулаларды поляр молекулалар деп атаймыз. Олар жақынласқанда ҳәр 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 етисиўдиң потенциалы. Киши қашықлықларда молекулалар арасында ийтерисиў күшлери орын алады. Ийтерисиў молекулалардың белгили бир көлем ийелейтуғынлығының, бул көлемге басқа молекулалардың кириўине жол қойылмайтуғынлығының нәтийжеси болып табылады. Бул ийтерисиў күшлери молекулалардың өлшемлериндей аралықларда орын алады.



2-28 сүўрет.

Молекулалық өз-ара тәсирлесиў потенциалы.

Потенциал энергияның r қашықлыққа байланыслы өзгериси сүўретте көрсетилген. $r > r_0$ қашықлықларында молекулалар арасында тартысыў күшлери тәсир етеди, ал $r < r_0$ қашықлықларда ийтерисиў күши орын алады. $E_n(r)$ ушын дәл тәриплеме тек ғана айқын молекула ушын берилиўи мүмкин. Барлық молекулалар ушын $E_n(r)$ ге универсал формула жоқ. Әдетте $E_n(r)$ функциясы төмендеги формула жәрдеминде аппрокцияланады:

$$E_p = \frac{a_1}{r^n} - \frac{a_2}{r^m} \qquad (25\text{-}3)$$

Бул формуладағы a_1, a_2, n ҳәм m реал потенциал ушын сайлап алынады. Изертлеўлер көпшилик жағдайларда n = 12, m = 6, айқын атомлар ушын алынған a_1 менен a_2 лерде қанаатландырарлық нәтийже алынатуғынлығын көрсетеди, яғный

$$E_p(r) = 4\varepsilon_0\left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r^6}\right)\right]. \qquad (25\text{-}5)$$

Суйықлықлар ҳәм газлер теориясында кеңнен қолланылатуғын бул потенциал ***Леннард-Джонс потенциалы*** деп аталады.

Ван-дер-Ваальс күши төмендеги формула менен бериледи:

$$F(r) \sim \frac{1}{r^7}, \qquad (25\text{-}6)$$

яғный бул күш қашықлыққа байланыслы жүдә тез кемейеди. Сәйкес потенциал

$$E_p(r) \sim \frac{1}{r^6}.$$

Демек

Ван-дер-Ваальс күшлери заряд алмасыў пүткиллей болмайтуғын жағдайларда пайда болады.

Молекулалар системалары. Суйық ҳәм газ тәризли ҳаллар. Молекулалар арасындағы өз-ара тартысыў потенциал энергиясы терис мәниске ийе.

Егер система молекулаларының кинетикалық ҳәм потенциал энергияларының қосындысы оң шама болған жағдайда өз еркине

қойылған молекулалар бир биринен шексиз үлкен аралықларға қашықласыўға умтылады. Бул газдиң кеңейиўге умтылыўына сәйкес келеди.

Газ қысылғанда тығызлығы артады ҳәм молекулалар арасындағы орташа қашықлық киширейеди. Усының менен бирге (24-5) ке сәйкес потенциал энергия да кемейеди.

Егер орташа кинетикалық энергия жүдә үлкен болмаған жағдайда системадағы молекулалардың кинетикалық энергия менен потенциал энергиялардың қосындысы терис болатуғын жағдай пайда болады. Молекулалардың бундай системасы өзинше үлкен көлемде тарқала алмайды.

Бул жағдайда байланысқан ҳал жүзеге келеди. Молекулалар үлкен аралықларға кете алмайды, ал керисинше шекли көлемде бир бириниң әтирапында топланады. Молекулалар системасының бундай ҳалы суйық ямаса қатты ҳал болыўы мүмкин. Көбинесе (барқулла емес, ал критикалық температуралардан төмен температураларда) газ қысылғанда суйық ҳал пайда болады.

Қысқан жағдайда газ ҳалынан суйық ҳалдың пайда болыўы молекулалардың кинетикалық энергиясы жүдә үлкен болмаған жағдайда әмелге асады. Белгиси терис болған молекулалар арасындағы тәсирлесиў энергиясы шекли мәниске ийе болады. Сонлықтан жеткиликли дәрежедеги жоқары температураларда кинетикалық энергия менен потенциал энергиялардың қосындысы ҳеш ўақытта да терис мәниске ийе болмайды. Сонлықтан белгили бир температурадан жоқары температураларда тек қысыў жолы менен газди суйықлыққа айландырыў мүмкин емес. Температураның усы белгили мәнисин ***критикалық температура*** деп атаймыз.

Басым азайғанда процесс кери бағытта раўажланады - молекулалар системасы суйық ҳалдан газ тәризли ҳалға өтеди.

Молекулалар арасындағы тәсир етисиўди тәриплейтуғын универсал нызам жоқ. Бундай тәсирлесиў молекулалардың қәсийетине, тәсир етисиў шараятларына ҳәм басқа да айқын факторларға байланыслы. Сонлықтан молекулалар арасындағы тәсирлесиў жуўық формулалар жәрдеминде тәрипленеди. Бул формулалар қолланыў шеклерине ийе болады.

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.

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 ҳалы пайда болады. Нәтийжеде суйықлық ямаса қатты дене қәлиплеседи.

Сораўлар: Қандай физикалық факторлардың есабынан Ван-дер-Ваальс күшиниң шамасы аралықтың жетинши дәрежесине керип пропорционал болып кемейеди? Ҳәрқыйлы факторлар арасындағы усы кери жети дәрежени

бөлистириң. Көпбөлекшелик күшлер дегенимиз не ҳәм бундай күшлердиң тутқан орны қандай жағдайларда үлкен әҳмийетке ийе болады ҳәм қандай жағдайларда әҳмийетке ийе болмайды? Қандай себеплерге байланыслы молекулалық кристаллар арасында байланыс энергиясы жүдә киши болған кристаллар бар?

26-§. Фазалар ҳәм фазалық өтиўлер

Фазалар ҳәм фазалық өтиўлер. Фазалық тең салмақлық. Полиморфизм. Биринши ҳәм екинши әўлад фазалық өтиўлер.

Фаза деп заттың басқа бөлимлеринен анық шегара менен бөлинген макроскопиялық жақтан бир текли бөлимине айтамыз. Сонлықтан фаза системадан механикалық жоллар менен бөлип алыныўы мүмкин.

Мысал ретинде жабық ыдыстағы суў менен оның үстиндеги ҳаўа менен суў пуўларының араласпасын көрсетиў мүмкин. Бул система ***еки фазалы система*** деп аталады. Бул зат еки фазадан турады: ***суйық*** (суў) ҳәм ***газ тәризли*** (ҳаўа менен суў пуўларының араласпасы). Егер ҳаўа болмағанда да системада еки фаза болған болар еди: суйық (суў) ҳәм газ тәризли (суў пуўлары). Суўға бир кесек муз таслаймыз. Бундай жағдайда система үш фазалы системаға айланады ҳәм қатты (муз), суйық (суў) ҳәм 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 ҳаўа, суў пуўлары ҳәм сынап пуўларының араласпасынан туратуғын бир фазадан турады. ***Солай етип системада бир ўақытта бир неше қатты ҳәм суйық фазалардың болыўы мүмкин. Газлер бир бири менен араласып кететуғын болғанлықтан система тек бир ғана газ тәризли фазадан тура алады***.

Фазалар ҳаққындағы тәлиматтағы ең әҳмийетли мәселениң бири болған фазалар арасындағы тең салмақлық мәселесин қарайық. Бул жерде механикалық ҳәм жыллылық тең салмақлығын нәзерде тутамыз. Жыллылық тең салмақлығының орнаўы ушын системаның барлық фазалары бирдей температураға ийе болыўы керек. Ал фазалар арсындағы шегараның ҳәр тәрепине түскен басымлардың өз ара теңлиги механикалық тең салмақлықтың зәрүрли шәрти болып табылады. Бул шәрт шегара тек тегис болған жағдайда толық орынланады. Иймек шегаралар жағдайында бет керимин есапқа алыўға туўра келеди. Мысалы суйықлық пенен оның пуўы арасындағы айырып туратуғын иймек бетте $P_2 - P_1 = \sigma K$ басымлар айырмасы орын алады ($K = 1/R_1 + 1/R_2$).

Басымлар менен температуралардың теңлиги системаның тең салмақлықта турғанлығын билдирмейди. Себеби өз ара тийисип турған фазалар арасында бир бирине өтиўлердиң болыўы мүмкин. Бундай өтиўлерди ***фазалық өтиўлер (фазалық айланыслар)*** деп атаймыз. Фазалық өтиўлердиң нәтийжесинде бир фаза үлкейеди, екиншиси киширейеди, ҳәтте айырым фазалардың толық жоғалып кетиўи мүмкин. Тең салмақлық ҳал барлық фазалардың массаларының өзгериссиз қалыўы менен тәрипленеди. Демек фазалар арасындағы тең салмақлықтың және бир зәрүрли шәртиниң орынланыўы керек: ***фазалар***

арасындағы өтиўге қарата тең салмақлық. Бул шәрт фазалық өтиўлер менен фазалар арасындағы тең салмақлық ҳаққындағы тәлиматтың тийкарын қурайды.

1- ҳәм 2-фазалардан туратуғын химиялық бир текли заттан туратуғын системаны қараймыз. m_1 биринши, ал m_2 екинши фазалар массалары болсын. φ_1 ҳәм φ_1 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 орнықлы 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

$$\varphi_1(P,T) = \varphi_2(P,T) \tag{26-1}$$

болған жағдайда ғана фазалар бир бири менен тең салмақлық ҳалда тура алады. Сонлықтан фазалар арасындағы тең салмақлық шәрти олардың салыстырмалы термодинамикалық потенциалларының теңлигинен ибарат болады.

Фазалық өтиўлерге затлардың агрегат ҳалының өзгериўи мысал бола алады. Агрегат ҳал деп затлардың газ тәризли, суйық ҳәм қатты ҳалларын түсинемиз. Қатты ҳәм суйық ҳаллар ***конденсацияланған ҳаллар*** болып табылады. Пуўланың менен пуўдың пайда болыўын затлардың конденсацияланған ҳалдан газ тәризли ҳалына өтиўи деп атаймыз. Кери өтиўди конденсация деп атаймыз. Заттың қатты ҳалдан бирден газ тәризли ҳалыны өтиўин ***сублимация*** ямаса ***возгонка*** деп атайды. Қатты ҳалдан суйық ҳалға өтиўди **ериў**, ал кери өтиўди ***қатыў*** деп атаймыз.

Затлардың қатты ҳалы ҳәр қыйлы ***кристаллық модификацияларда*** қәлиплесиўи мүмкин. Бул қубылысты ***полиморфизм*** деп атаймыз. Мысалы қатты углерод тийкарынан алмаз ҳәм графит түринде бақланады. Алмаз ҳәм графит кристаллық қурылысы (ҳәм усыған байланыслы физикалық ҳәм химиялық қәсийетлери) бойынша парқланады. Қәдимги муздың да ҳәр қыйлы түрлери бар. Қатты ҳалдағы темир төрт түрли модификацияға ийе (α-, δ-, γ- ҳәм δ-темир).

Ҳәр бир фазалық өтиў заттың қәсийетин тәриплейтуғын қандай да бир физикалық шаманың секириў менен өзгериўи арқалы әмелге асады. Қәлеген фазалық өтиўде салыстырмалы термодинамикалық потенциал $\varphi(T,P)$ дың үзликсиз болып өзгеретуғынлығы жоқарыда көрсетилген еди. Бирақ оның туўындылары үзилиске ушыраўы мүмкин.

Термодинамикалық потенциал $\varphi(T,P)$ ның биринши тәртипли туўындылары секириў менен өзгеретуғын фазалық өтиўлер биринши әўлад фазалық өтиўлер деп аталады. Усы функцияның биринши тәртипли туўындылары үзликсиз, ал екинши тәртипли туўындылары секирип өзгеретуғын фазалық өтиўлер екинши әўлад фазалық өтиўлер

деп аталады.

Дәслеп биринши әўлад фазалық өтиўлерди қараймыз.

$$s = -\left(\frac{\partial\varphi}{\partial T}\right)_P, \quad v = \left(\frac{\partial\varphi}{\partial P}\right)_T \qquad (26\text{-}2)$$

болғанлықтан биринши әўлад фазалық өтиўлеринде салыстырмалы энтропияның ямаса салыстырмалы көлемниң ямаса усы еки шаманың да бир ўақытта секирмели өзгериўи бақланады. Салыстырмалы энтропияның секирмели өзгериўи фазалық өтиўдиң жыллылық энергиясын жутыўы ямаса шығарыўы менен әмелге асатуғынлығын билдиреди (мысалы ериў жыллылығы). Массасы бир бирликке тең заттың 1-фазасын 2-фазаға квазистатикалық жол менен өткериў ушын керек болатуғын жыллылық муғдары q былай есапланады:

$$q = T(s_2 - s_1). \qquad (26\text{-}3)$$

Усы ўақытқа шекем қарап өтилген фазалық өтиўлер (ериў, пуўланыў, қайнаў, возгонка, кристалланыў) жыллылықтың жутылыўы ямаса шығарылыўы менен әмелге асады. Сонлықтан олар биринши әўлад фазалық өтиўлери болып табылады.

Енди екинши әўлад фазалық өтиўлерин қараймыз. (26-2)-аңлатпалардан бундай өтиўлерде s пенен v шамаларының үзликсиз болып қалатуғынлығын көремиз.

Демек екинши әўлад фазалық өтиўлери жыллылықты жутыў ямаса шығарыў, сондай-ақ салыстырмалы көлемниң өзгериўи менен әмелге аспайды. Екинши әўлад фазалық өтиўлеринде салыстырмалы термодинамикалық потенциалдың барлық ямаса базы бир екинши тәртипли туўындылары үзилиске ушырайды.

Ҳәр бир фаза ушын бул туўындылар үзликсиз өзгеретуғын мәнислерге ийе ҳәм төмендегидей түрлерде берилиўи мүмкин:

$$\frac{\partial^2\varphi}{\partial T^2} = -\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_P = -c_p T,$$

$$\frac{\partial^2\varphi}{\partial T\partial P} = \frac{\partial^2\varphi}{\partial P\partial T} = \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P,$$

$$\frac{\partial^2\varphi}{\partial P^2} = \left(\frac{\partial v}{\partial P}\right)_T.$$

Бул шамалар тек фазалық өтиўлерде үзилике ушырайды. Бул формулалардан екинши әўлад фазалық өтиўлери төмендегидей шамалардың биреўиниң ямаса екеўиниң секирмели өзгериси менен жүреди:

1) салыстырмалы жыллылық сыйымлығы c_p;

2) жыллылыққа кеңейиў коэффициенти $\alpha = \frac{1}{v_0}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$;

3) затты изотермалық қысыў коэффициенти $\gamma = -\frac{1}{v}\left(\frac{\partial v}{\partial P}\right)_T$.

Екинши әўлад фазалық айланысларына (өтиўлерине) мысал ретинде темирдиң, никельдиң, кобальттың ямаса магнитлик қуймалардың бириниң ***ферромагнит*** ҳалдан ***парамагнит*** ҳалға өтиўин көрсетиўге болады. Бундай өтиў 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 өткизгишлик ҳалға өтиўи де екинши әўлад фазалық өтиўлерине мысал бола алады.

Енди фазалық өтиўлерди тәриплейтуғын бир қанша мәселелер келтиремиз.

1-мәселе. Температурасы 0^oC болған жабық ыдыста бир моль суў бар (18 г). Усы системаның температурасын 100^oC ға шекем жоқарылатыў ҳәм соның менен бирге суўдың барлығы тойынған пуўға айланыўы ушын қаншама жыллылық муғдарын жумсаў керек? Турақлы басымда 100^oC температурада суўдың қайнаў жылыўы 539 кал/г. 0^oC да ҳәм ыдыс дийўалының жыллылық сыйымлығын есапқа алмаймыз. Соның менен бирге тойынған пуўдың көлемине салыстырғандағы суўдың көлемин есапқа алмаймыз.

Шешими: Қыздырғанда системаның көлеминиң өзгермейтуғынлығына байланыслы жумыс исленбейди. Сонлықтан берилетуғын жыллылық толығы менен системаның ишки энергиясын арттырыўға жумсалады ҳәм системаны дәслепки ҳалдан кейинги ҳалға өткериў усылына ғәрезли емес. Бул өтиўди еки этапта әмелге асырамыз

1. Суўды 0^oC дан 100^oC ға шекем пуўланыў болмайтуғындай етип қыздырамыз. Бул ушын $q_1 = 18*100 = 1800$ кал/моль жыллылығын бериўимиз керек.

2. $t = 100^0C$ турақлы температурасында суўды пуўландырамыз. Бул ушын $q_2 = u_p - u_j$ жыллылық муғдарын бериўимиз керек (u_p менен u_j болса 100^oC да ҳәм атмосфералық басымдығы бир моль пуў менен суўдың ишки энергиялары). u_p - u_j айырмасын анықлаў ушын термодинамиканың биринши басламысының $q = u_p - u_j + A$ формуласын қолланамыз. Бул жерде q бир моль ушын пуўланыў жылыўы, q = 539∗18 = 9710 кал/моль, ал A болса турақлы сыртқы басымды жеңиў ушын исленген жумыс ($A = PV_p = RT =$ 1.98∗373 = 739 кал/моль). Солай етип

$$q_2 = u_p - u_j = q - A = 8970 \text{ кал/моль}.$$

$$1 = 1_1 + 1_2 = 1800 + 8970 = 10\ 770 \text{ кал/моль}.$$

Енди фазалық өтиўлердиң ең әпиўайыларының бири пуўланыў менен конденсацияны қараймыз.

27-§. Газ ҳалынан суйық ҳалға өтиў

Газ ҳалынан суйық ҳалға өтиў. Эксперименталлық изотермалар. Критикалық ҳал. Еки фазалы ҳал областы. Тойынған пуў. Тойынған пуўдың тығызлығы. Критикалық ҳаллардағы затлардың қәсийетлери. Турақлы көлемде температура өзгергенде еки фазалы системаның қәсийети.

Экспериментте анықланған изотермалар. Қысыў процессинде экспериментте анықланған реал газдиң изотермалары төмендеги сүўретте келтирилген. Усы диаграмма бойынша T температурасындағы газди қысыў процесин қараймыз. Газди V_1 көлемине шекем қысқанда оның басымы p ға шекем артады. Көлемниң буннан былай кемейиўинде газдиң бир бөлими суйықлыққа айланады, ал басым p турақлы болып қалады. Демек диаграммадағы B дан C ға шекемги аралықта ыдыста бир ўақытта газ де, суйықлық та болады. Газ бенен суйықлықты айырып туратуғын бет суйықлық бети болып табылады. Физикалық жақтан система бөлинген бир текли бөлимлер фазалар деп аталады. Демек CB участкасында система суйық ҳәм газ фазалардан турады. B ноқатында барлық көлем газ фаза менен толтырылған. B дан C ға жүргенде көлемниң газ фаза менен толған бөлеги кемейеди, ал суйық фаза менен толған бөлими үлкейеди. C ноқатында барлық көлем V_2 суйықлық пенен толады. Газдиң суйықлыққа айланыўы толығы менен питеди. Көлемниң буннан былай киширейиўи суйықлықты қысыў менен әмелге асады. Өз гезегинде суйықлық қысыўға үлкен тосқынлық жасайды. Нәтийжеде басым тез үлкейеди.

Критикалық ҳал. Температура жоқары болғанда изотерманың суйық ҳәм газ фазаларға сәйкес келиўши участкасы киширейеди. T_{kr} температурада усы участка ноқатқа айланады.

Усы ноқатта газ бенен суйықлық арасындағы айырма жоғалады. Басқа сөз бенен айтқында критикалық қноқатта газ бенен суйықлық бирдей физикалық қәсийетке ийе болады.

Бундай ҳалды ***критикалық ҳал*** деп атаймыз. T_{kr}, V_{kr} ҳәм p_{kr} шамаларын сәйкес критикалық температура, көлем, басым деп атаймыз. Критикалық температурадан жоқары температураларда газ басымды үлкейтиўдиң салдарынан суйықлыққа айланбайды.

Еки фазалы ҳал областы. Сүўретте еки фазалы область C, K, B, A ноқатлары арқалы өтиўши штрихланған сызық пенен айырып көрсетилген. Газ тәризли ҳалдан суйық ҳалға өтиў еки жол менен асырылады: NBCM бойынша еки фазалы область ямаса NN'RM'M арқалы. Екинши жағдайда 4 ноқатында еки фазалы областсыз суйық ҳалға өтиў әмелге асады. Бул ноқатта суйық ҳәм газ тәризли ҳаллар арасындағы айырма жоғалады. Бирақ усы ноқатқа қоңысы болған ноқатларда суйықлық пенен газдиң қәсийетлери ҳәр қыйлы болады.

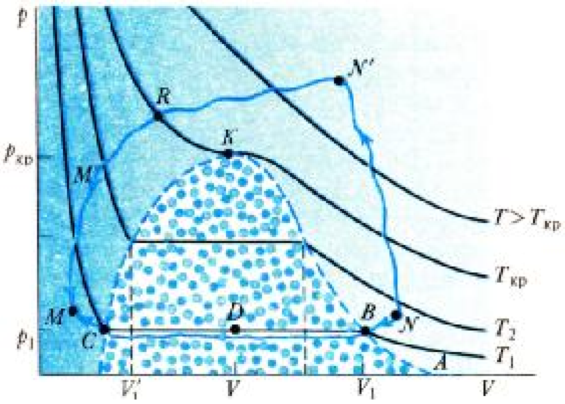
Тойынған пуў. Еки фазалы системада суйықлық пенен пуў динамикалық тең салмақлықта турады ҳәм бул ҳалға анық басым менен тығызлық сәйкес келеди. p басымы T температурадағы тойынған пардың басымы деп аталады. Сүўретте температураның өсиўи менен тойынған пуў басымының да көтерилетуғынлығы көринип тур. Берилген температурада «тығызлаў» мүмкин болмағанлықтан пуў тойынған пуў деп аталады.

Критикалық ноқатта суйық фазаның тығызлығы газ фазаның тығызлығына тең болады. Яғный

$$\rho_{кр} = M/V_{кр}.$$

Затлардың критикалық ҳалдағы қәсийетлери. Критикалық ноқатта изотерма горизонт бойынша бағытланған. Сонлықтан $(\partial p/\partial T)_T = 0$, яғный басым (соның менен бирге тығызлық) көлемнен ғәрезсиз. Демек көлемниң бар бөлиминде бөлекшелер тығызлығы артса, бул тығызлықты кемейтиўге бағдарланған басым пайда болады. Сонлықтан критикалық ҳалда тығызлық флуктуациялары өседи. Бул критикалық опалесценция қубылысының пайда болыўына алып келеди (тығызлық флуктуациясының өсиўиниң нәтийжесинде критикалық ҳалда турған заттың жақтылық нурларын күшли шашыратыўы).

Суйықлық ҳалынан газ ҳалына өткенде турақлы температурада системаға белгили бир муғдарда жыллылық берилиўи керек. Бул жыллылық заттың фазалық ҳалын өзгертиў ушын жумсалады ҳәм ***фазалық айланыс жыллылығы*** ямаса ***өтиўдиң жасырын жыллылығы*** деп аталады.



2-29 сүўрет. Реал (ҳақыйқый) газ бенен суйықлықтың изотермалары

Жасырын жыллылығы бөлекшелер арасындағы тартысыў күшлерин жеңиў ушын жумсалады. Температура жоқарылаған сайын жасырын жыллылығының мәниси кемейеди. Критикалық температурада жасырын жыллылық нолге тең.

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 ҳәм dT температураларындағы еки фазалы область болсын. Бул циклдеги жумыс

$$A = (V_1 - V_2)\,dp\,. \qquad (28\text{-}1)$$

Сәйкес пайдалы тәсир коэффициенти

$$\eta = A/Q^{(+)} = (V_1 - V_2)\,dp\,/Q. \qquad (28\text{-}2)$$

Q берилген массадағы заттың өтиўиндеги жасырын жыллылығы. Басқа тәрептен Карно цикли ушын пайдалы тәсир коэффициенти

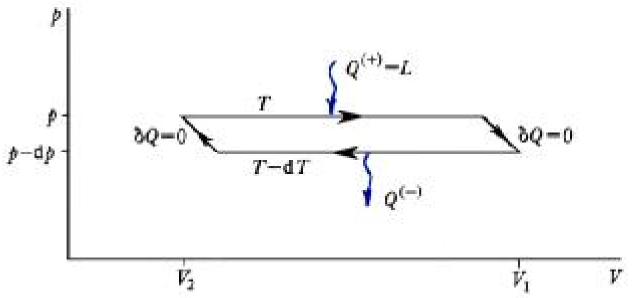
$$\eta = 1 - T_2/T_1 = 1 - (T - dT)/T = dT/T. \qquad (28\text{-}3)$$

(28-2) менен (28-3) ти теңлестириў арқалы

$$dp/dT = Q/[T(V_1 - V_2)]. \qquad (28\text{-}4)$$

Бул теңлеме ***Клапейрон-Клаузиус теңлемеси*** деп аталады. Бул теңлеме еки фазалы система тең салмақлық ҳалда турған жағдайдағы басым менен температура арасындағы байланысты береди. Егер жасырын жыллылығы l, V_2 ҳәм V_1 көлемлери белгили болса (28-4) теңлемеси басымды температураның функциясы сыпатында табыўға болады.

Молекулалық көз-қарастан суйықлықтың пуўлыныўы ушын жыллылықтың не себептен керек екенлигин аңсат түсиниўге болады. Суйықлық молекулаларының тезликлери Максвелл нызамы бойынша тарқалған. Суйықлықтан қоршаған орталыққа тек ғана айырым тез қозғалатуғын молекулалар ушып шығыўы мүмкин. Тек солар ғана суйықлықтың бети қатламындағы тартылыс күшлерин жеңе алады. Бетлик қатлам арқалы өткенде молекулалардың тезлиги кемейеди ҳәм соның салдарынан пуўдың температурасы суйықлықтың температурасына тең болады. Тез қозғалатуғын молекулалар кетип қалғанлықтан суйықлық салқынлайды. Сонлықтан суйықлықтың температурасын турақлы етип услап турыў ушын сырттан жыллылық бериў керек.



2-30 сүўрет.

Клапейрон-Клаузиус теңлемесин келтирип шығарыўға арналған сүўрет

Басқа да фазалық өтиўлерде де сырттан қосымша жыллылықтың берилиўиниң керек екенлиги тәбиийий нәрсе. Бирақ ҳәр айқын қандай жағдайларда қубылыстың механизмериниң ҳәр қыйлы болыўы мүмкин.

Клапейрон-Клаузиус теңлемеси тек пуўланыў ушын емес, ал жыллылқтың жутылыўы ямаса шығарылыўы менен жүретуғын басқа да фазалық өтиўлер ушын дурыс болады. Мысалы ериў ушын былай жаза аламыз:

$$dp/dT = Q_{23}/[T(v_2 - v_3)].$$

Бул аңлатпадағы Q_{23} ериўдиң салыстырмалы жыллылығы, v_2 ҳәм v_3 лер суйық ҳәм қатты фазалардың салыстырмалы көлемлери,P басымындағы ериў температурасы T арқалы белгиленген. Q_{23} шамасы оң мәниске ийе. Сонлықтан, егер $v_2 > v_3$ болған жағдайда $dp/dT > 0$. Бул басымның өсиўи менен ериў ноқатының жоқарылайтуғынлығын билдиреди. Егер $v_2 < v_3$ болса $dp/dT < 0$, яғный басым көтерилгенде ериў температурасы төменлейди. Усы аўҳал суў ушын орынлы болады. O^0C да муз бенен суўдың салыстырмалы көлемлери арасындағы айырма шама менен

$$v_3 - v_2 = 9.1910^{-2}\ см^3*г^{-1}.$$

Ериў жыллылығы

$$1 = 80\ кал*г^{-1} = 3.35*10^9\ эрг*г^{-1}.$$

Бул шамаларды пайдаланып төмендегини аламыз:

$$dp/dT = -3.35*10^9/(27399.1*10^{-2}) = -1.35*10^8\ дин*см^{-2}*град^{-1} = 134\ атм*град^{-1}.$$

Бул жерде басым бар атмосфераға үлкейгенде муздың ериў температурасының шама менен 0.0075 градусқа төменлейтуғынлығы көринип тур. Ал Дьюар болса тәжирийбеде 0.0072 град*атм$^{-1}$ шамасын алды. Бул шама есапланған шамаға толық сәйкес келеди.

Клапейрон-Клаузиус теңлемеси екинши әўлад фазалық өтиўлери ушын мәниске ийе болмай қалады. Бундай жағдайда (28-5) аңлатпасының оң тәрепиндеги бөлшектиң алымы да, бөлими де нолге тең. Сонлықтан екинши әўлад фазалың өтиўин жағдайында Клапейрон-Клаузиус теңлемесин ***Эренфест*** (1880-1933) қатнаслары менен алмастырыўымыз керек.

Эренфест қатнаслары салыстырмалы энтропия s тиң, салыстырмалы көлем v ның екинши әўлад фазалық өтиўлериндеги үзликсизлигиниң салдары болып табылады. Қандай да бир фазаның салыстырмалы энтропиясын температура менен басымның функциясы деп қарасақ, оның дифференциалы ушын төмендегини жазамыз:

$$ds = \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial s}{\partial P}\right)_T dP,$$

ямаса

$$\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_P = \frac{c_p}{T}, \qquad \left(\frac{\partial s}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P,$$

$$ds = \frac{c_p}{T} dT\ \ dT - .$$

Бул қатнасты еки фазаның ҳәр бири ушын жазамыз:

$$ds_1 = \frac{c_{1p}}{T}\ dT - \left(\frac{\partial v_1}{\partial T}\right)_P dP,$$

$$ds_2 = \frac{c_{2p}}{T}\ dT - \left(\frac{\partial v_2}{\partial T}\right)_P dP.$$

Тең салмақлық иймеклигинде (T, P) ҳәм $(T + dT, P + dP)$ ноқатларын алайық. Бундай жағдайда dP/dT усы иймектиктиң қыялығын анықлыйды. Соның менен бирге фазалық өтиўде $ds_1 = ds_2$ екенлигин есапқа алсақ төмендегиге ийе боламыз:

$$(c_{2p} - c_{1p})\ (dT/T) = [-\left(\frac{\partial v_1}{\partial T}\right)_P]\ dP,$$

ямаса қысқаша түрде

$$\Delta c_p = T\Delta\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P \frac{dP}{dT}. \qquad (28\text{-}6)$$

Бул аңлатпалардағы Δc_p менен $\Delta\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P$ лар фазалық өтиўлердеги c_P шамасы менен $\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P$ шамаларының секириўине тең. (28-6) аңлатпасы ***Эренфесттиң биринши қатнасы*** болып табылады.

Тап усындай жоллар менен Эренфесттиң екинши қатнасы алынады. Бул жерде салыстырмалы энтропия s ти температура менен салыстырмалы көлемниң функциясы деп қараў керек. Бул қатнас төмендегидей түрге ийе болады:

$$\Delta c_v = T\Delta\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v \frac{dv}{dT}. \qquad (28\text{-}7)$$

Үшинши қатнасты алыўда салыстырмалы энтропия s ти v ҳәм P шамаларының функциясы деп қараў керек. Сонда:

$$\Delta\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P = \Delta\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v \frac{dv}{dP}. \qquad (28\text{-}8)$$

Эренфесттиң кейинги төртинши қатнасы салыстырмалы көлем v ның узликсизлигинен ҳәм оны P менен T ның функциясы деп қараўдың нәтийжесинде алынады:

$$\Delta\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P = -\Delta\left(\frac{\partial v}{\partial P}\right)_T \frac{dP}{dT}. \qquad (28\text{-}9)$$

(28-7), (28-8) ҳәм (28-9) қатнасларында $\frac{dv}{dT}$, $\frac{dv}{dP}$ ҳәм $\frac{dP}{dT}$ туўындылары теңсалмақлықтың сәйкес иймекликлери бойынша алынады.

29-§. Ван-дер-Ваальс теңлемеси

Газлердиң қәсийетлериниң идеаллықтан өзгешелиги. Қысылыўшылық. Вириал ҳал теңлемеси. Ван-дер-Ваальс теңлемеси. Ван-дер-Ваальс теңлемесиниң вириаллық формасы. Ван-дер-Ваальс теңлемеси изотремасы. Метастабиллик ҳал. Критикалық параметрлер.

Газлердиң қәсиетлериниң идеаллықтан өзгешелиги. Газлерди экспериментте изертлеўлер pV көбеймесиниң T = const шәрти орынланғанда басымның үлкен диапазонында турақлы қалмайтуғынлығын көрсетеди. pV көбеймеси басымға байланыслы киши басымларда қысылғышлық, ал үлкен басымларда басымға үлкен қарсылық көрсететуғын қәсийетке ийе болатуғынлығын көрсетип өзгереди. Басқа сөз бенен айтқанда *газдиң киши тығызлықларында тартылыс күшлери, ал үлкен тығызлықларда ийтерисиў күшлери тәсир етеди*.

Қысылғышлық. Турақлы температурадағы көлемниң салыстырмалы өзгериўи $\Delta V/V$ менен басымның өзгериси Δp арасындағы χ коэффициенти ***изотермалық қысылыўшылық коэффициенти*** деп аталады.

$$\Delta V/V = -\chi\, \Delta p\,. \tag{29-1}$$

Буннан

$$\chi = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T. \tag{29-2}$$

Идеал газ ушын $\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = -V/p$ ҳәм $\chi = 1/p$. Экспериментлер киши басымларда реал газлердиң қысылыўшылығының идеал газдиң қысылыўшылығынан кем екенлигин, ал үлкен басымларда реал газлердиң қысылыўшылығының идеал газлердиң қысылыўшылығынан артық екенлигин көрсетеди.

Суйықлықларда қысылыўшылық аз. Себеби бул жағдайда молекулалар бир бирине туғыз етип жайласады. Соның ушын суйықлықтың көлемин өзгертиў ушын үлкен күш талап етиледи. Мысалы:

Суйықлық	Қысылыўшылық, 10^{-9} Па$^{-1}$
Суў	0.47
Бензин	0.82
Глицерин	0.22
Ацетон	1.27

Бул кесте суйықлықлардың қысылғышлығы газлердиң қысылғышлығынан мыңлаған есе киши екенлигин көрсетеди.

Вириал ҳал теңлемеси. Ҳал теңлемеси молекулалар арасындағы өз-ара тәсирлесиў нызамына ғәрезли. Сонлықтан

Ҳәр бир сорттағы молекула өзине тән ҳал теңлемесине ийе болады. Суйықлықлар ҳәм реал газлер ушын универсал ҳал теңлемеси жоқ.

Принципинде дәл ҳал теңлемеси вириал ҳал теңлемеси түринде көрсетилиўи мүмкин:

$$p\,V_m = RT + A_1(T)/V_m + A_2(T)/V_m^2 + \ldots \tag{29-3}$$

$A_i(T)$ вириал коэффициентлер деп аталады. Бул теңлеме шексиз көп ағзадан туратуғын теңлеме болып табылады. Бул теңлемени шешиў ушын шексиз көп сандағы $A_i(T)$ вириал коэффициентлерин билиўди талап етеди. Бундай көз-қарас пенен қарағанда (27-3) тек теориялық әҳмийетке ийе болып, әмелий есаплаўларда үлкен қыйыншылықлар пайда етеди.

Жуўық ҳал теңлемелери арасында Ван-дер-Ваальс теңлемеси кең түрде белгили.

Ван-дер-Ваальс теңлемеси. Идеал газ теңлемеси болған $pV=\frac{m}{M}RT$ теңлемесинде молекулалар арасындағы тартысыў ҳәм ийтерисиў күшлери есапқа алынбаған. Тартысыў күшлери молекулалар бир биринен узақласқанда тәсир етеди. Ал ийтерисиў күшлери бир молекула ийелеген көлемге екинши молекуланың кириўине қарсылық жасайды. Сонлықтан **молекулалар арасындағы ийтерисиў күшлери молекуланың эффектив көлеми менен тәрипленеди**. Газдиң массасына туўра пропорционал болған молекулалардың эффектив көлемин mb’ арқалы белгилеймиз. Бул көлем есапқа алынғанда ҳал теңлемесиндеги өзгериске ушырайтуғын көлем V емес, ал оның бөлими V – mb’ болады.

Тартысыў күшиниң орын алыўы газге түсетуғын қосымша ишки басымның пайда болыўына алып келеди. Бул қосымша басымның шамасы бөлекшелер санына (концентрациясына) пропорционал болыўы керек. Өз гезегинде бул шама m/V^2 салыстырмалы көлемге кери пропорционал. Қосымша басым сыртқы басымның киширейиўин әмелге асырады.

