

Ә. С. Асқарова  
М. С. Молдабекова

# МОЛЕКУЛАЛЫҚ ФИЗИКА

---

О Қ У Л Ы Қ

---

АЛМАТЫ 2006

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ  
БІЛІМ және ҒЫЛЫМ МИНИСТРЛІГІ

---

*Ә. С. Асқарова, М. С. Молдабекова*

# МОЛЕКУЛАЛЫҚ ФИЗИКА

*Қазақстан Республикасының Білім және ғылым министрлігі  
жоғары оқу орындарының студенттеріне арналған оқулық  
ретінде бекіткен*

Алматы  
«Қазақ университеті»  
2006

ББК 22.3я2  
А 23

**П і к і р ж а з ғ а н д а р :**

физика-математика ғылымдарының докторы, ҚР ҰҒА академигі  
профессор *Ш.Ш.Сарсембинов*;  
педагогика ғылымдарының докторы, профессор *Л.Х.Мажитова*

*Оқулық ҚР Білім және ғылым министрлігінің оқу әдебиеттерін  
дайындау, шығару және сатып алу жөніндегі ашық конкурсының  
қорытындылары бойынша шығарылады*

А 23

**Асқарова Ә.С., Молдабекова М.С.**

Молекулалық физика: Оқулық. – Алматы: Қазақ университеті,  
2006. – 246 б.

ISBN 9965-30-001-1

Оқулықтың басты мақсаты – молекулалық физиканың іргелі ұғымдары мен заңдарын және негізгі теорияларын студенттерге таныстыру. Мұнда термодинамиканың негіздері мен газдардың кинетикалық теориясының мәселелері қарастырылады. Оқулықта қажетті математикалық талдаулар берілген және оларды қолдануға ықпал аударылған.

Оқулықтың мазмұны физика мамандықтарының «ҚР МЖМБС Жоғары кәсіптік білім» стандарттарына сәйкес қамтылған.

А 2001000000-006  
460(05)-06

ББК 22.3я2

ISBN 9965-30-001-1

© Асқарова Ә.С., Молдабекова М.С., 2006  
© Әл-Фараби атындағы ҚазҰУ, 2006

## АЛҒЫ СӨЗ

Үсынылып отырған оқулықта молекулалық физиканың негізгі заңдары мен әдістері қамтылған және оларды саналы түрде қолдануға ерекше көңіл аударылған. Молекулалық физикада әр түрлі агрегаттық күйлердегі заттың физикалық қасиеттері, оның микроскоптық құрылысы негізінде түсіндіріледі. Аталған көзқарас заттың жеке молекуласының қозғалысына назар аудармай, тек молекулалардың орасан зор жиынтығының қозғалысын сипаттайтын, тәжірибеде бақыланатын орташаланған шамаларды пайдалануы өте күрделі ұғымдарды талап етеді. Бұл тұрғыдан алғанда молекулалық физиканың негізгі ұғымдарын біз қарапайым сөздермен түсіндіруге тырыстық.

Молекулалық физиканың негізгі зерттеу объектісі – қисапсыз молекуладан тұратын физикалық жүйелер болады. Мұндай жүйелерде дара молекулаға тән емес, тек қана тұтас жүйеге тән қасиеттер байқалады. Осы ерекшеліктер термодинамика және статистикалық физикада қарастырылатын арнайы зерттеу әдістерін талап етеді. Сондықтан, аталған теориялардың элементтері оқулыққа кіргізілген.

Кітап дербес оқулық ретінде ойланғандықтан, біз оқулыққа молекулалық физиканың негізгі жалпы ұғымдары мен көзқарастарын түсінуге қажетті мәліметтерді кіргізуге тырыстық. Молекулалық физиканың қарапайым мәселелерінің шешу тәсілдері оқулықта оқырманға ұсынылған. Күрделі жағдайларда тек қорытынды нәтижелері қарастырылып, талқыланады. Құбылыстардың физикалық механизмін ашып көрсетуге, тәжірибелерде өлшенетін шамалардың: қысым, көлем, температура және т.б. арасындағы өзара байланысын тағайындау, физикалық теориялардың қолдану шектері және табиғатта өтетін құбылыстарды түсіндіруіне баса назар аударылған.

Кітаптың мазмұны келешекте физикалық арнайы пәндерін жете меңгеру үшін қажетгі дайындықты қамтамасыз етеді. Молекулалық физика бірінші курс студенттеріне оқылады, сол себептен теориялық материалдар классикалық көзқарастармен шектелген.

Бұл оқулық университеттің физика мамандықтары бойынша дайындалатын студенттеріне арналған. Бірақ оқулық басқа техникалық, жаратылыстану мамандықтарына да пайдалы болады деген



ойдамыз, өйткені заттың құрылымы туралы мәселелері және оның макроскоптық қасиеттерін зерттеу қазіргі жаратылыстану ғылымдарында басты орын алады.

Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университетінің физика, механика-математика, химия, биология және география факультеттерінің студенттеріне авторлардың молекулалық физика пәні бойынша көп жылдар оқыған лекциялары оқулықтың негізін құрайды.

Авторлар оқулық бойынша оқырмандардың ұсыныстары мен ескертулеріне алдын-ала алғысын білдіреді және келесі басылымдарында оларды ескереді.

*Авторлар*

## КІРІСПЕ

**Молекулалық физика пәні.** Микроскоптық (молекулалық) құрылысы негізінде әр түрлі агрегаттық күйлердегі денелердің физикалық қасиеттерін зерттейтін физика бөлімі – *молекулалық физика* деп аталады.

Қозғалыстағы молекулалардың орасан зор саны жиынтығымен қамтамасыз етілетін заттың қасиеттерін зерттеу – *молекулалық физиканың пәні* болады. Өте көп сан бөлшектерден (атомдар, молекулалар немесе зарядталған бөлшектер) құралатын денелерді немесе жүйелерді *макроскоптық* деп атайды. «Өте көп сан бөлшектер» дегеннің өлшеуіші болып, мысалы, Авогадро саны алынады.

$$N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$$

Өте көп сан бөлшектердің ықпалынан пайда болған макроскоптық жүйелердегі заңдылықтар статистикалық деп аталады. Бөлшектері аз жүйеге қатысты осы айтылғандардан статистикалық заңдылықтардың мәні жойылады. Сондықтан қозғалыстың молекулалық түрін, демек молекулалардың үлкен жиынтығының қозғалысын зерттеу, молекулалық физиканың пәні болып келеді.

Пәннің осындай қойылуында мәселенің маңызды екі жағы болады:

- 1) қозғалыстың молекулалық түрінің ерекшеліктерін өзінше зерттеу;
- 2) көп бөлшектерден құралған жүйелерді зерттеу әдістері мен тиісті ұғымдарын меңгеру.

Молекулалық физиканың мәселелері статистикалық физика және термодинамика әдістері арқылы шешіледі, олар физикалық денелердің құрамындағы микробөлшектердің (атомдар, молекулалар, иондар) қозғалысы мен әрекеттесуін зерттеумен байланысты.

**Молекулалық физиканың тарихи дамуына қысқаша шолу.** Молекулалық физиканың алғашқы қалыптасқан бөлімі газдардың кинетикалық теориясы болатын. Газдың кинетикалық теориясының тарихы көне Грециядан басталады. Сол кезде грек философтары Демокрит (470-460 ж. б. ғ. д.) пен Эпикур (341-270 ж. б.ғ.д.) заттың атомдық теориясының негізін қалаған, ал кейінірек бұл теорияны дамытқан Лукреций (Тит Лукреций Кар. Заттардың табиғаты туралы. 95-55ж. б.ғ.д.).

Кинетикалық теорияның кейбір қорытындыларын қисынға келтіріп, бір-біріне тәуелсіз П.Гассенди (1592-1655 ж.), Р.Гук (1635-1703 ж.) және Д.Бернулли деген ғалымдар, қазіргі ғылымның туу дәуірінде (1650-1750 ж.) атомдық теорияны қайтадан өркендеткен.

Бір ғасырдай тоқыраудан кейін газдың кинетикалық теориясы қайтадан дами бастайды. Оған үлес қосқан ғалымдар Герапат, Ватерстон, Джоуль, Клаузиус, Максвелл және Больцман. Соңғы үш

ғалымды (Рудольф Клаузиус, Джеймс Максвелл, Людвиг Больцман) газдың кинетикалық теориясының басты негізін құраушылары деп есептеуге болады.

Газ қоспасында массалары әр түрлі молекулалары үшін орташа молекулалық энергияның бірдей үлестірілу принципін тағайындап және теңестірілген күйдегі газдың біртекті өрістегі молекулалық жылдамдықтарының үлестірілу заңын 1859 ж. ұсынған Максвелл. Осы нәтижелерді талқылау негізінде теорияның одан әрі дамуы классикалық статистикалық физиканы жарыққа шығартты (Дж.У.Гиббс).