Усы жағдайларды есапқа алып **Ван-дер-Ваальс теңлемесин** жазамыз:

$$(p+\frac{m^2a'}{V^2})(V-mb')=\frac{m}{M}RT\,. \qquad (29\text{-}4а)$$

a' ҳәм b’ ҳәр қыйлы газлер ушын ҳәр қандай мәниске ийе болатуғын турақлылар. Бул шамалар **Ван-дер-Ваальс турақлылары** деп аталады.

Теңлемениң еки тәрепин де m ге бөлсек

$$(p+\frac{a'}{v^2})(v-b')=R_0T \qquad (29\text{-}4б)$$

теңлемесин аламыз. Бул жерде v = V/m - салыстырмалы көлем, R_0 = R/M - салыстырмалы газ турақлысы.

Көпшилик жағдайларда a = a’M^2 ҳәм b = b’M шамаларын қолланады. Бундай жағдайда ν = m/M екенлигин есапқа алып:

$$(p+\frac{a}{V_m^2})(V-\nu b)=\nu RT \qquad (29\text{-}4в)$$

теңлемесин аламыз. a ҳәм b турақлылары да Ван-дер-Ваальс турақлылары деп аталады. Оларды a’ ҳәм b’ турақлылары менен аржастырмаў керек. V_m = V/ν екенлиги есапқа алып Ван-дер-Ваальс теңлемесиниң ең көп ушырасатуғын түрин аламыз:

$$(p+\frac{a}{V_m^2})(V_m-b)=RT\,. \qquad (29\text{-}4г)$$

Вириал түрде Ван-дер-Ваальс теңлемесин былай жазамыз:

$$pV_m = RT + \frac{RTb - a}{V_m} + RT\sum_{n=2}^{\infty}\frac{b^n}{V_m^n}. \qquad (29\text{-}5)$$

Изотермаларды таллаў ушын (29-4г) теңлемесин басқаша қолайлы етип жазамыз. Теңлемениң оң ҳәм шеп тәреплерин V_m^2 қа көбейтип, қаўсырмаларды ашып ийе боламыз:

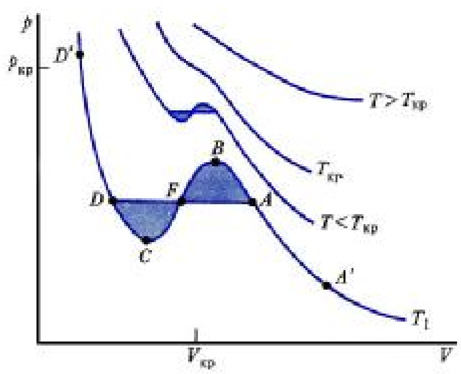
$$V_m^3 - (b - \frac{RT}{p})V_m^2 + \frac{aV_m}{p} - \frac{ab}{p} = 0. \qquad (29\text{-}6)$$

Ван-дер-Ваальс теңлемесиниң изотремалары. Егер (29-6) ны T = const шәрти орынланғанда шешетуғын болсақ, онда p ның ҳәр қыйлы мәнислеринде V үш ямаса бир мәниске ийе болатуғынлығын көремиз.

Бул теңлемени шешкенде алынатуғын p,V тегислигиндеги изотерманың $p = const$ туўрысын бир ямаса үш ноқатта кесип өтетуғынлығын билдиреди.

Сонлықтан Ван-дер-Ваальс теңлемеси изотермалары сүўретте көрсетилгендей түрге ийе болады. T_{kr} шамасы $p = const$ туўрысын үш ноқатты кесиўши монотонлы емес изотерманы бир ноқатта кесетуғын монотонлы изотермалардан айырып турады. T_{kr} изотермасы экспериментте алынған критикалық температурадағы изотермаға сәйкес келеди. T < T_{kr} температуралардағы изотермалар экспериментте алынған изотермалардан басқаша түрге ийе. Изотермадағы A'A ҳәм DD' бөлимлер газ тәризли ҳәм суйық ҳалларға сәйкес келеди. AB ҳәм CD изотермаларының қандай ҳалға сәйкес келетуғынлығын анықлаў керек болады. Себеби усы еки участкада да $\partial p/\partial V<0$ ҳәм усы бөлмлердиң пайда болыўы қадаған етилмейди. Экспериментте болса изотерма еки фазалы область болған T_1A'A F DD' сызықлары бойынша жүреди (2-31 сүўрет).

AB ҳәм CD участкалары аса салқынлатылған пуў ҳәм аса қыздырылған суйықлық областына сәйкес келеди. Аса салқынлатылған пуў ҳалы - бул сондай ҳал, бул ҳалда өзиниң параметрлери бойынша система суйық ҳалда болыўы керек, бирақ қәсийетлери бойынша система газ ҳалында қалады. Ал аса қыздырылған суйықлық - зат бул ҳалда параметрлери бойынша газ ҳалына өтиўи керек, бирақ қәсийетлери бойынша суйықлық болып қалыўын даўам етеди.



2-31 сүўрет.

Ван-дер-Ваальс изотермалары

Аса салқынлатылған пуў ҳәм аса қыздырылған суйықлық ҳаллары абсолют орнықлы ҳаллар болып табылмайды. Ҳәлсиз сыртқы тәсирдиң нәтийжесинде

система жақын турған турақлы ҳалға өтеди. Бундай ҳал метастабил ҳал деп аталады.

Критикалық параметрлер. $T > T_{kr}$ температураларында (29-6) тек бир ҳақыйқый түбирге, ал $T < T_{kr}$ болғанда p ны базы бир мәнислеринде үш ҳақыйқый түбирге ийе болады. Температураның жоқарылаўы менен усы үш түбирдиң мәнислери бир бирине жақынлайды ҳәм критикалық температурада бир мәниске теңлеседи. Демек критикалық ҳалда (29-6) төмендегидей түрге ийе болады:

$$(V - V_{kr})^3 = V^3 - 3V_{kr}V^2 + 3V_{kr}^2 V - V_{kr}^3 = 0. \qquad (29\text{-}7)$$

(26-6) ҳәм (26-7) теңлемелерин салыстырыў арқалы ийе боламыз:

$$V_{kr} = b + RT_{kr}/p_{kr}, \quad 3V_{kr}^2 = a/p_{kr}, \quad 3V_{kr}^3 = ab/p_{kr}. \qquad (29\text{-}8)$$

(28-8) үш белгисизли (V_{kr}, p_{kr}, T_{kr}) үш теңлемелер системасы болып табылады. Системаның шешими:

$$V_{кр} = 3b; \; p_{кр} = \frac{a}{27b^2}; \; T_{кр} = \frac{8a}{27rb}. \qquad (29\text{-}9а)$$

$RT_{kr}/(p_{kr}V_{kr}) = 8/3$ шамасы критикалық коэффициент деп аталады. Ҳақыйқатында ҳәр қыйлы газлер ушын кристикалық коэффициентлер 8/3 тен өзгеше мәниске ийе болады ҳәм олардың барлығы да 8/3 тен үлкен мәниске ийе болады.

Усылай етип критикалық ҳал параметрлери Ван-дер-Ваальс теңлемесиндеги a ҳәм b турақлылары менен анықланады екен.

Солай етип Ван-дер-Ваальстиң еки турақлысы ушын үш теңлеме орын алады екен. Бул теңлемелер егер r (29-9а) жәрдеминде анықланатуғын болса қанаатландырылады.

Бул теңлемелерди a, b ҳәм r ге қарата шешсек:

$$a = 3p_{кр}V_{кр}^2, \; b = V_{кр}/3, \; R = 8p_{кр}V_{кр}/(3T_{кр}). \qquad (29\text{-}9б)$$

Бул теңлемелер ҳәр 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 ҳалға жақынлағанда ҳәр 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 ҳал әтирапында молекулалардың комплекслерге биригиўине сәйкес келеди. Критикалық ҳалдан алыста Ван-дер-Ваальс теңлемесинде газ турақлысы сыпатында моллик газ турақлысын алыў мүмкин.

Молекулалары өз-ара тәсирлесиў орын алатуғын ҳәр бир газ ушын өзине тән ҳал теңлемеси бар болады. Реал газлер ушын универсал ҳал теңлемеси болмайды.

Сәйкес ҳаллар нызамы: егер заттың еки келтирилген параметрлери бирдей болса үшинши параметри де бирдей болады.

Ван-дер-Ваальс теңлемесиндеги басымға дүзетиў енгизиў молекулалар арасындағы өз-ара тәсирлесиў 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 қәсийетлерин тек сапалық жақтан тәриплей алады.

30-§. Джоуль-Томсон эффекти

Дифференциал Джоул-Томсон эффектин есаплаў. Интеграллық эффект. Ван-дер-Ваальс газиндеги Джоул-Томсон эффекти. Газлерди суйылтыў.

Джоул-Томсон эффектиниң физикалық мәниси. Кеңейгенде газ жумыс ислейди. Газ изоляцияланған жағдайда газдиң ишки энергиясы жумыстың дереги болып табылады. Егер ишки энергия бөлекшелердиң кинетикалық энергиясынан туратуғын болса газдиң температурасы төменлеўи керек. Егер газдиң кеңейиўинде жумыс 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 ҳәм 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 өседи. Сонлықтан соқлығысыў процессинде олар бир бирине жақынырақ келеди ҳәм бираз ўақытта бир бирине жақын аралықларда жайласады. Усындай жағдайлар орын алғанда

жыллылық алмасыўсыз реал газ кеңейгенде оның температурасының өзгеретуғынлығы түсиникли болады.

Егер газдиң тығызлығы ҳәм температурасы жеткиликли дәрежеде үлкен болса молекулалар арасындағы орташа аралық r_0 24-параграфта келтирилген сүўреттеги r_0 ден киши болады.

Бул жағдайда көлем киши шамаға үлкейгенде, ал басым киши шамаға киширейгенде газдиң температурасы өсиўи керек. Егер берилген басым менен температурада орташа қашықлық r_0 ден үлкен болса көлемниң азмаз үлкейиўинде ҳәм соған сәйкес басым киши шамаға киширейгенде газдиң температурасы төменлейди.

Реал газдиң көлеми менен басымының усындай адиабаталық өзгериўиндеги температураның 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 эффектин есаплаў. V_1 ҳәм V_2 көлемлериндеги газлерде 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:

$$\Delta U_1 + p_1 \Delta V_1 = \Delta U_2 + p_2 \Delta V_2. \qquad (30\text{-}1)$$

(30-1) диң еки тәрепинде турған ағза да қарап атырған муғдардағы газдиң энтальпиясы болып табылады. Сонлықтан (30-1) теңлиги Джоул-Томсон эффектиниң турақлы энтальпияда жүретуғынлығын билдиреди. Бул теңлеме газдиң базы бир массасы ушын төмендегидей түрге ийе:

$$H = U + pV = const. \qquad (30\text{-}2)$$

Ғәрезсиз өзгериўшилер сыпатында T менен p ны қабыл етип (30-2) ден аламыз:

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T dp = 0. \qquad (30\text{-}3)$$

Энтальпияның дифференциалы төмендеги түрге ийе болады:

$$dH = C_p\, dT + [V + \left[V + \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\right]. \qquad (30\text{-}4)$$

Бул аңлатпаны есапқа алсақ

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = C_p, \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \qquad (30\text{-}5)$$

екенлиги аламыз ҳәм соған сәйкес (28-3) тен аламыз

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = \frac{1}{C_p}[T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p - V]. \qquad (30\text{-}6)$$

Бул формула Джоул-Томсонның дифференциал эффектин тәриплейди.

Идеал газ ушын $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{R}{p} = \frac{V}{T}$ ҳәм, 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 түринде берилиўи мүмкин. Ҳәр бир квазистатикалық эффектте басым dp шамасына өзгереди. Усындай процесслер избе-излиги ушын

$$T_2 - T_1 = \int_{p_1}^{p_2} \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H dp = \int_{p_1}^{p_2} \left[T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p - V\right] dp. \qquad (30\text{-}7)$$

(30-7) интеграл Джоул-Томсон эффектиниң формуласы болып табылады.

Ван-дер-Ваальс газиндеги Джоул-Томсон эффекти. Ван-дер-Ваальс теңлемеси үшинши дәрежели теңлеме болғанлықтан улыўма жағдайда $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$ туўындысын есаплаў қурамалы математикалық процедура болып табылады. Сонлықтан (30-6) дағы а ҳәм b ларға қарата сызықлы болған ағзаларды есапқа алалатуғын жеткиликли дәрежеде сийреклетилген газди қараў менен шекленемиз.

Ван-дер-Ваальс теңлемесиниң вириаллық түрин жазамыз:

$$V = \frac{RT}{p} + \frac{1}{pV}(RTb - a) = \frac{RT}{p} + \frac{1}{RT}(RTb - a) = \frac{RT}{p} + b - \frac{a}{RT}. \qquad (30\text{-}8)$$

Бул теңлемеден

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{R}{p} + \frac{a}{RT^2} \qquad (30\text{-}9)$$

екенлиги келип шығады. Демек дифференциал эффект ушын теңлеме төмендегидей түрге ийе болады:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = \frac{1}{C_p}\left[\frac{TR}{p} + \frac{Ta}{RT^2} - \frac{RT}{p} - b + \frac{a}{RT}\right] = \frac{1}{C_p}\left[\frac{2a}{RT} - b\right]. \qquad (30\text{-}10)$$

Бул формуладан жеткиликли төмен температурада $\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H > 0$, яғный газ кеңейгенде салқынлайды. Ал жеткиликли жоқары температурада $\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H < 0$, яғный газ кеңейгенде қызады. Газдиң усындай қәсийети Джоул-Томсон эффектиниң физикалық мәнисине толық сәйкес келеди. $\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = 0$ ге сәйкес келиўши температура (усы температурада Джоул-Томсон эффектиниң белгиси өзгереди) ***инверсия температурасы*** деп аталады:

$$T_{inv} = 2a/(Rb). \qquad (30\text{-}11)$$

Джоул-Томсонның интеграл эффектин есаплаў ушын энтальпияның турақлылық шәрти болған $H = U + pV = const$ аңлатпасынан пайдаланамыз. Мейли ыдыстың өткелинен өтпестен бурын газ V көлемине, ал өткеннен кейин V’ көлемине ийе болған болсын. Газдиң дәслепки тығызлығына шек қоймаймыз, ал кейинги ҳалда жеткиликли дәрежеде сийреклетилген деп есаплаймыз. Бундай жағдайда энтальпияның турақлылық шәртинен

$$C_V T - a/T + pV = C_V T' + p'V' = C_V T' + RT'. \qquad (30\text{-}12)$$

Штрихы бар шамалар кейинги ҳалға, ал штрихы жоқлары дәслепки ҳалға тийисли. Ван-дер-Ваальс теңлемесинен

$$pV = RTV/(V-b) - a/V = RT + bRT/(V-b) - a/b \qquad (30\text{-}13)$$

екенлиги келип шығады. Сонлықтан (28-12) ден аламыз:

$$T' - T = \Delta T = \frac{1}{C_p}\,[(RTb/(V-b) - 2a/V). \qquad (30\text{-}14)$$

$C_p = C_V + R$ екенлиги белгили. Бул формула Джоул-Томсонның интеграллық эффектиниң формуласы болып табылады. Эффекттиң белгиси $\Delta T = 0$ ноқатында өзгереди, яғный

$$(RTb/(V-b) - 2a/V = 0,$$

$$T = \frac{2a}{Rb}\,(1 - b/V). \qquad (30\text{-}15$$

Газлерди суйылтыў. Егер газ критикалық температурадан төмен температураларда турса оны қысыў арқалы суйық ҳалға өткериў мүмкин. Бирақ көпшилик газлер ушын критикалық температура жүдә төмен. Мысаллар келтиремиз:

гелий 5.3 К;
водород 33 К;
азот 126.1 К
кислород 154.4 К.

Газлерди нормал атмосфералық басымларда алыў ҳәм сақлаў техникалық жақтан аңсатқа түседи. Бундай жағдайларда атмосфералық басымдағы суйық ҳалға өтиў температуралары:

гелий 4.4 К;
водород 20.5 К;
азот 77.4 К
кислород 90 К.

Газди суйылтыў ушын көпшилик жағдайдарда төмендеги усылды қолланады:

Комната температурасында газ изотермалық жағдайда бир неше жүзлеген атмосфера басымға шекем қысылады (ағып турған суўды қолланыў жолы менен қысылып атырған газдиң температурасы турақлы етип услап турылады). Буннан кейин адиабаталық жол менен ямаса Джоул-Томсон процессинде газ кеңейтиледи. Еки жағдайда да газ салқынлайды. Буннан кейин бул салқынлатылған газ жоқары басымға шекем қысылған газдиң екинши порциясын салқынлатыў ушын қолланылады. Солай етип газдиң екинши порциясы кеңейгенде биринши порциясына салыстырғанда әдеўир төмен температураға ийе болады. Усындай жоллар менен газдиң үшинши, төртинши ҳәм басқа да порциялары зәрүрли температураға жеткенше салқынлатылады.

Ҳақыйқый ҳәрекет етиўши машиналарда салқынлатылған газдиң порциясының бир бөлими қысылыў стадиясына қайтарылады. Буннан кейин Джоул-Томсон процессинде ямаса адиабаталық кеңейиў жолы менен салқынлатылады. Усы процесслер жүретуғын дүзилис ***жыллылық алмастырыўшы*** деп аталады. Адиабаталық кеңейиў салдарынан газ салқынлайтуғын дүзилисти ***детандер*** деп атайды.

Затлардың 0 К қасындағы қәсийетлери. Жыллылық сыйымлығы C_V оң мәниске ийе функция болғанлықтан ишки энергия U температураның монотонлы функциясы болып табылады. Температураның төменлеўи менен ишки энергия кемейеди ҳәм 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 ҳалында турады**.

$\delta Q = TdS$ аңлатпасынан температура төменлегенде энтропияның кемейетуғынлығы келип шығады. Өзиниң кемейиў барысында энтропия белгили бир мәниске умтылама деген сораў туўылады. Бул сораўға ***Нернс принципи*** жуўап береди. Бул принцип термодинамиканың биринши ҳәм екинши басламаларынан келтирилип шығарылыўы мүмкин болмағанлықтан ***термодинамиканың үшинши басламасы*** деп те аталады. Энтропия 0 К температураға жақынласқанда энтропия анық бир шекке умтылатуғын болғанлықтан бул принцип 0 К де системаның бир тең салмақлық ҳалдан екинши өтиўи энтропияның өзгерисисиз әмелге асады деп тастыйықлайды. Бул тастыйықлаўдан

Энтропия О К температурада системаны тәриплейтуғын параметрлердиң мәнислерине ғәрезли емес.

деп жуўмақ шығарамыз.

Энтропияның 0 К температурадағы мәниси анықланбаған. Сонлықтан бул мәнисти 0 ге тең деп қабыл етиў қолайлы болады.

Усындай етип анықланған энтропия ***абсолют энтропия*** деп аталады. Оның системаның қәлеген ҳалындағы мәниси

$$S = \int_{T=0}^{T} \frac{\delta Q}{T}$$

интегралын есаплаў арқалы 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 (ҳақыйқый) газде тартылыс күшлери менен ийтерилис күшлери арасында турақлы қарсы турыў орын алады. Егер басым базы бир шамаға өзгергенде молекулалар арасындағы өз-ара тәсирлесиў энергиясы кемейетуғын болса газ қызады, ал сол энергия үлкейген жағдайда газ салқынлайды. Бул Джоул-Томсон эффектиниң белгисин анықлайды. Эффект басымның ҳәр қыйлы мәнислеринде ҳәр қыйлы белгилерге ийе болыўы мүмкин.

0 К ге жақынлағанда системаның барлық бөлимлериниң ишки энергиясы өзиниң ең киши мәнисине, энтропия - анық мәниске ийе болған шекке умтылады. Системаны бир теңсалмақлық ҳалдан екинши теңсалмақлық ҳалға өткизетуғын процесслер 0 К де энтропияның өзгериўисиз әмелге асады.

0 К температураға шекли санлағы операциялар жәрдеминде жетиў мүмкин емес (термодинамиканың үшинши басламасы).

Джоул-Томсонның дифференциал эффектиниң белгиси ҳәр қыйлы басымларда ҳәм температураларда ҳәр қыйлы болады. Джоул-Томсонның интеграллық эффектиниң белгиси де араметрлердиң өзгериў аймағында ҳәр қыйлы болыўы мүмкин.

31-§. Бет керими

Еркин бетлик энергия. Бет керими. Бет кериминиң пайда болыў механизмлери. Бет кериминиң әпиўайы көринислери. Еки суйықлық арасындағы айырылып турыў шегарасындағы тең салмақлық шәрти. Суйықлық-қатты дене шегарасындағы тең салмақлық шәрти. Иймейген бет астындағы басым. Капилляр қубылыслар.

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 услап турыўды тәмийинлейди. Солай етип суйықлықта оның көлемин шеклеп туратуғын бет пайда болады. Берилген көлемди шеклеп туратуғын бет формаға байланыслы болады. Геометриядан берилген көлемди шеклеп туратуғын ең минимал бетке шар ийе екенлиги мәлим.

Егер беттиң пайда болыўы изотермалық жол менен әмелге асырылса, терис белгиси менен алынған потенциал бетлик энергия усы бетти пайда етиў ушын жумсалған энергияға тең болады.

Екинши тәрептен изотермалық процеслерде потенциал энергияның тутқан орнын еркин энергия F ийелейди. Демек

$$dF = -dA. \tag{31-1}$$

Бул теңликтеги dA арқалы dF энергиясының пайда болыўына байланыслы болған жумыстың мәниси белгиленген.

Беттиң бир теклилигинен еркин бетлик энергияның беттиң майданына пропорционал екенлиги келип шығады:

$$F = \sigma S. \quad (31\text{-}2)$$

Бул формуладағы σ бетлик еркин энергияның салыстырмалы тығызлығы.

Бет керими. Механикадағы жағдайдағыдай система ең кем потенциал энергияға жетиўге умтылады. Усындай ҳал ең орнықлы ҳал болып табылады. Термодинамикада система изотермалық шараятларда ең аз еркин энергиясы бар ҳалға жетиўге умтылады. Сонлықтан

суйықлықтың бети қысқарыўға умтылады. Усыған байланыслы суйықлықлың бети бойынша бет керими деп аталатуғын күшлер тәсир етеди.

Бул жерде суйықлық бет тегислигинде барлық бағытлар бойынша изотроплы керилген жуқа резина пленка сыпатында қабыл етиледи.

Бет кериминиң бар екенлиги сабын көбиклери жәрдеминде анық көринеди. Егер сүўреттеги MN жиңишке сымы сүйкелиссиз қозғалатуғын болса, онда бет керим күшлери бул сымды MM’ ҳәм NN’ бағытында тартады ҳәм пленка майданы кемейеди. Пленканың майданын үлкейтиў ушын сымға f күшин түсириў керек. Сым оң тәрепке қарай dx аралығына қозғалғанда dA = fdx жумысы исленеди. Ал сабын пленкасының майданы dS = Qdx шамасына үлкейеди. Сонлықтан

$$dF = 2\sigma dS = -fdx = fdS/l. \quad (31\text{-}3)$$

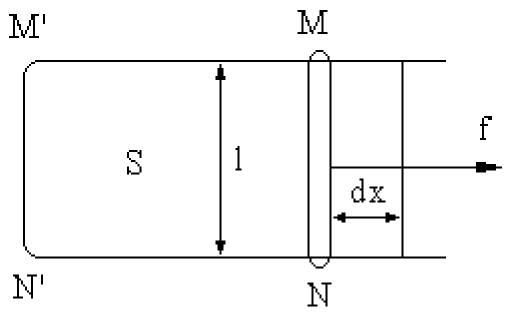
Бул формуладағы 2 пленканың еки бетиниң бар болғанлығынан келип шыққан; $f/(2l) - MN$ узынлығының бир бирлигине еки бет тәрепинен тәсир ететуғын күш. Сан шамасы бойынша бул күш бетлик еркин энергияның тығызлығына тең. Өлшем бирлиги 1 Дж/м^2 = 1 Н/м. Сонлықтан σ ***бетлик керим*** деп аталады. Ҳәр қандай суйықлықлар ушын 10^{-2} ден 10^{-1} Н/М ге шекемги ҳәр қандай мәнислерге ийе болады. Мысалы

эфирде $1.71 \cdot 10^{-2}$;
ацетонда $2.33 \cdot 10^{-2;}$
бензолда $2.89 \cdot 10^{-2}$;
глицеринде $6.57 \cdot 10^{-2}$;
суўда $7.27 \cdot 10^{-2}$;
сынапта 0.465.

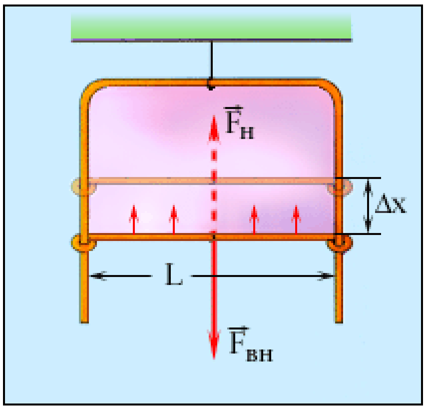
Бул жерде өлшем бирлик Н/м лерде берилген.

Бет кериминиң пайда болыў механизмлери. σ менен тәрипленетуғын еркин энергиянық салыстырмалы тығызлығы суйықлықтың үлкен емес бетлик қатламында локалласқан ҳәм, сонлықтан, жуқа бетлик қатламда тәсир етеди. Сонлықтан да жуқа бетлик қатлам суйықлықты қоршап туратуғын резина пленкадай болып хызмет етеди. Резина қабықтан парқы, суйықлық беттиң формасының өзгериўине ғәрезсиз барлық ўақытта да бирдей бет керимине ийе.

Бет керими суйықлықтың бети тийип турған заттың қәсийетлерине байланыслы. Бул әсиресе σ ны еркин энергия тығызлығы деп интерпретациялаўда анық көринеди. Себеби суйықлық тийип турған заттың молекулалары да усы суйықлықтың бетлик қатламындағы молекулалары менен тәсир етиседи ҳәм молекулаларды суйықлықтың ишине тартыўшы күшлерди өзгертеди. Бул бет керими σ ның өзгеретуғынлығын аңлатады. Сонлықтан бет керими ҳаққында гәп етилгенде тек суйықлықтың өзи емес, ал усы суйықлық тийисип турған зат та есапқа алыныўы керек. Яғный σ бир бирине тийисип турған еки орталыққа тийисли еки индекс пенен тәмийинленген болыўы керек, мысалы σ_{12}, σ_{23} ҳ.т.б. Еки суйықлықты бөлип турған беттеги бет керими еркин бет керимине салыстырғанда кем болыўы кереклиги түсиникли. Мысалы суў менен эфирди бөлип турған беттиң керими 0.0122 Н/м, ал суў-бензол жағдайында 0.0336 Н/м.



2-32 сүўрет. Бет керимин есаплаў ушын сабын пленкасын пайдаланыў.



Сымнан соғылған рамканың қозғалыўшы бөлиминиң сыртқы $F_{вн}$ ҳәм бет керими күшлери $F_Н$ теңлескен моментиндеги аўҳалы.

Қатты дене менен суйықлықты айырып туратуғын бетте де бет керими кемейеди. Мысалы өжире температураларында сынаптың еркин бетиндеги σ = 0.465 Н/м, ал суў менен тийисиў бетинде 0.427 Н/м, спирт пенен 0.399 Н/м.

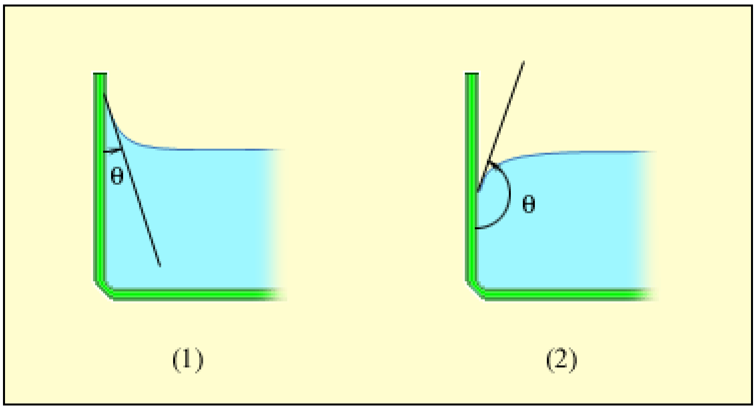
Суйықлық-қатты дене шегарасындағы тең салмақлық шәрти. Егер суйықлық ыдысқа қуйылған болса, онда суйықлықтың ыдыстың вертикал диййўалы менен тийисиўи еки түрли болады. Егер суйықлық диййўалға жуғатуғын болса а) сүўреттеги аўҳал жүзеге келеди. Жуқпайтуғын жағдайда б) аўҳал орын алады. Тап сол сыяқлы суйықлықта жүзетуғын денелер жағдайында да еки аўҳал бақланады. Егер суйықлық денеге жуғатуғын болса в) сүўретте көрсетилген аўҳал бақланып суйықлықтың көтериў күши кемейеди. Ал жуқпайтуғын суйықлық жағдайында (г-сүўрет) көтериў күши артады. Усындай қубылыстың салдарынан, мысалы, гейпара насекомалар суўдың бет кериминен суў бетинде жуўырып жүре алады.

Майысқан бет астындағы басым. Бундай басымды есаплаў ушын сабын қөбигин қараймыз. Атмосфералық басымды көбик ишиндеги p’ басымы ҳәм суйықлықтың бет керими теңестирип турады. Көбиктиң ишиндеги басым көбейгенде, оның радиусы dr шамасына артады ҳәм $4\pi r^2$ p’dr жумысы исленеди. Бул жумыс көбик бетиниң σdS еркин энергиясына айланады, dS сабын көбигиниң ишки ҳәм сыртқы бетлериниң өсимлериниң қосындысы. Яғный $dS = 2d(4\pi r^2) = 298\pi r dr$. Энергияның сақланыў нызамы бойынша

$$4\pi r^2 p' dr = 2\sigma 98\pi r dr. \tag{31-4}$$

Буннан

$$p' = 292\sigma/r. \qquad (31\text{-}5)$$



2-33 сүўрет. Жуғатуғын (1) ҳәм жуқпайтуғын (2) суйықлықлар жағдайындағы суйықлық пенен ыдыс дийўалы арасындағы көринислер.

Бул басым сабын көбигиниң иймейген еки бети тәрепинен пайда етиледи. Бир бет еки есе кем басым пайда етеди:

$$p = p'/2 = 2\sigma/r. \qquad (31\text{-}5a)$$

Улыўма жағдайда иймеклик еки иймеклик радиусы жәрдеминде анықланады. Сонлықтан

$$p = s\left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2}\right). \qquad (31\text{-}6)$$

Бул формула ***Лаплас формуласы*** деп аталады. $r_1 = r_2$ болғанда бул формула (31-5) ке өтеди.

Капилляр қубылыслар. Ыдыстың дийўалы менен тәсир етискенде бет керими суйықлықтың қәддин көтериўге (а сүўрет) ямаса төменлеетиўге умтылады (б сүўрет).

Егер ыдыстың дийўалына суйықлық жуғатуғын болса суйықлық көтериледи. Жуқпайтуғын жағдайда суйықлықтың қәдди төмен түседи. (31-5) формулаға сәйкес

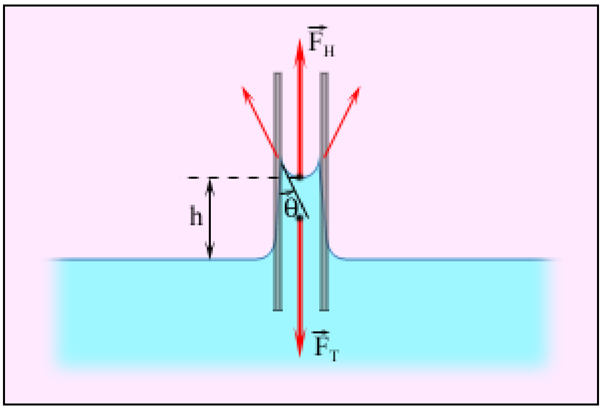
$$\rho gh = 2\sigma/R = 2\sigma \cos\theta/r. \qquad (31\text{-}7)$$

Бул формулада ρ - суйықлықтың тығызлығы, R - суйықлық бетиниң иймеклик радиусы, r - трубканың радиусы (r = R cosθ). Демек

$$h = 2\sigma \cos\theta/(r\rho g). \qquad (31\text{-}8)$$

Усындай жоллар менен суйықлықтың 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 көтериледи. Сонлықтан да қарап атырған жағдайдағы бет керими капилляр бет керими деп аталады.

2-34 сүўрет. Капиллярлық қубылыслар.



Жуғатуғын суйықлықтың капилляр түтикшеде көтерилиўин есаплаў ушын арналған сүўрет.

32-§. Суйықлықлардың пуўланыўы хәм қайнаўы

Динамикалық тең салмақлық. Пуў-суйықлық системасы. Суйықлықтың иймейген бети қасындағы тойынған пуў басымы. Қайнаў. Аса қыздырылған суйықлық. Көбик камералар. Аса суўытылған пуў. Вильсон камерасы.

Пуўланыў. Жоқарыда айтылғанындай молекулалардың бир бири менен тәсирлесиўиниң себебинен суйықлықтың бетинде беттиң пайда болатуғынлығы талқыланды. Бул бет молекулалардың суйықлықты таслап кетиўине жол қоймайды. Бирақ жыллылық қозғалысларының салдарынан молекулалардың айырым бөлеги суйықлықты таслап кеткендей жеткиликли тезликке ийе болады. Бул қубылыс **пуўланыў** деп аталады. Пуўланыў қәлеген температурада бақланады, бирақ оның интенсивлилиги температураның көтерилиўи менен жоқарылайды.

Динамикалық тең салмақлық. Пуў-суйықлық системасы. Егер суйықлықты таслап кеткен молекулалар суйықлықтан үлкен аралықларға қашықласса, ақыр-аяғында барлық суйықлық пуўланып кетеди. Егер сол молекулалар үлкен қашықлықларға кетпесе. Ал бир ыдыстың ишинде сақланатуғын болса, процесс басқаша раўажланады. Суйықлықты таслап кеткен молекулалар пуўды пайда етеди. Пуў молекулалары суйықлыққа жақынлағанда тартысыў күшлери тәсиринде суйықлыққа қосылып пуўланыў кемейеди.

Пуўдың тығызлығы артқанда белгили бир ўақыт ишинде суйықлықты таслап кеткен молекулалар саны сондай ўақыт ишинде суйықлыққа қайтып келген молекулалар санына тең болады. Бундай ҳалды динамикалық тең салмақлық ҳал деп аталады. Динамикалық тең салмақлық ҳалдағы пуўды тойынған пуў деп атаймыз.

Пуў газ емес. Газ бул берилген температура менен басымдығы заттың агрегат ҳалы. Пуў заттың агрегат ҳалы болып табыламайды. Себеби берилген температура менен басымды агрегат ҳал суйықлық болып табылады. Усыған байланыслы пуўдың қәсийетлери газдиң қәсийетлеринен айырылады. Мысалы идеал газлерде басым көлемге дәл кери пропорционал. Усындай ғәрезлилик реал газлерде де жеткиликли дәлликте орынланады. Тойыныўға жақынласқан пуўда болса (әсиресе тойынған пуўда) басым көлемге сезилерликтей байланыслы емес, ал тойынған пуўда болса басым көлемге байланыслы емес. Турпайы жуўықлаўда газ нызамларын тойынбаған пуўға қолланыўға болады.

Қайнаў. Суйықлықты қыздырғанда тойынған пуўдың басымы сыртқы басымға тең болғанда суйықлық пенен тойынған пуў арасында тең салмақлық орнайды. Суйықлыққа қосымша жыллылық берилсе сәйкес массаға ийе болған суйықлықтың пуўға айланыўы орын алады. Усындай жағдайда суйықлықтың интенсивли түрде пуўға айланыўы суйықлықтың барлық көлеми бойынша әмелге асады. Бул процесс қайнаў деп аталады.

Тойынған пуўдың басымы сыртқы басымға тең болған температура қайнаў температурасы деп аталады. Басым үлкейсе қайнаў температурасы көтериледи, басым кемейсе қайнаў температурасы төменлейди.

Аса қыздырылған суйықлық. Енди аса қыздырылған суйықлықтың пайда болыўын түсиндириўге болады. Егер суйықлықтың қурамында басқа қосымталар ҳәм көбикшелер болмаса, қайнаў температурасына жеткенде суйықлықта көбикшелер пайда болыўға умтылыў орын алады.

Усындай көбикше суйықлықтың ишинде пайда болғанлықтан ҳәм көбикше ишиндеги пуў суйықлықтың тегис бетине салыстырғанда (тегис бети ушын) тойынған болса да суйықлықтың иймейген бетине салыстырғанда тойынған болмай қалады. Сонлықтан көбикше тез арада суйықлыққа конденсацияланады ҳәм көбикше жоғалады.

Көбикшели камералар. Егер аса қыздырылған суйықлық арқалы зарядланған бөлекше ушып өтетуғын болса, бул бөлекше өз жолында суйықлық молекулаларын ямаса атомларын ионластырады. Нәтийжеде ушыўшы бөлекше молекула ямаса атомға өз энергиясының бир бөлегин береди ҳәм ақыбетинде суйықлықтың қайнаўын, яғный көбикшелердиң пайда болыўын болдырады. Басқа сөз бенен айтқанда аса қыздырылған суйықлық зарядлы бөлекшениң траекториясы бойынша қайнайды ҳәм көбикшелерден туратуғын из пайда болады. Сонлықтан биз сол траекторияны анық көриўимиз ҳәм сүўретке алыўымыз мүмкин.

Бул фото сүўретлер зарядланған бөлекшелердиң қозғалысын, басқа да бөлекшелер менен тәсир етисиўин үйрениў ушын үлкен әҳмийетке ийе. Эксперименталлық изертлеўлерде суйықлық ретинде әдетте суйық водород қолланылады. Бундай усыл элементар бөлекшелерди изертлегенде кеңнен қолланылады.

Аса суўтылытған пуў. Базы бир температурада тойынған пуў төменирек температурада аса тойынған пуў болып табылады. Сонлықтан температура төменлегенде тойынған пуўдың бир бөлеги суйықлыққа айланады. Бул қубылыс ***конденсация*** деп аталады. Әдеттегидей жағдайларда суў пуўлары пуўдың барлық көлеми бойынша майда тамшылар - думан түринде конденсация басланады. Бирақ усы пуў жайласқан ҳаўа ҳәр қандай қосымталардан жеткиликли дәрежеде тазаланған болса пуў суйықлыққа айланбайды. Усының менен бирге аса суўытылған пуў деп аталыўшы метастабил ҳал жүзеге келеди.

Тойынған пуў салқынлатылғанда суйықлықтың 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 суйықлықлары тез арада пуўланады ҳәм тамшылар жоғалады.

Вильсон камерасы. Аса салқынлатылған пуўда ушып баратырған зарядланған бөлекше өзиниң жолында пуў молекулаларын ионластырады. Өз гезегинде ионлар конденсация орайлары болып табылады ҳәм нәтийжеде суйықлық тамшылары пайда болады. Усының нәтийжесинде траектория бойлап думан пайда болады ҳәм траектория көринетуғын болады. Бул зарядланған бөлекшелерди, усы бөлекшелердиң басқа бөлекшелер менен тәсирлесиўин изертлеўге мүмкиншилик береди. Усындай принципте ислейтуғын әсбап ***Вильсон камерасы*** деп аталады. Вильсон камерасы элементар бөлекшелерди изертлеўде үлкен орын ийеледи.

Неликтен ионлар конденсация зародышлары болып табылады? Бул конденсация энергиясы, бет энергиясы ҳәм кулон энергиясы балансының салдары болып табылады.

33-§. Осмослық басым

Осмослық басымның (диффузиялық басымның) пайда болыўы. Осмослық басым нызамлары.

Осмослық басым еритпелерде орын алады. Сонтықтан бул параграфта гәп етилетуғын мәселелер еритпелер физикасына тийисли мәселелер болып табылады.

Еритпе деп еки ямаса бир неше затлардың физикалық жақтан бир текли (яғный гомоген) араласпасына айтады.

Физикалық бир теклилик (гомогенлик) молекулалардың теңдей араласыўы менен әмелге асырылады. Усындай қәсиетлери бойынша еритпелер механикалық араласпалардан айрылады. Механикалық араласпада заттың макроскопиялық бөлекшелери (молекулалары емес) араласқан. Егер еритпеде бир заттың муғдары екинши заттың муғдарынан көп болса, көп болған зат **еритиўши (ериткиш)**, ал басқасы **ериген зат** деп аталады.

Ерийтуғын заттың ериткиште ериў процесси әдетте **жыллылықтың бөлинип шығарылыўы** ямаса **жыллылықтың жутылыўы** менен әмелге асады. Егер ериў процессинде жыллылық бөлинип шықса жыллылық эффекти оң мәниске ийе, ал жыллылық жутылса жыллылық эффекти терис деп есапланады.

Ериў жыллылығы деп ериткиште ериўши заттың 1 моли еригенде бөлинип шығатуғын жыллылыққа айтамыз.

Төменде базы бир затлар ушын ериў жыллылығының мәнислери келтирилген:

нашатыр (NH_4C1_2, қаттысы)	- 16.5 кДж/моль;
калий гидроокиси (KOH, қаттысы)	+ 54.2 кДж/моль;
күкирт кислотасы (H_2SO_4, суйық)	+ 74.5 кДж/моль.

Улыўма жағдайда қатты затлар суйықлықларда ерип бир текли орталық пайда ететуғынлығы мәлим. Бирақ еритпе бир бири менен реакцияға кириспейтуғын газлердиң әпиўайы араласпасы емес. 1865-1887 жыллары жүргизилген тәжирийбелеринде

Д.И.Менделеев еритпениң көлеминиң ериткиш пенен ериген заттың көлемине тең болмайтуғынлығын бақлады. Ериў процесси жыллылықтың жутылыўы ямаса температураның жоқарылаўы менен әмелге асады. Менделеев ериткиш пенен ериген заттың белгили бир салмақ қатнасларына сәйкес келетуғын айрықша ноқатлардың бар болатуғынлығын анықлады. Усылардың барлығы да ериткиш пенен ериген зат молекулаларының арасында өз-ара тәсирлесиўдиң бар екенлигин, бул тәсирлесиўге белгили бир энергияның сәйкес келетуғынлығын және еритпениң химиялық қоспаларға жақын екенлигин көрсетеди. Бундай эффектлердиң ҳәлсиз 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 ҳәлсиз еритпелерди қарастырамыз. Бундай жағдайда ериген зат молекулалары арасындағы тәсирлесиў ҳәлсиз болады ҳәм бундай көз-қараста газ молекулаларына усайды. Бирақ усының менен бирге ериген зат молекулалары менен ериткиш молекулалары арасында үзликсиз соқлығысыў орын алатуғын болғанлықтан ериген зат молекулалары қыйыншылық пенен қозғалады ҳәм усы арқалы газ молекулаларынан парқланады.

Осмослық басымның пайда болыў механизми. Мейли базы бир заттың еритпеси ҳәм таза ериткиш ярым өткизиўши дийўал менен ажыратылған болсын. Дийўал ериген заттың молекулаларын өткермейтуғын, тек ғана ериткиштиң өзин қана өткеретуғын болсын. Бундай өткел көбинесе өсимликлерден ямаса ҳайўанлардан алынады. Физикалық тәжирийбелер ушын жасалма түрде алынған ярым өткизгиш дийўал қолланған қолайлы. Бундай пленкалар қатарына $[Cu_2Fe(CN)_6]$ бирикпеси киреди ҳәм олар суў молекулаларын өткереди, ал көплеген еритилген затларды (мысалы қантты) өткермейди.

Еритпе таза ериткиштен жоқарыда айтылғандай ярымөткизгиш дийўал арқалы ажыратылған болса, бул дийўал арқалы ериткиш молекулалары еритпе турған тәрепке өте баслайды. **Бул қубылысты осмос деп атаймыз**. Жеткиликли ўақыт өткеннен кейин тең салмақлық ҳал орнайды ҳәм ериткиш молекулалары өз-ара өткел арақалы еркин тәсир етиседи. Тең салмақлық ҳалда өткелге еки тәрептен ериткиш тәрепинен түсирилетуғын басым бирдей болыўы керек. түсириледи. Демек өткелдиң бир тәрепинен түсетуғын басым екинши тәрептен түсетуғын басымға тең болмай шығады. Нәтийжеде таза ериткиштиң қәдди еритпениң қәддинен төмен болады. Егер дәслеп еки тәрептеги суйықлықтың қәдди теңдей болған болса, ериткиштиң еритпе тәрепине өтиўиниң салдарынан еритпениң қәдди көтериледи. Ярым өткизгиш өткел арқалы ериткиштиң өтиўи осмос деп аталады.

Таза ярым өткизгиш дийўал менен айрылып қойылған ериткиш ҳәм еритпе арасындағы пайда болған басымлар айырмасы осмослық басым деп аталады.

Осмослық басым нызамлары. Суйық еритпелердеги ериген заттың молекулаларын сийреклетилген газ молекулалары сыпатында қараўға болады. Олардың кинетикалық энергиясы тек температураға ғәрезли болады. Осмослық басым p сийреклетилген газдиң басымына тең ҳәм идеал газлер ушын төмендегидей формула жәрдеминде есапланады:

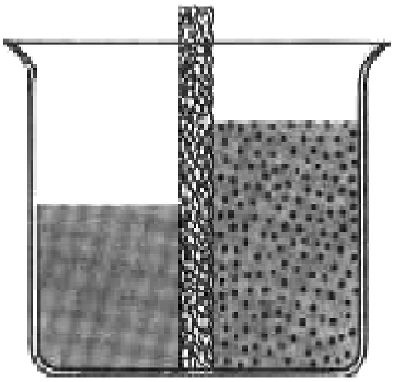
$$p = \frac{nkT}{V} = \frac{\nu RT}{V}. \qquad (33\text{-}1)$$

V көлеминдеги ериген зат молекулаларының саны n арқалы белгиленген. ν - молекулалардың моллер саны. (33-1) Вант-Гофф нызамын аңғартады.

Ҳәлсиз еритпениң осмослық басымы ериткиш пенен ериген заттың тәбиятына ғәрезли емес, ал тек ғана ериген заттың моллик концентрациясына байланыслы.

Вант-Гофф формуласынан төмендегидей жуўмақлар келип шығады:

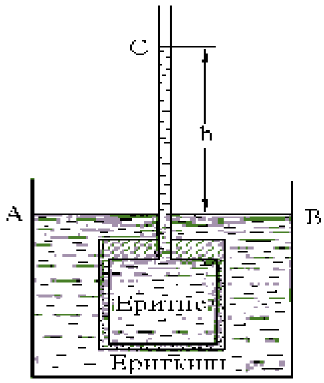
1. Турақлы температурада ериген ҳәр бир заттың осмослық басымы р сол заттың концентрациясы С ға туўры пропорционал;



2-35 сүўрет.

2. Концентрация турақлы болғанда ериген ҳәр бир заттың осмослық басымы р еритпениң абсолют температурасы Т ға туўры пропорционал;

3. Бирдей концентрацияларда ҳәм бирдей температураларда ериген ҳәр түрли затлардың осмослық басымлары р олардың молекулалық самақларына кери пропорционал.



2-36 сүўрет. Осмослық басымды өлшейтуғын осмометр деп аталатуғын әсбаптың сүўрети. АВ ҳәм С сызығы арасындағы суйықлық бағанасының салмағы осмослық басымның өлшеми сыпатында хызмет етеди: $P_{osm} = \rho gh$. Бул жерде ρ - еритпениң тығызлығы, h еритпе бағанасының бийиклиги.

Ван-Гофф нызамы теңлемесиниң идеал газ ҳалы теңлемесине уқсаслығы еритилген заттың молекулаларының сол молекулалардың концентрациясы жоқары болмағанда идеал газ молекулаларындай қәсийетке ийе болатуғынлығын көрсетеди. Сонлықтан Ваг-Гофф нызамын былайынша айтамыз:

Еритпедеги еритилген зат усы зат газ тәризли ҳалда еритпе ийелеген көлемде ҳәм температурада жайласқан жағдайда пайда етиўи керек басымға тең басым пайда етеди.

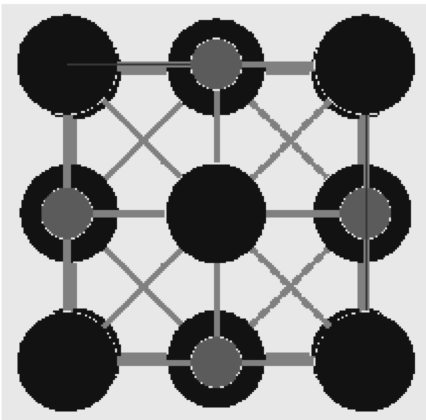
Ҳәлсиз еритпелердиң көпшилигинде (33-1)-формула дәл нәтийжелер береди. Бирақ бир қатар етитпелерде (мысалы органикалық емес дузлардың еритпелеринде) басым (33-1) дегиден әдеўир артық болып шығады. Себеби бундай дузлар еригенде молекулалары бир неше бөлекшелерге (ионларға) ыдырайды. Бундай қубылыс диссоциацияланыў деп аталады. Нәтийжеде еритпениң көлем бирлигиндеги молекулалардың концентрациясы n артады ҳәм соған сәйкес осмослық басым артады.

(33-1)-формулаға бағынатуғын еритпелер электр тоғын өткизбейди, ал осмослық басымы бул формуладағыға қарағанда үлкен болатуғын еритпелер электр тоғын жақсы өткизеди. Бундай еритпелер әдетте электролитлер деп аталады.

34-§. Қатты денелер симметриясы

Симметрияның анықламасы. Симметрия көшерлери. Симметрия тегисликлери. Симметрия орайы. Симметрияның ноқатлық топарлары. Трансляциялық симметрия. Ашық ҳәм жабық симметрия элементлери. Әпиўайы пәнжере. Пәнжере симметриясы элементлери. Кеңисликтеги симметрия топарлары. Кристаллық классlar менен крисlаллографиялық координаталар системасы.

Бул параграфта биз тийкарынан кристаллық қатты денелерди қараймыз. Кристалларда атомлар ямаса молекулалар бир бирине салыстырғанда белгили бир тәртипте жайласады. Мысал ретинде NaC1 кристалындағы Na^+ ямаса Cl^- ионларының жайласыўлары сүўретте көрсетилген (сүўреттиң әпиўайылығы ушын бир сорттағы ионлардың сүўретлери салынған). Атомлар ямаса молекулалар кристалда тығыз болып жайласыўға умтылады. Егер кристалдағы бирдей аўҳалларда турған атомларды (биз қарап атырған жағдайдарда ионларды) ямаса молекулаларды бир бири менен тутастырып шықсақ кристаллық пәнжере сүўретин аламыз. Бундай жағдайда атом ямаса молекула пәнжерениң түйини менен алмастырылады. Сонлықтан да кристаллық пәнжере деп кристалл ушын кейинирек гәп етилетуғын белгили қағыйдалар тийкарында дүзилген математикалық образды айтамыз.



2-37 сүўрет.

NaCl типиндеги кристаллардағы ионлардың жайласыўы

Жоқарыдағы сүўретте тек бир сорттағы ионлар ушын дүзилген қурылыс сәўлелендирилген. Бул қурылыс тийкарында төбелеринде ҳәм қаптал бетлери орталарында ионлар жайласқан куб турады. Әдетте бул кубты кристаллық пәнжерениң элементар қутышасы, ал қарап атырған жағдайдағы қурылысты қапталдан орайласқан каублық қурылыс деп атайды. Мәселен NaCl кристалы ушын куб қабырғасының узынлығы 5.64 ангстрем = $5.649 10^{-8}$ см. Бул узынлық кристаллық пәнжере турақлысы деп аталады.

Көпшилик металлар (алтын, гүмис, мыс ҳәм басқалар) қапталдан орайласқан кублық қурылысқа ийе. Бундай қурылыста атомлар менен молекулалар тығыз жайласады ҳәм сонлықтан тығыз етип жайластырылған қурылыс деп те аталады.

Кублық қурылыс бир дана а турақлысы менен тәрипленеди. Ал улыўма жағдайдарда кристаллық қурылыс өлшемлерин анықлаў ушын 6 турақлы шама қолланылады (кубтың орнына келетуғын парралелопипедтиң а, b ҳәм c қабырғалары ҳәм олар арасындағы α, β ҳәм γ мүйешлери). Бул жағдай төмендеги сүўретте сәўлеленген. **a**, **b** ҳәм **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 канша мүйешке бурылса да өзиниң дәслепки ҳалындай ҳалға өтеди. Бундай цилиндр көшерге перпендикуляр болған қәлеген көшердиң дөгерегинде 180^o қа бурылғанда да өзиниң дәслепки ҳалындай ҳал менен үйлеседи. Шар тәризли дене алынған жағдайда ол орайы арқалы өтиўши қәлеген көшер дөгерегинде бурылғанда өзиниң дәслепкидей аўҳалы 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 жәрдеминде 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 етиледи. 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 ҳәм оны C ҳәрипи менен белгилейди.

2). Симметрия көшерлери. Жоқарыда шар менен цилиндрдеги бурыў көшерлери ҳаққында гәп етилген еди. Мәселен цилиндрдиң көшерине перпендикуляр болған көшердиң дөгерегинде 180^o қа бурғанда өзиниң дәслепки ҳалындай ҳалға келетуғынлығы айтылды. Бул жағдайда $360/180 = n = 2 -$тәртипли симметрия көшерине ийе боламыз. Кристаллық денелердеги атомлар менен молекулалардың жайласыўында 1-, 2-, 3-, 4- ҳәм 6-тәртипли симметрия көшерлери болады. Мысалы 6-тәртипли симметрия көшериниң дөгерегинде фигураны 360^o қа бурғанда 6 рет өзиниң бирдей ҳаллары арқалы өтеди.

Кристаллық денелерде 5-, 7- ҳәм жоқары тәртипли симметрия көшерлери болмайды. Бирақ соңғы ўақытлары углеродтың қурамалы болған модификацияларында (мысалы C_{60} модификациясы) 5-тәртипли симметрия көшериниң орын алатуғынлығы дәлилленди).

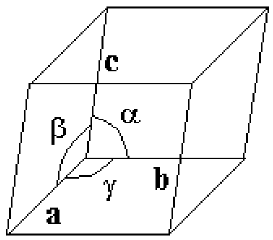
Симметрия көшерлерин 1, 2, 3, 4 ҳәм 6 деп белгилеў қабыл етилген. Бундай жағдайда бул санлар атлық болып табылады. Ал симметрия көшерлериниң тәртиби ҳаққында айтылғанда санның кейнине - (инши) белгиси қойылады. Демек 1 фигураны өз дөгерегинде 360^o қа бурыўшы көшер болып табылады.

3). Симметрия тегисликлери. Егер дене өз-өзи менен айналық шағылыстырыўдың жәрдеминде үйлестирилетуғын болса, онда бул айналық бетти симметрия тегислиги деп атайды. Мысалы адам фигурасының шеп тәрепи менен оң тәрепи адамның ортасы арқалы өтетуғын тегисликте қарата симметриялы. Квадрат болса тәрепилерине параллел, квадраттың орайы арақалы өтиўши еки тегисликке ҳәм квадраттың диагоналлары 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 элементлердиң жәрдеминде исленген симметриялық операциялар (шағылыстырыўлар ҳәм бурыўлар) 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 қураўшы 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 өзгеристиң болғанлығын сезбеймиз. Усындай көз-қарастан трансляцияларды симметрия элементлери деп атаймыз.



2-38 сүўрет.

Элементар қутыша. **a**, **b**, **c**, α, β ҳәм γ лар элементар қутышаның (кристалдың) турақлылары болып табылады.

Симметрия көшерине усы көшер бағытындығы трансляцияны қосып винтлик симметрия көшерлерин аламыз. Ал симметрия тегислигине усы бетке параллел бағыттағы трансляцияны қосыў арқалы жылжып шашыратыўшы симметрия тегисликлерине ийе боламыз. Винтлик симметрия көшерлери ҳәм жылжып шашыратыўшы симметрия тегисликлери ашық симметрия элементлери болып табылады.

Симметрия элементлери жәрдеминде симметриялық операциялар (бурыўлар, шағылыстырыўлар) әмелге асырылады.

Симметрия элементлерин бир бирине қосыў арқалы басқа симметрия элементлери алынады. Мысалы 2 ге бойында симметрия орайы қосылса усы көшерге перпендикуляр бағытланған ҳәм C арқалы өтиўши симметрия тегислиги m алынады. Бундай мысалларды көплеп келтириўге болады.

Айқын бир кристалдағы мүмкин болған симметриялық операциялар жыйнағы математикалық топарды пайда етеди. Бундай топарды симметрия топары деп атаймыз.

Жабық симметриялық операциялардан қурылған топарлар симмметрияның ноқатлық топарлары деп аталады. Бундай топарлардың саны 32. Симметриясы берилген топарға кириўши кристаллар кристаллографиялық класларды пайда етеди. Сонлықтан да тәбиятта бар барлық кристаллық денелер симметриясы бойынша 32 кристаллографиялық классқа бөлинеди.

Ал мүмкин болған барлық симметриялық операциялардан қурылған топарлар симмметрияның кеңисликтеги топарлары деп аталады. Бундай топарлардың саны 230. 1890-жылы биринши рет бул топарларды келтирип шығарған рус кристаллографы Е.С.Федоровтың хүрметине бул топарларды Федоров топарлары деп те атайды.

Математикалық топар, соның ишинде симметриялық операциялардан туратуғын топарлар төмендеги аксиомаларды қанаатландырады:

1. Топардың еки элементиниң көбеймеси ямаса қәлеген элементиниң квадраты усы топарға тийисли элемент болып табылады.

2. Топардың қәлеген үш элементи ушын ассоциативлик нызам орынланады, яғный $a(bc) = (ab)c$.

3. Топарда бирлик (нейтрал) элемент (е ямаса 1) болып, ол ae=ea=a шәртин қанаатландырады.

4. Топарда қәлеген а элементке кери болған a^{-1} элементи болып $aa^{-1}=a^{-1}a=e$ шәрти орынланады.

Кристаллографиялық координаталар системасы. Кристаллардың қурылысын изертлегенде кристаллографиялық координаталар системасын қолланыў қабыл етилген. Бул жағдайда әдетте X көшери **a**, Y көшери **b**, Z көшери **c** трансляциясының бағытында алынады. Координата басы ретинде кристаллық пәнжерениң қәлеген түйини алыныўы мүмкин. Ҳәр бир көшер бойынша узынлық бирлиги ретинде Бравэ параллелопипединиң сәйкес қабырғасының узынлығы алынады. Сонлықтан атомлардың (түйинлердиң) координаталары пүтин сан менен бериледи. Усындай координаталар системасы кристаллографиялық координаталар системасы деп аталады.

Координаталар көшерин сайлап алыў усы параграфтағы биринши кестеде келтирилген.

Кублық, тетрагонал ҳәм ромбалық системаларда координаталар системасы туўры мүйешли, ал қалғанларында туўры мүйешли емес.

Әпиўайы пәнжере. Биз жоқарыда кристаллық пәнжерениң айқын кристаллар ушын дүзилген математикалық образ екенлигин айтқан едик. Пәнжередеги түйинлер кристалды қураўшы атомлардың, ионлардың ямаса молекулалардың тең салмақлық ҳалдағы орынлары болып табылады. Жоқарыда келтирилген сүўреттеги элементар қутышаны кеңисликте **a**, **b** ямаса **c** бағытларында сәйкес a, b ҳәм c шамаларына шексиз көп көширип шықсақ әпиўайы кристаллық пәнжерени аламыз. Сонлықтан кристаллық пәнжере кеңислик бойынша шекленбеген образ болып табылады.

Координата басын базы бир ықтыярлы түйинде орналастырып қәлеген түйинниң радиус-векторын былай есаплаўға болады:

$$\mathbf{r} = n_1\mathbf{a} + n_2\mathbf{b} + n_3\mathbf{c}. \qquad (34\text{-}1)$$

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 мәнислердиң барлығын қабыл ететуғын болса (34-1) менен анықланған радиус-векордың ушы барлық түйинлерде болып шығады.

О.Бравэ 1848-жылы кристаллық қурылыстың барлық көплигин кристаллық пәнжерениң 14 типи жәрдеминде тәриплеўдиң мүмкинлигин көрсетти. Бул пәнжерелер Бравэ пәнжерелери деп аталып, олар бир биринен элементар қутышаларының формалары ҳәм орайласыўы бойынша айырылады. Пәнжере түйини элементар қутышалардың төбелери менен қатар қаптал бетлеринде, орайында да болыўы мүмкин. Усыған байланыслы қутышалардың (пәнжерениң) орайласыўына қарай пәнжерелер былайынша ттөртке бөлинеди:

a. Түйин тек ғана элементар бөлекшениң төбелеринде жайласады. Бундай жағдайда пәнжерени әпиўийы пәнжере деп атаймыз ҳәм P ҳәрипи менен белгилеймиз.

b. Түйин элементар қутышаның төбелеринде ҳәм X, Y ямаса Z көшерлерине перпендикуляр болған қапталлары орайларында да жайласады. Бундай жағдайда базада орайласқан пәнжереге ийе боламыз. Мысалы X көшерине перпендикуляр қаптал орайласқан болса A пәнжере, Y көшерине перпендикуляр бет орайласса B пәнжере ҳәм Z көшерине перпендикуляр бет орайласқан жағдайда C пәнжереге ийе боламыз.

c . Түйин элементар қутышаның төбелеринде ҳәм орайында жайласады. Бундай пәнжере көлемде орайласқан пәнжере деп аталады ҳәм I ҳәрипи менен белгиленеди.

d. Түйинлер элементар қутышалардың төделеринде ҳәм 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 ҳәм 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 ҳәм 14 типтеги Бравэ пәнжерелери қурылады.

Дәслеп 8 түрли сингониядағы элементар қутышалардың параметрлери менен танысамыз:

Сингония	Трансляциялар	Мүйешлер	Пәнжере типи
Кублық	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^0$	P , I, F
Тетрагонал	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^0$	P , I
Гексагонал	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^0, \gamma = 120^0$	P
Тригонал (ромбоэдрлик)	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^0$	P

Ромбалық	$a \neq b \neq c$, $a \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^0$	P , C , I, F
Моноклинлик	$a \neq b \neq c$, $a \neq c$	$\alpha \neq \gamma \neq 90^0$, $\beta = 90^o$. $\alpha \neq 90^o$.	P , B
Тригоналлық	$a \neq b \neq c$, $a \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^0$ $\alpha \neq 90^o$, $\beta \neq 90^o$.	P

Атомлық тегисликлерди белгилеў. Кристалда ҳәр қайсысының бетинде шексиз көп атомлар жайласқан шексиз көп тегисликлерди жүргизиў мүмкин. Өз ара параллель болған тегисликлерди тәриплеў ушын олардың биреўин сайлап алыў жеткиликли.

Туўры сызықлы (туўры мүйешли болыўы шәрт емес) кооррдинаталардағы қәлеген тегисликтиң теңлемеси

$$x/|OA| + y/|OB| + z/|OC| = 1$$

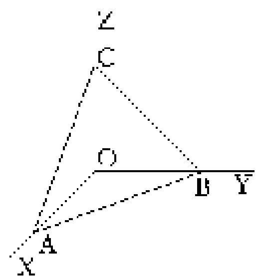
түрине ийе болады (сызылмада келтирилген). Жоқарыдағы формуладағы $|OA|$, $|OB|$, $|OC|$ шамалары пүтин санлар етип алыныўы керек. Сонлықтан

$$x/|OA| + y/|OB| + z/|OC| = 1$$

теңлемесиниң орнына

$$hx + ky + 1z = D$$

теңлемесин алыў мүмкин. Бул теңлемедеги h,k,1 шамалары пүтин мәниске ийе болады ҳәм ***Миллер индекслери*** деп аталады ҳәм (hk1) түринде жазылады.

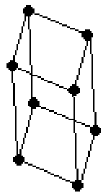
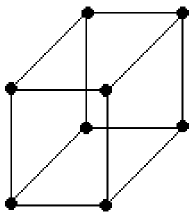
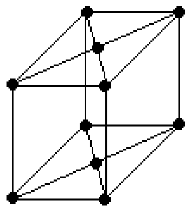
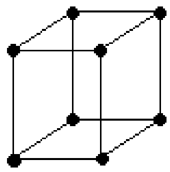
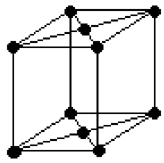
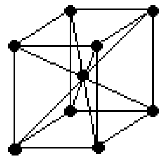
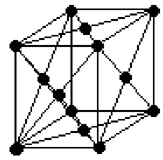
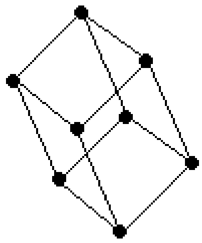
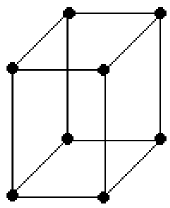
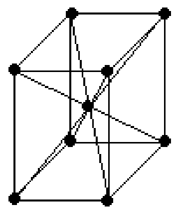
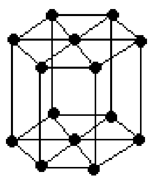
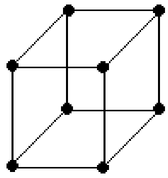
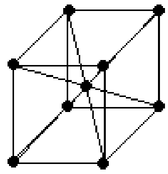
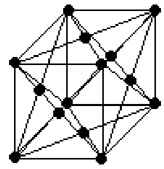


2-39 сүўрет.

Тегисликлердиң Миллер индекслерин табыўға мүмкиншилик беретуғын сүўрет.

Бағытларды белгилеў. (hk1) кристаллографиялық тегисликлерине перпендикуляр болған кристаллографиялық бағыт сол ҳәриплер менен белгиленеди ҳәм квадрат қаўсырмаға алынады: [hk1].

14 типтеги Бравэ пэнжерелери ҳаққында мағлыўмат

Сингония	Пэнжере типии			
	Әпиўайы	Базада орайласқан	Көлемде орайласқан	Қапталда орайласқан
Триклинлик				
Моноклинлик				
Ромбалық				
Тригоналлық (ромбоэдрлик)				
Тетрагоналлық				
Гексагоналлық				
Кублық				

35-§. Қатты денелердиң жыллылық сыйымлығы

Класлық деп аталыўшы дәслепки теориялар ҳәм олардың нәтийжелери. Дюлонг-Пти нызамы. Эйнштейн модели. Эйнштейн температурасы. Эйнштейн теориясының кемшилиги. Элементар қозыўлар. Нормал модалар. Фононлар. Дебай модели. Дисперсиялық қатнас. Модалар санын анықлаў. Дебай температурасы.

Класлық деп аталыўшы дәслепки теориялар ҳәм олардың нәтийжелери. Атомлары өзлериниң тең салмақлық аўҳаллары әтирапында бир биринен ғәрезсиз өз-ара перпендикуляр үш тегисликте тербелетуғын қатты дене модель сыпатында қабыл етиледи. Тербелиўши атомлар ямаса молекулалар усы өз-ара перпендикуляр бығытларға қарата сызықлы осциллятор болып табылады. Энергияның еркинлик дәрежелери бойынша теңдей бөлистирилиў нызамы бойынша ҳәр бир осциллятор kT энергиясына ийе болады. Бул энергия (1/2)kT кинетикалық ҳәм (1/2)kT потенциал энергиядан турады.

Демек n атомнан туратуғын дене жыллылық қозғалыслары нәтийжесинде

$$U = 3nkT \tag{35-1}$$

энергиясына ийе болады. Бул денениң жыллылық сыйымлығы

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = 3nk. \tag{35-2}$$

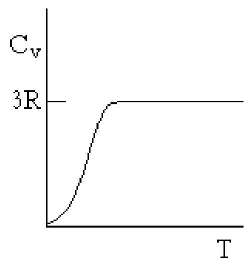
Демек қатты денениң жыллылық сыйымлығы турақлы шама болады. Егер заттың молекулаларының моли алынатуғын болса, онда $n = N_A$, $nk = R$ - моллик газ турақлысы. Ондай болса (35-2) ден моллик жыллылық сыйымлығының 3R ге тең екенлиги ҳәм температурадан ғәрезсизлиги келип шығады. Бул ***Дюлонг-Пти нызамы*** болып табылады.

> ***Экспериментлер төменги температураларда қатты денениң жыллылық сыйымлығының*** $C_V \sim T^3$ ***нызамы бойынша нолге умтылатуғынлығын көрсетеди***.

Қатты денелердиң эксперментлерде алынған жыллылық сыйымлығы сүўретте көрсетилген. Жыллылық сыйымлығының усындай ғәрезлилиги тек метал емес қатты денелерде орын алады. Бундай денелердеги бирден бир энергия атом ямаса молекулалардың тең салмақлық ҳалы дөгерегиндеги тербелислери болып табылады. Металларда болса еркин электронлар болып, олар да жыллылық сыйымлығына өзлериниң үлесин қосады. Бирақ бул үлес онша үлкен емес. Себеби жыллылық қозғалысларына энергиясы Ферми бети энергиясы жақын болған электронлар ғана қатнасады. Тек тийкарғы жыллылық сыйымлығы күшли кемейетуғын төменги температураларда электронлық жыллылық сыйымлығы ең баслы жыллы лық сыйымлығына айланады.

Эйнштейн модели. Жыллылық сыйымлығының температураға ғәрезлилигин түсиндириў мақсетинде А.Эйнштейн 1907-жылы қатты денелерди пайдаететуғын осциллятордың энергияларының дискретлилигин есапқа алыўды усынды. 1900-жылы М.Планк абсолют қатты денениң нурланыўын түсиндириў ушын усындай усыныс жасаған еди. О.Д.Хвольсон бул ҳаққында былай жазады:

“Электродинамика көз-қарасы бойынша Plank гипотезалары материаллық денелер тәрепинен нур энергиясы менен алмасыў, яғный нур энергиясын шығарыў менен жутыў секириў менен әмелге асатуғынлығы тастыйықлаўға алып келеди. Қала берсе Plank тиң биринши теориясы бойынша (1901-жыл) дене энергияны пүтин сан еселенген $\varepsilon = h\nu$ шамасына тең муғдарда жута алады ямаса шығара алады. Хвольсон бойынша n тербелислер саны, h базы бир универсал шама. Ал Plank тың екинши теориясы бойынша (1909-жыл) тек ғана энергияның шығарылыўы бул нызамға бағынады, ал жутыў болса үзликсиз әмелге асады... Plank тың биринши теориясы бойынша абсолют нол температурадағы энергия нолге, ал екинши теорияда шекли шамаға тең”.



2-40 сүўрет. Метал емес қатты дененин жыллылық сыйымлығының температураға ғәрезлилиги.

Хвольсон бойынша “1907-жылы Einstein ниң усы мәселеге қатнасы бар биринши жумысы жарық көрди. Оның тийкарғы пикири төмендегидей: денелердиң молекулалары вибраторлар менен жыллылық тең салмақлығында турады, еки еркинлик дәрежесине ийе вибраторлардың ҳәр бир еркинлик дәрежесине қанша жыллылық энергиясы сәйкес келсе, молекулалардың да ҳәр бир еркинлик дәрежесине орташа соншама энергия сәйкес келеди. Бундай пикирди Einstein алты еркинлик дәрежесине ийе болатуғын бир атомлы қатты денелерге қолланды. T температурасындағы атомның орташа энергиясы 3i ге тең, ал грамм-молекуланың орташа энергиясы J = 3Ni ге тең болыўы керек. Яғный

$$J = 3R.$$

Бул аңлатпадан T бойынша туўынды алсақ

$$C_V = 3R\left(\frac{\beta\nu}{T}\right)^2 e^{\frac{\beta\nu}{T}} \frac{1}{(e^{\beta\nu/T}-1)^2} = 3R\,F\,(\beta\nu) = \Phi\,(T/\beta\nu)$$

ямаса

$$C_V = 3R = 3R\,F(\theta) = 3R\,\Phi\left(\frac{1}{x}\right).$$

формулаларын аламыз.

Бул формулалар илимде дәслеп жыллылық сыйымлығы ҳаққындағы, ал кейин жыллылық қубылыслары ҳаққындағы жаңа дәўирди (эраны) ашты. Жыллылық сыйымлығы C_V температура T ның анық түрдеги функциясы болып шықты”.