Молекулалардың әрекеттесуі туралы алғашқы көзқарастар беттік құбылыстарының теориясын құрастыруда дами бастаған. Бұл құбылыстарды зерттеген ғалымдар А.Клеро, П.Лаплас, С.Пуассон, К.Гаусс, Дж.У.Гиббс, И.С.Громеко және т.б.

Нақты газдар теориясының дамуы Ян Дидерик Ван-дер-Ваальстың "Сұйық пен газ тәріздес күйдің үздіксіздігі" тақырыбында 1873 ж. жазған диссертациясынан басталады деп есептеледі. Молекулааралық өзара әрекеттесу алғашқы осы зерттеуде ескерілген. Физика бойынша Ван-дер-Ваальс 1910 ж. Нобель сыйлығының лауреаты атағын алған.

Молекулалық физиканың жаңа даму дәуірі ХХ ғасырдың басынан басталады. Броундық қозғалысты зерттеу нәтижелерінен молекулалардың нақтылығы дәлелденеді. Эксперименттік зерттеулерге зор үлес қосқан Ж.Б.Перрен мен Т.Сведберг, ал теориялық жағынан А.Эйнштейн мен М.Смолуховскийдің зерттеулері жатады.

Қатты дене, сұйықтар құрылымы және олардың фазалық ауысу кезіндегі қасиеттері рентгенқұрылымдық талдау, электронграфия, нейтронграфия әдістерімен ХХ ғ. жете тексерілді. Кванттық механика негізінде молекулааралық өзара әрекеттесулер ілімі М.Борн, Ф.Лондон, В.Гейтнер, П.Дебай деген ғалымдардың еңбектерінде көрініс тапты.

Молекулалық физика қарастыратын мәселелер өте кең. Мысалы, заттардың құрамы мен құрылымы, олардың қасиеттерінің сыртқы әсерлерден өзгеруі, тасымалдау құбылыстары, фазалық тепе-теңдік және фазалық ауысулар, заттың сындық (критикалық) күйі және т.б. құбылыстар физиканың осы бөлімінде қарастырылады.

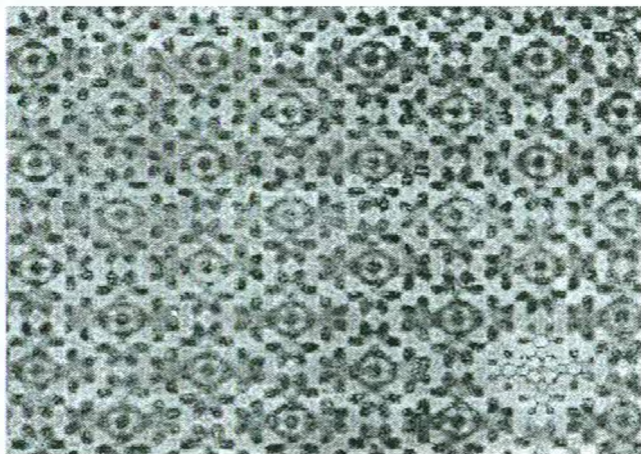
Молекулалық физика көзқарасының негізінде металдар физикасы, полимерлер, плазма физикасы, кристалфизика және т.б. физика бөлімдері қалыптасқан. Дербес бөлімдері болып статистикалық физика, физикалық кинетика, химиялық кинетика, қатты дене физикасы, молекулалық биология және т.б. ғылым салалары дамыды.

Объектілердің өзгешеліктері мен зерттеу әдістеріне қарамастан, барлық жағдайда молекулалық физиканың *басты идеясы* – заттың макроскоптық қасиеттерін, оның *микроскоптық (молекулалық) құрылымына* сүйеніп бейнелеуі сақталады.

# 1. МАТЕРИЯЛЫҚ ДЕНЕЛЕРДІҢ МОЛЕКУЛА-КИНЕТИКАЛЫҚ МОДЕЛІ. АТОМДАР МЕН МОЛЕКУЛА МАССАСЫ. ҚҰРЫЛЫМДЫҚ ЭЛЕМЕНТТЕРІ. ЗАТ МӨЛШЕРІ – МОЛЬ

## 1.1. Материялық денелердің молекула-кинетикалық моделі

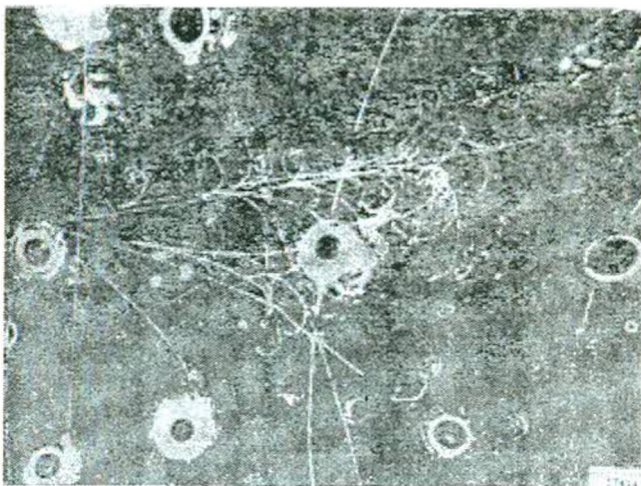
Молекулалық физиканың негізінде заттың молекулалық құрылысы туралы гипотеза (гректің *hypothesis* – болжау) жатыр. Бұл гипотеза бойынша зат үздіксіз және шексіз бөлінетін болмайды, заттың барлық химиялық қасиеттерін сақтайтын, *молекула* деп аталатын, саны шекті өте ұсақ бөлшектерден құралады. Молекулалық гипотезаның маңызы химия мен физикада өте зор. Молекулалардың қозғалысы көзге көрінбейді, бірақ қазір үлкен молекулалар мен оның құрамындағы атомдар электронды микросуреттерде жақсы көрінеді (1.1-сурет), ал атомдағы элементар бөлшектер эксперименттік арнайы камерадағы қалдырған іздерінен (1.2-сурет) белгілі болады.



1.1-сурет. Молекулалар мен атомдардың электрондық микросуреті

Материя [латынның *materia* – зат] дегеніміз не? Осы шексіз алуан әртүрлілік қайдан шықты? Осы сұрақтарға әр цивилизация [қоғамның мәдени дамуы] өзінің жауабын берген. Бір қозғарас бойынша, “Алла” хаосты ретке келтіріп, материяны жасаған, ал екінші бір болжау бойынша – “Алла” затты жоқтан жаратқан.





1.2-сурет. Зерттеу камерадағы элементар бөлшектер көрінісі бойынша қалдырған іздері

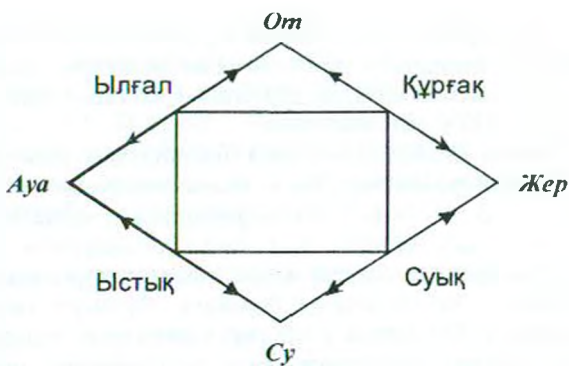
Көне гректер материя біртұтас алғашқы субстанциядан [латынның *substantia* – барлық заттың, құбылыстың алғашқы негізі] жаралған, ол әр түрлі пішінге ие деп ойлаған. Бұл теория бойынша әлем қуыс пен тығыз субстанциядан құралады. Субстанция саны шексіз, кішкентай қарапайым, бөлінбейтін, мәңгі атомдардан тұрады. Атомдардың пішіні әр түрлі және олардың кеңістікте орналасуы мен реттілігінде айырмашылық бар. Олар шексіз сан тәсілдермен бірігуі мүмкін, сондықтан заттың шексіз түрлі-түстерін және пішіндерін байқаймыз деген.

Әйгілі грек философы және ғалымы Аристотель (384-322 ж. б.ғ.д.) материя бір аспандық және төрт жердік элементтердің комбинациясынан жаралған деп есептеген. Жердік элементтері: су, от, жер мен ауа (1.3-сурет) суық, жылы, ылғал және құрғақ деген сезімдер тудырады, тұзусызықты қозғалыста болады. Аспандық элемент шеңбер бойымен қозғалады.

Орта ғасырда (V ғ. соңы – XVI ғ.) бұл көзқарас кенейіп, мынадай ілім туындады. Цивилизацияның ең маңызды көрінісі адам – микрокосм [гректің *kosmos* – әлем], оны қоршаған орта – макрокосм, бір-бірімен байланысты. Микрокосм макрокосмды бейнелеп көрсетеді, сол себептен жеке тұлғаның тағдырын анықтайды (1.4-сурет).