Мейли сызықлы осциллятор ийе бола алатуғын энергияның элементар порциясы E ге тең болсын. Усы энергия фотонның энергиясы жийилик пенен қандай болып байланысқан болса, тап сондай болып жийилик пенен байланыслы деп есаплаймыз. Ондай болса

$$E = \hbar\omega. \tag{35-3}$$

Осциллятордың ең киши энергиясының нолге тең екенлиги ҳеш қайдан келип шықпайды. Сонлықтан усы ең киши энергияны турақлы шама деп қабыл етемиз ҳәм E_0 арқалы белгилеймиз. Жыллылық сыйымлығын дәл есаплаўда E_0 диң мәниси әҳмийетке ийе емес. Сонлықтан осциллятор ийе бола алатуғын энергияның мүмкин болған мәнислери мына түрде жазылады:

$$E_n = E_0 + nE \quad (n = 0, 1, 2, ...). \tag{35-4}$$

Осциллятор ҳалының итималлығы Больцман формуласы менен бериледи деп болжағанымыз дурыс болады. Сонлықтан

$$P_n = A\ \exp[-E_n/(kT)] = A \exp[-(E_0 + nE)/(kT)] \tag{35-5}$$

екенлигин аламыз. A нормировкаланған турақлы шама. Бул шаманы нормировка шәрти тийкарынан аламыз:

$$P_n = \exp[-E_0/(kT)]\exp[-E_0/(kT)]A\sum_{n=0}^{\infty}\exp[-nE/(kT) = 1.] \tag{35-6}$$

Енди осциллятордың орташа энергиясын есаплаў мүмкин:

$$<E> = \langle E\rangle = \sum_{n=0}^{\infty} E_n P_n = E_0 + \{E \sum_{n=0}^{\infty} n\, exp[-nE/(kT)]\}/\{\sum_{n=0}^{\infty} exp[-nE/(kT)]\}. \tag{35-7}$$

Геометриялық прогрессия ушын формуладан:

$$\sum_{n=0}^{\infty} exp[-nE/(kT)] = \{1 - exp[-E/(kT)]\}^{-1}. \tag{35-8}$$

Бул теңликтиң еки тәрепин де E бойынша дифференциаллап ийе боламыз:

$$\sum_{n=0}^{\infty} n\ exp[-nE/(kT)] = exp[-E/(kT)]\ \{1 - exp[-E/(kT)]\}^{-2}. \tag{35-9}$$

Енди (35-7) төмендегидей түрге ийе болады:

$$\langle E\rangle = E_0 + \frac{E}{\exp[E/(kT)] - 1}. \tag{35-10}$$

Буннан осцилляторлардың бир молиниң энергиясы ушын аламыз:

$$U = 3N_A<E> = 3N_AE_0 + \frac{3N_AE}{exp[E/(kT)] - 1}. \tag{35-11}$$

Бундай жағдайда турақлы көлемдеги жыллылық сыйымлығы:

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = 3N_Ak\left(\frac{E}{kT}\right)^2 * \exp\left(\frac{E}{kT}\right)/\{\exp\left(\frac{E}{kT}\right) - 1\}^2. \tag{35-12a}$$

Бул ***жыллылық сыйымлығы ушын Эйнштейн формуласы*** болып табылады. Бул формуладан жеткиликли дәрежеде жоқары температураларда (яғный T → ∞ болғанда) C_V → 3R, ал T → 0 де $C_V \to 3R\left(\frac{E}{kT}\right)^2 * \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \to 0$.

Эйнштейн формуласы. E «энергияның элементар порциясы» қатты денениң қәсийетине байланыслы болады. Денениң «қаттылығы» артқан сайын бул энергияның мәниси артады, себеби тербелис жийилиги ω ның артыўы керек. Бул энергияны ***Эйнштейн температурасы*** жәрдеминде былайынша тиккелей тәриплеў қабыл етилген:

$$k\theta_Э = E. \tag{35-12б}$$

Енди формула (35-12а) былай жазылады:

$$C_V = \{3R(\theta_Э/T)^2 \exp(\theta_Э/T)\}/[\exp(\theta_Э/T) - 1]^2. \tag{35-12в}$$

Эйнштейн теориясының кемшиликлери. Санлық жақтан (35-12а) эксперимент пенен сәйкес келмейди. Бул формула бойынша температура нолге жақынлағында жыллылық сыйымлығы $C_V \sim \exp[-E/(kT)]$ - экспонента бойынша кемейиўи керек, ал эксперимент болса $C_V \sim T^3$ екенлигин көрсетеди. Солай етип

Эйнштейн формуласы жыллылық сыйымлығын есаплаў ушын жарамайды. Сонлықтан бул формула басқа формула менен алмастырылыўы керек.

Эйнштейн бойынша қатты дене хәр бириниң энергиясы E = ħω болған бир биринен ғәрезсиз сызықлы осцилляторлардың жыйнағы болып табылады. Демек газдеги молекулалардың қозғалысындай қатты денелердеги атомлар ямаса молекулалардың қозғалыслары Эйнштейн бойынша бир биринен ғәрезсиз. Бундай моделдиң қабыл етилиўиниң өзи қәтелик.

Қатты денелердиң атомларының қозғалысын бир биринен ғәрезсиз деп қараў надурыс болып табылады. Олардың коллективлик өз-ара тәсирлесиўин дыққатқа алыў керек. Усындай тәсирлесиўди есапқа алыў эксперимент пенен толық сәйкес келетуғын жыллылық сыйымлығы теориясының пайда болыўын тәмийинлейди.

Элементар қозыўлар. Қатты денени қурайтығын атомлар системасы 0 K де ең киши энергия менен өзиниң тийкарғы ҳалында турады. 0 K қасындағы жыллылық сыйымлығын талқылаў ушын сол температурада атомлар системасы ийелей алатуғын энергиялардың мәнислери табыў керек. Энергия бериўдиң нәтийжесинде базы бир атом өзиниң тең салмақлық ҳалынан белгили бир бағытта шығады деп есаплаймыз. Усы атомды өзиниң тең салмақлық ҳалына ийтериўши күш қоңысылас атомлар тәрепинен тәсир ететуғын ийтериў күши болып табылады. Солай етип өзиниң тең салмақлық ҳалынан шыққан атом белгили бир күш пенен қоңысы атомларға тәсир етеди. Нәтийжеде сол атомлар да өзлериниң тең салмақлық ҳалларынан шығады ҳәм бир атомның қозғалысы қатты денеде толқын түринде тарқалады. Сонлықтан қозғалыс коллективлик түрге ийе болады.

Атомлардың усындай коллективлик қозғалысы қатты денедеги сес толқыны болып табылады. Солай етип сес тербелислери элементар қозыўлар болып табылады.

Нормал модалар. Жоқарыдағыдай болып тәсирлесетуғын атомлар системасы байланысқан осцилляторлар жыйнағы түринде қаралады. Бундай жағдайда атомлар системасының қәлеген қозғалысы нормал тербелислер ямаса системаның нормал модалары суперпозициясы сыпатында көрсетиледи. Нормал модалардың ҳәр қайсысы өзиниң жийилигине ийе болады, яғный ω_i жийилиги модасы

$$E_i = \hbar\omega_i. \qquad (35\text{-}13)$$

энергиясына ийе болады (E_0 қалдырылған). Қатты денеде усы моданың бир-еки (бир-екиден артық болыўы да мүмкин) тербелиси қозады. Егер усы моданың n тербелиси қозған болса

$$E_{in} = n\,\hbar\,\omega_i. \qquad (35\text{-}14)$$

Берилген мода менен E_{in} энергиясының байланыслы болыўы Больцман бөлистирилиўине бағынады деп есаплаймыз ҳәм сонлықтан

$$P_{in} = A\,\exp[-E_{in}/(kT)] = A\,\exp[-n\,\hbar\,\omega_i/(kT)] \qquad (35\text{-}15)$$

Берилген мода тербелислериниң орташа саны

$$\langle n_i \rangle = \langle E_{in} \rangle / (\hbar\omega_i) = 1/(\hbar\omega_i) \sum n\,\hbar\omega_i P_{in} = \frac{1}{\exp(\hbar\omega_i/kT) - 1}. \qquad (35\text{-}16)$$

Енди толық энергияны есаплаў нормал модалар жийиликлери менен олардың санын есаплаўға алып келинди.

Фононлар. Жийилиги ω_i болған тербелис модасы менен байланыслы энергия ушын жазылған (35-13) формуласы усындай моданы квазибөлекше сыпатында қараў ҳаққында пикирди пайда етеди. Сес тербелислери модалары менен байланысқан усындай квазибөлекше ***фонон*** деп аталады. Фонон түсинигин пайдаланыў талқылаўларды аңсатластырады және математикалық есаплаўларда да бирқанша жеңиллик пайда етеди. Фотонлар ушын қолланылған бирқанша математикалық операциялар фононлар ушын да жемисли түрде қолланылады. Себеби еки жағдайда да бирдей болған толқынлық процеске ийе боламыз. Бирақ бул процесслердиң физикалық мәниси пүткиллей ҳәр қыйлы. Сонлықтан:

Фотонларды айқын энергияға ийе ҳәм өзинше тәбиятқа ийе, жеке түрде жасай алатуғын бөлекшелер сыпатында деп қараў мүмкиншилигин фононлар ушын қоллана алмаймыз. Себеби фононлар сондай қәсийетлерге ийе бөлекшелер болып табылмайды. Сонлықтан да фононлар квазибөлекшелер деп аталады. Физикада фононлардан басқа магнонлар, поляритонлар, экситонлар ҳ.т.б. деп аталатуғын квазибөлекшелер белгили.

Дебай модели. Қатты денелерде ҳәр қандай тезликлерге ийе бойлық ҳәм көлденең толқынлардың таралыўы мүмкин. Көлденең толқынлар өз-ара перпендикуляр болған еки түрли бағытқа ийе поляризацияға ийе болыўы мүмкин. Сонлықтан үш поляризацияға ийе узын толқынлы сес толқынларының модалары ҳаққында айтыўға болады.

Әпиўайылық ушын изотроп қатты дене жағдайына итибар беремиз. Ҳәр бир поляризация ушын модалар санын есаплаў бирдей. Дебайдың жыллылық сыйымлығы теориясы қатты денениң сес толқынлары модаларын есаплаўға тийкарланған.

Жийиликти $\omega = 2\pi/T$ ҳәм толқынлық санды $k = 2\pi/\lambda$ деп белгилеймиз. λ - толқын узынлығы, T - тербелис дәўири. Бундай жағдайда жийилик пенен толқын саны арасындағы қатнасты тәриплейтуғын

$$\omega = \pm vk \tag{35-7}$$

формуласы ***дисперсиялық қатнас*** деп аталады. Бул формуладағы $v^2 = \partial p / \partial \rho$ - басымнан тығызлық бойынша алынған дара туўынды, v - толқынның тарқалыў тезлиги. (35-17) де көлденең ҳәм бойлық толқынлар бирдей v тезлиги менен тарқалады деп есапланған. Сонлықтан изотроп қатты денелер жағдайында дисперсиялық қатнас әпиўайы түрге ийе болады. Басқа жағдайларда қурамалы формулалардаң алыныўы мүмкин. Бул қатнас толқынлық санлар белгили болғанда модалар жийиликлерин ҳәм сол жийиликлерге сәйкес ҳәр бир моданың энергияларының мәнислерин анықлаўға мүмкиншилик береди.

Модалар санын анықлаў. Шекли өлшемлерге ийе болған денелерде турғын толқынлар пайда болады. Денениң шегарасы еркин тербеледи ҳәм бул жерде ҳеш қандай кернеўлер пайда болмайды. Көлеми 1^3 қа тең болған куб тәризли дене алайық. Координата басын кубтың төбелериниң бирине жайластырамыз. X көшери бағытындағы тегис турғын толқынларды қараймыз. ξ арқалы тербелиўши ноқаттың тең салмақлық ҳалдан аўысыўын белгилеймиз.

X көшери бағытында v тезлиги менен тарқалыўшы толқынды тәриплейтуғын дифференциал теңлеме төмендегидей түрге ийе болады:

$$\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} - \frac{1}{v^2}\frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = 0. \tag{35-18}$$

Физикада бул теңлеме толқын теңлемеси деп аталады. Кубтың бетлери еркин болғанлықтан (яғный кубтың бетинде тербелислер нәтийжесинде кернеўлер пайда болмайды) бул теңлеме ушын шегаралық шәрт былай жазылады:

$$\left.\frac{\partial \xi}{\partial x}\right|_{x=0 \text{ ham } x=1 \text{ de}} = 0. \tag{35-19}$$

(34-19) ға сәйкес келиўши (34-18) диң шешими былай жазылады:

$$\xi = \exp(i\omega t)\,(A \sin kx + B \cos kx). \tag{35-20}$$

Бул формуладағы ω ҳәм k дисперсиялық қатнас (35-17) арқалы байланысқан. (35-19) дың қанаатландырылыўы ушын (35-20) да A = 0 деп есаплаў керек ҳәм k ға $k1 = n\pi$ шәрти қойылады. Бул жерде n = 1, 2, ... Алынған қатнаслар турғын толқынлардың пайда болыўына сәйкес келетуғын толқынлық санлардың дискрет жыйнағын анықлайды. Усы формулаларға сәйкес келиўши формулалар басқа координаталар көшерлери ушын да алынады. Сонлықтан тербелислер модаларын пайда етиўши турғын толқынлардың төмендегидей толқынлық санларын аламыз:

$$k_x = \pi n_x/L \qquad (n_x = 1, 2, ...),$$

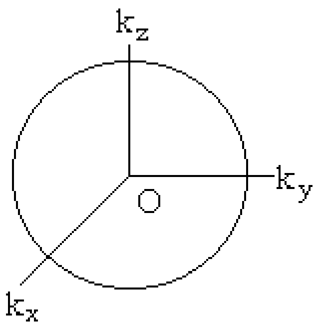
$$k_y = \pi n_y/L \qquad (n_y = 1, 2, ...), \qquad (35\text{-}21)$$
$$k_z = \pi n_z/L \qquad (n_z = 1, 2, ...).$$

n_x, n_y, n_z санлары бир биринен ғәрезсиз мүмкин болған барлық мәнислерине ийе болыўы мүмкин. Енди модалар санын анықлаў (n_x, n_y, n_z) санларының ҳәр қандай жыйнақларының санын анықлаўға алып келинди. Басқа сөз бенен айтқанда Декарт координаталар системасындағы (n_x, n_y, n_z) ноқатларының санын есаплаймыз.

Тәреплериниң узынлығы Δn_x, Δn_y, Δn_z болған көлемдеги ноқатлар саны $\Delta n_x \Delta n_y \Delta n_z$ қа тең. Бул санларға сәйкес келиўши модалар саны

$$dN = \Delta n_x \Delta n_y \Delta n_z = (1^3/\pi^3)\, dk_x dk_y dk_z. \qquad (35\text{-}22)$$

Бул жерде $\Delta n_x = (1/\pi)\, dk_x$ қатнасы (35-21) ден тиккелей алынады. (35-22) ниң оң тәрепинде dk_x, dk_y, dk_z дифференциаллары жазылған. Себеби L толқын узынлығынан әдеўир үлкен.



2-41 сүўрет.

dN ниң мәнислерин есаплаў ушын k_x, k_y ҳәм k_z лер тек оң мәнислерди қабыл ететуғын болғанлықтан сфералық координаталарға өткен қолайлы болады. (35-22) де $dk_x dk_y dk_z = (4\pi/8)k^2 dk$ деп болжаў керек. Нәтийжеде k дан k+dk интервалындағы модалар саны ушын (35-22) ден аламыз

$$dN = \frac{4\pi L^3}{(2\pi)^3}\, k^2\, dk. \qquad (35\text{-}23)$$

Бул формулада 4π сфералық координаталарда есаплаўлардың жүргизилип атырғанлығын аңлатыў ушын бөлиминдеги 2π менен арнаўлы түрде қысқартылмаған. Енди (35-19) дисперсиялық қатнасынан пайдаланамыз. Бул қатнастан

$$k^2 dk = (1/v^3)\, \omega^2\, d\omega. \qquad (35\text{-}24)$$

Демек ω менен $\omega + d\omega$ аралығындағы жийиликлерге ийе модалар саны

$$dN = \frac{4\pi L^3}{(2\pi)^3 v^3}\, \omega^2\, d\omega. \qquad (35\text{-}25)$$

Модалар концентрациясы. Жийиликлер интервалына сәйкес келиўши модалар саны модалар концентрациясы деп аталады:

$$\rho(\omega) = dN/d\omega. \qquad (35\text{-}26)$$

Сонлықтан (35-25) тен

$$\rho(\omega) = \frac{4\pi L^3}{(2\pi)^3 v^3}\,\omega^2. \qquad (35\text{-}27)$$

Усындай есаплаўларды көлденең толқынлардың ҳәр бири ушын ислеў мүмкин. Бойлық ҳәм көлденең толқынлардың тезликлерин сәйкес v_b ҳәм v_k деп белгилейик. Барлық модалардың концентрациясы айырым модалар концентрациясының қосындысынан турады деп есаплап

$$\rho(\omega) = \frac{4\pi L^3}{(2\pi)^3}\,(1/v_b^3 + 2/v_k^3)\,\omega^2 \qquad (35\text{-}28)$$

екенлигине ийе боламыз.

Қатты денелердиң атомлық-кристаллық қурылысын есапқа алмағанлықтан (35-28) жүдә қысқа толқынлар ушын дурыс нәтийже бермейди. Жоқарыдағы есаплаўларда денелердиң қурылысы көлеми бойынша бир текли үзликсиз деп есапланды. Узынлығы атомлар арасындағы орташа қашықлықлардан әдеўир үлкен болған, ал атомлардың тең салмақлық ҳалдан аўысыўы үлкен болмаған толқынлар ушын (34-28) дурыс нәтийже береди. Усы жағдай қатты денелердиң төменги температуралардағы жыллылық сыйымлығын есаплаў ушын керек.

Температура ҳәм kT жүдә төмен болғанда (35-28) $\hbar\omega >> kT$ болған жийиликлерге шекемги жийиликлер ушын дурыс нәтийже береди. Бул областта (35-16)-формуладағы бөлшектиң бөлиминдеги $\exp\frac{\mathbf{h}\omega}{kT}$ үлкен мәниске ийе ҳәм жоқары жийиликли модалардың орташа саны экспоненциал аз. Сонлықтан бул модалардың улыўма энергияға қосқан үлеси де аз. Сонлықтан (35-28)-формуланы жоқары жийиликли модалар ушын пайдаланыўға болады.

Төменги температуралардағы жыллылық сыйымлығы. Жыллылық энергиясы менен байланысқан тербелислердиң барлық модаларының толық энергиясы

$$U = \int_0^\infty \langle n(\omega)\rangle \rho(\omega)\partial\omega d\omega = \frac{4\pi L^3\mathbf{h}}{(2\pi)^3}\left(\frac{1}{v_b^3} + \frac{2}{v_k^3}\right) * \int_0^\infty \frac{\omega^3 d\omega}{\exp[\mathbf{h}\omega/(kT)] - 1} =$$
$$= \frac{4\pi L^3}{(2\pi\mathbf{h})^3}\left(\frac{1}{v_b^3} + \frac{2}{v_k^3}\right)(kT)^4 \int_0^\infty \frac{\xi^3 d\xi}{e^\xi - 1}. \qquad (35\text{-}29)$$

$\int_0^\infty \frac{\xi^3 d\xi}{e^\xi - 1}$ интегралы комплекс өзгериўши функциялары усыллары менен есапланыўы мүмкин ҳәм ол $\pi^4/15$ ке тең.

(34-29) жыллылық сыйымлығын есаплаўға мүмкиншилик береди:

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \sim T^3. \qquad (35\text{-}30)$$

Жыллылық сыйымлығының температурадан усындай ғәрезлилиги 0 К ге жақын температуралардағы экспериментлер нәтийжелерине сәйкес келеди.

Дебай температурасы. Жоқарыда келтирилген барлық есаплаўлар жеткиликли дәрежеде узын болған толқынлар ушын дурыс. Сонлықтан (35-28) де жүдә жоқары емес жийиликлер ушын дурыс. Бирақ жоқары жийиликтеги толқынлардың жыллылық сыйымлығына қосатуғын үлеси ҳаққындағы ескертиўлерди есапқа алып бул формуланы жоқары жийиликли толқынларға қолланғанда да үлкен қәтелик жиберилмейтуғынлығын аңғарыўға болады. Сонлықтан бул формуланы ең үлкен болған $\omega_{мах}$ жийиликлерине шекемги толқынлар ушын қолланамыз. Бундай жағдайда модалардың толық саны $3N_A$ ға тең болыўы керек. Демек

$$3N_A = \int_0^{\omega_{max}} \rho(\omega)d\omega. \qquad (35\text{-}31)$$

Жийилик $\omega_{мах}$ ның мәниси материалдың серпимли қәсийетлерине байланыслы. Соның менен бирге $\omega_{мах}$ шамасы поляризацияның ҳәр қандай бағытлары ушын да ҳәр қандай мәниске ийе болыўы керек. Бирақ (35-31) формуласын әпиўайыластырыў ушын базы бир орташаланған максимал жийилик алынған. (35-28) ди (35-31) ге қойып

$$\omega_{max} = 2\pi\langle v\rangle\left(\frac{3N_A}{-\pi L^3}\right)^{\frac{1}{3}} \qquad (35\text{-}32)$$

екенлигине ийе боламыз. Бул жерде $\langle v\rangle$ шамасы ($\frac{1}{v_b^3}$ + $\frac{2}{v_k^3}$) = $3/(\langle v\rangle)^3$ формуласы жәрдеминде алынған сестиң орташа тезлиги. (35-31) жәрдеминде алынған максималлық жийиликти Дебай температурасы θ_D арқалы аңлатады:

$$k\theta_D = \hbar\omega_{max}. \qquad (35\text{-}33)$$

Әдетте Дебай температурасы 100 ден 1000 К ге шекемги интервалда жатады. Мысалы мыс (Cu) ушын θ_D = 340 К, ал алмаз ушын $\theta_D \approx$ 2000 К.

Қәлеген температурадағы жыллылық сыйымлығы. (35-29) дағы U есапланғанда $\omega_{мах}$ есапқа алынбады. Есапқа алған жағдайда

$$U = \frac{12\pi L^3}{(2\pi\hbar)^3(<v>)^3}\int_0^{\omega_{max}} \frac{\omega^3 d\omega}{\exp[\hbar\omega/(kT)]-1} \qquad (35\text{-}34)$$

формуласын аламыз. Бул жерде $\langle v\rangle$ ның шамасы $\frac{1}{v_b^3}+\frac{2}{v_k^3}=\frac{3}{(\langle v\rangle)^3}$ формуласы жәрдеминде есапланады.

$$\xi = \frac{\hbar\omega}{kT}$$

өлшем бирлиги жоқ өзгериўшиге өтемиз. Бундай жағдайда (35-33) ти есапқа алып

$$U = 9N_A kT\left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3 \int_0^{\theta_D/T} \frac{\xi^3 d\xi}{\exp\xi - 1} \qquad (35\text{-}35)$$

аңлатпасына ийе боламыз. Жыллылық сыйымлығын (35-35) ти интеграллаў жәрдеминде табылады. $T \ll \theta_D$ болғанда интегралдың жоқарғы шеги ∞ ке шекем тарқалады ҳәм $C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \sim T^3$ аңлатпасын аламыз.

$T \gg \theta_D$ жағдайында интегралдың жоқарыдағы шеги нолге тең. Бундай жағдайда $\exp\xi \approx 1 + \xi$ ҳәм

$$U = 9N_A kT\left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3 \int_0^{\theta_D/T} \frac{\xi^3 d\xi}{\xi} = N_A kT = 3RT. \qquad (35\text{-}36)$$

Демек жоқары температуралардағы жыллылық сыйымлығы ушын Дюлонг-Пти нызамы $C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = 3R$ ди аламыз.

36-§. Қатты денелердиң жыллылық кеңейиўи

Температура жоқарылағанда көпшилик қатты денелердиң көлеминиң үлкейетуғынлығы белгили қубылыс. Бул қубылысты ***жыллылық кеңейиўи*** деп атаймыз. Қыздырғанда қатты денелердиң көлеминиң үлкейиў себеплерин қараймыз.

Кристалдың көлеминиң үлкейиўи атомлар арасындағы орташа қашықлықтың өсиўине байланыслы екенлиги ҳәммеге түсиникли. демек температураның өсиўи атомлар арасындағы қашықлықларыдың өсиўине алып келеди деп жуўмақ шығарамыз. Ал қыздырғанда атомлар арасындағы қашықлықтық үлкейиўи қандай себеплерге байланыслы деген сораў қойылады.

Кристалдың температурасының артыўы менен атомлардың жыллылық тербелислериниң энергиясы да артады. Нәтийжеде бул тербелислердиң амплитудалары үлкейеди.

Егер атомлардың тербелиси гармоникалық болғанда, онда қоңысылас атомлар арасындағы орташа қашықлық өзгермеген ҳәм жыллылық кеңейиўи бақланбаған болар еди. Ал ҳақыйқатында кристалды қураўшы атомлар гармоникалық тербелис жасамайды. Бул жағдай сүўретте көрсетилген.

Сүўретте R_0 аралығы атомлар арасындағы ең төмен температуралардағы орташа қашықлыққа сәйкес келеди. Бул жағдайда тербелис қатаң гармоникалық болды. Температураның өсиўи менен атомның да энергиясы өседи. Сонлықтан дәслеп k1m сызығы бойынша тербелис жасайтуғын атом k'1'm' сызығы бойынша тербелис жасай баслайды. Бул сызықлардың ортасы (қара ноқатлар менен көрсетилген) R_0 шамасынан үлкен болады.

Сүўретте температура қаншама жоқары болса энергия U дың мәнисиниң жоқарылайтуғынлығы ҳәм соған сәйкес атомлар арасындағы орташа қашықлықтың үлкейетуғынлығы көринип тур. Басқа сөз бенен айтқанда температура көтерилген сайын атомлар арасындағы тартысыў күшине салыстырғанда ийтерисиў күши үлкейеди.

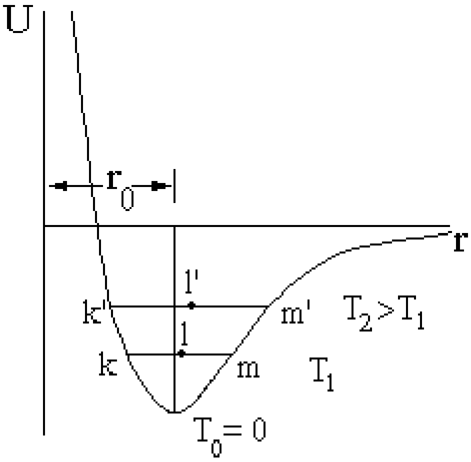
Демек ***атомлардың тербелиўиндеги ангаромнизмниң*** салдарынан жыллылық кеңейиўи жүзеге келеди екен. Кристаллық денелерди қурайтуғын атом ямаса молекулалар гармоникалық тербелис жасайтуғын болғанда жыллылық кеңейиўи болмаған болар еди.

Жыллылық кеңейиўи санлық жақтан сызықлы ҳәм көлемлик кеңейиў коэффициентлери менен тәрипленеди. Мейли 1 узынлығындағы дене температура ΔT шамасына көтерилгенде өз узынлығын ΔQ шамасына өзгертетуғын болсын. Сызықлы кеңейиў коэффициенти былай анықланады:

$$\alpha = \frac{1}{l}\frac{\Delta l}{\Delta T}.$$

Демек сызықлы кеңейиў коэффициенти температура бир градусқа өзгергендеги дене узынлығының салыстырмалы өзгерисине тең екен. Тап сол сыяқлы көлемлик кеңейиў коэффициенти β былайынша анықланады:

$$\beta = \frac{1}{V}\frac{\Delta V}{\Delta T}.$$



2-42 сүўрет. Кристалдағы тербелиўши атомлардың ангармоникалық тербелис жасайтуғынлығын көрсететуғын сүўрет.

Бул формулалардан денениң T температурасындағы узынлығы менен көлеми былай анықланатуғынлоығы келип шығады:

$$1_T = 1_0(1 + \alpha\,\Delta T), \quad V_T = V_0(1 + \beta\,\Delta T).$$

Бул аңлатпаларда 1_0 ҳәм V_0 арқалы денениң дәслепки узынлығы менен көлеми белгиленген.

Кристаллардың анизотропиясының салдарынан ҳәр қыйлы кристаллографиялық бағытларда сызықлы кеңейиў коэффициентлери ҳәр қыйлы мәниске ийе болады. Демек, егер биз кристалдан шар соғып алсақ, температура үлкейгенде ол өзиниң сфералық формасын өзгертеди. Улыўма жағдайда шар көшерлери кристаллографиялық бағытлар менен байланысқан ***үш көшерли эллипсоидқа*** айланады.

Бул эллипсоидтың үш көшери бойынша жыллылық кеңейиўи коэффициентлери кристалдың ***кеңейиўиниң бас коэффициентлери*** деп аталады. Оларды α_1, α_2 ҳәм α_3 арқалы белгилесек, онда кристалдың көлемлик кеңейиў коэффициенти

$$\beta = \alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3.$$

Кублық симметрияға ийе кристаллар ямаса изотроп денелер ушын

$$\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha_3 = \alpha \text{ ҳәм } \beta = 3\alpha.$$

Усындай кристалдан соғалған шар қыздырылғаннан кейин де шар болып қалады (әлбетте диаметри үлкенирек болған шарға айланады).

Гейпара кристаллар ушын (тетрагонал ҳәм гексагонал кристалларда)

$$\alpha_1 = \alpha_2 \neq \alpha_3 \text{ ҳәм } \beta = 2\alpha_1 + \alpha_3.$$

Кристаллардың сызықлы ҳәм көлемлик кеңейиў коэффициентлери температура киши интервалларда өзгергенде, температураның мәнисиниң өзи де жоқары болғанда басым көпшилик жағдайларда турақлы болып қалады. Ал улыўма жағдайда жыллылық кеңейиў коэффициенти температураға байланыслы өзгереди ҳәм температура түменлегенде α менен β коэффициентери температураның кубына пропорционал киширейеди ҳәм температура нолге умтылғанда кристаллардың жыллылық сыйымлығы сыяқлы олар да нолге умтылады. Бул жағдай сүўретте көрсетилген T = 0 ноқатына сәйкес келеди.

Температура абсолют нолге умтылғанда жыллылық кеңейиўиниң де, жыллылық сыйымлығының да нолге умтылыўы таң қаларлық нәрсе емес. Себеби бул физикалық қәсийетлердиң екеўи де атомлардың тербелиси менен байланыслы. Сонлықтан жыллылық кеңейиўи менен жыллылық сыйымлығы арасында белгили бир байланыстың болыўы керек. Бул байланысты биринши болып Грюнайзен ашты ҳам оның аты менен ***Грюнайзен нызамы*** деп аталады:

Берилген қатты зат ушын жыллылық кеңейиўи коэффициентиниң атомлық жыллылық сыйымлығына қатнасы температурадан ғәрезсиз турақлы шама болып табылады.

Қатты денелердиң жыллылық кеңейиў коэффициентлери

Зат	α	Зат	α
Алюминий	$26{*}10^{-6}$	Қалайы	$19{*}10^{-6}$
Гүмис	$19{*}10^{-6}$	Дюралюминий	$22.6{*}10^{-6}$
Кремний	$7{*}10^{-6}$	Молибден	$5{*}10^{-6}$
Темир	$12{*}10^{-6}$	Фосфор	$124{*}10^{-6}$
Вольфрам	$4{*}10^{-6}$	Мыс	$17{*}10^{-6}$
Натрий	$80{*}10^{-6}$	Цинк	$28{*}10^{-6}$

37-§. Көшиў процесслери

Релаксация ўақыты. Жыллылық өткизгишлик. Диффузия. Жабысқақлық. Көшиўдиң улыўмалық теңлемеси. Жыллылық өткизгишлик. Өзинше диффузия. Көшиў процесин тәриплеўши коэффициентлер арасындағы байланыс. Ўақытқа байланыслы болған диффузия теңлемеси. Релаксация ўақыты. Концентрация ушын релаксация ўақыты.

Өзи өзине қойылған система жоқары итималлыққа ийе теңсалмақлық ҳалға өтиўге умтылады. Усының салдарынан системаны тәриплеўши параметрлер теңсалмақлық мәнислерине жетеди (теңсалмақлық ҳалдағы мәнислерине жетеди). Бул процесс сәйкес молекулалық белгилердиң көшиўи сыпатында тәрипленеди.

Өз-өзине қойылған система тең салмақлық ҳалына өтиўге умтылады. Усының нәтийжесинде система параметрлери тең салмақлық ҳалға сәйкес келиўши мәнислерине жеткенше өзгереди. Бул процесс сәйкес молекулалық белгилердиң көшиўи сыпатында тәрипленеди. Системаның тең салмақлық ҳалға жетиўи ушын зәрүр болған ўақыт ***релаксация ўақыты*** деп аталады.

Системаның Максвелдиң тең салмақлық бөлистирилиўинен аўытқыўы ҳәр қандай параметрлер бойынша жүреди. Бул параметрлер ушын ҳәр қыйлы релаксация ўақыты орын алады. Мысалы газдиң қурамындағы ҳәр қандай сорттағы молекулалар концентрацияларының, тығызлықлардың ҳәм басқа да параметрлердиң тең салмақлық ҳалға өтиўи ҳәр қыйлы ўақыт аралықларында болатуғынлығы тәбийий нәрсе.

Система ушын бөлистириўдиң Максвелл бөлистирилиўине айланыўы ушын кететуғын ўақытты Максвелл ***белистирилиўине релаксация ўақыты*** ямаса ***термализация ўақыты*** деп аталады.

Жыллылық өткизгишлик. Тең салмақлық ҳалда системаның (ендигиден былай фазаның деп та атаймыз) барлық ноқатларында температура бирдей мәниске ийе болады. Температураның тең салмақлық ҳалдан аўытқыўының ақыбетинде температураның мәнисин барлық ноқатларда бирдей болып қалатуғындай бағдарларда системаның бир бөлиминен екинши бөлимине жыллылықтың қозғалыўы жүзеге келеди. Усындай қозғалыстар менен байланыслы болған жыллылықтың көширилиўи ***жыллылық өткизгишлик*** деп аталады.

Газлердиң жыллылық өткизгишлиги. Егер газ бир текли қыздырылған болмаса (яғный газдиң бир бөлиминде температура жоқары, ал екинши бир бөлиминде температура төмен) температураның теңлесиўи бақланады: газдиң көбирек қыздырылған бөлими салқынлайды, ал салқын бөлиминиң температурасы жоқарылайды. Бул қубылыс газдиң көбирек қыздырылған бөлиминен кемирек қыздырылған бөлимине 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 тербелиўши 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 береди.

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 коэффициенти деп аталады. Жыллылық ағысы деп майданның бир бирлиги арқалы ўақыт бирлигинде ағып өтетуғын жыллылық муғдарын түсинемиз.

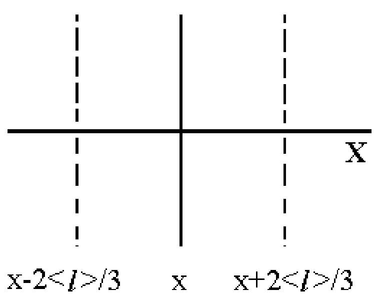
СИ бирликлер системасында жыллылық өткизгишлик коэффициенти Дж/м*с*К ямаса Вт/м*К бирлигине, ал СГС системасында эрг/см*с*К бирлигине ийе. Техникада болса χ ушын кДж/м*саат*К өлшем бирлиги көбирек қолланылады.

Диффузия. Тең салмақлық ҳалда фазаны қураўшы ҳәр бир компонентиниң тығызлықлары ҳәр бир ноқатта бирдей мәниске ийе болады. Тығызлықтың тең салмақлық ҳалдан аўытқыўы нәтийжесинде заттың компонетлериниң қозғалысы басланады ҳәм бул қозғалыс тең салмақлық ҳалға өткенше даўам етеди. Усы қозғалысқа байланыслы болған заттың система бойынша көшиўи ***диффузия*** деп аталады.

Жабысқақлық. Тең салмақлық ҳалда фазаның ҳәр қандай бөлимлери бир бирине салыстырғанда тынышлықта турады. Олардың бири басқа бөлимлерге салыстырғанда қозғалысқа келтирилген жағдайда усы қозғалыўшы бөлимниң тезлигин кемейтиўге бағдарланған күшлеп пайда болады. Яғный ***тормозланыў*** ямаса ***жабысқақлық*** пайда болады деп айтамыз. Газлердеги жабысқақлық (тормозланыў) қозғалыўшы ҳәм қозғалмайтуғын қатламлар (бөлимлер) арасындағы импульслер алмасыўға (яғный тәртиплескен қозғалыс импульсиниң көшиўине) алып келинеди.

Сонлықтан газлер менен суйықлықлардағы сүйкелис күшлериниң пайда болыўы көшиў процеслерине, атап айтқанда молекулалардың тәртиплескен қозғалысы импульсының көшиўине байланыслы болады.

Газлердеги көшиўдиң улыўма теңлемеси. Мейли G бир молекулаға сәйкес келиўши базы бир молекулалық қәсийетти тәриплесин. Бул қәсийет энергия, импульс, концентрация, электр заряды ҳәм басқалар болыўы мүмкин. Тең салмақлық ҳалда G барлық көлем бойынша бирдей мәниске ийе болатуғын жағдайда G ның градиенти орын алғанда усы шаманың кемейиў бағытындағы қозғалысы басланады.



2-43 сүўрет. Көшиўдиң улыўма теңлемесин келтирип шығарыў ушын арналған сүўрет.

Мейли X көшери G ның градиенти бағытында бағытланған болсын (сүўретте көрсетилген). Соңғы соқлығысыўдан кейин dS майданын кесип өтетуғын молекулалардың жүрген жолының орташа мәниси $\frac{2}{3}<1>$ ге тең. Көпшилик жағдайларда бул шама жеткиликли дәрежеде аз ҳәм сонлықтан dS тен $\frac{2}{3}$<1> қашықлығындағы G ның мәнисин былай жазамыз:

$$G\left(x \pm \frac{2}{3} < l > \right) = G(x) \pm \frac{2}{3} < l > \frac{\partial G(x)}{\partial x}. \tag{37-1}$$

Бул жерде x ноқатындағы Тейлор қатарына жайғандағы биринши ағза менен шекленилген.

X көшери бағытындағы молекулалар санының ағысы n_o<v>/4 ке тең. Демек X көшериниң терис тәрепинде G ның dS майданы арқалы ағысы

$$I_G^{(-)} = -\frac{1}{4} n_0 < v > \left\{ G(x) + \frac{2}{3} < l > \frac{\partial G(x)}{\partial x} \right\}, \tag{37-2}$$

ал X көшериниң оң бағыты ушын бул аңлатпа

$$I_G^{(+)} = -\frac{1}{4} n_0 < v > \left\{ G(x) - \frac{2}{3} < l > \frac{\partial G(x)}{\partial x} \right\} \tag{37-3}$$

түрине ийе болады.

Демек қосынды ағыс ушын төмендегидей теңлеме аламыз:

$$I_G = I_G^{(+)} + I_G^{(-)} = -\frac{1}{3} n_0 < v >< l > \frac{\partial G}{\partial x}. \tag{37-4}$$

Бул теңлеме G муғдарының ***көшиўиниң тийкарғы теңлемеси*** болып табылады.

Жыллылық өткизгишлик. Бул жағдайда G бир молекулаға сәйкес келиўши жыллылық қозғалысының орташа энергиясы. Егер бир ноқаттан екинши ноқатқа өткенде температура өзгеретуғын болса жыллылық өткизгишлик те өзгермели шама болып табылады. Бундай жағдайда жыллылық ағысы I_G шамасын I_g арқалы белгилеймиз. Еркинлик дәрежеси бойынша теңдей бөлистирилиў теоремасынан

$$G = \frac{i}{2} kT = \frac{i}{2} \frac{kN_A}{N_A T} = \frac{i}{2} \frac{R}{N_A} T = \frac{C_V}{N_A} T. \tag{37-5}$$

Бундай жағдайда көшиў теңлемеси (37-4) мынадай түрге ийе болады:

$$I_G = -\frac{1}{3} n_0 < v >< l > \frac{C_V}{N_A} \frac{\partial T}{\partial x} = -\lambda \frac{\partial T}{\partial x}. \tag{37-6}$$

$$\lambda = \frac{1}{3} n_0 < v >< l > \frac{C_V}{N_A} = \frac{1}{3} \rho < v >< l > c_V \tag{37-7}$$

жыллылық өткизгишлик деп аталады. $\rho = n_o m$, $c_V = C_V/(N_A m)$ шамалары сәйкес газдиң тығызлығы ҳәм турақлы көлемдеги газдиң салыстырмалы жыллылық сыйымлығы. (37-6) ***жыллылық өткизгишлик ушын Фурье теңлемеси*** ямаса ***Фурье нызамы*** деп аталады.

Жыллылық өткизгишлик ҳаққындағы тәлимат XVIII әсирдиң екинши ярымында раўажлана баслады ҳәм Ж.Б.Ж.Фурьениң (1768-1830) 1822-жылы баспадан шыққан «Жыллылықтың аналитикалық теориясы» китабында тамамланды.

Жыллылық өткизгишлик әдетте көплеген усыллар менен өлшенеди. Молекуланы қатты сфера тәризли дене деп <1> ди молекула радиусы r_0 арқалы аңлатыўға болады. (37-7) деги басқа шамалар экспериментте өлшенеди, ал <v> болса берилген температура ушын Максвелл бөлистирилиўинен 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 ушын барлық молекулалар ушын радиуслар дерлик бирдей деп есаплай аламыз.

Ҳәр қандай газлер ушын жыллылық сыйымлығы C_V да бир биринен аз парқланады. Сонлықтан берилген концентрацияларда жыллылық өткизгишлик тийкарынан молекулалардың орташа тезлиги <v> дан ғәрезли болып шығады.

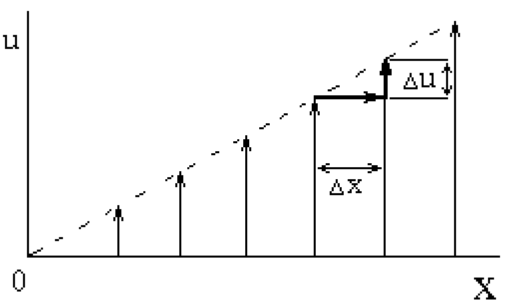
Нәтийжеде жеңил газлер аўыр газлерге қарағанда әдеўир үлкен жыллылық өткизгишликке ийе болады.

Мысалы әдеттеги жағдайларда кислородтың жыллылық өткизгишлиги 0.024 Вт(м*К), ал водородтики болса 0.176 Вт(м*К).

n_0<1> = $1/\sigma$ басымға ғәрезли емес,, ал <v> ~ $T^{1/2}$ шамасы да басымнан ғәрезсиз.

Демек жыллылық өткизгишлик басымға ғәрезли емес, ал темперарутаның квадрат коренине пропорционал өзгереди. Бул жағдайлар экспериментте тастыйықланады.

Жабысқақлық. Жоқарыда айтылғандай жабысқақлық ямаса газлердеги ишки сүйкелис газ қатламларының қозғалысы бағытында молекулалар импульслерин көшириўге байланыслы пайда болады. Сүўретте 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 үлкенирек тезлик пенен қозғалады. Қатламларға бөлиў шәртли түрде жүргизилгип, тезлиги Δu ге парқланатуғын қатламның қалыңлығы Δx деп белгиленген.



2-44 сүўрет. Жабысқақлықтың пайда болыў механизми.

Жыллылық қозғалыслары нәтийжесинде бир қатламнан екинши қатламға молекулалар ушып өтеди ҳәм өзи менен бирге бир қатламнан екинши қатламға тәртипли түрдеги қозғалыстың mu импульсин 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. Ҳәр қандай тезликлерде қозғалыўшы газ қатламлары арасындағы ишки сүйкелистиң пайда болыўының мәниси усыннан ибарат.

Газдиң бир бири менен сүйкелисетуғын бетлериниң бир бирлигине сәйкес келиўши сүйкелис күшин τ арқалы белгилеймиз. Өз гезегинде τ тезлик бағытына перпендикуляр бағыттағы тәртиплескен қозғалыс импульсының ағысына тең. Бул жағдайда

$$G = mu \qquad (37\text{-}8)$$

ҳәм (37-4) мынадай түрге енеди:

$$I_G = -\frac{1}{3} n_0 \langle v \rangle \langle l \rangle m \frac{\partial u}{\partial x} = -\theta \frac{\partial u}{\partial x} = \tau. \qquad (37\text{-}9)$$

Бул жерде

$$\eta = \frac{1}{3} n_0 < v >< l > m = \frac{1}{3} \rho < v >< l > \qquad (37\text{-}10)$$

динамикалық жабысқақлық деп аталады. $\rho = n_0 m$ - газдиң тығызлығы. τ дың белгиси үлкенирек тезлик пенен қозғалыўшы қатламларға тәсир етиўши сүйкелис күшлери тезликке қарама-қарсы бағытланғанлығын есапқа алған.

Бул жағдайда да $n_0<l> = 1/\sigma$ басымға ғәрезли емес, ал $<v> \sim T^{1/2}$ шамасы да басымнан ғәрезсиз. Сонлықтан динамикалық жабысқақлық басымға байланыслы емес, ал температураның квадрат коренине байланыслы өзгереди.

Динамикалық жабысқақлықтың, яғный сүйкелис күшлериниң басымнан, соған сәйкес газдиң тығызлығынан ғәрезсизлиги дәслеп түсиниксиз болып көринеди. Мәселе төмендегише түсиндириледи:

Еркин қозғалыў жолы басымға кери пропорционал өзгереди, ал молекулалар концентрациясы басымға пропорционал. Молекула тәрепинен алып жүрилген тәртиплескен қозғалыс импульсы еркин жүриў жолына туўра пропорционал (яғный басымға кери пропорционал). Импульс алып жүриўши молекулалардың концентрациясы басымға туўра пропорционал болғанлықтан бирлиги бир ўақыт ишинде ҳәм көлемдеги молекулалар тәрепинен алып өтилген импульс басымға байланыссыз болып шығады. Бул жуўмақ экспериметте жақсы тастыйықланады.

Динамикалық жабысқақлықтың бирлиги паскаль-секунд (Па*с) болып табылады.

$$1 \text{ Па*с} = 1 \text{ Н*с/м}^2 = 1 \text{ кг/(м*с)}.$$

Динамикалық жабысқақлық пенен бирге ***кинематикалық жабысқақлық*** та қолланылады:

$$\nu = \theta/\rho. \qquad (37\text{-}11)$$

Кинематикалық жабысқақлықтың өлшеми 1 м^2/с болып табылады.

Өзлик диффузия. Молекулалар механикалық ҳәм динамикалық қәсийетлери бойынша бирдей болған жағдайды қараймыз. Бундай жағдайда молекулаларды реңи бойынша айыратуғын болайық ҳәм

$$G = n_1/n_0.$$

Келтирилген формулада n_0 тең салмақлық концентрация, n_1 биринши сорт молекулалар концентрациясы. Бул жағдайда

$$I_{n_1} = -\frac{1}{3} n_0 < v >< l > \frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{n_1}{n_0}\right) = -D\frac{\partial n_1}{\partial x}. \qquad (37\text{-}12)$$

Бул жерде

$$D = \frac{1}{3} < v >< l > \qquad (37\text{-}13)$$

диффузия коэффициенти деп аталады. (37-12) теңлемеси Фик теңлемеси деп аталады.

Температураның белгили мәнисинде <v> шамасы турақлы шама болып табылады., ал 1 ~ 1/p. Демек турақлы температурада D ~ 1/p. Екинши тәрептен турақлы басымда <1> ~ T, ал <v> ~ T$^{1/2}$. Демек турақлы басымда D ~ T$^{3/2}$. Бул жуўмақлар экспериментте жеткиликли дәрежеде тексерилген. D ~ 1/p қатнасын $Dp = \text{const}$ деп жазған қолайлы. Бул эксериментте жүдә тығыз болмаған газлерде басымның кең интервалында дәл тастыйықланады (проценттиң оннан бириндей дәлликте).

Нормал температураларда кислород пенен азоттың ҳаўадағы диффузия коэффициенти шама менен 10^{-5} м^2/с қа тең.

Көшиў процесслерин характерлеўши коэффициентлер арасындағы байланыслар. (37.7), (37.10) ҳәм (37.13)- аңлатпалардан

$$\lambda = \frac{\eta C_V}{mN_A} = \eta c_V, \qquad (37\text{-}14)$$

$$D = \eta/\rho = \frac{\lambda}{c_V \rho} \qquad (37\text{-}15)$$

екенлиги келип шығады. Бул аңлатпаларда c_V арқалы турақлы көлемдеги жыллылық сыйымлығы, ал ρ арқалы заттың тығызлығы белгиленген.

ҚОСЫМШАЛАР

Идеал газдиң ҳал теңлемеси

Термодинамикалық системаның ҳал теңлемеси системаның ҳалының параметрлерин байланыстыратуғын аналитикалық формула болып табылады. Егер системаның халы үш параметр жәрдеминде толық анықланатуғын болса (басым P, көлем V ҳәм температура T) ҳал теңлемеси улыўма түрде былай жазылады:

$$F(P,V,T) = 0 \qquad (1)$$

Бул формуланың айқын түри қарап атырылған термодинамикалық системаның физикалық қәсийетлерине байланыслы.

Көп санлы эксперименталлық мағлыўматларды улыўмаластырыў газлардың көпшилигиниң өжире температурасында ҳәм шама менен бир атмосфера басымында (әдеттеги шараятлар) *Клапейрон-Менделеев теңлемеси* деп аталатуғын теңлемениң жәрдеминде жеткиликли дәрежедеги жоқары дәлликте тәрипленетуғынлығын көрсетеди:

$$PV = \nu RT. \qquad (2)$$

Бул аңлатпадағы P газдың басымы, V газ ийелеп турған көлем, ν газдиң моллериниң саны, R универсал газ турақлысы, T абсолют температура. (2)-теңлеме француз физиги Бенуа Поль Эмил Клапейронның (1799 - 1864) ҳәм орыс химиги Дмитрий Иванович Менделеевтиң (1834 - 1907) хүрмети менен аталады.

Термодинамикалық жақтан P, V ҳәм T параметрлерин байланыстыратуғын теңлеме (2)- Клапейрон-Менделеев теңлемеси болатуғын болса, онда усындай шәртлерге бағынатуғын газди *идеал газ* деп атайды. Нормал жағдайларда водород ҳәм гелий өзлериниң қәсийетлери бойынша идеал газлерге жүдә уқсас газлер болып табылады.

(2)-теңлемени таллаўды *абсолют температура* деп аталатуғын T шамасын талқылаўдан баслаймыз. (2) ден көлем менен заттың муғдары турақлы болғанда температура T ның идеал газдиң басымы P ға туўры пропорционал болатуғынлығы көринип тур. Ал бул жағдай егер температураны өлшеў көлеми турақлы болған газ термометри менен өлшенсе ҳәм газ идеал газ болса, онда алынған термометр температура бойынша сызықлы шкалаға ийе болатуғынлығын аңлатады. Бирақ соны есапқа алыў керек, термометрлик дене ретинде газ пайдаланылатуғын газ термометриниң абсолют термператураны өлшеў имканиятлары шекленген. Себеби термометрлик дене ретинде ҳақыйқый (реал) газ пайдаланылады, ал реал газ ушын (2)-теңлеме жуўық орынланады. Төменги температураларда идеал газ суйық ҳалға өтеди. Сонлықтан ҳақыйқый газлерди термометрдиң жумысшы денеси ретинде пайдаланыў мақсетке муўапық келмейди.

Идеал газ термометри менен өлшенген абсолют температура T Цельсия шкаласында анықланған температура менен былай байланысқан:

$$T = t + 273{,}15. \qquad (3)$$

Бул аңлатпадағы t арқалы Цельсия шкаласындағы температураның мәниси берилген. Температураның абсолют шкаласындағы температураны өлшеў бирлиги кельвин (К) болып табылады ҳәм ол санлық жақтан Цельсия шкаласындағы температураны өлшеў бирлиги Цельсия градусы (^{o}C) менен тең.

(2)-формулаға сәйкес абсолют температура нолге тең (T=0) болғанда PV көбеймеси нолге тең болады. Температураның бул мәниси *температураның абсолют ноли* деп аталады. Басым менен көлемниң көбеймеси PV терис мәниске ийе бола алмайтуғыны сыяқлы абсолют температура да терис мәниске ийе бола алмайды. (3) тен температураның абсолют нолине Цельсия шкаласындағы t = -273,15^{0}C температураның сәйкес келетуғынлығы көринип тур.

(2)-формуладағы заттың муғдарын (бул жағдайда идеал газдиң) тәриплейтуғын ν параметрин таллаўға өтейик. Молекулалық-кинетикалық көз-қарастан бул шама системаға кириўши молекулалардың санына пропорционал. Системадағы молекулалар санынан оның тепрмодинамикалық қәсийетлери ғәрезли екенлиги анық. Сонлықтан ν да P, V ҳәм T сыяқлы системаның термодинамикалық параметри болып табылады ҳәм (2) ҳал теңлемеси барлық төрт термодинамикалық параметрди байланыстырады.

Термодинамика затлардың молекулалық қурылысын изертлемейтуғын болғанлықтан оның рамкаларында затлар муғдары эксперименталлық мағлыўматлар тийкарында тек термодинамикалық қатнаслар тийкарында анықланыўы мүмкин.

Өткерилген тәжирийбелер P, V ҳәм T параметрлери арасындағы қатнастың олардың массалары арасында белгили бир турақлы қатнас сақланғанда бирдей болып калатуғынлығын көрсетеди. Мысалы газдың басымы менен көлеминиң көбеймеси PV ҳәм температура T арасындағы пропорционаллық коэффициент 2 грамм водород ҳәм 32 г кислород ушын бирдей болып калады. Буннан затлардың муғдары ν ди газдың массасы M ниң усы газ ушын турақлы болған μ шамасына катнасы сыпатында анықлаўдың керек екенлиги келип шығады:

$$\nu = \frac{M}{\mu}. \qquad (4)$$

Бул аңлатпадағы ν *моллик масса* ямаса *заттың бир молиниң массасы* деп аталады.

Тарийхый жақтан заттың муғдары түсиниги дәслеп химиялық реакцияға кириўши ҳәм реакцияның нәтийжесинде алынатуғын химиялық затлардың массаларының қатнасынан киргизилген. Бул жағдай заттың муғдарының өлшеў бирлигиниң атына өз изин калдырды. Затлардың муғдары моллерде өлшенеди. Бул өлшеў бирлиги СИ системасының тийкарғы бирликлериниң дизимине киргизилген.

Қәлеген заттың бир молинде ^{12}C *углерод изотопының 12 граммындағы молекулалар санындай муғдарда молекула болады.*

Қәлеген заттың бир молиндеги молекулалар саны бирдей болады ҳәм ол сан *Авагадро саны* деп аталады (Италиялы физик ҳәм химик Амедео Авагадроның (1776-1856) ҳүрметине). Бул турақлының мәниси экспериментте анықланған ҳәм мынаған тең:

$$N_A = 6{,}022 * 10^{23} \text{ моль}^{-1}. \qquad (5)$$

Авогадро турақлысы макро- ҳәм микродүньядағы массалардың масштабларының қатнасын береди ҳәм термодинамикалық системадағы бөлекшелердиң санының өлшем бирлиги болып табылады. Бул шама системаларды тәриплегендеги термодинамиканы пайдаланыўдың қолланылыўының критерийин береди. Егер системадағы бөлекшелер саны Авагадро саны менен салыстыралықтай ямаса оннан көп болса, онда бул система ушын термодинамикалық тәриплеў жүргизиў мүмкин.

Авогадро турақлысы *массаның атомлық бирлиги* (*м.а.б*) шамасы менен байланыслы. Бул шама ^{12}C изотопының массасының он екиден бирине тең:

$$M_{м.а.б.} = 1,66*10^{-27}\ кг = 1,66*10^{-24}\ г. \qquad (6)$$

Бир граммның (10^{-3} *кг*) массаның атомлық бирлигине қатнасы Авагадро санына тең.

Бир атомның массасы m_a массаның атомлық массасы $M_{м.а.б.}$ менен Менделеевтиң дәўирлик системасында көрсетилген элементтиң атомлық массасы А ға көбейткенге тең:

$$M_a = M_{м.а.б.}*A \qquad (7)$$

Бир молекуланың массасы m усы молекулаға кириўши атомлардың массаларының қосындысы түринде анықланады. Алынған аңлатпаны Авагадро турақлысына көбейтиў *заттың молекулалық массасын* береди:

$$\mu = mN_A. \qquad (8)$$

Молекулалық масса кг/моль де өлшенеди.

(2)-Клапейрон-Менделеев теңлемесинде PV ҳәм T шамалары арасындағы пропорционаллық коэффициенти сыпатында заттың муғдары ν диң R коэффициентине көбеймеси тур. R универсал газ турақлысы деп аталады. Оның шамасы барлық газлер ушын бирдей ҳәм мынаған тең:

$$R = 8,31\frac{Dj}{mol*K}. \qquad (9)$$

Заттың муғдары ушын жазылған (4) аңлатпаны (2) Клапейрон-Менделеев теңлемесине қойсақ, оны ақырғы түрге алып келемиз:

$$PV = \frac{M}{\mu}RT. \qquad (10)$$

Клапейрон-Менделеев теңлемеси идеал газдиң тең салмақлық ҳалын, демек ондай газде жүре алатуғын қәлеген қайтымлы процесслерди тәриплейди. Системаға қосымша шәртлер қойылғанда *термодинамикалық процесслердиң теңлемелерин* ҳәм сәйкес нызамларды алыў мүмкин. Бул нызамлар шекли түрдеги қолланыўларға ийе болып, (2) теңлеме тәрепинен руқсат етилетуғын термодинамикалық процесслердиң дара жағдайлары болып табылады.

Бойл-Мариот нызамына сайкес турақлы температурадағы массасы өзгермей қалатуғын газдың басымы көлемге кери пропорционал өзгереди. Бул нызам менен тәрипленетуғын процесс изотермалық процесс (T = const) деп аталады, ал оның теңлемеси мына түрге ийе:

$$PV = const. \qquad (11)$$

Газдиң басымы менен көлеми арасындағы усындай байланыс XVII әсирдиң екинши ярымында бир биринен ғәрезсиз англичан Роберт Бойл (1627 - 1691) ҳәм француз физиги Эдмон Мариот (1620 - 1684) тәрепинен ашылды. XVII әсирдиң алпысыншы жыллары Бойл тәрепинен өзгермейтуғын белгили бир муғдардағы ҳаўаның көлеминиң басымға ғәрезли өзгериўлери изертленди. Бул тәжирийбелер әмелий характерге ийе ҳәм ҳаўа насосларын соғыў ҳәм оларды жетилистириў менен байланыслы болды. Өзиниң тәжирийбелери ушын Бойл бир ушы кепсерленген шийше най соқты ҳәм оған найдың кепсерленген ушында ҳаўаның көбигин қалдырып сынап қуйды. Атмосфералық басымнан үлкен басымлар ушын V тәризли иймейтиллен най, ал атмосфера басымынан киши басымлар ушын туўры най қолланылды ҳәм найдың бир ушын ишинде сынап қуйылған ыдысқа отырғызылды. Көбиктиң көлеми ҳәм сынап бағанасының бийиклиги бойынша Бойл ҳаўаның басымы менен көлеми арасындағы қатнасты тапты. Алынған нәтийжелер ҳаўаның басымы менен көлеми арасындағы кери ғәрезлиликтиң бар екенлигин тастыйықлады. 1676-жылы Бойл нызамы Мариот тәрепинен ашылды. Бул нызамды ол газлердиң фундаменталлық қәсийетлериниң бири деп карады.

Температураны өлшеў усылларының раўажланыўы барысында газлердиң көлеминиң температаға ғәрезлилиги бойынша санлық қатнасларды алыўдың мүмкиншилиги пайда болды. *Жозеф Луи Гей-Люссак* (1778 - 1850) ҳәр қыйлы газлер ушын тәжирийбелер сериясын өткерди ҳәм турақлы басымда ҳәм заттың бирдей муғдары ушын температура бирдей шамаларға көтерилгенде газлердиң кеңейиўи бирдей болатуғынлығын анықлады. Бун нызам *Гей-Люссак нызамы* деп аталады. Буннан бурынырақ XVIII әсирдиң ақырында бул нызам *Жак Александр Цезар Шарл* (1746 - 1823) тәрепинен ашылған еди (бирақ ол өз мийнетин баспада шығарған жоқ).

Гей-Люссак нызамы изобаралық процессти (P = const) тәриплейди:

$$\frac{V}{T} = const \qquad (12)$$

ямаса

$$V = V_0(1+\alpha t). \qquad (13)$$

Бул аңлатпадағы V_0 газдың Цельсия шкаласы бойынша нолге тең болғандағы көлеми, α газдың кеңейиўиниң температуралық коэффициенти (идеал газ ушын 1/273,15 шамасына тең болыўы керек). Нормал шараятлар ушын ҳақыйқый газлер ушын да α ның мәниси усы мәниске жақын.

Егер газдиң көлемин өзгериссиз калдырсақ (бундай аўҳал турақлы көлемли газ термометринде орын алады), онда бундай жағдайда өтетуғын процессти *изохоралық* процесс (V = const) деп атаймыз ҳәм бундай процесс мына теңлеме менен тәрипленеди:

$$\frac{P}{T} = \text{const.} \qquad (14)$$

Бул нызам Шарл нызамы деп аталады.

Ҳалдың параметрлериниң биреўи (температура, басым ямаса көлем) турақлы болып қалатуғын жағдайларда идеал газлерде өтетуғын процесслерди ((11), (12) ҳәм (14)) *изопроцесслер* деп атайды. Бул процесслердиң жүриўи бир ҳал параметрин турақлы етип қалдыратуғын қосымша сыртқы тәсирлер менен шекленген. Сонлықтан бул процесслерди тек дара жағдайлар деп караў керек (идеал газлерде мүмкин болған процесслердиң дизими тек усы үш процесстен турмайды, ал көп санлы процесслерди өз ишине камтыйды).

Термодинамиканың биринши ҳәм екинши басламалары ҳаққындағы улыўмалық ескертиўлер

Термодинамиканың биринши басламасы тәбияттағы процесслердиң бағыты ҳаққында ҳеш қандай көрсетпелер бермейди. Мысалы, изоляцияланған система ушын термодинамиканың биринши басламасы барлық процесслерде системаның энергиясының турақлы болып қалыўын талап етеди. Егер системаның еки ҳалы 1- ҳәм 2-ҳаллар деп белгиленсе биринши баслама системаның 1-ҳалдан 2-ҳалға өтетуғынлығы ямаса 2-ҳалдан 1-ҳалға өтетуғынлыгы ҳаққында ҳеш нәрсе де айтпайды. Улыўма айтқанда термодинамиканың биринши басламасы тийкарында изоляцияланған системада қандай да бир процесстиң жүретуғынлығы ҳаққында гәп етиў мүмкин емес.

Мейли адиабаталық изоляцияланған система бир бири менен тәсирлесетуғын, бирақ басқа денелер менен тәсирлеспейтуғын еки денеден туратуғын болсын. Бундай жағдайда сол еки дене арасындағы жыллылық алмасыў $Q_1 = - Q_2$ шәртине бағынады. Бир дене тәрепинен алынған Q_1 жыллылығы екинши дене тәрепинен берилген Q_2 жыллылығына тең. Жыллылықтың қайсы тәрепке берилетуғынлығын термодинамиканың биринши басламасы айта алмайды. Сонлықтан жыллылық салқынырақ денеден қыздырылған денеге өз-өзинен өтетуғын болса биринши басламаға кайшы келмеген болар еди. Температураның санлық мәниси ҳаққындағы мәселе термодинамиканың биринши басламасы ушын жат мәселе болып табылады. Сонлықтан биринши баслама температураның ҳеш бир рационаллық шкаласын дүзиўге алып келмейди.

Термодинамиканың екинши басламасы болса керисинше ҳақыйқатта жүретуғын процесслердиң бағыты ҳаққында гәп қылыўға мүмкиншилик береди. Бирақ термодинамиканың екинши басламасының әҳмийети усының менен тамам болмайды. Екинши баслама температураның санлық өлшеми ҳаққындағы мәселени шешиўге, термометрлик денени сайлап алыўдан ҳәм термометрдиң қурылысынан ғәрезсиз болған рационал температураның шкаласын сайлап алыўға толық мүмкиншилик береди. Термодинамиканың биринши басламасы менен бирликте екинши баслама термодинамикалық тең салмақлық ҳалында турған денелердиң макроскопиялық параметрлери арасындағы дәл санлық қатнасларды анықлаўға мүмкиншилик береди. Усындай дәл қатнаслардың барлығы *термодинамикалық қатнаслар* деген ат алды.

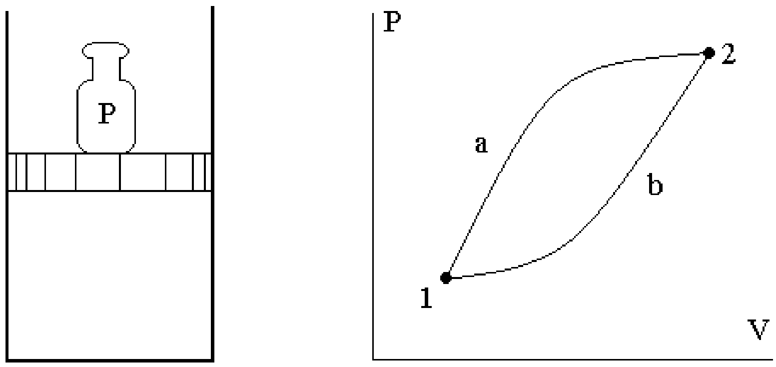
Термодинамиканың екинши басламасының тийкарын салған Француз инженери менен физиги Сади Карно болып табылады деп есапланады. 1824-жылы жарық көрген «Оттың қозғаўшы күши ҳәм усы күшти пайдаланыўшы машиналар ҳаққында» деген китабында

Сади Карно жыллылықтың жумыска айланыўының шәртлерин изертледи[8]. Бирақ сол ўақытлары Карно теплород теориясы көз-карасларында турды ҳәм сонлықтан ол термодинамиканың екинши басламасының анық формулировкасын бере алмады[9]. Анық формулировка 1850-1851 жыллары бир биринен ғәрезсиз немис физиги Рудольф Клаузиус ҳәм Шотландия физиги Вильям Томсон (лорд Кельвин) тәрепинен берилди. Олар термодинамиканың екинши басламасын аңлататуғын тийкарғы постулатты келтирип шығарды ҳәм оннан баслы нәтийжелерди алды.

Термодинамиканың екинши басламасын аңлататуғын тийкарғы постулаттың ҳәр қыйлы анықламалары

Изоляцияланған система денелериниң басланғыш ҳалының қандай болыўына қарамастан бул системада ақыр-аяғында барлық макроскопиялық процесслер тоқтайтуғын термодинамикалық тең салмақлық орнайды. Бул аўҳал термодинамикада әҳмийетли орынды ийелейди ҳәм *постулат түринде қабыл* етиледи. Бул постулатты *термодинамиканың улыўмалық басламасы* деп те атайды.

Термодинамиканың екинши басламасының анықламасын бериў ушын идеялардың тарийхый раўажланыўына сәйкес жыллылық машинасының жумысын схема түринде көремиз.



Машинаның цилиндиринде (сүўретте келтирилген) жумысшы дене деп аталатуғын газ ямаса басқа зат бар болсын. Анықлық ушын жумысшы денени газ деп есаплаймыз. Мейли PV диаграммасында жумысшы дененин дәслепки ҳалы 1 ноқаты менен белгиленсин. Цилиндрдиң түбин температурасы сол дененин (яғный цилиндрдеги газдиң) температурасынан жоқары болған *қыздырғыш* пенен жыллылық контактына алып келемиз. Газ кызады ҳәм кеңейеди – бул процесс 1a2 сызығы менен сүўретленген. Жумысшы дене қыздырғыштан Q_1 жыллылығын алады ҳәм A_1 ге тең оң мәнисли жумыс ислейди. Биринши баслама бойынша

$$Q_1 = U_2 - U_1 + A_1.$$

Енди поршенди дәслепки ҳалына алып келиў керек, яғный газды кысыўымыз керек. Буны қысылғанда исленген жумыс A_2 ниң шамасы A_1 диң шамасынан киши болатуғындай етип әмелге асырыўымыз керек. Усындай мақсет пенен цилиндрдиң түбин температурасы цилиндрдеги газдиң температурасынан төмен болған *салқынлатқыш* пенен жыллылық контактине келтиремиз ҳәм 2b1 жолы менен газды қысамыз. Нәтийжеде газ дәслепки 1-

[8] Яғный Р.Майер, Джоуль ҳәм Гельмгольц тәрепинен термодинамиканың биринши басламасы ашылмастан бурын.
[9] Кейинирек ол теплород теориясы көз-карасларынан бас тартты.

ҳалга қайтып келеди ҳәм усы процесстиң барысында салқынлатқышқа Q_2 жылылығын береди. Биринши баслама бойынша

$$-Q_2 = U_1 - U_2 - A_2.$$

Буннан $Q_1 = U_2 - U_1 + A_1$ формуласы менен комбинацияны пайдалансақ

$$Q_1 - Q_2 = A_1 - A_2$$

екенлиги келип шығады. Солай етип машина айланбалы процессти басынан кеширди. Усының нәтийжесинде қыздырғыш Q_1 жыллылығын берди, салқынлатқыш Q_2 жыллылығын алды. $Q = Q_1 - Q_2$ жыллылығы $A_1 - A_2$ жумысын ислеўге жумсалды.

$$\eta = \frac{A}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1}$$

қатнасы жыллылық машинасының *пайдалы тәсир коэффициенти* ямаса *экономикалық пайдалы тәсир коэффициенти* деп аталады.

Салқынлатқышсыз дәўирли рәўиште ислейтуғын жыллылық машинасын соғыў мүмкин бе деген сораў туўылады. Бундай жағдайда $Q_2 = 0$ ҳәм соған сәйкес $\eta = 1$. Бундай машина қыздырғыштан алынған жыллылықты толығы менен жумысқа айландырған болар еди. Бундай машинаның мүмкин екенлиги энергияның сақланыў нызамына қайшы келмейди ҳәм өзиниң әмелий әҳмийети бойынша перпетуум мобиледен төмен болмас еди. Бундай жыллылық машинасы океанлар менен теңизлердиң суўларындағы, атмосферадағы, Жердиң ишки қабатларындағы дерлик теўсилмейтуғын ишки энергияны механикалық энергияға айландырған болар еди. Бундай машинаны Вильгельм Оствальд (1853-1932) *екинши әўлад перпетуум мобиле* деп атады. Ал *биринши әўлад перпетуум мобиле* болса ҳеш нәрсесиз жумыс ислеўи керек. Бул энергияның сақланыў нызамы тәрепинен толық бийкарланады.

Сади Карноның өзи бундай машинаның принципиаллық жақтан мүмкин емес екенлигин түсинди. Жыллылық двигателлериниң жумысын ол суў двигателлериниң жумысы менен салыстырды. Бундай двигателлерде жумыс суўдың жоқарыдан төменге карай түсиўиниң есабынан исленеди. Усыған сәйкес Карно жыллылық машиналарында жумыстың islениўи жыллылықтың жоқарырақ қыздырылған денелерден төменирек қыздырылған денелерге берилиўиниң салдарынан болады деп есаплады. Усы аналогия тийкарында С.Карно биз кейинирек танысатуғын бир катар дурыс жуўмақларға келди. Соның менен бирге Карно өзиниң заманласлары менен жыллылық дөретилмейди де, жоқ етилмейди де деп надурыс түсинди (теплород теориясы).

Тәжирийбелер жуўмақлары екинши әўлад перпетуум мобилелерди дөретиўдиң мүмкин емес екенлигин көрсетеди. Соның ушын усындай перпетуум мобилени соғыўдың мүмкин емес екенлиги постулат рангасына көтерилди. Бул *термодинамиканың екинши нызамының постулаты* болып табылады ҳәм тәжирийбеде алынған нәтийжелерди улыўмаластырыў жолы менен келтирилип шығарылған. Бул постулаттың дәлили усы постулаттан келип шығатуғын барлық нәтийжелердиң тәжирийбелер нәтийжелери менен сәйкес келиўинде болып табылады. Сонлықтан термодинамиканың екинши басламасының постулаты исенимли эксперименталлық тийкар үстинде тур.

Термодинамиканың екинши басламасының постулатының үш дәл формулировкасын келтиремиз:

1. Вильям Томсон (илимде қосқан үлеслери ушын кейинирек лорд Кельвин деген атты алды) 1951-жылы термодинамиканың екинши басламасының төмендегидей анықламасын берди: «*Бирден бир нәтийжеси жыллылық сақлағышты салқынлатыў арқалы жумыс ислейтуғын айланбалы процесстиң жүриўи мүмкин емес*».