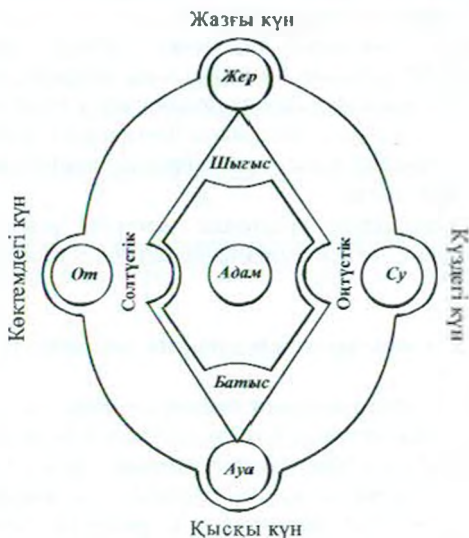
Мұндай концепция астрологияны (гректің жұлдыз+ұғым, ілім) тудырды, біздің атомдық өте білімді дәуірімізде, осы ілім өлі де жанданып тұр. Бұл алхимиктер дәуірі еді.





1.3-сурет

Метафизикалық концепцияларда алтын өте маңызды элемент, ол өзгермейтін, өте әдемі және мәңгі құнды байлық. Біздің заманда да алтын эквиваленті экономикалық алыс-берісте қолданады.



1.4-сурет

Алхимиктер ойлаған, егер қарапайым металдарды алтынға айналдыра алсақ, онда мәңгілікке ие боламыз деп. Ол үшін "философтық тасты" табу керек, сонда космостық уақыттың ритмін (ырғағын) өзгертіп, адамдар мен металдарды өңдеуге болады. Осы елес орта

ғасырдың лабораториясының үздіксіз ізденісі болды. Бұның нәтижесінде алхимиктер химиялық технологияны дамытты, жаңа материалдар ашты, олардың қасиеттерін зерттеді. Өкінішке орай, олар оздерінің табыстарын өте құпия сақтады.

XVIII ғ. заттың құрылысы туралы білімнің дамуының жаңа кезеңі болды. Бұл ғасырдың негізгі ойы – *теплогорд* (орыстың *теплогорд* – жылу+тегі) және *флогистон* (гректің *phlogistos* – жанатын, көрінбейтін, салмақсыз, ұшып кететін зат) деген ұғымдармен байланысты. Жылу – бөлінбейтін бөлшектерден, теплогордтан құралады деп есептеледі. Флогистон – зат жанғанда бөлінеді. Француз ғалымы химик Антуан Лавуазье (1743-1794ж.) – қазіргі химияның негізін қалаушы, тәжірибелері арқылы флогистон мен теплогордтың жоқ екендігін дәлелдеді. Ол жану процестері химиялық реакция екенін және ол жылу алмасумен қосақталып жүретінін тағайындады.

XIX ғ. ағылшын физигі және химигі Дж. Дальтон (1766-1844ж.) бұрынғы гректің атомдық теориясын қайтадан қарап, өңдеді. Заттардың өзара әрекетесуін түсіндіру үшін, ол сол зат миллиард шарлары тәріздес атомдардан, ал күрделі заттар – атомдардың күрделі комбинациясынан құралады деп түсіндірді.

Термодинамика заңдарын қолдану химия мен физиканың арасындағы көпір болып, ал кинетикалық теорияның жасалуы бұл ғылымдардың зерттеулерінің сабақтасуына зор үлесін тигізді.

XX ғасырдың алғашқы онжылдығы физикалық әлемді түсінуге өте зор үлес қосты. Атомның кванттық теориясы ғылымдағы революцияның басталуына жол ашты.

Сонымен 25 ғасырдың арасында материя ұғымы адам сезетін объектілерден дамып, атом тұңғығындағы элементар бөлшектерге әкелді.

## 1.2. Атомдар мен молекулалар массасы

Атомдар мен молекулалардың массасын шартты келісім бойынша массаның атомдық бірлігі  $m_u$  және салыстырмалы молекулалық масса  $M_r$  бойынша анықтайды. Массаның атомдық бірлігі (м.а.б.) деп атом массасының салыстырмалы мәнін айтады. Ол былай анықталады: массаның атомдық бірлігі дегеніміз  $^{12}\text{C}$  көміртегі изотопының  $1/12$  бөлігіне тең массасы, демек

$$m_u = ^{12}\text{C} \text{ көміртегі изотопының массасы } m_o / 12. \quad (1.1)$$

Онда салыстырмалы молекулалық массаны келесі теңдеуден табамыз:

$$M_r = \text{молекула массасы } m_{o, \text{мол}} / m_u = m_{o, \text{мол}} 12 / m_o ^{12}\text{C}. \quad (1.2)$$

Салыстырмалы молекулалық масса өлшем бірліксіз шама.

Химиялық элементтердің атомдық массасы (трансуран элементтерден басқасы) элементтердің периодтық жүйесінде (Д.И.Менделеев жүйесі) көрсетілген. Халықаралық өлшем бірліктер жүйесінде (Systeme International, қысқаша SI (СИ)) массаның өлшем бірлігі *килограмм* (кг). Осы Халықаралық өлшем бірліктер жүйесі бойынша  $1 \text{ м.а.б.} = 1,6605655 (86) \cdot 10^{-27} \text{ кг}$  (1984 ж.), ал мысалы, сутегі атомының массасы  $m_0 = 1,68 \cdot 10^{-24}$ , диаметрі  $d = 0,5 \cdot 10^{-8} \text{ см}$  деп есептеледі.

### 1.3. Заттың құрылымдық элементтері. Зат мөлшері – моль

*Зат мөлшері* – заттың белгілі массасындағы құрылымдық элементтері санымен сипатталады. Құрылымдық элементтеріне атомдар, молекулалар, иондар және т.б. бөлшектер немесе арнайы бөлшектер тобы жатуы мүмкін. СИ жүйесіндегі зат мөлшерінің өлшем бірлігі *моль* деп аталады. Мольдер саны  $\nu$  (ни) символымен белгіленеді.

Массасы  $0,012 \text{ кг}$   $^{12}\text{C}$  көміртегі изотопында қанша атом болса, сонша құрылымдық элементтеріне ие жүйедегі заттың мөлшері *мольге* тең деп алынады. Сондықтан, анықтамасы бойынша кез келген заттың бірлік мөлшерінде (бір мольде) құрылымдық элементтер саны бірдей. Осы санды *Авогадро тұрақтысы* немесе *Авогадро саны* деп атайды. Бұл тұрақты итальян ғалымы А.Авогадро құрметіне аталған, белгісі  $N_A$ . Авогадро тұрақтысы іргелі физикалық тұрақтылар қатарына кіреді. Оның мәні

$$N_A = \frac{0,012 \text{ кг}}{12 m_u} \text{ моль}^{-1} = \frac{10^{-3} \text{ кг}}{m_u} \text{ моль}^{-1} = 6,022045 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}. \quad (1.3)$$

Мольді өндіретін эталон болмайды, молекулалық шамалар өлшенбейді, олар есептеледі. Осы (1.3)-ші өрнектен мынадай анықтама шығады:

$$m_u N_A = 10^{-3} \text{ моль}^{-1} \cdot \text{кг}. \quad (1.4)$$

Заттың бір мөлінің массасын *мольдік масса* деп атайды. Мольдік массаны  $M$  әрпімен белгілейді. (1.3)-ші формуланы қолданып, мольдік масса бір молекуланың массасы мен Авогадро санының көбейтіндісіне тең болатындығын көреміз:

$$M = m_0 N_A. \quad (1.5)$$

Салыстырмалы молекулалық массаның (1.2) өрнекте табылған мәнін (1.5) формуласына қойып, мына теңдеуді аламыз:

$$M = M_r m_u N_A. \quad (1.6)$$

Егер газдың  $N$  молекуласы болса, онда мольдер саны  $\nu$  былай табылады:

$$\nu = \frac{N}{N_A}. \quad (1.7)$$

Осы теңдеуді молекула массасына көбейтіп, массасы  $m$  заттың мольдер саны

$$\nu = \frac{m}{M} \quad (1.8)$$

екендігін байқаймыз, осыдан

$$N = \nu N_A = \frac{m}{M} N_A \quad (1.9)$$

болады.

Мұндай есептеулер жүргізгенде элементтердің салыстырмалы атомдық массасы Менделеевтің элементтер периодтық жүйесінен алынады.

#### **1.4. Молекулалық жүйенің статистикалық және термодинамикалық зерттеу әдістері. Статистикалық және динамикалық заңдылықтар**

Табиғатты зерттеудегі макроскоптық тәсіл микроскоптық тәсілден бұрын дамыған. Бұл макроскоптық әдістің мақсаты – заттың нақты жағдайда байқалатын және сезуге болатын қасиеттерін түсіндіру болатын.

Макроскоптық жүйелердің күйлерін зерттеу үшін физикада *термодинамикалық және статистикалық* деген әдістерді қолданады.

*Термодинамикалық әдіс* заттың атомдық-молекулалық құрылымы туралы ешқандай модельді көзқарастарға сүйенбейді және өзінің мәні бойынша феноменологтық (гректің *phenomenon* – көрінетін, білінетін) болады. Термодинамикалық әдістің міндеті – тікелей тәжірибеде бақылайтын шамалардың (қысым, температура, көлем, концентрация және т.б.) арасындағы байланысты тағайындау. Кез келген физикалық мәселелерді шешу кезінде термодинамикалық әдісті қолданғанда, онда заттың атомдық-молекулалық құрылымымен байланысты ешқандай шамалар (атом мен молекула өлшемдері, олардың массасы және т.б.) қарастырылмайды.

Термодинамиканың жалпылығы ерекше, оны қарапайым механизмдер мен адам организмін зерттеуге де қолдануға болады. Бұдан басқа, осы теорияның шеңберінде өзіміздің күнделікті өмірдегі

тәжірибенің біразын түсінуге болады. Неге кеседегі ыстық шай суиды? Неге отірдің иісі барлық бөлмеге таралады деген сияқты.

Термодинамикалық әдістің күші, оның әр түрлі заттың тікелей байқалатын қасиеттерінің арасындағы қатынастарды, олардың ішкі құрылымы туралы ештеңе білмей-ақ тағайындауға білінеді. Орасан зор сан молекулалардан құралған күрделі жүйелер туралы мәліметті, тек қана төрттен артық емес, негізгі термодинамикалық заңдар мен бірнеше айнымалы шамаларға сүйеніп алуға болады. Термодинамиканың тағы да бір артықшылығы, оның қорытындылары қарастырып отырған жүйенің өзгешелігіне тәуелді емес. Мысалы, біз тастың температурасы деп, немесе жәндіктің, немесе адамның қолының температурасы жайында пікір айта аламыз. Тас, жәндіктің денесі, адамның қолы жылулық тепе-теңдікте болатын қасиетке ие. Заттың арнайы табиғи ерекшелігі теорияда бірнеше параметрлер арқылы белгіленеді, мысалы жылусыйымдылық, мольдік көлем деген сияқты. Осы әдіс негізінде екі әр түрлі күйдегі жүйелердің қасиеттері туралы мәліметтер алуға мүмкіндік шығады.

Тепе-теңдік термодинамикасы жүйені тыныштық күйінде бейнелейді, оны көрнекі түрде былай сипаттауға болады "осында және қазір", ол жүйенің бұрынғы жайтын және алғашқы күйден соңғы күйге өту жолын ескермейді.

*Статистикалық әдіс* термодинамикалық әдіске қарама-қарсы, ол бастан макроскоптық жүйелердің қасиеттерін зерттегенде модельдік атомдық-молекулалық көзқарастарға негізделген. Статистикалық әдістің мақсатын былай тұжырымдауға болады: заттың макроскоптық мөлшерінің қасиеттерінің өзгерісі заңын тағайындау үшін, оның құрамындағы бөлшектердің (молекула, атом, ион және т.б.) қозғалыс заңдарын білу қажет. Сондықтан статистикалық физика термодинамика заңдарының теориялық дәлелдеуін атомдық-молекулалық тұрғыдан көрсетеді.

*1.1-кесте*

Әдіс	Құндылығы	Тапшылығы
термодинамикалық	жалпылықты, қарапайым, заттың құрылымындағы атомдар мен молекулалар туралы мәліметтерді талап етпейді;	құбылыстардың ішкі механизмі ашылмайды;
статистикалық	термодинамика шеңберінде шешілмейтін күй теңдеулерін қорыту, жылусыйымдылық теориясын құру және т.б., заңдардың қолдану шегін анықтау сияқты мәселелерді шешуге мүмкіндік тудырады.	қорытындылары қолданған атомдық-молекулалық модель шеңберінде ғана дұрыс орындалады.



Осы айтылғандардан физикалық құбылыстарды зерттеуде термодинамикалық және статистикалық әдістердің құндылығы мен тапшылығы (1.1-кесте) көрінеді.

Жалпы жағдайда осы екі әдіс бір-біріне үштасып, бірлестірілген статистикалық термодинамика әдісін құрастырады.

### **1.5. Заттың қасиеттерінің құрылымы мен молекулаларының жылулық қозғалысымен байланысы. Газ, сұйық және қатты дене – заттың үш фазасы (агрегаттық күйлері)**

Молекулалық физиканың дамуының өте маңызды кезеңі кинетикалық теориямен байланысты. Кинетикалық деген ұғым қозғалысқа қатысы бар дегенді белгілейді, сондықтан құбылыстарды зерттеу үшін қолдануы, олардың динамикалық сипаттарға қатысты екенін көрсетеді. Жылудың кинетикалық теориясы бойынша молекулалар шапшаң немесе баяу қозғалады, егер олар құрамына кіретін дене ыстығырақ немесе суығырақ болса. Жылулық энергиясы дененің шындығында оның құрамындағы көзге көрінбейтін молекулалық қозғалыстың денеге қатысты тұтас механикалық (кинетикалық және потенциалдық) энергиясы болып келеді. Осы түсінік бойынша жылулық энергия құрамына молекулалардың ілгерілемелі қозғалысының кинетикалық энергиясы және молекула құрылымындағы атомдардың айналмалы кинетикалық энергиясы мен тербелісінің кинетикалық және потенциалдық энергиясы кіреді. Осыдан "молекулалардың жылулық қозғалысы" деген термин (латынның *terminus* – ғылымда қолданатын белгілі ұғымды дәл белгілейтін сөз) шығады.

Молекулалық гипотеза мен жылулық кинетикалық теориясы заттың кез келген күйіне қолданылады. Заттың үш *агрегаттық* (латынның *aggrego* – қосыламын) күйлері – *қатты, сұйық және газ тәріздес* – молекулалардың жақындық дәрежесі мен қозғалыстарының қарқындылығымен айырылады. Қатты денеде бөлшектер бір-бірімен тығыз жанасады, сондықтан өте сирек жағдайда олардың кейбіреуі көршілері арасымен сырғанап орын ауыстыруы мүмкін. Қатты денені қыздырғанда молекулалар қозғалысы үдейді, ол дененің жылулық ұлғаюына әкеледі. Бір мезгілде сыртқы қысымға байланысты бір-біріне тығыз жабысқан молекулаға бір топтан екінші топқа ауысуына мүмкіншілік туады. Осы жағдай заттың сұйық күйге ауысуына мүмкіндік береді, одан арғы қыздыру молекулалардың өзара байланыс күшін үзіп, оларға еркін қозғалуға мүмкіншілік туғызады, сондықтан молекулалар кез келген қолайлы кеңістікті жайлайды; зат газ тәріздес күйге ауысады.

Қысым мен температураның бір мәндерінде заттың екі фазасы (сұйық пен газ, қатты мен сұйық немесе қатты мен газ тәріздес) бірге

қатар, тепе-теңдік күйде бола, өмір сүре бастайды. Тек бір белгілі қысым мен температура мәнінде заттың барлық үш фазасы бірге тепе-теңдік күйде қатар өмір сүре алады. Күй диаграммасындағы осы нүктені *үштік нүкте* деп атайды.

Газдың тығыздығы сұйық немесе қатты күйдегі заттың тығыздығымен салыстырғанда кіші болады. Сондықтан газдың молекулаларының арақашықтығы, олардың өлшемдерінен әлдеқайда үлкен. Қозғалыстағы молекулалар бір-біріне олсіз әсер етеді, тек жақындасқанда жолдары алғашқы бағыттарынан елеулі ауытқуы мүмкін. Бұл жағдайда молекулалар бір-бірімен соқтығысты дейді.

Сонымен, молекула-кинетикалық теория заттың күйлерін жөне ондағы байқалатын құбылыстарды молекулалар арасында әсер ететін күштермен байланыстырады. Молекулааралық күштердің табиғаты эксперименттік зерттеулер мен теориялық болжаулар нәтижесі арқылы айқындалады. Мысалы, газдардың сұйыққа айналуы, үлкен қашықтықтарда молекулалар арасында тартылыс күштері, ал сұйықтың сығылуға қатты қарсылығы, жақын қашықтықта тебу күштері болатынын дәлелдейді жөне қашықтыққа қағысты бұл күштер қатты өзгереді.

Молекулааралық күштерді *жақыннан әрекеттесу* жөне *алыстан әрекеттесу* деген екі топқа бөледі. Жақыннан әрекеттесу күштерін валенттік күштер немесе химиялық күштер деп те атайды. Молекулалар соншалықты жақындасқанда, тіпті олардың сыртқы электрондық бұлттары бүркелген кезде, тебу күштері пайда болады. Молекулалық өлшемдерінен үлкен қашықтықта молекулалар бірін-бірі тарта бастайды, демек тартылыс күштер пайда болады.

Молекулааралық күштердің теориясы молекулалық физиканың арнайы бөлімдерінде талқыланады.