Жыллылық сақлағышы деп ишки энергия запасына ийе денени ямаса ишки энергия запасына ийе өз-ара термодинамикалық тең салмақлықта турған денелер системасын түсинемиз. Бирақ жыллылық сақлағыштың өзи макроскопиялық жумыс ислемейди, ал тек ғана өзиниң ишки энергиясын басқа денеге ямаса басқа денелер системасына береди. Егер система жыллылық сақлағыштың ишки энергиясы есабынан жумыс ислейтуғын болса, онда ол термодинамикада *жумысшы дене* (*жумыс ислейтуғын дене*) деп аталады. Солай етип Томсон бойынша: «*Бирден бир нәтийжеси жыллылық сақлағыштың ишки энергиясының есабынан жумыс ислейтуғын айланбалы процесстиң жүриўи мүмкин емес*».

2. Сыртқы жумыс ислеў дегенимиз нени аңлататуғынлығын ҳәм тийкарғы постулаттың анықламаларын қандай жоллар менен алынғанлығын айқынластырыў мүмкин. Сол анықламалардың бири М.Планкке (1858-1947) тийисли. Оның мәниси томендегидей: «*Бирден бир нәтийжеси жыллылық сақлағышты салқынлатыў арқалы жүкти көтериў болған дәўирли ҳәрекет ететуғын машинаны соғыў мүмкин емес*».

Планк берген анықламадағы машинаның дәўирлилигин атап өтиў әҳмийетли нәрсе. Тап сол сыяқлы Томсон анықламасында да процесстиң айланбалы болыўы әҳмийетке ийе. Ҳақыйқатында да бирдин бир нәтийжеси жүкти көтериў болған жыллылық сақлағыштың ишки энергиясы есабынан ислейтуғын процесстиң (айланбалы емес процесстиң) жүриўи мүмкин. Планк мынадай мысал келтиреди: Мейли поршени бар цилиндрде идеал газ жайласқан болсын. Поршень үстинде салмағы P болған жүк турсын. Цилиндрдиң ултанын жеткиликли дәрежеде үлкен, ал температурасы идеал газдаң температурасынан шексиз киши шамаға жоқары болған жыллылық сақлағыш пенен тутастырамыз. Кейин поршенди шексиз киши порциялар менен жүклей баслаймыз. Бундай жағдайда газ жүкти көтерип изотермалық рәўиште кеңейе баслайды ҳәм жүкти көтериў бойынша A жумысын ислейди. Биринши баслама бойынша

$$Q = U_2 - U_1 + A.$$

Идеал газдиң ишки энергиясы тек U тек температурадан ғәрезли болғанлықтан (изотермалық процессте ишки энергия өзгермейди) Q = A шәрти орынланады. Солай етип жыллылық сақлағыштан алынған Q жыллылығы толығы менен жүкти көтериў ушын жумсалды. Бул термодинамиканың екинши басламасына қайшы келмейди, себеби бул процесс айланбалы процесс, ал машина да дәўирли ҳәрекет ететуғын машина емес. Егер қандай да бир усыллар менен жүкти көтерилген ҳалда калдырып, газды болса кысып дәслепки ҳалына алып келинетуғын ҳәм поршенди де сырттағы барлық денелерде ҳеш қандай өзгерис болмайтуғындай етип орнына кайтарып алып келинсе (әлбетте жыллылық сақлағыштағы жыллылықтың кемейгенлигин есапқа алмаймыз) термодинамиканың екинши постулаты менен қарама-қарсылық пайда болған болар еди. Себеби термодинамиканың екинши басламасының постулаты бундай өзгерислерди ҳеш кандай усыл менен әмелге асырыў мүмкин емес деп тастыйықлайды.

Планк анықламасы Томсон анықламасынан тек формасы менен ғана өзгеше. Ендигиден былай Томсон-Планк процесси деп бирден бир нәтийжеси жыллылық сақлағышты салқынлатыў менен жумыс исленетуғын айланбалы процесстиң жүриўи мүмкин емес деп айтамыз. Онда постулат мына тастыйықлаўға алып келинеди: *Томсон-Планк процессиниң жүриўи мүмкин емес.*

Клаузиус (1822-1888) 1850-жылы тийкарғы постулаттың пүткиллей басқа анықламасын берди. Ол мынадай жағдайды усынды: «*Жыллылық төменирек қыздырылған денеден жоқары қыздырылған денеге **өзинше**[10] өте алмайды*». Жыллылық деп бул жерде ишки энергияны түсиниў керек. Бул жерде еки дене жыллылық контактына келсе барлық ўақытта да жыллылық көбирек қыздырылған денеден кемирек қыздырылған денеге өтеди деген келип шықпайды. Бундай етип тастыйықлаў физикалық нызамның мәнисин қурамайды, ал тек ғана қайсы денени көбирек қыздырылған, ал кайсы денени кемирек қыздырылған деп есаплаўға ғана байланыслы. Жыллылықтың өтиўи (дәлиреги ишки энергияның бир денеден екинши денеге өтиўи) тек жыллылық контактында емес, ал басқа да көп сандағы усыллар менен әмелге асады. Мысалы барлық денелер көзге көринетуғын ямаса көзге көринбейтуғын нурларды (электромагнит толқынларын) шығарады ҳәм жутады. Бир денениң нурланыўын линза ямаса сфаралық айна менен екинши денеге жыйнап, усы усыл менен екинши денени қыздырыўға болады. Бирақ барлық өтиўлер мүмкин емес. Клаузиус постулатының мәниси мынадан ибарат: кемирек қыздырылған денеден жыллылықты алып, оны толығы менен көбирек қыздырылған денеге тәбиятта басқа ҳеш кандай өзгеристи болдырмай алып бериўдиң ҳеш қандай усылы жоқ. Усындай етип алып бериўдиң кеўилдеги процесси *Клаузиус процесси* деп аталады. Солай етип *Клаузиус процессиниң мүмкин емес* екенлигин постулат тастыйықлайды.

Термодинамиканың екинши басламасына байланыслы мәселелер

1. Клаузиус Әлемди туйық система деп қарап термодинамиканың екинши басламасының мазмунын «Әлемниң энтропиясы максимумға умтылады» деп тастыйықлаўға алып келди. Усы максимумға жаткен ўақытта Әлемдеги барлық процесслер тоқтайды. Ҳақыйқатында да, ҳәр бир процесс энтропияның өсиўине алып келеди. Энтропия өзиниң максимумына жеткенликтен бундай процесстиң жүриўи мүмкин емес. Солай етип Клаузиус бойынша Әлемде ең ақырында абсолют тең өлшеўли ҳалдың орнаўы керек. Бундай ҳалда ҳеш бир процесстиң жүзеге келиўи мүмкин емес. Бундай ҳал «*Әлемниң жыллылық өлими*» деп аталды. Бирақ усындай жуўмақ шығарыў ушын энтропия түсинигин ямаса оның өсиў нызамын пайдаланып отырыўдың кереги жоқ. Ҳақыйқатында да бул жуўмақ пүткил Әлем ушын пайдаланылған термодинамиканың улыўмалық басламасы болып табылады. Бирақ термодинамиканың улыўмалық басламасы да, энтропияның өсиў нызамы да *шекли системаларға* тийисли тәжирийбеде алынған мағлыўматларды улыўмаластырыў жолы менен келтирилип шығарылған. Оларды Әлем ушын қолланыў экстрополяция болып табылады. Ал бундай экстрополяция ушын тийкар жоқ. Әлем болса тутасы менен үзликсиз ҳәм монотонлы рәўиште эволюцияға ушырай алады ҳәм соның нәтийжесинде ҳеш қашан термодинаманық тең салмақлыққа келмеўи мүмкин. Усындай мүмкиншиликке Эйнштейнниң гравитация теориясында жол қойылады: гравитациялық майданлардың бар болыўының салдарынан гигант космологиялық системалар үзликсиз түрде энтропияның өсиў тәрепине қарай эволюцияланады. Соның менен бирге энтропияның максимумы ҳалына ҳеш кашан да келмейди. Себеби Әлем ушын бундай ҳал болмайды.

[10] «Өзинше» деген сөз айтылғанда әтираптағы басқа денелерде ҳеш кандай өзгеристиң болмаўы нәзерде тутылады.

Әлемниң жыллылық өлими концепциясына басқаша сынды Больцман берди. Оның мәниси төмендегилерден ибарат.

Энтропияны термодинамикалық көз-қарастан анықлағанда бул түсиниктиң термодинамикалық *тең салмақлы емес процесслерге* пайдаланғанда бир қанша қыйыншылықларға алып келетуғынлығы мәлим. Больцман тәрепинен алынған $S = k\ln P$ формуласы усы қыйыншылықлардан қутылыўдың принципиаллық усылын береди. Бул формулаға *энтропияның анықламасы* сыпатында қараў лазым. Бирақ бул анықламаның айқын түрдеги мәниге ийе болыўы ушын зәрүр болған барлық жағдайлар ушын ҳаллардың итималлықларын есаплаў усыллары менен толықтырыў керек. Бирақ буны ислемеседе *энтропияның усындай етип түсингенде оның өсиў нызамының характериниң пүткиллей өзгеретуғынлығы көринип тур. Ол (нызам) өзиниң абсолютлылығын жоғалтады ҳәм статистикалық нызамға айланады. Туйық системаның энтропиясы тек өсе бермейди, ал кемейе де алады. Егер жеткиликли дәрежеде көп ўақыт күтип турылса энтропия ҳақыйқатында да кемейеди,*. Бирақ кемейиў процесси буннан кейин өсиў процесси менен алмасады. Бундай жағдайда «термодинаминаның екинши басламасынан не қалады?» деген сораў туўылады. Оның физикалық мәниси неден ибарат? Оның мәниси былайынша түсиндириледи: қандай да бир ҳалдан кейин басым көпшилик жағдайда бул ҳалға қарағанда итималлығы жоқарырақ болған ҳал жүзеге келеди. Егер система үлкен болса, ал оның дәслепки ҳалы тең салмақлық ҳалына онша жақын болмаса, онда системаның итималлығы кем болған ҳалларға өтиўиниң итималлылығы соншама киши итималлыққа ийе болып, практикада ҳеш қандай әҳмийетке ийе болмайды. Бундай жағдайда энтропияның өсиў нызамы әмелде абсолют дәлликте ақланады.

2. Жоқарыда Клаузиус тәрепинен усынылған Әлемниң жыллылық өлими концециясы гәп етилген еди. Бул концепцияға Больцман тәрепинен қарама-қарсы мәниске ийе болған *флуктуациялық гипотеза* деп аталатуғын концепция исленип шығылды. Больцман термодинамиканың екинши нызамының пүткил Әлем ушын қолланыла алынатуғынлығын бийкарлаған жоқ. Бирақ термодинамиканың екинши басламасы статистикалық нызам ҳәм усыған байланыслы термодинамикалық тең салмақлықтың бузылыўына алып келетуғын флуктуациялардың орын алыўынан қашып болмайды. Әлемниң ҳәзирги ўақытлардағы ҳалы тең салмақлық ҳал емес. Бул ҳалды Больцман гигант флуктуация деп есаплады. Бул флуктуацияның жоғалыўы керек. Бундай жағдайда Әлемниң жыллылық өлими басланады. Бирақ бул ҳал ўақытша ҳал болып табылады. Базы бир ўақыт өткеннен кейин және де тап сол сыяқлы гигант флуктуация орын алады ҳәм Әлем жыллылық өлими ҳалынан қайтадан шығады. Егер Клаузиустың концепциясы бойынша жыллылық өлими Әлемниң қайтып шыға алмайтуғын ең ақырғы ҳалы болса, Больцман бойынша Әлем дәўирли түрде жыллылық өлими ҳалына келеди ҳәм өзинен өзи бундай ҳалдан шығады. Бирақ биринен соң бири келетуғын гигант флуктуациялар арасындағы ўақытлардың үлкенлиги сол ҳаллардың жасаў ўақытларынан жүдә үлкен болады. Сонлықтан флуктуациялық гипотеза бойынша Әлемди «жылылық өлими» ҳалында «дерлик барлық ўақыт жасайды» деп есаплаў мүмкин.

Солай етип флуктациялық гипотеза Клаузиус концепциясынан түп тийкарынан айрылады. Бирақ соның менен бирге дерлик бирдей ақырғы жуўмаққа келеди (Әлем «жылылық өлими» ҳалында «дерлик барлық ўақыт жасайды»). Сонлықтан термодинамиканың екинши басламасын статистикалық нызам деп қарасақ та, оны Әлемге экстраполяция қылыўға болмайды.

3. Термодинамикада энтропия ықтыярлы аддитив турақлы дәллигине шекем анықланады. Физикалық мәниске энтропияның өзи емес, ал олардың айырмасы ийе болады. Бирақ Больцманның $S = k\ln G$ формуласы энтропияны системаның итималлылығы арқалы бир

мәнисли анықлайды. Бул базы бир қарама-қарсылықтың бар екенлигиндей пикирге алып келеди. Егер итималлықты бир мәнисли етип анықлаўдың шәрт емес екенлигин итибарға алсақ, қарама-карсылық толығы менен жоғалады. *Ҳәр қандай ҳаллардағы итималлықлардың өзлери бир мәнисли анықланбайды, ал сол ҳәр қандай ҳаллардағы итималлықлардың қатнаслары бир мәниске ийе болады.* Сонлықтан итималлықлардың өзлериниң ықтыярлы аддитив турақлы С дәллигине шекем анықланатуғынлығы келип шығады[11]. Демек итималлық ықтыярлы аддитив турақлы С дәллигине шекем анықланады. Санлы көбайтиўшиниң бар екенлиги S ушын жазылғн формулада lnC аддитив турақлысының пайда болыўында көринеди.

Егер итималлық $S = k \ln G$ шәрти менен нормировкаланған болса, онда ол *математикалық итималлық* деп аталады. Больцман формуласын пайдаланғанда Планк тәрепинен усынылған нормировканың пайдаланған қолайлы. Бундай жағдайда барлық итималлықлар (егер олар мүмкин болса) пүтин санлар менен аңлатылады. Усындай етип нормировкаланған итималлықты *статистикалық салмақ* ямаса *ҳалдың термодинамикалық итималлығы* деп атайды. Статистикалық салмақты биз G ҳәрипи менен белгилеймиз ҳәм Больцман формуласын $S = k \ln G$ түринде жазамыз.

Термодинамиканың екинши басламасын ҳәр қыйлы түсиниў

«Термодинамиканың екинши басламасы» түсиниги физикада шама менен 130 жылдан артық ўақыттан бери қолланылады. Бирақ усы ўақытларға шекем ҳәр қыйлы авторлар ҳәр қыйлы мазмун береди. Бул мәселе терминологиялық мәселе болса да, усы мәселеге кеўил бөлиў пайдалы. Екинши баслама сыпатында тийкарғы постулатты қолланатуғын авторлар мәселени дурыс түсинеди. Тийкарғы постулат дегенде Томсон-Планк постулатын, Клаузиус постулатын ҳәм оларға эквивалент болған тастыйықлаўларды түсинемиз.

Басқа авторлар екинши басламаның мәнисин тийкарғы постулаттың төмендегидей жағдайларына алып келеди: 1) энтропия S тиң ҳал функциясы екенлигине, 2) энтропияның өсиў принципине. Бул еки жағдай логикалық жақтан бир бирине ғәрезли емес (Т.А.Афанасьева-Эренфест, 1876-1964). Ҳақыйқатында да S функциясының бар екенлиги тийкарғы постулаттың анықламасында сәўлеленген тәбийий процесслердиң қайтымсызлығынан пүткиллей ғәрезли емес. Бул мынадан көринеди: энтропия S тиң бар екенлигиниң дәлилиниң тийкарына мәниси қарама-қарсы болған постулатты қойыў мүмкин (мысалы «бирден бир нәтийжеси механикалық жумыстың есабынан жыллылық сақлағышты қыздырыў болған айланбалы процесстиң болыўы мүмкин емес»). Энтропияның өсиўиниң дәлили болса тийкарғы постулатқа сүйенеди (оған карама-қарсы тастыйықлаўға емес). Егер кери тастыйықлаў дурыс болатуғын болса адиабаталық изоляцияланған исстеманың энтропиясы өспей, киширейген болар еди.

Бир канша авторлар Афанасьева-Эренфесттиң мысалындай термодинамиканың екинши басламасы дегенде тийкарғы постулаттың тек бир нәтийжесин, атап айтқанда энтропияның ҳал функциясы сыпатында бар болатуғынлығын алады. Бундай түсиниўге мына жағдай тийкар болады: термодинамиканың екинши басламасынан келтирилип шығарылатуғын теңликлер түриндеги қатнаслар энтропияның тек бир қәсийетин – оның шексиз киши өсиминиң толық дифференциал болатуғынлығын пайдаланады.

---

[11] Бирден бир мүмкин болған барлық ҳәм бир бири менен сәйкес келмейтуғын ўақыялардың қосындысы $P_1 + P_2 + \ldots + P_n = 1$ етип алынғанлықтан бул жағдайды түсиниў қыйын емес.

Термодинамикалық функциялар

Термодинамикада энтропия менен бир катарда усы энтропия менен байланысқан көп сандағы ҳал функциялары қолланылады. Олардың ең баслыларын карап өтемиз.

Егер процесс квазистатикалық болса $\delta Q = TdS$. Бундай процесс ушын биринши басламаның теңлемеси

$$\delta Q = dU + PdV \qquad (q1)$$

ны былайынша көширип жазамыз

$$dU = TdS - PdV. \qquad (q2)$$

Егер энтальпия $I = U + PV$ ны пайдалансақ, онда U ды жоғалтып

$$dI = TdS + VdP \qquad (q3)$$

екенлигине ийе боламыз.

$TdS = \delta Q$ болғанлықтан турақлы басымда $dI = \delta Q$. Буннан энтальпияның турақлы басымдағы квазистатикалық процессте өсими система тәрепинен алынған жыллылық Q ға тең болған ҳал функциясы екенлиги келип шығады. Усыған байланыслы энтальпияны *жыллылық функциясы* ямаса *жыллылық сақлаў* деп те атайды.

Термодинамикада айрықша әҳмийетли орынларды еки ҳал функциясы ийелейди: Гельмгольц тәрепинен киргизилген *еркин энергия* Ψ ҳәм Гиббс тәрепинен киргизилген *термодинамикалық потенциал* Φ. Бул ҳал функциялары төмендегидей аңлатпалар менен анықланады

$$\Psi = U - TS, \qquad (q4)$$

$$\Phi = \Psi + PV = U - TS + PV. \qquad (q5)$$

Олардың дифференциаллары ушын аламыз:

$$d\Psi = - SdT - PdV, \qquad (q6)$$

$$d\Phi = - SdT + VdP. \qquad (q7)$$

Изотермалық процессте $dT = 0$, сонлықтан $d\Psi = -PdV = \delta A$. Буннан $A = \Psi_1 - \Psi_2$. Демек еркин энергия ҳал функциясы болып табылады, оның квазистатикалық изотермалық процесстеги кемейиўи система тәрепинен исленген жумысты береди.

(q2), (q3), (q6), (q7) қатнаслары U ишки энергияны S ҳәм V аргументлерининң, I энтальпияны S ҳәм P аргументлерининң, Ψ еркин энергияны T ҳәм V аргументлерининң, Φ термодинамикалық потенциалын T ҳәм P аргументериниң функциялары түринде караў мүмкин деген ойға алып келеди:

$$U = U(S,V),$$

$$I = I(S,P), \tag{q8}$$

$$\Psi = \Psi(T,V),$$

$$\Phi = \Phi(T,P).$$

Усындай түрдеги (әўлад) қатнаслар зат ҳалының *каноникалық теңлемелери* деп аталады. Олар термодинамикаға Гиббс тәрепинен системалы түрде киргизилди. Гиббс усы каноникалық теңлемелердиң ҳәр қайсысы затлардың қәсийетлери ҳаққында термо ямаса калориялық ҳал теңлемелерине қарағанда байырақ информацияларды беретуғынлығын атап өтти. (q8) *де келтирилген қайсы формада алынғанлығына карамастан каноникалық ҳал теңлемелери заттың жыллылық (термикалық) ҳәм калориялық қәсийетлери ҳаққында толық мағлыўматларға ийе болады*. Ҳақыйқатында да (q8) ден төмендегилерди аламыз:

$$\begin{aligned}
dU &= \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S dV,\\
dI &= \left(\frac{\partial I}{\partial S}\right)_P dS + \left(\frac{\partial I}{\partial P}\right)_S dP,\\
d\Psi &= \left(\frac{\partial \Psi}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial \Psi}{\partial V}\right)_T dV,\\
d\Phi &= \left(\frac{\partial \Phi}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial \Phi}{\partial P}\right)_T dP.
\end{aligned} \tag{q9}$$

Бул қатнасларды (q2), (q3), (q6) ҳәм (q7) аңлатпалары менен салыстырыў төмендегилерди береди:

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V, \quad P = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S \tag{q9}$$

$$T = \left(\frac{\partial I}{\partial S}\right)_P, \quad V = \left(\frac{\partial I}{\partial P}\right)_S, \tag{q10}$$

$$S = -\left(\frac{\partial \Psi}{\partial T}\right)_V, \quad P = -\left(\frac{\partial \Psi}{\partial V}\right)_T, \tag{q11}$$

$$S = -\left(\frac{\partial \Phi}{\partial T}\right)_P, \quad V = -\left(\frac{\partial \Phi}{\partial P}\right)_T. \tag{q12}$$

Келтирилип шығарылған теңлемелердиң келип шығатуғын еки жағдайды атап өтемиз: Ψ ҳәм Φ функцияларының анықламаларынан U = Ψ +TS, I = Φ + TS екенлиги келип шығады. Усы аңлатпаларға (q11) ҳәм (q12) аңлатпаларынан энтропия ушын аңлатпаларды қойып мына формулаларды аламыз

$$U = \Psi - T\left(\frac{\partial \Psi}{\partial T}\right)_V, \qquad \text{(q13)}$$

$$I = \Phi - T\left(\frac{\partial \Phi}{\partial T}\right)_P. \qquad \text{(q14)}$$

Бул теңлемелер *Гиббс-Гельмгольц* теңлемелери деп аталады. Усы теңлемелерден алынатуғын пайданы атап өтемиз. Көп жағдайларда Ψ еркин энергиясын тек температураға ғәрезли болған қосымша дәллигинде аңсат анықлаўға болады. Буны система тәрепинен исленетуғын изотермалық жумысты есаплаў арқалы әмелге асырады. Бундай жағдайда (q13) формуласы тап сондай анықсызлықта системаның ишки энергиясын есаплаўға да мүмкиншилик береди.

Егер U=U(S,V) функциясы белгили болса, онда оны S хәм V бойынша дифференциаллаў арқалы системаның температурасы менен басымын анықлаў мүмкин (яғный термо қәсийетлер ҳаққында толық мағлыўматлар алыўға болады). Буннан кейин (q1) формуласы жәрдеминде δQ ды хәм сәйкес жыллылық сыйымлықларын анықлаўға болады. Бундай жағдайда калориялық қәсийетлер ҳаққында толық мағлыўматлар алынады. Тап сондай есаплаўларды қалған үш каноникалық ҳал теңлемелеринен де алыў мүмкин.

Енди (q9) қатнасларын және бир рет дифференциаллаў арқалы табамыз:

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

Буннан математикалық анализдиң белгили болған дифференциаллаўдың тәртибин өзгертиў ҳаққындағы теоремадан

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

екенлиги келип шығады. Тап сол сыяқлы

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P, \qquad \text{(q16)}$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V, \qquad \text{(q17)}$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P. \qquad \text{(q18)}$$

Усы хәм усыған уқсас катнаслар *Максвелл қатнаслары* деп аталады. Бул қатнаслар системаның термодинамикалық тең салмақлық ҳалын характерлеўши шамалар арасындағы қатнасларды келтирип шығарыў ушын кеңнен қолланылады. Келтирип шығарыўдың усындай усылын (методын) *термодинамикалық функциялар усылы* ямаса *термодинамикалық потенциаллар* усылы деп аталады. Буны түсиндириў ушын еки мысал келтиремиз:

1-мысал. Шексиз киши квазстатикалық изотермалық процессти қараймыз. (q2) қатнасын dV ға бөлип

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

аңлатпасын аламыз ямаса (q17) ден мынаған ийе боламыз:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T - P. \qquad (q19)$$

2-мысал. Усындай процесс ушын dP ға бөлиў арқалы (q3) тен

$$\left(\frac{\partial I}{\partial P}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T + V,$$

ал (q18) тийкарында

$$\left(\frac{\partial I}{\partial P}\right)_T = V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \qquad (q20)$$

аңлатпаларын аламыз. Бундай аңлатпаларды басқа да усыллар менен алыў мүмкин (мысалы цикллер усылы). Бирақ термодинамикалық функциялар усылы басқа усылларға салыстырғанда әпиўайырақ.

Гәп етилген I, Ψ ҳәм Φ функциялары *еки еркинлик дәрежесине ийе* системалар ушын алынған еди (яғный ишки ҳаллары еки параметр менен анықланатуғын системалар). Жоқарыда айтылғанларды есапқа алып сол аңлатпаларды *көп сандлы еркинлик дәрежесине ийе системалар* ушын да улыўмаластырыўға болады. Буның ушын барлық аңлатпалардағы $\delta A = PdV$ аңлатпасын $\delta A = A_1dA_1 + A_2dA_2 + \ldots + A_ndA_n$ аңлатпасы менен алмастырыў керек. Сонда төмендегидей анықламалар алынады:

$$I = U + \sum A_ia_i \text{ (энтальпия)}, \qquad (q21)$$

$$\Psi = U - TS \quad \text{(еркин энергия)} \qquad (q22)$$

$$\Phi = \Psi + \sum A_ia_i \text{ (термодинамикалық потенциал)} \qquad (q23)$$

Сәйкес функциялардың дифференциаллары ушын ийе боламыз:

$$dU = TdS - \sum A_ida_i, \qquad (q24)$$

$$dI = TdS + \sum a_idA_i, \qquad (q25)$$

$$d\Psi = - SdT - \sum A_ida_i, \qquad (q26)$$

$$d\Phi = - SdT + \sum a_idA_i. \qquad (q27)$$

Тең салмақлық флуктуациялар

Термодинамикалық системаның тең салмақлық ҳалларын статистикалық тәриплеў тарқалыў функциясы тийкарында оның ҳалының макроскопиялық параметрлерин анықлаўға мүмкиншилик береди. Бирақ қәлеген, ҳәтте тең салмақлы системада, усындай орта мәнислерден тосыннан болатуғын аўытқыўлар болып турады. Бундай аўытқыўларды экспериментлерде системаның ҳалын көп ўақытлар даўамында өлшеўлердиң барысында бақлаў мүмкин. Мысалы газдың үлкен емес көлеминиң температурасын жоқары дәлликте узақ ўақытлар даўамында өлшеўлердиң барысында ҳәтте сыртқы жыллылық тәсирлери болмағанда да температураның тосыннан киши шамаларға өзгеретуғынлығы бақланады. Басымның тосыннан өзгерислериниң болатуғынлығын орталықтағы бөлекшелердиң хаотикалық қозғалыслары (буны броун қозғалысы деп атаймыз) көрсетеди.

Система ҳалының термодинамикалық параметрлериниң орташа мәнисинен тосыннан аўытқыўы *флуктуациялар* деп аталады. Флуктуациялар термодинамикалық системаның бөлекшелериниң хаотикалық жыллылық қозғалысларының себебинен болады. Биз бул параграфта тең салмақлық системадағы флуктуацияларды карап өтемиз. Бундай флуктуациялар *тең салмақлық флуктуациялары* деп аталады.

Мейли системаның тең салмақлық ҳалы базы бир χ параметри менен тәрипленетуғын болсын. Оның орташа мәниси $\langle\chi\rangle$ ға тең. Бундай жағдайда усы параметрдиң флуктуациясы оның мәнисиниң орташа мәнистен аўытқыўы түринде анықланады:

$$\Delta x = x - \langle x \rangle. \qquad (1)$$

(1) формуладан флуктуация $\langle x \rangle$ тың орташа мәнисиниң нолге тең екенлиги көринеди:

$$\langle \Delta x \rangle = \langle x - \langle x \rangle \rangle = \langle x \rangle - \langle x \rangle = 0. \qquad (2)$$

Флуктуациялардың шамасын санлық жақтан баҳалаў ушын x параметриниң аўысыўының орташа квадратының оның орташа мәнисинен аўытқыўын пайдаланыўға болады:

$$\left\langle (\Delta x)^2 \right\rangle = \left\langle (x - \langle x \rangle)^2 \right\rangle = \langle x^2 \rangle - 2\langle x \rangle\langle x \rangle + \langle x \rangle^2 - \langle x \rangle^2. \qquad (3)$$

Тап усындай формуланы қәлеген φ(x) функциясының флуктуацияның орташа квадраты $\Delta\varphi(x) = \varphi(x) - \langle \varphi(x) \rangle$:

$$\left\langle (\Delta\varphi(x))^2 \right\rangle = \left\langle (\varphi(x))^2 \right\rangle - \langle \varphi(x) \rangle^2. \qquad (4)$$

Флуктуацияларды санлық жақтан баҳалаў ушын орташа квадраттан алынған квадрат түбир кең қолланылады. Бул шама $\sqrt{\left\langle (\Delta\varphi)^2 \right\rangle}$ болып табылады ҳәм орташа квадратлық флуктуациялар деп аталады. Оның орташа мәниске қатнасы $\sqrt{\left\langle (\Delta\varphi)^2 \right\rangle} \Big/ \left\langle \varphi \right\rangle$ орташа квадратлық салыстырмалы флуктуация деп аталады.

Жоқарыда келтирилген барлық орташа мәнислерди есаплағанда белгили болған $\left\langle \varphi(x) \right\rangle = \int\limits_a^b \varphi(x) f(x) dx$ формуласынан пайдаланыў мүмкин. Бул формула термодинамикалық системаның қәлеген параметрлериниң орташа мәнисин табыўға мүмкиншилик береди (егер оның динамикалық параметрлериниң тарқалыў функциясы белгили болса). Ал термодинамикалық системаның тең салмақлық ҳалы ушын тарқалыў функциясын табыў мәселеси жеткиликли улыўмалық жағдайларда шешилиўи мүмкин. Усындай тарқалыў функциялары ушын мысал ретинде Максвелл-Больцман ҳәм Гиббс тарқалыў функцияларын көрсетиўге болады.

Солай етип тең салмақлық ҳалларды статистикалық тәриплеў тек ғана системаның термодинамикалық параметрлериниң орташа мәнислерин анықлаўға мүмкиншилик берип қоймай, оның флуктуацияларын да табыўға мүмкиншилик береди.

Жоқарыда алынған аңлатпаларды бир атомлы идеал газдиң кинетикалық энергиясының флуктуацияларын есаплаўға қолланамыз. Белгили $\left\langle \varphi(x) \right\rangle = \int\limits_a^b \varphi(x) f(x) dx$ ҳәм $F_E(E_K) = \frac{2\pi}{(\pi kT)^{3/2}} \sqrt{E_K} \exp\left(-\frac{E_K}{kT} \right)$ формулаларына сәйкес молекуланың кинетикалық энергиясының орташа мәниси мына формула жәрдеминде анықланады:

$$\left\langle E_K \right\rangle = \frac{2\pi}{(\pi kT)^{3/2}} \int\limits_0^\infty E_K^{3/2} \exp\left(\frac{E_K}{kT} \right) dE_K = \frac{3}{2} kT. \quad (5)$$

Ал усы энергияның квадратының орташа мәниси мына түрге ийе болады:

$$\left\langle E_K^2 \right\rangle = \frac{2\pi}{(\pi kT)^{3/2}} \int\limits_0^\infty E_K^{5/2} \exp\left(\frac{E_K}{kT} \right) dE_K = \frac{15}{2} (kT)^2. \quad (6)$$

Бундай жағдайда кинетикалық энергияның флуктуацияларының орташа квадраты (4)-формулаға сәйкес мынаған тең:

$$\left\langle (E_K)^2 \right\rangle = \frac{15}{2} (kT)^2 - \frac{9}{2} (kT)^2 = \frac{3}{2} (kT)^2. \quad (7)$$

Енди улыўмалырақ жағдайды қарап өтемиз. Мейли идеал газ молекуласына сырттан күш майданы тәсирететуғын болсын ҳәм оның тарқалыў функциясы Максвелл-Больцман тарқалыўы

$$f(\mathbf{r}, \mathbf{v}) = \frac{1}{\Theta} \exp\left(-\frac{E_P(\mathbf{r}) + E_K(\mathbf{v})}{kT} \right) \quad (8)$$

менен тәрипленсин болсын: Бундай жағдайда молекуланың толық энергиясының орташа мәниси мынаған тең болады:

$$\langle E\rangle = \frac{1}{\Theta}\int_{rv} E\exp\left(-\frac{E}{kT}\right)dV_{rv}\,, \tag{9}$$

ал бул энергияның квадратының орташа мәниси сәйкес

$$\langle E^2\rangle = \frac{1}{\Theta}\int_{rv} E^2\exp\left(-\frac{E}{kT}\right)dV_{rv}. \tag{10}$$

Бул жерде $dV_{rv} = dVdV_v$ арқалы координаталар ҳәм тезликлер кеңислигиндеги элементер көлем белгиленген.

Θ шамасы нормировка шәртинен анықланады ҳәм мына түрге ийе болады $\left(\Theta = \iint_{V_v V}\exp\left(-\frac{E_P(\mathbf{r})+E_K(\mathbf{v})}{kT}\right)dVdV_v\right)$:

$$\Theta = \int_{V_{rv}}\exp\left(-\frac{E}{kT}\right)dV_{rv}. \tag{11}$$

(11)-аңлатпаның температура T бойынша туўындысын табамыз:

$$\frac{d\Theta}{dT} = \frac{1}{kT^2}\int_{V_{rv}} E*\exp\left(-\frac{E}{kT}\right)dV_{rv} = \frac{\Theta\langle E\rangle}{kT^2}. \tag{12}$$

(9) ды температура T бойынша дифференциалласақ:

$$\begin{aligned}\frac{d\langle E\rangle}{dT} &= -\frac{1}{\Theta^2}\frac{d\Theta}{dT}\int_{V_{rv}} E\exp\left(-\frac{E}{kT}\right)dV_{rv} + \frac{1}{\Theta}\frac{1}{kT^2}\int_{V_{rv}} E^2\exp\left(-\frac{E}{kT}\right)dV_{rv} = \\ &= \frac{1}{kT^2}\langle E\rangle^2 + \frac{1}{kT^2}\langle E^2\rangle\end{aligned} \tag{13}$$

ямаса

$$\langle E^2\rangle - \langle E\rangle^2 = kT^2\frac{d\langle E\rangle}{dt}. \tag{14}$$

(14)-аңлатпа алынғанда (9)-, (10)- ҳәм (12)-формулалар пайдаланылған.

Онда (4) теңлигине сәйкес сыртқы потенциал майданда турған идеал газдың молекуласының флуктуацияларының орташа квадраты ушын аңлатпаға ийе боламыз:

$$\left\langle (dE)^2 \right\rangle = kT^2 \frac{d\langle E \rangle}{dT}. \qquad (15)$$

Жоқарыда жазылған (7)-формуланың (15)- аңлатпаның дара жағдайы екенлигин атап өтемиз.

Енди N молекулаға ийе ҳәм турақлы көлемди ийелдейтуғын идеал газдиң ишкин энергиясының флуктуацияларын есаплаўға өтемиз. Бундай газ ушын ишки энергия молекулаларының энергияларының қосындысынан турады деп есаплаўға болады:

$$U = \sum_{i=1}^{N} E_i \qquad (16)$$

Онда ишки энергияның орташа мәниси:

$$\langle U \rangle = \sum_{i=1}^{N} \langle E_i \rangle = N \langle E \rangle, \qquad (17)$$

ал оның квадраты сәйкес мына формула менен анықланады:

$$\langle U^2 \rangle = \left\langle \left(\sum_{i=1}^{N} E_i \right)^2 \right\rangle = \sum_{i=1}^{N} \langle E_i \rangle^2 + \sum_{\substack{i,j=1 \\ i \neq i}}^{N} \langle E_i \rangle \langle E_j \rangle = N \langle E^2 \rangle + N(N-1) \langle E \rangle^2. \qquad (18)$$

(17)-(18) формулаларды есаплағанымызда идеал газдиң молекулаларының энергияларының статистикалық ғәрезсизлиги есапқа алынды. Соның менен бирге бул жерде қарап атырылған газ тең салмақлық ҳалда турыпты ҳәм оның молекулаларының барлығы бирдей орташа энергияға ийе болады деп болжанды.