## 2. ТЕПЕ-ТЕҢДІК МАКРОПАРАМАТРЛЕРІ. ҚЫСЫМ МЕН ТЕМПЕРАТУРА

### 2.1. Термодинамикалық тепе-теңдік. Локалдық термодинамикалық тепе-теңдік

#### 2.1.1. Негізгі анықтамалар мен түсініктемелер

Механикада берілген нақты денелерді материялық нүктелер ретінде қарастыруға болатындығымен таныспыз. Механикалық жүйе тепе-теңдік күйде болады, егер ондағы барлық материялық нүктелердің жылдамдықтары мен үдеулері нөлге тең болса. Анықтама бойынша, онда әр материялық нүктеге кез келген уақытта әсер ететін қорытқы күш нөлге тең болуы қажет. Бұл шарт орындалмаса, жүйенің механикалық тепе-теңдік күйі бұзылады.

Бұған қарағанда, термодинамикалық тепе-теңдіктің сипаты мүлде басқаша болады. Сондықтан, термодинамикалық тепе-теңдікті сипаттау үшін термодинамикалық жүйенің анықтамасы жайында келісіп алғанымыз жөн.

*Термодинамикалық жүйе* деп өзара және сыртқы қоршаған ортамен энергия және массамен алмасуға қабілетті денені немесе денелер жиынтығын атайтын боламыз.

Кез келген материялық дене орасан көп микробөлшектерден, молекулалардың үлкен жиынтығынан тұрады. Мұндай денелерді *макроскоптық жүйе* дейді. Макроскоптық жүйелердің өлшемдері әрқашан да атом мен молекула өлшемдерінен едәуір үлкен. Бұл туралы біз жоғарыда бірінші бөлімде айтып кеткенбіз.

Термодинамикалық жүйені сипаттайтын барлық макроскоптық белгілерін *макроскоптық параметрлер* деп атайды. Оларға, мысалы, тығыздық, көлем, қысым, концентрация және т.б. жатады.

Макроскоптық параметрлер *сыртқы* және *ішкі* болып бөлінеді. Қарастырып отырған жүйеге кірмейтін сырттағы денелердің макросипаттары сыртқы параметрлерге жатады.

Термодинамикалық *жүйенің күйін* тәуелсіз макроскоптық параметрлер жиынтығы анықтайды. Жүйенің бұрынғы өткен жайттарына тәуелсіз және тап осы кездегі күйін толық анықтайтын шамаларды *күй функциялары* дейді.

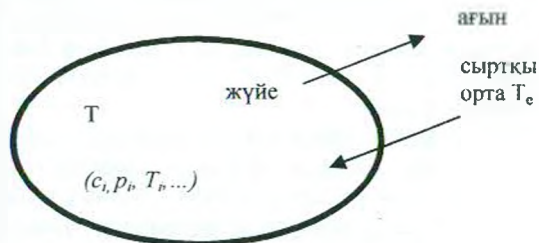
Егер жүйенің параметрлері уақыт бойынша өзгермесе, оның күйін *стационарлық* деп атайды.

Сонымен, жүйенің термодинамикалық күйін, оның барлық қасиеттерінің жиынтығы анықтайды.

## 2.1.2. Термодинамикалық тепе-теңдік

Сөйтіп, термодинамикалық тепе-теңдіктің механикалық тепе-теңдіктен өзгешелігі, термодинамикалық жүйеге кіруші молекулалардың теңдестірілмеген өзара әрекет күштерінің әсерінен хаосты бейбәрекет үздіксіз қозғалысына байланысты. Бұл жағдайда молекулалардың жылулық қозғалысы әсерінен жүйе мен сыртқы орта арасында энергия немесе масса алмасуы байқалады. Сондықтан, жүйе термодинамикалық тепе-теңдікте болу үшін, онда алмасуға жауапты параметрлері жүйенің ішінде және қоршаған сыртқы ортада бірдей болуы қажет.

Мысалы, қабырғалары жылуды өткізетін, ал массаны өткізбейтін ыдыстың ішінде жүйе орналасқан делік. Онда жүйе мен сыртқы ортаның жылумен (энергия) алмасуы олардың температураларына байланысты (2.1-сурет) болады.



2.1-сурет. Ашық жүйе

Егер осы ыдыстағы жүйені өз бетіне қалдыратын болсақ, онда температура қалыптасып, жүйенің кез келген нүктесінде кез келген уақытта

$$T = T_i = T_e, \quad (2.1)$$

мұндағы  $T_i$  – жүйенің температурасы (ішкі параметр),  $T_e$  – жүйені қоршаған ортаның температурасы (сыртқы параметр),  $T$  – жүйенің тепе-теңдік температурасы.

(2.1) бойынша жүйенің барлық нүктелері  $T$  мәнін қабылдайды – жүйе тепе-теңдік күйге ауысады. Температураның  $T$  мәні жүйе сыртқы әсердің нәтижесінде тепе-теңдік күйден ауысқанға дейін өзгермей қалады.

Сонымен, жүйенің *термодинамикалық тепе-теңдік күйі* деп жүйенің барлық параметрлері, сыртқы жағдайлар өзгермей қалған кезде уақыт бойынша тұрақты болатын, белгілі мәндерін сақтайтын күйін айтады.



Термодинамикалық жүйе деп термодинамикалық тепе-теңдік күйде болатын макрожүйелерді атап кеткен. Тепе-теңдік күйде жүйені сипаттайтын шамаларды *термодинамикалық параметрлер* деп атайды.

### 2.1.3. Локалдық тепе-теңдік

Егер термодинамикалық жүйе қоршаған ортамен әсерлеспесе, демек энергия және массамен алмасуы болмаса, оны *оқшауланған* жүйе дейді. Жүйе оқшауланған болуы мүмкін, бірақ оның жеке бөліктері өзара әсерлесуі мүмкін. Демек, масса және энергиямен өзара алмасатын мұндай жүйелер бөліктері *ашық* жүйелер болады (2.1-сурет). Бұл жағдайда аса маңызды “локалдық теп-теңдік” деген ұғымды пайдаланады.

Егер теп-теңдік шарттары жүйенің тек қана белгілі бөлігінде жүзеге асырылса, онда *локалдық* (латынның *localis* – жергілікті, осы орынның өзіне тән) тепе-теңдік күйі байқалады. Онда локалдық макропараметрлер деген ұғымдарды қолдануға болады. Олар жүйенің қарастырып отырған бөлігіне және белгілі уақыт интервалына қатысты анықталады.

Әр түрлі жүйенің локалдық бөліктерінде, (физикалық элементар көлемдерінде) бір немесе бірнеше жүйенің макропараметрлері (тығыздық, температура және т.б.) бірдей болмаса, онда жүйе тепе-теңдіксіз күйде болады және онда тасымалдау процестері байқалады.

Сонымен, егер оқшауланған жүйе тепе-теңдік күйде болса, онда бұндай жүйенің әрбір бөлігіндегі қысымы мен температурасы бірдей болады. Бұл шарт біртекті және біртекті смес (көпфазалық) оқшауланған тепе-теңдікті күйдегі жүйелерде дәл орындалады. Ондай болса, егер жүйе, мысалы, көлемдері  $V_1$  және  $V_2$  екі бөлікке болінсе, толық көлемі  $V = V_1 + V_2$ , тепе-теңдік күйде температуралары  $T_1 = T_2$ , қысымдары  $p_1 = p_2$  бір-біріне тең болады.

### 2.1.4. Процесс

*Процесс* (латынның *processus* – өту, жылжу, алға басу) деген термин өте кең қолданылады. Егер жүйенің кейбір параметрлері уақыт бойынша өзгертін болса, онда мұндай жүйеде процесс өтіп жатыр дейді. Бұл жағдайда процесс деп құбылыстың бір уақыт ішінде дамуын, өзгеруін, жүрісін айтуға болады. Мысалы, массаның тасымалдауы байқалады, бұны диффузиялық процесс өтті деп айтады немесе жүйенің қоршаған ортамен жылу алмасуын да процесс дейді. Келтірілген мысалдардың біріншісінде заттың концентрациясы



өзгереді, екіншісінде температурасы өзгереді, мұндағы концентрация және температура макропараметрлер болады.

*Процесс* деп жүйенің күйінің өзгерісін де айтады. Жүйенің бір күйден екінші күйге өтуі, жүйенің тепе-теңдік күйден шығуымен байланысты болады. Демек, жүйе қандай да бір процесс жүрген кезде тепе-теңдік емес күйлерінің тізбегінен өтеді.

Тепе-теңдік күйлердің үздіксіз тізбегінен құрылған процесс *тепе-теңдік процесс* деп аталады. Тепе-теңдік процесс кезінде жүйенің барлық макропараметрлері өте баяу, физикалық шектеусіз баяу, болымсыз өзгереді, әр түрлі нүктелеріндегі параметрлердің мәні, мысалы, қысым болса, қайсыбір орташа ( $\rho$ ) мәніне жақын болады. Бұл айтылғандардан, тек шектеусіз баяу өтетін процесс тепе-теңдік процесс бола алады.

Егер тепе-теңдік күйінен жүйе шығарылып және еркіне жіберілсе, онда ол біраз уақыттан кейін қайтадан тепе-теңдік күйіне оралады. Жүйенің тепе-теңдіксіз күйінен тепе-теңдік күйіне өту процесі *релаксация* деп аталады, ал жүйенің тепе-теңдік күйге оралу уақытын – *релаксация уақыты* дейді.