(17)-(18) формулалар барлық газдың ишки энергиясының флуктуациясының квадраты менен бир молекуланың энергиясының флуктуациясының квадраты арасындағы қатнасты жазыўға мүмкиншилик береди:

$$\langle U^2 \rangle - \langle U \rangle^2 = N \left(\langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2 \right) \qquad (19)$$

ямаса

$$\left\langle (\Delta U)^2 \right\rangle = N \left\langle (\Delta E)^2 \right\rangle. \qquad (20)$$

Кейинги формулаға молекуланың флуктуацияларының квадраты ушын жазылған (15) ти қойсақ:

$$\left\langle (\Delta U)^2 \right\rangle = kT^2 \frac{d\langle U \rangle}{dT}. \qquad (21)$$

Бул жерде газдың ишкин энергиясының орташа мәниси ушын жазылған (17) есапқа алынған.

Бир атомлы идеал газдиң ишки энергиясы мына формула менен анықланады:

$$\langle U\rangle = \nu C_V T. \tag{22}$$

Бул аңлатпадағы $\nu = \dfrac{N}{N_A}$ арқалы заттың моллериниң саны белгиленген. $C_V = \dfrac{3}{2}R$ бир атомлы газдиң моллик жыллылық сыйымлығы, N_A Авагадро саны, R универсал газ турақлысы. $R = kN_A$ екенлигин есапқа алып ийе боламыз:

$$\langle U\rangle = \frac{3}{2}NkT. \tag{23}$$

(23) ти дифференциалласақ ҳәм алынған нәтийжени (21) ге қойсақ мынаны аламыз:

$$\left\langle (\Delta U)^2 \right\rangle = \frac{3}{2}Nk^2T^2. \tag{24}$$

Усы аңлатпаларды есапқа алып ишки энергияның орташа квадратлық салыстырмалы флуктуациясын мына түрде жаза аламыз:

$$\frac{\sqrt{\left\langle (\Delta U)^2 \right\rangle}}{\langle U\rangle} = \sqrt{\frac{2}{3N}}. \tag{25}$$

Бул формуладан макроскопиялық системалар ушын $N >> 1$ болғанда ишки энергияның салыстырмалы флуктуацияларының есапқа алмастай киши екенлиги көринип тур.

Тең салмақлық ҳалда флуктуацияға тек ишки энергия емес, ал системаның басқа да термодинамикалық параметрлери ушырайды (басым, температура, көлем, энтропия ҳ.б.). Усы айтылған барлық параметрлер ушын олардың салыстырмалы флуктуацияларының мәниси системадағы бөлекшелердиң санының квадрат түбирине кери пропорционал:

$$\frac{\sqrt{\left\langle (\Delta x)^2 \right\rangle}}{\langle x\rangle} \sim \sqrt{\frac{1}{N}}. \tag{26}$$

Бул формулада пропорционаллық коэффициенти шама менен бирге тең.

(26)-формуланы тек ғана тең салмақлық ҳалларды талқылағанда ғана пайдаланыў мүмкин. Тең салмақлық ҳалға алыс ҳаллар жағдайында (мысалы суйықлық-газ фазалық өтиўиндеги критикалық ноқатта ямаса системаға жоқары интенсивликтеги сыртқа тәсирлер тәсир еткен жағдайда) флуктуациялар әдеўир өседи ҳәм олардың шамалары флуктуацияланатуғын параметрлердиң шамалары менен барабар болып қалады. Бундай термодинамикалық системалардағы флуктуациялар қайтымлы емес процесслердиң жүриў характерин анықлайды ҳәм олардың теориясын ислеп шығыў тең салмақлы емес термодинамиканың мәселеси болып табылады.

Мәселе: *Газдиң бир моли бар газ термометриндеги температураның салыстырмалы тең салмақлық флуктуацияларының шамасын баҳалаңыз.*

Шешими: Газдың бир моли Авагадро санына тең молекулаға ийе болады: $N_A = 6{,}022*10^{23}$ *мол*$^{-1}$. *(26)-формулаға сәйкес қарап атырылған газ термометри ушын температураның салыстырмалы флуктуацияларының мәниси мынаған тең:*

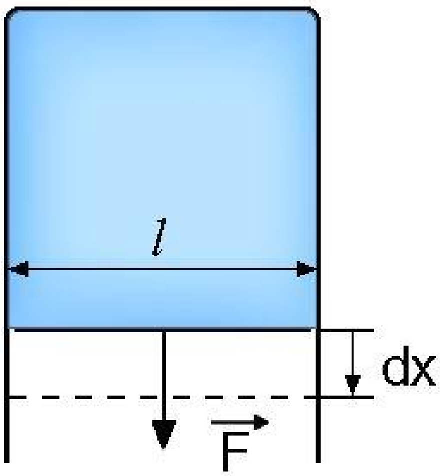
$$\frac{\sqrt{\left\langle (\Delta T)^2 \right\rangle}}{\langle T \rangle} \sim \sqrt{\frac{1}{N_A}} = 1{,}3*10^{-12}.$$

Әлбетте, усындай киши флуктуацияларды регистрациялаў әмелий жақтан мүмкин емес.

Газ, суйықлық ҳәм қатты денелер арасындағы шегарада бақланатуғын қубылыслар

Тәжирийбелер суйықлықлардың бетиниң мүмкин болғанынша киши майданға тең етиўге умтылатуғынлығын көрсетеди. Бул қубылыс суйықлықтың бетине механикалық күшлердиң тәсир етиўиниң салдары болып, бул механикалық күшлер беттиң майданын киширейтиўге тырысады. Усындай күшлер *бет керими күшлери* деп аталады.

Суйықлық пенен газ арасындағы шегарада пайда болатуғын қубылысларды карап өтемиз. Мейли суйықлықтың пленкасы бар болсын (мысалы сабынлы суўдың пленкасы), ол пленка бир тәрепи қозғалатуғын сым рамка менен керип турылатуғын болсын (сүўретте келтирилген).



Суйық пленкалы рамка

Бет кериўи күшлериниң есабынан пленка өзиниң майданын киширейтиўге умтылады. Бул күшке кесент жасаў ушын рамканың қозғалыўшы тәрепине (қозғалыўшы сымға) F күши менен тәсир етиўимиз керек. Тәжирийбелер бул күштиң шамасының пленканың бет майданына ғәрезсиз екенлигин, ал сол тәрептиң узынлығы l ге пропорционал екенлигин көрсетеди:

$$F = 2\sigma l. \qquad (1)$$

Пропорционаллық коэффициенти σ *бет керими* (*бет керими коэффициенти*) деп аталады. (1)-формуладағы 2 саны суйықлықтың пленкасының еки бетке ийе болатуғынлығына байланыслы пайда болған. Себеби пленканың қалыңлығы молекулалар арасындағы қашықлықтан үлкен болса еки беттиң де қозғалыўшы сымға бир биринен ғәрезсиз тәсир етиўи орын алады. Әлбетте F күши бет керими күшине тең ҳәм сонлықтан (1)-формуладан *бет керими күшиниң сан жағынан бет керими σ менен пленка менен сымның контакти сызығының еки узынлығы 2l ге көбеймесине тең.* Бул күш пленканың бетине түсирилген урынба бағытында болады.

Қозғалыўшы сымды әсте-ақырынлық пенен dx шамасына көширсек пленканың бети

$$dS_{бет} = 2ldx. \qquad (2)$$

шамасына өседи. Әсте-ақырынлық пенен көшириў процессти изотермалық ҳәм квазистатикалық (қайтымлы) деп қараў ушын зәрүр.

(1)-формула тийкарында бет керими күшлерине қарсы исленген жумыс δA’ былайынша анықланады:

$$\delta A' = Fdx = 2\sigma ldx = \sigma dS_{бет} \qquad (3)$$

Усыған сәйкес бет керими күшлери тәрепинен исленген жумыс dA = dA’ мына түрге ийе болады:

$$\delta A = -\sigma dS_{бет}. \qquad (4)$$

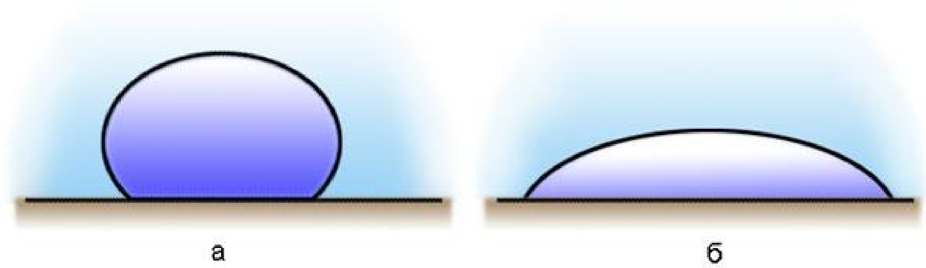
(3) *тен бет кериминиң санлық жақтан беттиң майданын қайтымлы изотермалық процессте бир бирликке үлкейтиў ушын исленген жумысқа тең екенлиги келип шығады.* Бул жумыс суўықлықтың бетиниң энергиясының өсиўи ушын жумсалады (*еркин бетлик энергияның* өсиўи ушын жумсалады). Демек *бет керими саны жағынан салыстырмалы еркин бет энергиясына тең.*

Еркин бетлик энергияның бар болыўы суйықлықтың молекулалары арасындағы тартысыў күшиниң бар екенлигиниң нәтийжеси. Усындай күшлердиң тасиринде бет қатламындағы молекулалар суйықлықтың ишине тартылады, ал суйықлықтың ишинде жайласқан молекулалар ушын тең тәсир етиўши тартылыс күшиниң шамасы нолге тең. Тап усындай жағдай Ван-дер-Ваальс газинде де орын алады. Ал бул өз гезегинде газдың ыдыстың дийўалына түсиретуғын басымын азайтады. Суйықлықта да молекулалар арасындағы тартылыс күшлери оның бетине түсиретуғын басымды азайтады.

Молекулалар аралық күшлерди жеңиў ушын газ молекуласы устинен жумыс ислеў керек. Бул жумыс молекуланы суйықлықтың ишинен оның бетине шығарғанда исленген жумысқа тең. Бул жумыстың сан шамасы молекуланың потенциал энергиясының өсимине тең болып, тап усы жумыстың өзи бет керими күшлериниң пайда болыўына алып келеди. Бетлик қатламдағы молекулалардың саны беттиң майданына пропорционал болғанлықтан, барлық молекулалардың еркин энергиясы да (еркин бетлик энергия) беттиң майданына туўры пропорционал.

Гравитациялық тартысыў ямаса басқа да сыртқы күшлер болмағанда суйықлықтың берилген көлемине сәйкес келиўши беттиң майданы минималлық мәнисине ийе болады (салмақсызлық жағдайларында суйықлық тамшыларының шар тәризли формаға ийе болатуғынлығын еске түсиремиз, соның менен бирге сабын көбиги де салмағының киши болғанлығы себепли дерлик шар тәризли формаға ийе болады).

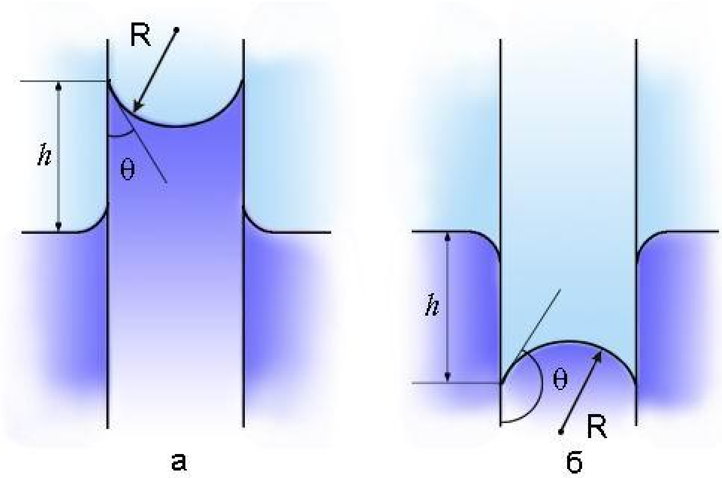
Енди қатты денениң бетиндеги суйықлықтың тамшысының кандай аўҳалларда болатуғынлығын карап өтемиз. Бул жағдайда фазалар арасындағы үш шегара болады: газ-суйықлық, суйықлық-газ, газ-қатты дене. Суйықлық тамшысының қәсийетлери (поведениеси) көрсетилген шегарадағы бет кериминиң шамасы менен анықланады (еркин бетлик энергияның салыстырмалы шамалары менен). Суйықлық пенен газдиң шегарасындағы бет керим күшлери тамшыға сфералық форма бериўге тырысады. Бул жағдай егер суйыклық пенен қатты дене арасындағы бет керими газ бенен қатты дене арасындағы бет кериминен үлкен болған жағдайда орын алады. (а сүўретте келтирилген). Бул жағдайда суйық тамшыны сфераға тартыў процесси суйықлық-қатты дене шегарасының бет майданын киширейтиўге алып келеди ҳәм усының менен бир ўақытта газ-суйықлық шегарасының бет майданы үлкейеди. Бундай жағдайларда қатты денениң бетине суйықлықтың *жуқпаслығы* орын алады. Тамшының формасы бет керими күшлери менен салмақ күшиниң тең тәсир етиўшиси менен анықланады. Егер тамшы үлкен болса бетте «жалпайады», ал киши болса шар тәризли формаға ийе болады.



Қатты денениң бетиндеги тамшышың ҳәр қыйлы формалары - (а) жуқпайтуғын ҳәм (б) жуғатуғын суйықлықлар.

Егер суйықлық пене қатты денениң шегарасындағы бет керими газ бенен қатты дене арасындағы бет кериминен киши болса, онда тамшы газ-қатты дене шегарасының бетиниң майданын киширейтиўге умтылады, яғный суйыклық тамшысы қатты денениң бетинде жайылады (б сүўрет). Бул жағдайда қатты денениң бетине суйықлықты жуғады деп есаплаймыз.

Қатты денениң бетине суйықлықтың жуғыўы ямаса жуқпаслығы *капилляр эффект* деп аталатуғын эффекттиң жүзеге келиўине алып келеди. Капилляр деп ишине суйықлық куйылған ыдыска салынған жиңишке найды түсинемиз. Капиллярлық эффект суйықлықтың най дийўалына жуғатуғынлығына ямас жуқпайтуғынлығына байланыслы кипլляр ишинде суйықлық ойық ямаса дөңес форманы алады. Биринши жағдайда суйықлықтың ишиндеги басым сыртқы басымға салыстырғанда киширейеди ҳәм суйықлық капиллярдың ишинде жоқарыға көтериледи (а сүўрет). Ал екинши жағдайда басым үлкейеди, ал бул өз гезегинде капиллярдағы суйықлықтың қәдиниң ыдыстағы суйықлықтың қәддине салыстырғанда төменлеўине алып келеди (б сүўрет).



Жуғатуғын (а) ҳәм жуқпайтуғын суйықлықлардағы капилляр

Капиллярдағы суйықлықтың көтерилиўи ҳәм қосымша басым потенциал энергия E_P ның минимум шәртинен анықланады:

$$\frac{dE_P}{dh} = 0. \quad (5)$$

Бул аңлатпада dh арқалы капиллярдағы суйықлық бағанасының элементар өзгериўи белгиленген.

Цилиндар тәризли капиллярдағы суйықлықтың қәддин dh намасына өзгертиў ушын салмақ күшлерине қарсы мынадай жумыс исленеди:

$$\delta A'_{salmaq} = \rho g h \pi r^2 dh \quad (6)$$

Ал бет керими есабынан исленген жумыс мынаған тең:

$$\delta A'_{ker\,im} = (\sigma_{23} - \sigma_{13}) 2\pi r dh. \quad (7)$$

Бул жерде ρ суйықлықтың тығызлығы, g еркин түсиў тезлениўи, h суйықлықтың капиллярдағы көтерилиў бийиклиги, r капиллярдың радиусы, σ_{13} ҳәм σ_{23} лер арқалы сәйкес газ ҳәм капилляр, суйықлық ҳәм капилляр араларындағы бет керими берилген. Бундай жағдайда энергияның өзгериўи

$$dE_P = \delta A'_{salmaq} + \delta A'_{ker\,im} \quad (8)$$

ямаса

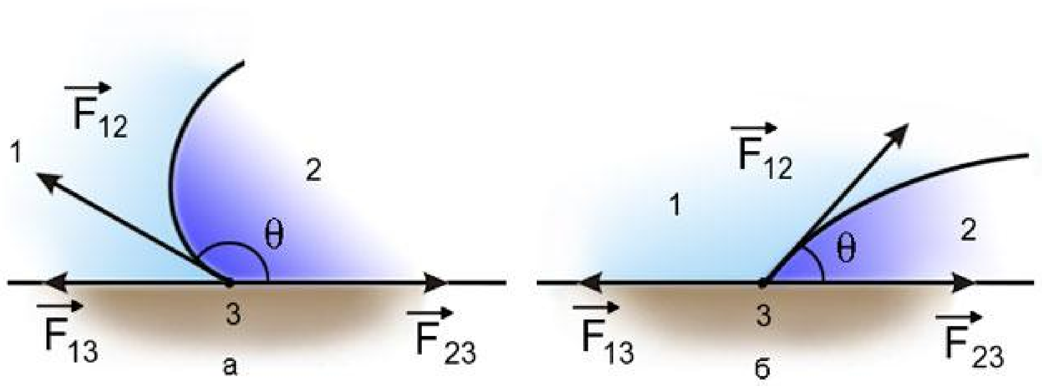
$$dE_P = \rho g h \pi r^2 dh + (\sigma_{23} - \sigma_{13}) 2\pi r dh.. \quad (9)$$

Солай етип (5)-шәрт мына түрге ийе болады:

$$\rho g h r^2 + (\sigma_{23} - \sigma_{13}) 2\pi r = 0. \quad (10)$$

Бул анлатпаны мына түрге алып келемиз

$$\rho ghr - 2\sigma_{12}\cos\theta = 0. \qquad (11)$$



θ мүйешиниң мәнисин түсиндиретуғын сүўретлер

Бул аңлатпадағы σ_{12} газ бенен суйықлық арасындағы бет керими. Буннан суйықлықтың капилляр бойынша көтерилиў бийиклигин анықлаймыз:

$$h = \frac{2\sigma_{12}\cos\theta}{\rho gr}. \qquad (12)$$

Бул формуладан $0 < \theta < \pi/2$ де капиллярда суйықлықтың бийиклигиниң өсетуғынлығы, ал $\pi/2 < \theta < \pi$ болғанда төменлейтуғынлығын көремиз.

Суйықлықтың бети тәрепинен пайда етилетуғын қосымша басым ΔP гидростатикалық басымды теңлестирип турыўы керек. Сонлықтан

$$\Delta P = \frac{2\sigma_{12}\cos\theta}{r} \qquad (13)$$

ямаса

$$\Delta P = \frac{2\sigma_{12}}{R}, \qquad (14)$$

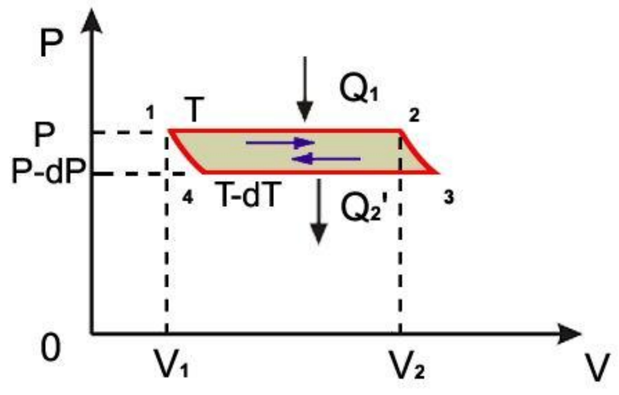
бул жерде суйықлықтың сфералық бетиниң радиусы $R = r/\cos\theta$ пайдаланылған (сүўретти қараңыз). (14)-формула бет *керими ушын Лаплас формуласы* деп аталады.

Биринши әўлад фазалық өтиўлери

Биринши әўлад фазалық өтиўлерин тәриплеў ушын фазалық өтиў ноқатларындағы $P = P(T)$ басымның температураға ғәрезлилигин анықлаў керек (яғный еки фазаның тең салмақлық иймеклигиниң формасын билиў керек). Тең салмақлы термодинамика усыллары бул ғәрезлиликтиң биринши туўындысын, яғный тең салмақлық иймекликтиң қыялығын анықлаўға мүмкиншилик береди.

Мейли еки фазалы системаның бир фазасына базы бир Q_1 жыллылығы берилгенде заттың массасы M болған бөлеги бир фазадан екинши фазаға өтетуғын болсын. Қарап атырылған өтиў квази тең салмақлық болғанлықтан өтиў барысында басым да, температура да турақлы калады, яғный P = const, T = const. Салыстырмалы көлем (көлемниң массаға катнасы) биринши фаза ушын v_1 ге, ал екинши фаза ушын v_2 ге тең. Массасы M болған заттың муғдары биринши фазада $V_1 = v_1M$ көлемин, ал екинши фазада $V_2 = v_2M$ көлемин ийелейди.

Заттың биринши фазадан екинши фазаға өтиўи базы бир айланбалы процесстиң 1-2 участкасы сыпатында сүўретте келтирилген. Усындай айланбалы процесстиң жәрдеминде массасы M болған зат қайтадан дәслепки биринши фазаға қайтарылады. Бул айланбалы процессти Карно цикли деп қараймыз. Бундай жағдайда 2-3 ҳәм 4-1 процесслер адиабаталық, ал изотермалық 3-4 процесс зат екинши фазадан биринши фазаға өткендеги жыллылықты кайтып бериўди тәриплейди. 3-4 процесси P–dP басымында ҳәм T-dT температурасында әмелге асады ҳәм олардың шамалары 1-2 процесс жүретуғын басымның P, температураның T мәнислерине шексиз жақын деп есаплаймыз.



Биринши әўлад фазалық өтиўин есаплаў ушын арналған сүўрет

Карноның биринши теоремасы тийкарында қарап атырылған циклдиң пайдалы тәсир коэффициенти (п.т.к.) ушын мына аңлатпаны жаза аламыз[12]:

$$\eta = \frac{\delta A_{12}}{Q_1} = \frac{T - (T - dT)}{T} = \frac{dT}{T}. \qquad (1)$$

[12] Карноның (биринши) теоремасы: Карно цикли менен ислейтуғын жыллылық машинасының пайдалы тәсир коэффицинети тек қыздырғыш пенен салқынлатқыштың температуралары T_1 менен T_2 ге ғана ғәрезли болып, машинаның дүзилисине және пайдаланылатуғын жумысшы заттың тәбиятына ғәрезли емес.
Карноның екинши теоремасы: Қәлеген жыллылық машинасының пайдалы тәсир коэффициенти қыздырғышының ҳәм салқынлаткышының температуралары тап сондай болған Карно цикли менен ислейтуғын идеал машинаның пайдалы тәсир коэффициентинен үлкен бола алмайды. Яғный
$$\frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} \le \frac{T_1 - T_2}{T_1}.$$

Бул аңлатпадағы δA_{12} цикл барысындағы исленген жумыс. Биринши жуўықлаўда (при первом приближении) dP шамасының шексиз киши екенлигин есапқа алсақ Карноның бир циклинде исленген жумыс δA_{12} тың шамасы шексиз киши бийикликке ийе туўры мүйешлик болған циклдиң жумысына жақын деп есаплаймыз. Бул Карно циклиниң қапталындағы адиабаталарды V= const вертикал кесиндилери менен алмастырыўға мүмкиншилик береди (яғный Карно циклин бийиклиги шексиз киши dP ға тең туўры мүйешлик түринде караймыз). Усындай жуўықлаўда мынаған ийе боламыз:

$$\delta A_{12} = P(V_2 - V_1) - (P - dP)(V_2 - V_1) = M(v_2 - v_1)dP. \qquad (2)$$

Биринши әўлад фазалық өтиўлери санлық жақтан фазалық өтиўдиң салыстырмалы жыллылығы менен характерленеди. Бул фазалық өтиў ушын заттың бир бирлик массасына берилетуғын жыллылық болып табылады:

$$q_{12} = \frac{Q_1}{M}. \qquad (3)$$

Бундай жағдайда (2)- ҳәм (3)- формулаларды есапқа алып (1) ди мына түрге келтириў мүмкин:

$$\frac{(v_2 - v_1)dP}{q_{12}} = \frac{dT}{T} \qquad (4)$$

ямаса

$$\frac{dP}{dT} = \frac{q_{12}}{T(v_2 - v_1)}. \qquad (5)$$

Бул аңлатпа *Клапейрон-Клаузиус теңлемеси* деп аталады ҳәм ол тең салмақлық биринши әўлад фазалық өтиўиндеги өтиўдиң салыстырмалы жыллылығы, температурасы, дәслепки ҳәм ақырғы фазалардың салыстырмалы көлемлерине ғәрезли басымнан теспература бойынша алынған туўындыны береди.

Клапейрон-Клаузиус теңлемесин салыстырмалы термодинамикалық потенциалдың жәрдеминде де алыўға болады. Бунның ушын еки фазаның турақлы термодинамикалық тең салмақлықта турғанда олардың салыстырмалы термодинамикалық потенциалларының теңлигинен пайдаланамыз:

$$\varphi_1(P,T) = \varphi_2(P,T)$$

Бул теңликтиң еки тәрепин де дифференциаллаймыз:

$$d\varphi_1(P,T) = d\varphi_2(P,T) \qquad (6)$$

ямаса ($s_2 - s_1 = q_{12}/T$ формуласын қараңыз)

$$-s_1 dT + v_1 dP = -s_2 dT + v_2 dP. \qquad (7)$$

Бул жерде s_1 ҳәм s_2 лер арқалы биринши ҳәм екинши фазалардың салыстырмалы энтропиясы белгиленген.

(7) ден мынаған ийе боламыз:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{s_2 - s_1}{v_2 - v_1}. \qquad (8)$$

Заттың бир фазадан екинши фазаға өтиўи тең салмақлық процесс деп қаралатуғын ҳәм турақлы температурада жүретуғын болғанлықтан салыстырмалы энтропиялардың айырмасын мына түрде анықлаў мүмкин:

$$s_2 - s_1 = \frac{q_{12}}{T.} \qquad (9)$$

Бул аңталатпаны (8)-формулаға қойыў (5)- Клапейрон-Клаузиус теңлемеси түрине алып келеди.

Клапейрон-Клаузиус теңлемесине сәйкес dP/dT туўындысының белгиси фазалардың салыстырмалы көлемлериниң қатнасынан ғәрезли. Егер жыллылық берилгенде суйықлық газ тәризли ҳалға өтсе салыстырмалы көлемлердиң өсиўи орын алады ($v_2 > v_1$) ҳәм туўынды dP/dT>0. Сонлықтан усындай өтиўлерде басымның өсиўи қайнаў температурасының көтерилиўине алып келеди. Тап усындай ғәрезлилик көпшилик қатты денелердиң ериўинде де (балқыўында да) бақланады (айырым затларда ериў салыстырмалы көлемлердиң киширейиўи менен жүреди, яғный $v_2 < v_1$). Усындай затқа мысал ретинде суўды келтириў мүмкин. Суў қатты ҳалдан (муз ҳалынан) суйық ҳалға өткенде өзиниң салыстырмалы көлемин киширейтеди. (суўдың тығызлығы муздың тығызлығынан үлкен). Бундай затларға басым жақарылағанда ериў температурасының төменлеўи тән.

Ҳал диаграммалары

Затлардың ҳалларын ҳәм оның фазалық өтиўлерин графикалық тәриплегенде әдетте P ҳәм T өзгериўшилери қолланылады. Графиклерде берилген заттағы фазалық өтиўлердеги тең салмақлық иймекликлери сызылады. P ҳәм T өзгериўшилеринде сызылған диаграмманы *ҳал диаграммасы* деп атайды. Усы диаграммадағы ҳәр бир ноқатқа белгили бир тең салмақлық ҳал сәйкес келеди. Бул диаграмма анаў ямаса мынаў процесте кандай фазалық өтиўлердиң болатуғынлығын көрсетеди.

Тең салмақлық ҳалда физика-химиялық қәсийетлери бойынша бир текли заттың бирден үш тең салмақлық ҳалда туратуғын жағдайды қараймыз (мысалы муз, суў ҳәм пуў). Бундай системаның тең салмақлығы бул үш фазаның тең салмақлығына сәйкес келетуғын үш шәрттиң бир ўақытта орынланғанда орын алады. Бул шәртлерди улыўма жағдайда былайынша жазамыз:

$$\varphi_1(P,T) = \varphi_2(P,T) = \varphi_3(P,T). \qquad (1)$$

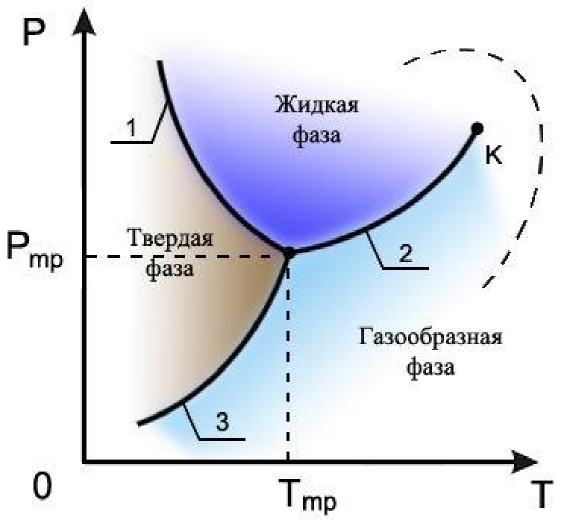
(1)-теңлик еки бир биринен ғәрезсиз теңлемелер системасының пайда болыўына алып келеди:

$$\varphi_1(P,T) = \varphi_2(P,T),$$ (2)

ҳәм

$$\varphi_2(P,T) = \varphi_3(P,T).$$ (3)

Бул теңлемелер системасын (химиялық реакциялар болмайтуғын шәрти орынланғанда) шешиў сол үш фаза бир ўақытта бола алатуғын басым $P_{u'sh}$ ҳәм температура $T_{u'sh}$ ның анық мәнислерин береди. P ҳәм T өзгериўшилериндеги ҳал диаграммасындағы жоқарыда келтирилген басым менен температураның мәнислерине сәйкес келетуғын ноқат (сүўретте берилген) *үшлик ноқат* деп аталады. Бул ноқатта қатты ҳәм суйық тәризли фазаларды бөлип турыўшы 1, суйық ҳәм газ тәризли фазаларды айырып туратуғын 2 *пуўланыў сызығы*, қатты ҳәм газ тәризли фазаларды айырып турыўшы 3 *возгонка* иймеклиги бар болады.



Ҳал диаграммасы. 1-ериў иймеклиги, 2-пуўланыў иймеклиги, 3-возгонка иймеклиги.

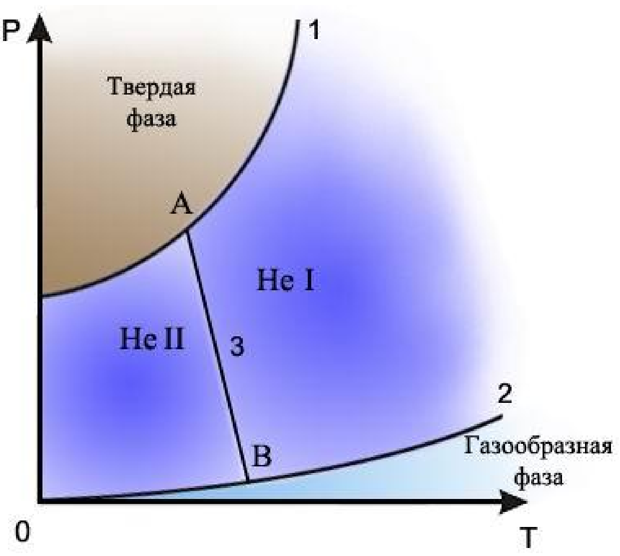
2-пуўланыў иймеклиги *критикалық ноқатта* (K) тамам болады. Бул ноқатта суйық ҳәм газ тәризли фазалар арасындағы айырма жоғалады. Егер фазалық өтиў критикалық ноқатты айланып өтиў арқалы әмеге асса (сүўреттеги пунктир сызық түринде көрсетилген), пуўланыў иймеклигиниң кесип өтиўи орын алмайды ҳәм фазалық өтиў фазалар арасындағы шегара пайда болмай үзликсиз өтиў менен әмелге асады.

Өзиниң физика-химиялық қәсийетлери бойынша бир текли затларда бир ўақытта ең көп болғанында тек үш фаза (мысалы заттың үш агрегат ҳалы) тең салмақлықта тура алады. Үш фазадан артық сандағы фазалардың бир ўақытта жасай алатуғын ноқаттың болыўы мүмкин емес.

Үш ҳәр кыйлы агрегат халға сәйкес келиўши затлардың ҳаллары үшлик ноқатқа сәйкес келмейтуғын басым менен температураның мәнислеринде де бир ўақытта жасайтуғын жағдайлар бар. Мысалы тәбиятта ҳәр қыйлы ҳаўа райларында бир ўақытта муз, суў ҳәм пуўды көриў мүмкин (әлбетте пуўды тиккелей көре алмаймыз, оны көриў ушын басқа әсбаплардан пайдаланамыз). Бирақ бул ҳаллар тең салмақлық ҳаллар емес (үшлик ноқаттағы ҳаллар тең салмақлық халлар еди). Сонлықтан тәбияттағы муз, суў ҳәм пуўлар арасында барлық ўақытлары өтиўлер болып турады.

Үшлик ноқаттағы басым менен температураның мәнислери көпшилик затлар ушын жүдә турақлы келеди. Соның ушын үшлик ноқатлар хәр кыйлы температуралық шкалаларды калибровкалаў ушын пайдаланылады. Суўдың үшлик ноқаты Кельвин ҳәм Цельсия шкалалары ушын тийкарғы реперлик ноқаттың орнын ийелейди.

Гелийдиң диаграммасында үшлик ноқат болмайды (бул оның ең тийкарғы өзгешелиги болып табылады, сүўретте келтирилген). Демек гелийде қатты, суйық ҳәм газ тәризли фазалар бир ўақытта жасамайды деген сөз.



Гелийдиң ҳал диаграммасы. 1- ериў ниймеклиги, 2-пуўланыў ниймеклиги, 3- Суйық He I ҳәм He II суйық фазаларын айырып турыўшы ниймеклик, A ҳәм B лар үшлик ноқатлар.

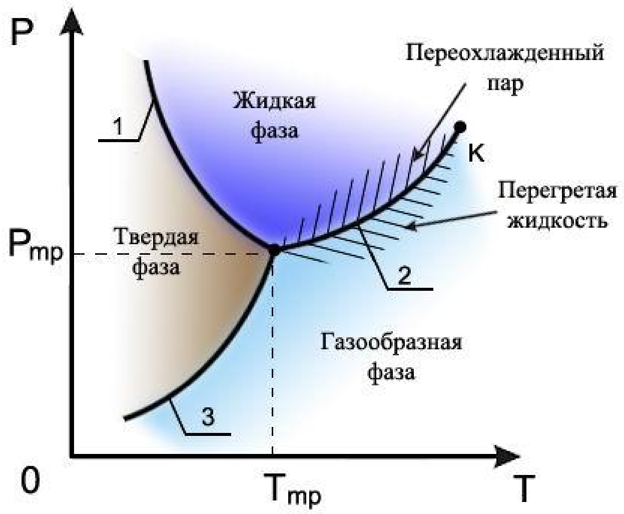
Сүўретте гелийде ериў ҳәм пуўланыў иймекликлериниң кесилиспейтуғынлығы көринип тур. Себеби гелийдиң қатты фазасы тек 25 атм басымнан жоқары басымларда гана пайда болады. Басым 25 атм нан киши болғанды гелий тепературанын абсолют нолине шекем суйық болып қалады (гелийдиң бул қәсийети квант механикасын пайдаланып түсиндириледи). Бирақ бул гелийде үшлик ноқаттың жоқ екенлигин түсиндире алмайды. Мәселе соннан ибарат, гелий қәсийетлери ҳәр кыйлы болған еки суйық фазаға ийе: He I ҳәм He II. Сүўретте келтирилген A ҳәм B ноқатлары үш фаза да тең салмақлық ҳалда туратуғын үшлик ноқатлар болып табылады ҳәм бул ноқатта үш фаза тең салмақлықта турады: He I, He II ҳәм (сәйкес) кристаллық гелий (A нокаты) ямаса газ тәризли гелий (B нокаты). B ноқатына сәйкес келиўши температура шама менен 2,2 K ге тең.

Әдетте барлық қатты затлар бир неше фазалық халларда бола алады. Олар бир биринен структуралары ҳәр кыйлы болған *кристаллық модификациялары* менен айрылады. Бул фазалар өз-ара да, ҳәр қыйлы агрегат ҳаллар менен байланысқан фазалар менен де тең салмақлық халларда бола алады. Ҳал диаграммасында усы фазалардың тең салмақлық шәрти болып фазалық өтиўлердеги тең салмақлық иймекликлери хызмет етеди. Үшлик ноқатлар да болады. Бундай ноқатларда үш фаза тең салмақлықта турады. Олардың екеўи кристаллық модификациялар болып, үшиншиси газ тәризли ямаса қатты фаза болып табылады. Ал базы бир затларда үшлик ноқатта тең салмақлықта туратуғын фазалардың барлығы да қатта ҳалдағы фазалар болып табылады.