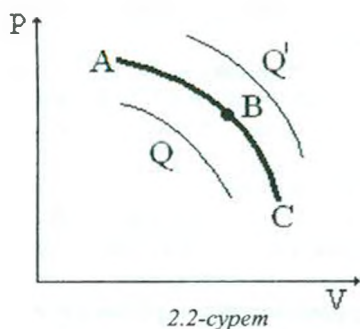
Термодинамикалық жүйеде өтетін процестің жылдамдығы релаксация жылдамдығынан едәуір кіші делік, онда бұл процестің кез келген кезеңінде барлық параметрлер мәндері теңеліп үлгереді. Сондықтан мұндай процесс бір-біріне шексіз жақын тепе-теңдік күйлердің тізбегінен тұрады. Осындай жеткілікті баяу процестерді *квазистатикалық* немесе *тепе-теңдік* деп те атайды.

Жүйелердің күйлері мен процестерін бейнелеу үшін графиктік әдісті қолданады. Біртекті жүйе күйлері нүктелермен белгіленеді, ал процестерді  $P-V$ -,  $V-T$ - және т.б. жазықта сәйкес сызықтар бейнелейді. Айта кету керек, тек қана тепе-теңдік күйлер мен процестерді графиктік бейнелеу мүмкін. Осындай да тепе-теңдік күй әр мезетте макропараметрлердің белгілі бір мәнімен сипатталатын болады.

Тепе-теңдік күй және тепе-теңдік процесс ұғымдары молскулалық физикада маңызды орын алады.

Әрине, барлық нақты процестер тепе-теңдіксіз, сондықтан олар тепе-теңдік күйге белгілі дәрежеде жуықтауы мүмкін. Сондықтан тепе-теңдік процесі уақыт бойынша қайтымды. Жүйе тура бағытта қандай күйлерден өтсе, кері процесте сондай күйлер тізбегінен өтуі қажет. Осындай тепе-теңдік процестерді *қайтымды* теп атайды. Мысалы, жүйе ABC өзгерістерге ұшырады делік (2.2-сурет). Бұл өзгерістер қайтымды болады: а) егер кері CBA бағыттағы өзгерістер сондай алдындағы тура бағыттағы мәндеріне сәйкес келсе;

б) қоршаған ортамен не жылу, не затпен алмасып және жұмыс өндірсе, онда кері бағыттағы процестің CBA бөліктерінде сондай



мөлшерде жүйе не жылу, не зат шығарады да, жұмыс орындалады. Мысалы, ABC жолында жүйе  $Q$  жылу мөлшерін алды делік, онда кері CBA-мен қайтқанда, ол тура сондай  $Q$  мөлшерде жылуды шығаруы (беруі) қажет.

Осы екі шарттарды қанағаттандырмайтын өзгерістердің барлығы *қайтымсыз процестер* деп аталады. Табиғатта өтетін барлық процестер қайтымсыз.

## 2.2. ТЫҒЫЗДЫҚ

Термодинамикалық жүйенің  $\Delta V$  көлеміндегі қасиетінің мөлшерін  $\Delta Q$  деп белгілейік.  $\Delta V$  көлемдегі қасиеттің  $q$  тығыздығын  $\Delta Q$  мөлшерін осы көлемнің  $\Delta V$  шамасына қатынасы түрінде анықтайды:

$$q = \frac{\Delta Q}{\Delta V}. \quad (2.2)$$

$\Delta V$  жүйенің толық  $V$  көлемінің бөлігі, сондықтан  $V$ -дағы қасиеттің мөлшерін (2.2) өрнекті интегралдау арқылы табамыз:

$$Q = \int_V q dV, \quad (2.3)$$

мұндағы  $dV$  – жүйенің шексіз кішкене бөлігінің көлемі.

$V$  көлемдегі газ массасы  $m_0$  біркелкі молекуладан құралған делік. Молекулалар саны  $N$ . Онда (1.8) өрнегін қолданып, газдың  $V$  көлеміндегі массасын былай табамыз:

$$m = m_0 N. \quad (2.4)$$

Бірлік көлемдегі газдың массасының тығыздығын  $\rho$  деп белгілейді. Онда (2.2) және (2.4) өрнектерге сүйеніп,

$$\rho = \frac{m}{V}, \text{ кг/м}^3 \quad (2.5)$$

деп жаза аламыз.

Бірлік көлемдегі молекулалар саны немесе сандық тығыздығы (2.2) бойынша мынаған тең болады:

$$n = \frac{N}{V}, 1/\text{м}^3 \quad (2.6)$$

$\rho$  және  $n$  байланысты, оны (2.4) және (2.5) өрнектерін ескеріп, анықтаймыз:

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{m_0 N}{V} = m_0 n. \quad (2.7)$$

Осыдан, массалық тығыздық бір молекула массасын сандық тығыздыққа көбейту арқылы анықталады және ол бірлік көлемдегі молекулалар санына тура пропорционал болады. Егер заттың  $\rho$  тығыздығы белгілі болса, онда (2.3) формула бойынша барлық  $V$  көлемдегі оның толық массасы

$$m = \int_V \rho dV \quad (2.8)$$

болатындығы анық.

Егер заттың қасиеті оның бірлік массасына қатысты анықталса, онда оны *меншікті* қасиет деп атайды. Мысалы, меншікті көлем  $\nu$  төмендегі өрнек арқылы табылады:

$$\nu = \frac{V}{m}, \quad (2.9)$$

мұндағы  $V$  – газдың көлемі,  $m$  – газдың массасы.

2.5) ескерсек, онда меншікті көлем  $\nu = \frac{1}{\rho}$  тығыздыққа кері пропорционал болады.

Заттың бір мольіндегі қасиеті *мольдік* деп аталады. Мысалы, мольдік масса немесе мольдік көлем. Температурасы мен қысымы бірдей идеал газдардың мольдік көлемдері бірдей болады. Мысалы, қалыпты жағдайда, температура  $0^\circ\text{C}$  және қысымы  $760 \text{ мм с.ы.баг.}$  болғанда, бір моль идеал газдың көлемі  $22,4136 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$  болады.

### 2.3. Концентрация

Жалпы жағдайда кез келген агрегаттық күйде бір зат екінші заттың ортасында немесе бірнеше заттардың ішінде бірқалыпты бөлініп таралуы мүмкін. Мұндай заттың араласуына газдар қоспасы, сұйықтар ерітіндісі, қатты денелер ерітіндісі (қорытпалар) және аралас кристалдар жатады.

Бірнеше заттың араласуын бір заттың молекулаларының екіншісінің

ішінде қаралайым таралуы деп түсінуге болмайды, негізінде мұндай араласу әр түрлі молекулааралық әрекеттесулерге байланысты болады.

Қоспа (ерітінді, қорытпа) құрамындағы затты *компонент* (латынның *componens* – құраушысы) деп атайды. Қоспаның қосылыс сандық құрамын әр түрлі тәсілдер арқылы анықтайды. Қоспаның бірлік массасындағы немесе бірлік көлеміндегі зат компоненттерінің мөлшерін *концентрация* деп атайды. Концентрация әдетте, қоспаның компоненттерінің салыстырмалы мөлшерін сипаттайтын шама болады. Сондықтан, ол % процентпен немесе компоненттің массалық немесе мольдік үлесімен анықталуы мүмкін.

Қоспадағы заттың физикалық қасиеттері компоненттердің қасиеттерімен тығыз байланысты. Сол себептен қоспадағы заттың концентрациясын білуіміз өте қажет.

Молекулалық физикада концентрацияның бірнеше түрлері қолданылады.

Осы айтылғандардан, (2.5) және (2.6) өрнегімен анықталған массалық және сандық тығыздықтар көлемдік концентрация қатарына жатады. Мұндай концентрациялардың өлшем бірліктері болады. Мысалы,  $\rho$  массалық тығыздықтың бірлігі  $кг/м^3$ , ал  $n$  – сандық тығыздықтың –  $1/м^3$  болады.

Көптеген физикалық мәселелерді қарастырғанда өлшемсіз концентрацияны қолдану ыңғайлы.

Қоспадағы  $i$  – компоненттің мольдік үлесі немесе салыстырмалы мольдік концентрациясы  $x_i$  деп, осы компоненттің  $v_i$  мольдер санының барлық қоспаның компоненттерінің мольдер санына

( $v = \sum_{i=1}^k v_i = v_1 + v_2 + v_3 + \dots + v_k$ ) қатысы арқылы анықталатын шаманы айтады, демек

$$x_i = \frac{v_i}{\sum_{i=1}^k v_i} = \frac{v_i}{v}$$

немесе

$$x_i = \frac{N_i}{\sum_{i=1}^k N_i} = \frac{N_i}{N}, \quad (2.10)$$

мұндағы  $N_i$  –  $i$  – компоненттің бөлшектер саны,  $N$  – жалпы молекулалар саны,  $k$  – компоненттер саны.

Идеал газдар қоспасы үшін мольдік үлесі компоненттердің парциал қысымдары  $p_1, p_2, p_3, \dots$ , және қоспаның жалпы қысымы  $p$  арқылы анықталуы мүмкін:

$$x_i = \frac{p_i}{\sum_{i=1}^k p_i} \quad (2.11)$$

Қоспаға кіретін заттың қайсыбір компонентінің дәл сол қоспадағыдай мөлшерде ыдыста жалғыз өзі қалған кездегі  $p_i$  қысымы, газ қоспасының сол компонентінің *парциал қысымы* деп аталады. Онда, газ қоспасының жалпы  $p$  қысымы қоспаның компоненттерінің парциал қысымдарының қосындысына тең болады:

$$p = p_1 + p_2 + p_3 + \dots = \sum_{i=1}^k p_i \quad (2.12)$$

Сөйтіп, идеал газ қоспасының жалпы қысымы (2.12)-ші формуламен анықталады, оны *Дальтон заңы* дейді.

Идеал газдың қоспалары да кәдімгі идеал газ болып келеді.

Осы айтылғаннан, идеал газ қоспасының кез келген компонентінің парциал қысымы, оның қоспадағы мольдік үлесінің қоспаның жалпы қысымының көбейтіндісіне тең болады:

$$P_i = x_i \sum_{i=1}^k p_i = x_i p \quad (2.13)$$

Салыстырмалы мольдік концентрацияны бірлік көлемдегі  $n_i$  молекулалар саны арқылы есептеуге болады:

$$x_i = \frac{v_i}{v} = \frac{N_i}{N} = \frac{n_i}{n} \quad (2.14)$$

мұндағы  $n = \sum_{i=1}^k n_i$ .

Кең тараған  $i$  – компоненттің массалық үлесі немесе салыстырмалы массалық концентрациясы былай анықталады:

$$c_i = \frac{\rho_i}{\sum_{i=1}^k \rho_i} = \frac{\rho_i}{\rho} \quad (2.15)$$



мұндағы  $\rho_i - i$  – компоненттің тығыздығы,  $\rho = \sum_i \rho_i$  – қоспаның тығыздығы.

Қоспаның салыстырмалы концентрациясының қосындысы бірге тең болады, демек

$$\sum_{i=1}^k x_i = 1 \text{ немесе } \sum_{i=1}^k c_i = 1. \quad (2.16)$$

Қоспалардың қасиеттерін қарастырғанда әр түрлі араласу ережелерін қолданады.

Мысалы, қоспаның құрамында екі компонент бар делік, онда  $\rho = \sum_i \rho_i$  қоспаның тығыздығын таза компоненттердің  $\rho_1$  және  $\rho_2$  тығыздықтары арқылы былай анықтауға болады:

$$\rho = \frac{l}{\frac{x_1}{\rho_1} + \frac{x_2}{\rho_2}}. \quad (2.17)$$

Қоспадағы  $i$  компоненттің мольдік көлемдік концентрациясы мына түрде анықталады:

$$C_i = \frac{v_i}{V}, \text{ моль/м}^3 \quad (2.18)$$

мұндағы,  $V$  – газдың көлемі,  $v_i$  – мольдер саны  $i$  – компоненттің.

Идеал газдың қоспалары үшін заттың көлемдік және салыстырмалы мольдік концентрациялары дәл келеді.

#### 2.4. Газдың қысымы. Молекула-кинетикалық теорияның негізгі теңдеуі

Газдағы молекулалар қозғалысын толық сипаттау үшін, олардың өзі орналасқан ыдыстың қабырғасымен соқтығысу мәселесін шешу қажет. Бұл мәселені шешу, біздің алға қойғалы отырған мақсатымыз, газдың ыдыс қабырғаларына түсіретін қысымын және осы қысым сияқты макроскоптық параметрлердің газдың сипаттамаларымен байланысын түсіндіру болып табылады.

Газдағы молекулалар арақашықтығы олардың өлшемдерінен (молекула диаметрі) әлдеқайда үлкен. Бір ізділік соқтығысу аралығында молекулалар қозғалысы ешбір әсерсіз өтеді. Сондықтан, әрбір молекула ізінше соқтығысу аралығында еркін жол жүреді.

Біз идеал газды қарастырамыз. Онда молекулалық күштер ескерілмейді, газдың молекулалары материялық нүктелер деп есептеледі. Мұндай молекулалар уақытының басым көпшілігін еркін қозғалыста өткізеді, тек кейде бір-біріне немесе өзі орналасқан ыдыстың қабырғаларына серпімді соқтығысады. Газ тепе-теңдік күйде, онда барлық  $N_i$  - молекулалар жылдамдығы бірдей және декарт координаттар жүйесінің үш осьтері бойымен  $1/6$  бөлігі оң бағытта, ал  $1/6$  бөлігі кері бағытта қозғалады. Қозғалыс бағыттарының ықтималдығы бірдей.

Ыдыстың қабырғасына молекула абсолютті серпімді соққан кезде, ол оған сан мәні өз импульсінің өзгерісіне тең импульс береді. Бұл соққылар саны өте көп және ыдыс қабырғаларының беттерінде бірыңғай таралады. Сондықтан қабырғаға әсер ететін үздіксіз күшті ұдайы өндіреді. Өйткені, механикадан білетініміздей, Ньютонның екінші заңы бойынша, импульстің уақытқа байланысты өзгерісі қабырға бетінің  $dS$  элементіне әсер ететін күшті береді. Бұл күштің бағыты және шамасы молекулалар соққылары есебінен қабырғаға импульстің берілу жылдамдығына тең.

Жалпы анықтамасы бойынша, қысым  $S$  бетке әсер ететін күштің нормаль құраушысының  $S$  -ке қатынасы арқылы анықталады, демек

$$p = \frac{F_n}{S} \quad (2.19)$$

Кез келген бетке түсірілген күштің нормаль компоненті оң таңбалы болады. Ыдыстың қабырғасының беті газ молекулаларына қарама-қарсы және тең күшпен әсер етеді.

Ыдыстың қабырғаларына газдың түсіретін қысымы – газдың негізгі қасиеттеріне жатады. Газ осы қысымы арқылы өзінің ыдыстың ішінде болуын байқатады.

Ыдыстың қабырғаларына газдың түсіретін қысымын, XVIII ғ. Д.Бернулли молекулалардың қабырғаға соқтығысып, одан шағылғандағы берілген уақыт бойынша орташаланған импульсі деп қарастырған. Механика заңдары газдың барлық молекулаларының әсерінен туындаған орташа күшті табуға мүмкіндік береді, демек осы көзқарасқа сүйеніп газдың қысымын есептеуге болады.

Сонымен, осы айтылғандарды ескеріп, мысалы  $Ox$ -осіне перпендикуляр ыдыстың  $ds$  қабырғасына түсірілген қысымды анықтайық (2.3-сурет). Ыдыстағы газ қоспасы  $i = 1, 2, 3, \dots, r$  компоненттен құралған, оның толық массасы  $m$  және ыдыс көлемінің бірлігіндегі молекулалар саны  $n$  мына түрде анықталады:

$$m = m_1 + m_2 + \dots + m_r = \sum_{i=1}^r m_i \quad (2.20)$$

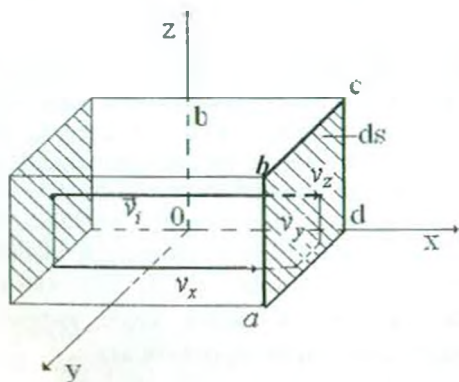
$$n = n_1 + n_2 + \dots + n_r = \sum_{i=1}^r n_i$$

мұндағы  $n_i$  – бірлік көлемдегі  $i$  компоненттің сандық тығыздығы,  $m_i$  – компоненттің массасы.

Әр  $r$  – компоненттердің молекулаларының жылдамдығы әр түрлі.  $v_i$  –  $OX$  осі бағытындағы  $n_i$  молекулалардың орташа жылдамдығы. Ыдыстың  $abcd$  қабырғасы  $OX$  осіне перпендикуляр (2.3-сурет).  $v_{ix}$  –  $OX$  осіне  $\vec{v}_i$  жылдамдық проекциясы (2.4 а-сурет). Мұндағы  $dS$  аудан  $abcd$  қабырғаның элементі. Қабырғаға соқтыққанға дейінгі  $i$  – молекуланың импульсі  $m_{0i}v_{ix}$ ,  $dS$  ауданға соқтыққаннан кейін молекуланың импульс таңбасы өзгереді, оның себебі  $\vec{v}_i^*$  бағыты  $\vec{v}_i$  жылдамдық бағытына кері. 2.4 б-суретте  $dN_i$  молекулалар орналасқан цилиндр көрсетілген, ондағы молекулалар  $dS$  бетті  $d\tau$  уақытта қиып өтеді. Бұл цилиндрдің ұзындығы  $v_i d\tau$ , көлемі  $(\vec{n} \cdot \vec{v}_i) dS d\tau$ .  $\vec{n}$  – сыртқы бірлік нормаль (вектор)  $dS$  бетке түсірілген. Соқтығысу серпімді, сондықтан  $|\vec{v}_i| = |\vec{v}_i^*|$ . Сөйтіп, молекула импульсінің өзгерісі мынаған тең болады:

$$-m_{0i}v_{ix} - m_{0i}v_{ix} = -2m_{0i}v_{ix} \quad (2.21)$$

$d\tau$  уақытта  $dS$  элементіне осы  $OX$  бағытта қозғалып келе жатқан  $i$  – компонентінің  $dN_i$  молекулалары соқтығысады.