Затлардың бир неше кристаллық модификацияларға ийе болыў қәсийети *полиморфизм* деп аталады. Усындай қәсийетлерге, мысалы, күкирт, углерод, қалайы, темир ҳәм басқа затлар ийе болады. Муз бир неше кристаллық модификацияға ийе. Бир кристаллық модификациядан екинши модификацияға фазалық өтиў *полиморфлық айланыс* деп аталады. Полиморфлық айланыслар көпшилик жағдайларда биринши әўлад фазалық өтиўлери болып табылады ҳәм фазалық өтиўдиң барысында жыллылықтың жутылыўы ямаса шығарылыўы орын алады.

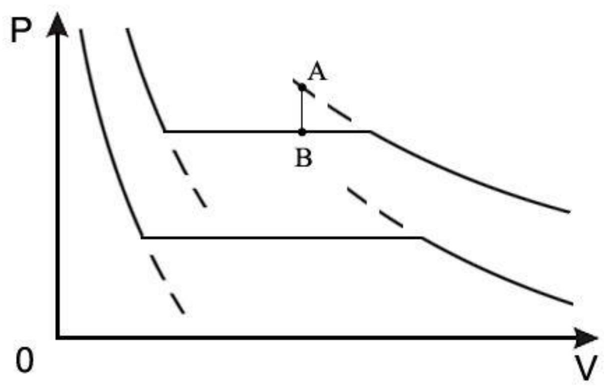
Ҳәр қыйлы кристаллық модификациялар ушын *метастабиллик халлардың* бар болыўы тән (бундай ҳалларда бир фаза екинши фазаның температуралар ҳәм басымлары областында жасайды). Тап усындай фазалық өтиўлер үшлик ноқат жанында бир агрегат халдан екинши агрегат халға өткенде де орын алады.

Төмендеги сүўретте суйықлық-газ фазалық өтиўиндеги метастабиллик областлары схема түринде көрсетилген. 2-сызықтан жоқарыда *көбирек салқынлатылған* пуўға, ал төменде *көбирек кыздырылған* суйықлыққа сәйкес келиўши областлар көрсетилген. Усындай метастабил ҳаллардағы затлар Вильсон камерасы ҳәм көбикли камера усаған физикалық әсбапларда қолланылады. Олардың жумыс ислеў принциплери төменде келтирилген.



Суйықлық-газ фазалық өтиўиндеги метастабиллик ҳаллар диаграммасы. 1-ериў иймеклиги, 2-пуўланыў иймеклиги, 3-возгонка иймеклиги.

Еки фазалы суйықлық-газ системасының изотермаларын сәўлелендиретуғын болсақ (төмендеги сүўретте), изотермалардың горизонт бағытындағы бөлими заттың фазалық өтиўине сәйкес келеди, горизонтал бөлимнен оң тәрепте газ тәризли фазаның изотермалары, ал шеп тәрепине суйық фазаның изотермалары жайласады. Пунктир сызықлар метастабил ҳалларға сәйкес келеди. Оң тәрепте көбирек салқынлатулған пуў, шеп тәрепте көбирек кыздырылған суйықлық орын алған. Бул ҳаллар егер баска фазаның *зародышлары* (сәйкес тамшылар, көбикшелер) еле пайда болмаған болса ямаса оларда жоқ болыў тенденциясы орын алған жағдайда жүзеге келеди. Зародышлардың пайда болыўына ҳәр қыйлы қосымталар ҳәм бир теклиликтиң жоқлығы алып келеди. Сонлықтан метастабиллик ҳаллар жақсы тазаланған затлар ушын тән.



Суйықлық-газ еки фазалы системасының изотермалары

Көбирек салқынлатылған пуўдың басымы сол температудағы тойынған пуўдың басымынан жоқары болатуғын болғанлықтан, бундай пуў *көбирек тойынған пуў* деп аталады. Бундай пуўдағы суйық фазаның зародышларының пайда болыўы ҳәм өсиўи көп факторларға байланыслы болады (биринши гезекте зародышлардың өлшемлеринен, температурадан, *көбирек тойыныў дәрежеси* S_P дан). *Көбирек тойыныў дәрежеси усындай пуўдың тығызлығының тойынған пуўдың тығызлығына катнасы түриде анықланады*:

$$S_P = \frac{\rho}{\rho_{ko'b.toy.}}, \tag{4}$$

ал, адиабаталық кеңейиўде оның мәниси

$$S_P = \frac{P_1}{P_2}\left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma} \tag{5}$$

аңлатпасы менен анықланады. Бул жерде P_1, V_1 ҳәм P_2 V_2 пуўдың дәслепки ҳәм ақырғы басымлары менен көлемлери.

XIX әсирдиң орталарында өткерлиген тәжирийбелер егер пуўда шаңның бөлекшелери болса ҳәтте үлкен емес тойыныўда да туманның пайда болатуғынлығын ҳәм A ноқатынан B нокатына өтиўдиң орын алатуғынлығын көрсетти (жоқарыдағы сүўрет). Усындай процесс конвекцияның салдарынан пайда болған ағыслар суў пуўлары бар ҳаўаны көтергенде жүреди. Усының нәтийжесинде температураның төменлеўи менен ол кеңейеди. Бул думанның пайда болыўына ҳәм жаўын тамшыларының өсиўине алып келеди (тойынған ҳалға салыстырғанда пуўдың артық концентрациясының есабынан).

1870-жылы Томсон (лорд Кельвин) тәрепинен бет керими салдарынан радиусы r болған тамшының бетиндеги тойынған пуўдың басымы ρ_r дың суйықлықтың тегис бетиндеги пуўдың басымы ρ_{bet} тен үлкен екенлигин көрсетилди. Сол еки басым төмендеги қатнас пенен байланысқан:

$$\frac{\rho_r}{\rho_{bet}} = \exp\left(\frac{2\sigma}{r}\frac{\mu}{\rho RT.}\right) \tag{6}$$

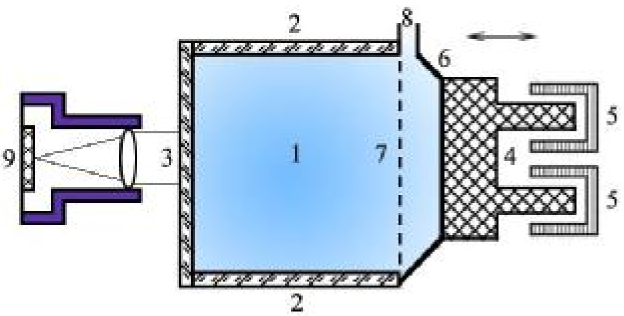
Бул аңлатпадағы σ бет керими, μ менен ρ суйықлықтың моллик массасы менен тығызлығы, T абсолют температура, R универсал газ турақлысы. Бул аңлатпадан егер пуўдың көбирек тойыныў дәрежеси (6)-аңлатпа тәрепинен берилетуғын шамадан артық болса тамшылардың үлкейетуғынлығы ҳәм думанның пайда болатуғынлығы келип шығады.

Тамшылар майда болған сайын усы тамшылардың пуўланып кетпеўи, ал өсиўи ушын көбирек тойыныў керек болады. Суў ушын $r = 2*10^{-8}$ см де $S_P = 235$ ке ийе боламыз, яғный молекулалар әдетте конденсация орайлары бола алмайды. Бирақ экспериментлер $S_P > 8$ болғанда суў пуўларында думанның пайда болатуғынлығын көрсетеди. Англиялы физик Джозеф Джон Томсон (1856 - 1940) бул қубылысты былай түсиндирди: тәсирлесиўдиң (каогуляцияның) салдарынан суў молекулалары тамшы пайда етеди. Бул тамшылардың ең үлкен өлшемлери $r = 5*10^{-8}$ см, ал бул шамаға $S_P = 8$ шамасы сәйкес келеди. S_P ның киширек мәнислеринде тек басқа «бөлекшелер» (мысалы шаң) болғанда ғана думан пайда болады.

Англиялы физик *Чарльз Томсон Рис Вильсон* (1869 - 1959) эксперименте белгили бир шараятлар пайда етилгенде думанның зарядланған ионларда эффективли түрде пайда болатуғынлығын көрсетти. Зарядланған тамшының бетине жақын орынлардағы басымды өзгертетуғын электростатикалық күшлер тәсир етеди. Бул өз гезегинде конденсация шәртлерин өзгертеди. Бул жағдай Вильсонға 1912-жылы ядролық нурланыў бөлекшелерин регистрация ислейтуғын әсбапты ислеп шығыўға алып келди. Бул әсбапты *Вильсон камерасы* деп атаймыз[13].

Бул әсбапта көбирек тойынған пуў (әдетте суўдың, спирттиң хәм инерт газлердиң араласпасынан туратуғын) мөлдир дийўаллары бар ыдыстағы поршенниң жәрдеминде адиабаталық кеңейтиў жолы менен пайда етиледи. Ионластырыўшы нурлар бөлекшелери ыдысқа келип түскенде олардың траекториялары бойлап ионлардан туратуғын из калады. Бул ионларда суйықлықтың конденсациясы орын алады хәм суйықлықтың тамшыларынан туратуғын көзге көринетуғын трек (из) пайда болады. Солай етип метастабил ҳалда топланған энергия ядролық нурланыўды визуализация ушын пайдаланылады. Бөлекшениң изин хәм оның формасын орталықтың фотосүўретин түсириў жолы менен әмелге асырылады.

Вильсон камерасының принципиаллық схемасы төмендеги сүўретте келтирилген. 1 изоляцияланған жумыс көлеминде көбирек тойынған, бирақ тойынған ҳалға жақын ҳалдағы суў менен спирттиң пуўлары жайластырылады. 4 поршенди тартатуғын 6 диафрагманың бирден қозғалыўы 1 көлемдеги усы пуўлардың тез адиабаталық кеңейиўге алып келинеди. Усы жол менен пуўлардың көбирек тойыныў дәрежеси жетиледи (әдетте 1,25 тен 1, 37 ге шекем). Оны баҳалаў ушын (5)-аңлатпаның қолланылыўы мүмкин.



Вильсон камерасының схемасы. 1 изоляцияланған жумысшы көлем, 2 шийше цилиндр, 3 фотосүўрет түсириў ушын арналған шийше айна, 4 жылжыўшы поршен, 5 поршенниң жүрисин ретлеўши, 6 резина диафрагма, 7 диафрагма қозғалғанда турбулентликти кемейтетуғын сым тор, 8 суў-спирт араласпасын жибериўши тесикше (жумыс ўақытында жабық турады), 9 сүўретке алыўшы аппарат.

1 көлеми арқалы бөлекшелер өткенде олардың траекториялары бойлап думаннан туратуғын треклер пайда болады хәм бул треклер сүўретке түсириледи. Усыннан кейин Вильсон камерасы дәслепки ҳалына қайтып алып келинеди, яғный оның жумыс ислеўи процесси цикллық болып табылады. Цикллердиң саны минутына 1 ден 6 ға шекем болады. Жумыс ислеўиниң киши тезлиги Вильсон камерасының белгили бир кемшиликлеринен болып есапланады. Мысалы Англиялы физик *Патрик Мейнард Стюарт Блэкеттке* (1897 - 1974) α бөлекшелериниң азоттағы миллиондай сүўретин түсириўге туўры келди. Усы миллиондай сүўреттиң ишинде α бөлекшесиниң азот атомлары тәрепинен servlap қалынып, усының нәтийжесинде протонды шығарыўы 20 рет ғана сүўретке алынған.

[13] Усындай камераны дөреткени ушын Вильсно 1927-жылы Нобел сыйлығын алыўға миясар болды.

Вильсон камерасының басқа бир кемшилиги ретинде оның жумысшы камерасының үлкенлигинде (әдетте оның диаметри бир неше онлаған сантиметрге жетеди). Бул жағдайдың ақыбетинен жоқары энергиялы бөлекшелердиң треклерин изертлеўге мүмкиншилик бермейди. Бул кемшиликтен кутылыў ушын тығызырақ жумысшы заттан пайдаланыў керек. Бундай затлардаға бөлекшелердиң жүриў узынлығы әдеўир киширейеди. Усыған байланыслы *көбикшели камералар* ислеп шығылған. Бундай камераларда бөлекшелердиң треклериниң визуализациясы ушын (көриниўи ушын) бөлекше ушып өткенде бөлинип шығатуғын көбирек қыздырылған суйықлықтың ишки энергиясы пайдаланылады. Суйықлық ҳал диаграммасындағы пунктир сызықлар менен көрсетилген халда турады. Усындай суйықлыққа зарядланған бөлекше келип түссе оның траекториясы бойлап пуўдың көбикшелеринен туратуғын из пайда болады.

Көбикшели камераның принципиаллық схемасы Вильсон камерасының схемасына уқсас. Метастабиллик ҳал (көбирек қыздырылган суйықлық) Вильсон камерасындағыдай басымды тез киширейтиў жолы менен алынады. Треклерди фотосүўретке түсириў ушын суйықлық мөлдир болыўы шәрт. Көбикшели камераларда жумысшы дене ретинде жақсы тазартылған суйық водород, пропан ҳәм ксенон пайдаланылады. Бундай камералардың цикллериниң жийилиги минутына бир неше онға жетеди.

Екинши әўлад фазалық өтиўлери

Екинши әўлад фазалық өтиўлерин баянлаўды 1933-жылы физик-теоретик Паул Эренфест (1880 - 1933) тәрепинен усынылған усыл менен алып барамыз. Бундай өтиўлер ушын Клапейрон-Клаузиус теңлемесин қолланыўға болмайды. Себеби салыстырмалы термодинамикалық потенциалдың биринши тәртипли туўындыларының теңлиги шәртинен

$$\left(\frac{\partial\varphi_1}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial\varphi_2}{\partial T}\right)_P, \qquad (1)$$

$$\left(\frac{\partial\varphi_1}{\partial P}\right)_T = \left(\frac{\partial\varphi_2}{\partial P}\right)_T \qquad (2)$$

қосымшалардағы «Ҳал диаграммалары» параграфындағы (1)- ҳәм (2)- формулалардан салыстырмалы энтропиялар менен көлемлердиң теңлиги келип шығады:

$$s_1 = s_2, \qquad (3)$$

$$v_1 = v_2. \qquad (4)$$

Бул жағдай мынаған алып келеди: $\frac{dP}{dT} = \frac{s_2 - s_1}{v_2 - v_1}$ теңлемесиниң оң тәрепиниң алымы да, бөлими де бир ўақытта нолге айланады ҳәм Клайперон-Клаузиус теңлемесинде де 0/0 түриндеги анықсызлық пайда болады.

(3)- ҳәм (4)- формулаларға сәйкес салыстырмалы энтропиялар менен салыстырмалы көлемлердиң толық диффернциалларын табамыз ҳәм оларды бир бири менен теңлестиремиз:

$$\left(\frac{\partial s_1}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial s_1}{\partial P}\right)_T dP = \left(\frac{\partial s_2}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial s_2}{\partial T}\right)_T dP, \tag{5}$$

$$\left(\frac{\partial v_1}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial v_1}{\partial P}\right)_T dP = \left(\frac{\partial v_2}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial v_2}{\partial T}\right)_T dP. \tag{6}$$

Алынған аңлатпалар ушын түрлендириў өткеремиз. Қайтымлы процессте салыстырмалы энтропиядан температура бойынша алынған туўынды мына түрге ийе болады:

$$\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_P = \frac{1}{T}\left(\frac{\delta q}{dT}\right)_P = \frac{1}{T}c_P. \tag{7}$$

Бул анлатпада q салыстырмалы жыллылық, c_P салыстырмалы изобаралық жыллылық сыйымлығы.

Салыстырмалыы термодинамикалық потенциалдың екинши туўындысы ушын мына теңлик жазылатуғын болғанлықтан

$$\frac{\partial^2 \varphi}{\partial P \partial T} = \frac{\partial^2 \varphi}{\partial T \partial P}, \tag{8}$$

төмендегидей аңлатпаны жаза аламыз (қосымшалардағы «Ҳал диаграммаалары» параграфындағы (1)- ҳәм (2)- формулаларды қараңыз):

$$-\left(\frac{\partial s}{\partial P}\right)_T = \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P. \tag{9}$$

(7)- ҳәм (9)- аңлатпаларды есапқа алғанда (5)- ҳәм (6)- аңлатпалар береди:

$$\begin{aligned}\frac{dP}{dT} &= -\frac{(\partial s_2/\partial T)_P - (\partial s_1/\partial T)_P}{(\partial s_2/\partial P)_T - (\partial s_1/\partial P)_T} = \\ &= \frac{c_{P2} - c_{P1}}{T\left((\partial v_2/\partial T)_P - (\partial v_1/\partial T)_P\right)} = \frac{\Delta c_P}{T\Delta(\partial v_1/\partial T)_P},\end{aligned} \tag{10}$$

$$\frac{dP}{dT} = -\frac{(\partial v_2/\partial T)_P - (\partial v_1/\partial T)_P}{(\partial v_2/\partial P)_T - (\partial v_1/\partial P)_T} = -\frac{\Delta(\partial v/\partial T)_P}{\Delta(\partial v/\partial P)_T}. \tag{11}$$

Бул аңлатпаларда Δ символы менен сәйкес шамалардың айырмасы белгиленген.

Алынған аңлатпалар басымның температурадан алынған туўындысын (dP/dT, тең салмақлық иймеклигиниң қыялығы) *салыстырмалы изобаралық жыллылық сыйымлығы*

c_P ҳәм $\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P$, $\left(\frac{\partial v}{\partial P}\right)_T$ шамалары менен байланыстыратуғын теңлемелерди жазыўға мүмкиншилик береди. Бул шамалардың өзлери *көлемлик кеңейиўдиң температуралық коэффициенти* ҳәм

$$\alpha_P = \frac{1}{v}\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P \qquad (11)$$

изотермалық кысылыў коэффициенти

$$\beta_T = -\frac{1}{v}\left(\frac{\partial v}{\partial P}\right)_T. \qquad (12)$$

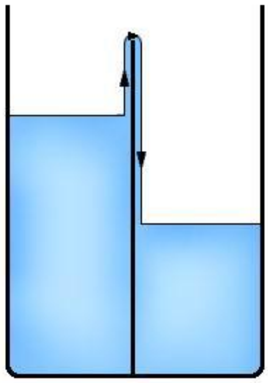
менен байланысқан. Бул теңлемелер Эренфест теңлемелери деп аталады ҳәм мына түрге ийе болады:

$$\Delta c_P = T\frac{dP}{dT}\Delta\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P, \qquad (13)$$

$$\Delta\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P = -\frac{dP}{dT}\Delta\left(\frac{\partial v}{\partial P}\right)_T. \qquad (14)$$

Екинши әўлар фазалық өтиўлериниң ең көргизбели мысалы 2,2 К температурадағы суйық He I диң суйық He II ге айланыўы болып табылады (төмендеги сүўретте көрсетилген). Усы фазалық өтиў менен He II де пайда болатуғын *аса аққышлық* квант қубылысы байланысқан. Бул қубылыс 1938-жылы П.Л. Капица тәрепинен ашылды ҳәм оның теориялық түсиндирилиўи *Лев Давыдович Ландау* (1908 - 1968) тәрепинен берилди. Аса аққышлықтың феноменологиялық теориясы He II ниң еки суйықлықтың араласпасынан туратуғыллығына тийкарланған (квант физикасы бойынша He II атомларын еки түрге бөлиўге болмаса да). Бирақ классикалық аналогия көргизбалилик ушын қолайлырақ ҳәм усыған байланыслы He II ниң бир кураўшысы аса аққыш, ал екинши қураўшысы нормал (аса аққыш емес) болып табылады. Солай етип He II ниң ағысын еки суйықлықтың ағыслары түринде көз алдымызға келтиремиз, соның ишинде аса аққыш қураўшысының жабысқақлығы нолге тең.

Аса аққышлық қубылысының өзи атап айтқанда He II ниң жабысқақлығының жоқлығында. Жабысқақлықтың жоқлығынан He II суйықлығы жүдә жиңишке капиллярлар арқалы өте алады (П.Л. Капица He II ниң еки шлифовкаланған шийше арқалы өтиўи бойынша тәжирийбелер қойды). Ал дийўал менен еки бөлимге ажыратылған ыдыстағы He II ниң қәдди сол дийўал арқалы өрмелеўиниң салдарынан теңлеседи (сүўретте көрсетилген).



He II қуйылған ыдыстағы өрмелеўши пленканың пайда болыўы

Өрмелеўши пленка 10^{-5} см ден де киши қалыңлыққа ийе болады. Бул пленка секундына бир неше онлаған сантиметр тезлик пенен қозғалады ҳәм сонлықтан суйықлық ыдыстың бир тәрепинен екинши тәрепине өтеди.

Нормал қураўшы өзиниң қозғалыў барысында жыллылықты өзи менен алып жүреди, ал аса аққыш қураўшы болса жыллылықты алып жүрмейди. He II жуқа саңлақ арқалы өткенде тийкарынан аса аққыш қураўшы өтеди. Сонлықтан өрмелеўши He II ниң температурасы өрмелеў әмелге асатуғын бөлимдеги He II диң температурасынан төмен болады. Бул қубылыс аса төмен температураларды алыў ушын қолланылды (кельвинниң оннан бир үлеси).

Екинши әўлад фазалық өтиўлерине айырым затлардың аса өткизгишлик ҳалына өтиўи де киреди. Бундай өтиў ***аса өткизгишлердиң*** электрлик қәсийетлериниң нолге шекем төменлеўи менен жүзеге келеди.

Екинши әўлад фазалық өтиўлерине мысал ретинде темирдиң Кюри ноқатында ферромагнит ҳалдан парамагнит ҳалына өтиўин көрсетиўге болады. Соның менен бирге екинши әўлад фазалық өтиўлерине айырым кристаллық пәнжерениң симметриясының өзгериўи менен болатуғын өтиўлери де киреди. Бул жағдайда фазалық өтиў ноқатында пәнжерениң симметриясының типи өзгереди (мысалы кублық пәнжерениң тетрагоналлық пәнжереге өтиўи). Әдетте температура төменлегенде жүретуғын екинши әўлад фазалық өтиўлеринде кристаллық пәнжерениң симметриясы төменлейди. Сонлықтан жоқары температураларда екинши әўлад фазалық өтиўлери орын алатуғын кристалларда мүмкин болған ең жоқары симметрия орын алады.

Екинши әўлад фазалық өтиўлеринде затлардың барлық қәсийетлери затлардың барлық көлеми бойынша үзликсиз түрде өзгереди. Сонлықтан екинши әўлад фазалық өтиўлеринде биринши әўлад фазалық өтиўлери ушын тән болған метастабиллик ҳаллардың пайда болыўы мүмкин емес.

«Тастыйықлайман»
Оқыў ислери бойынша проректор

____
М.Ибрагимов

2008-жыл 25-август

Физика-техника факультетиниң физика қәнигелигиниң (Тәлим бағдары: ***5440100 - Физика***) 1-курс студентлери ушын «Молекулалық физика» пәни бойынша

САБАҚЛАРҒА МӨЛШЕРЛЕНГЕН ОҚЫЎ ПРОГРАММАСЫ

Саатлар саны 302.
Соның ишинде:
Лекциялар 40 саат.
Әмелий сабақлар 36 саат.
Лабораториялық сабақлар 76 саат.
Өз бетинше ислеўдиң көлеми 150 саат.

Пәнниң сабақларға мөлшерленген оқыў программасы Қарақалпақ мәмлекетлик университетиниң илимий-методикалық кеңесиниң 2008-жыл 25-август күнги мәжилисинде қарап шығылды ҳәм мақулланды. Протокол номери 1.

Дүзиўши улыўма физика кафедрасының баслығы, физика-математика илимлериниң кандидаты, профессор Б.Абдикамалов

Сыншылар:

Б.Жоллыбеков, Әжинияз атындағы Нөкис мәмлекетлик педагогикалық институтының ректоры, физика-математика илимлериниң кандидаты, доцент. ______________________________

Б.Нарымбетов, Өзбекстан Илимлер Академиясының Қарақалпақстан бөлими баслығының орынбасары, физика-математика илимлериниң кандидаты. ______________________________

Пәнниң сабақларға мөлшерленген оқыў программасы физика-техника факультетиниң илимий кеңесиниң 2008-жыл «_____» августындағы мәжилисинде талқыланды ҳәм мақулланды. Протокол саны 1.

Илимий кеңес баслығы Қ.Исмаилов

Келисилди:

Кафедра баслығы Б.Абдикамалов

2008-жыл 25-июнь.

1-қосымша

2008-2009 оқыў жылы ушын «Молекулалық физика» пәни бойынша сабақларға мөлшерленген оқыў программасына өзгертиўлер ҳәм қосымшалар киргизиў ҳаққында.

Тәлим бағдары: ***5440100 – Физика*** бойынша «Молекулалық физика» пәни бойынша сабақларга мөлшерленген оқыў программасына төмендегидей өзгерислер ҳәм қосымшалар киргизилмекте:

Өзгерислер ҳәм қосымшалар киргизиўшилер:

(Фамилиясы, аты, лаўазымы, илимий дәрежеси ҳәм илимий атағы) (қолы)

(Фамилиясы, аты, лаўазымы, илимий дәрежеси ҳәм илимий атағы) (қолы)

Сабақларға мөлшерленген оқыў программасы физика-техника факультети илимий кеңесинде талқыланды ҳәм мақулланды. Протокол саны ________.

Илимий кеңес баслығы Қ.Исмаилов

«Молекулалық физика» ға тийисли лабораториялық жумыслар дизими

Механикалық моделде Гаусс тарқалыўын үйрениў;
Лошмидт санын анықлаў;
Механикалық моделде Максвелл тарқалыўын үйрениў;
Термопаралар жасаў ҳәм оларды градуировкалаў;
Газлердиң салдыстырмалы жыллылық сыйымлықларының қатнасын анықлаў;
Газ басымының термикалық коэффициентин анықлаў;
Ҳаўаның ишки сүйкелис коэффициентин ҳәм молекулалардың орташа еркин жүриў жолы узынлығын анықлаў;
Ҳаўаның жыллылық өткизгишлик коэффициентин анықлаў;
Эфирдиң критикалық температурасын анықлаў;
Суйықлықлардың көлемге кеңейиў коэффициентин анықлаў;
Суйықлықлардың ишки сүйкелис коэффициентин Стокс усылы менен анықлаў;
Суйықлықлардың ишки сүйкелис коэффициентин капилляр вискозиметр жәрдеминде анықлаў;
Тербелислердиң сөниўи бойынша суйықлықтың ишки сүйкелис коэффициентин анықлаў
Суйықлықтиң бет керими коэффициентин тамшы усылы менен анықлаў
Бет керими коэффициентин қалқаны суйықлықтан үзиў усылы жәрдеминде анықлаў;
Бет керими коэффициентин суйықлықтың капилляр найларда көтерилиў бийиклиги бойынша анықлаў;
Суйықлыклардың салыстырмалы пуўланыў жыллылығын анықлаў;
Қатты денелердиң температуралық сызықлы кеңейиў коэффициентин анықлаў;
Қатты денелердиң салыстырмалы жыллылық сыйымлығын ҳәм ҳақыйқый системаның энтропиясының өзгерисин анықлаў;
Қатты денелердиң салыстырмалы ериў жыллылығын анықлаў;
Қосымша: Жоқарыда атлары аталған лабораториялық жумыслардың кеминде онының орныланыўы шәрт.

Өз бетинше жумыслар темаларының дизими

Лабораториялық ҳәм әмелий сабақларға теориялық таярлық көриў.

Орташа мәнислер. Флуктуациялар. Процесслер. Тең салмақлы ҳәм тең салмақлы емес процесслер. Қайтымлы ҳәм қайтымлы емес процесслер.

Газ молекулаларының тезликлерин анықлаў. Броун қозғалысы. Перрен тәжрийбеси. Газ молекулаларының орташа арифметикалық, орташа квадратлық ҳәм ең үлкен итималлыққа ийе тезликлери. Максвелл тарқалыўын тәжирийбеде тексерип көриў.

Стационар ҳәм стационар емес жыллылық өткизгишлик. Көшиў коэффициентлери арасындағы байланыс.

Идеал газ процесслериндеги энтропияның өзгерислерин есаплаў. Температураның термодинамикалық шкаласы. Термодинамиканың үшинши басламасы.

Ван-дер-Вальстиң келтирилген теңлемеси. Ҳақыйқый газдиң ишки энергиясы. Газ ҳалынан суйық ҳалға өтиў. Газлерди суйылтыў усыллары.

Суйықлықлардың көлемлик қәсийетлери. Суйықлықлардың жыллылық сыйымлығы ҳәм суйықлықларда көшиў қубылыслары. Пуўланыў ҳәм қайнаў.

Кристаллардың симметрияси ҳәм симметрия элементлери. Кристаллардағы дефектлер. Кристаллардың ериўи ҳәм сублимациясы.

Тийкарғы әдебиятлар

1. Кикоин А.К., Кикоин И.К. Умумий физика курси. Молекуляр физика. «Ўқитувчи» баспасы. Ташкент. 1978. 507 б.

2. Сивухин Д.В. Умумий физика курси. Термодинамика ҳәм молекуляр физика. «Ўқитувчи» баспасы. Ташкент. 1984. 526 б.

3. Сивухин Д.В. Умумий физика курсидан масалалар тўплами. Термодинамика ва молекуляр физика. «Ўқитувчи» баспасы. Ташкент. 1983. 228 б.

4. Волькенштейн В.С. Умумий физика курсидан масалалар тўплами. «Ўқитувчи» баспасы. Ташкент. 1969. 464 б.

5. Чертов А., Воробьев А. Физикадан масалалар тўплами. «Ўзбекистон» баспасы. Ташкент. 1997. 496 б.

6. Назиров Э.Н. ҳәм бошқалар. Механика ҳәм молекуляр физикадан практикум. «Ўзбекистон» баспасы. Ташкент. 2001.

7. И.В.Савельев. Курс общей физики. Молекулярная физика и термодинамика. Издательство «Астель». 2002. 208 с.

Қосымша әдебиятлар

1. Рейф Ф. Статистическая физика. Издательство «Наука» 1977. 351 с.

2. Ахмаджонов О. Механика ҳәм молекуляр физика. «Ўқитувчи» баспасы. Ташкент. 1981.

3. Киттель Ч. Элементарная статистическая физика. Издательство Иностранной литературы. Москва. 1980.

4. Матвеев А.Н. Молекулярная физика. Издательство «Высшая школа». 1987. 360 б.

5. Иродов И.Е. Задачи по общей физике. Издательство «Наука». Москва. 1979. 416 с.

6. Гурьев Л.Г., Кортнев А.В и др. Сборник задач по общему курсу физики. Издательство «Высшая школа». Москва. 1972, 432 с.

7. Ўлмасова М.Х. ва бошқалар. Физикадан практикум. Механика ҳәм молекуляр физика. «Ўқитувчи» баспасы. Ташкент. 1996.

8. Зайдель И. Элементарные оценки ошибок измерений. Москва. 1959.

9. Телеснин Р.В. Молекулярная физика. Издательство «Высшая школа». 1965. 298 с.

10. Р.М.Абдуллаев, И Хамиджонов, М.А.Карабаева. «Молекуляр физика» Университет. Тошкент. 2003 й.

11. Р.М.Абдуллаев, Х.М.Сатторов. «Молекулярная физика» Общий физический практикум. Ташкент. 2004.

12. Б.А.Абдикамалов. Молекулалық физика бойынша лекциялар текстлери. Нөкис. 2008 (адреси www.abdikamalov.narod.ru).

Сабақларға мөлшерленген оқыў бағларламасы

Лекциялық сабақлар көлеми 40 саат. Әмелий сабақлар 36 саат.

	Темалар атлары	Лекциялық саатлар саны	Әмелий саатлар саны	Пайдаланыла-туғын әдебиятлар
1	**Кирисиў**. Молекулалық физика пәни. Пәнниң мақсети. Пәнниң ўазыйпасы, методикалық көрсетпелер, баҳалаў критерийлери. Пәнниң қәниге таярлаўда тутқан орны. Предметлер аралық байланыслар.	2		
2	**Статистикалық усыл.** Итималлықлар теориясынан элементар мағлыўматлар. Тосыннан жүзеге кетелуғын ўақыялар менен қубылыслар. Итималлық. Итималықлар теориясының тийкарғы түсиниклери.	2	2	
3	Итималлықлар үстинде әмеллер. Тарқалыў функциясы. Гаусс тарқалыўы. Системаның макроскопиялық ҳәм микроскопиялық халлары. Биномаллық тарқалыў. Пуассон тарқалыўы.	2	2	
4	**Идеал газлердиң кинетикалық теориясы.** Идеал газ. Молекулалық-кинетикалық теорияның тийкарғы теңлемеси. Жыллылық ҳәм температура. Абсолют температураны анықлаў. Температуралар шкалалары.	2	2	
5	Идеал газдиң ҳал теңлемеси. Идеал газ нызамлары.	2	2	
6	Барометрлик формула. Больцман тарқалыўы. Молекулалардың тезлик қураўшылары бойынша тарқалыўы. Молекулалардың тезликлардиң модуллери бойынша тарқалыўы – Максвелл тарқалыўы.	2	2	
7	Классикалық физиканың қолланылыў шеклери. Больцман тарқалыўы. Максвелл-Больцман тарқалыўы. Ферми-Дирак ҳәм Бозе-Эйнштейн статистикалары ҳаққында түсиник.	2	2	
8	**Жыллылықтың кинетикалық теориясы.** Идеал газдиң ишки энергиясы. Ишки энергияның еркинлик дәрежелери бойынша тең тарқалыў нызамы. Жумыс ҳәм жыллылық муғдары.	2	2	
9	Термодинамиканың биринши басламасы. Газ көлеми өзгергенде исленген жумыс.	2	2	
10	Идеал газлердиң жыллылық сыйымлығы. Идеал газлардиң жыллылық сыйымлығының тәжирийбе жуўмақлары менен сайкес келмейтуғынлығы. Жыллылық сыйымлығының квант теориясы ҳаққында түсиник. Политроплық процесс.	2	2	

11	**Көшиў процесслериниң элементар кинетикалық теориясы.** Молекулалық қозғалыслар ҳәм көшиў қубылыслары. Эффективлик кесе-кесим. Орташа еркин жүриў жолы. Диффузия ҳәм заттың көшиўи. Жабысқақлық ҳәм импульстиң көшиўи.	2	2	
12	**Термодинамика элементлери.** Жыллылықты механикалық жумысқа айландырыў. Кайтымлы ҳәм қайтымлы емес процесслер.	2	2	
13	Изопроцесслер. Цикллық процесс ҳәм цикл жумысы.	2	2	
14	Термодинамикадиң екинши басламасы. Жыллылық машиналары ҳәм олардың пайдалы жумыс коэффициенти (П.Ж.К.). Карно циклы ҳәм оның П.Ж.К. Карно теоремалары. Термодинамикадиң екинши басламасының ҳәр түрли тәриплениўи.	2	2	
15	Энтропия. Клаузиус теңсизлиги. Энтропия ҳәм итималлық. Энтропия ҳәм тәртипсизлик.	2	2	
16	**Ҳақыйқый газлер.** Молекулалар аралық өз-ара тәсирлесиў күшлери. Эксперименталлық изотермалар. Ҳақыйқый газдиң ҳал теңлемеси.	2	2	
17	Ван-дер-Ваальс изотермалары. Критикалық хал. Газдиң бослыққа кеңейиўи. Джоуль-Томсон эффекти.	2	2	
18	**Суйықлықлардың қәсийетлери.** Бет керими. Еки орталық арасындағы тең салмақлық шәртлери. Суйықлықтың иймейген бетинде жүзеге келиўши күшлер. Капилляр қубылыслар. Суйық еритпелер. Идеал еритпелер. Осмослық басым ҳәм оның жүзеге келиў механизми.	3	2	
19	**Қатты денелер.** Кристаллық ҳәм аморф денелер. Кристаллық пәнжере. Кристаллографиялық координаталар системасы. Бравэ пәнжерелери.	2	2	
20	Қатты денелердиң жыллылық қәсийетлери. Жыллылық сыйымлығы. Эйнштейн ҳәм Дебай моделлери. Қатты денелердиң ҳал теңлемеси. I ҳәм II әўлад фазалақ өтиўлер.	2		
	ЖӘМИ	40 саат	36 саат	