2.3-сурет

$dN_i$  молекула саны – биіктігі  $v_{ix} d\tau$ , табаны  $dS$  цилиндрдің ішінде жатады (2.4 б-сурет). Бұл цилиндрдің көлемі  $dV = v_{ix} d\tau dS$ , ал көлем бірлігінде  $n_i$  молекула бар, сондықтан

$$dN_i = \frac{1}{2} n_i v_{ix} d\tau dS \quad (2.22)$$

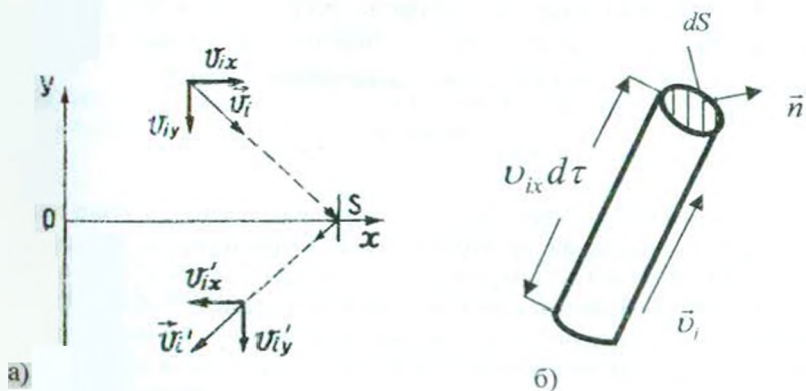
Мұндағы  $\frac{1}{2}$  – коэффициент хаосты қозғалыстың күйінің сақталу есебінен пайда болды, осыған орай қанша молекула қабырғамен соқтығысады, соншасы одан тойтарылып кері қайтады.

Осы  $dN_i$  соқтығысулар санын әрбір соқтығысудағы импульстің өзгерісіне ( $-2m_{0i}v_{ix}$ ) көбейтіп,  $d\tau$  уақытта қабырғаның  $dS$  элементіне берілетін қосынды  $dK_{ix}$  импульсты анықтаймыз:

$$dK_{ix} = -2m_{0i}v_{ix}dN_i = 2m_{0i}v_{ix} \frac{1}{2} n_i v_{ix} d\tau dS \quad (2.23)$$

Керісінше,  $dS$  бет газға қарама-қарсы бағытталған және тең қысым түсіреді, демек қабырға жағынан газға  $\vec{F}$  серпімді күш әсер етеді. Ньютонның 2-ші заңы бойынша  $\vec{F}d\tau$  күш импульсі қабырғамен молекулалардың соқтыққандағы берген импульсінің өзгерісіне тең, яғни

$$dK_{ix}^* = F^* dt^* \quad (2.24)$$



2.4-сурет

Ескере кету кажет, мұндағы  $d\tau$  – молекуланың  $dS$  ауданға ұшып жету уақыты, ал  $dt^*$  молекуланың қабырғамен өзара әрекеттесу уақыты. Негізінде  $d\tau \neq dt^*$ . Бірақ,  $dS$ -ке түсірілген күштің әсерін орташалауға болады, демек статистикалық заңдылықтарын соқтығысу кезінде ескеріп

$$dK_{ix}^* = dK_{ix} \quad (2.25)$$

тең болады деп болжаймыз.

Барлық  $i$  топтар бойынша  $dK_{ix}$ -ті қосайық:

$$K_x = \sum_{i=1}^r dK_{ix} = m_0 \sum_{i=1}^r n_i v_{ix}^2 dS d\tau = m_0 n v_x^2 S \tau \quad (2.26)$$

және  $m_{0i} = m_0$  деп есептейік. Ньютонның 2-ші заңы бойынша  $\tau$  уақыт аралығында  $S$  ауданға  $OX$  осі бағытта берілетін  $K_x$  импульсті анықтаймыз:

$$K_x = F\tau. \quad (2.27)$$

Сонымен,  $\tau$  уақыт бойынша орташаланған немесе бірлік уақытта қабырғаға берілетін импульстің қосындысы мынаған тең болады:

$$F = K_x = m_0 n v_x^2 S, \quad (2.28)$$

мұндағы  $v_x^2$  –  $OX$  бағытында қозғалатын молекулалардың жылдамдығының квадраты.

Осы қосынды импульс қабырғаға әсер ететін күшті Ньютонның екінші заңы бойынша анықтайды. Онда газдың қысымы қосынды  $K_x$  импульстің  $S$  ауданға қатысымен анықталады, демек

$$P = \frac{F}{S} = \frac{m_0 n v_x^2 S}{S} = m_0 n v_x^2. \quad (2.29)$$

Бірақ айта кету керек, молекулалар саны қисапсыз және жылдамдықтары да сондай-ақ әр түрлі болады. Сондықтан, бұл мәселе дара молекуланың қозғалысымен емес, орасан сан бөлшектерінің әрекеттесуінен пайда болатын ерекше заңдылықтармен байланысты. Бұл көптеген бөлшектерге ортақ заңдылықтар жеке-жеке молекулаға тән емес. Сондықтан көпбөлшекті жүйелерді зерттеуінің математикалық әдістері ерекше болады.

Сол себептен, бұндай талаптарды тек ықтималдықтар теориясы қанағаттандырады.



Орасан көпсанды молекулалар әсерін зерттегенде, жеке молекуланың қасиетін ескерудің қажеті жоқ.

Осы айтылғандардан (2.28) және (2.29)-шы өрнектеріндегі газ молекулаларының  $v_x$  жылдамдықтарының проекциялары бірдей деп болжанады. Шынында, молекулалардың  $\bar{v}$  жылдамдықтары және олардың  $OX$  осіне проекциялары әр түрлі болады. Тепе-теңдік күйдегі болатын жүйедегі молекулалардың жылдамдықтарының үлестірілуін біз келесі бөлімде қарастырамыз.

Жалпылай алғанда, молекулалардың жылдамдықтары кездейсоқ шама, сондықтан, үлестірілу заңы бойынша  $v_x^2 = \overline{v_x^2}$ , демек жылдамдықтың квадратының орташа мәні қолданылады. Осыған орай (2.28) формулаға кіретін  $v_x^2$  жылдамдық құраушысы оның орташа мәнімен  $\overline{v_x^2}$  ауыстырылады.

Осыған орай,  $OX$  бағытында перпендикуляр  $S$  бетке газдың түсірген  $p$  қысымы (2.9 өрнек) былай анықталады:

$$p = nm_0 \overline{v_x^2}. \quad (2.30)$$

Әр молекуланың  $v$  жылдамдығы оның координаттар осьтеріне қатысты құраушылары арқылы былай жазылады:  $v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$ , сондықтан

$$\overline{v^2} = \overline{v_x^2 + v_y^2 + v_z^2} = \overline{v_x^2} + \overline{v_y^2} + \overline{v_z^2} \quad (2.31)$$

Молекулалық қозғалыс хаосты, сол себептен жылдамдықтардың белгілі бағыттары анықталуы мүмкін емес, сондықтан олардың проекцияларының квадраттарының орташасы бір-біріне тең болады, демек  $\overline{v_x^2} = \overline{v_y^2} = \overline{v_z^2}$ .

Осы айтылғандарды ескеріп, жылдамдықтың  $x$  құраушысының орташа мәні былай анықталады:

$$\overline{v_x^2} = \frac{1}{3} \overline{v^2}. \quad (2.32)$$

(2.31)-ші формула бойынша анықталған  $\overline{v_x^2}$  мәнін (2.30)-шы өрнекте алмастырып, өте маңызды формуланы аламыз:

$$p = \frac{1}{3} nm_0 \overline{v^2}. \quad (2.33)$$

Осы (2.33) теңдеу элементар молекула-кинетикалық теорияның негізгі теңдеуі деп аталады.

(2.33)-тің оң жағын екіге көбейтіп және бөліп, былай жазамыз:

$$p = \frac{2}{3} n \frac{\overline{m_0 v^2}}{2}, \quad (2.34)$$

мұндағы  $\frac{\overline{m_0 v^2}}{2} = \overline{E_0}$  – бір молекуланың орташаланған кинетикалық энергиясы болады.

Онда қысымды анықтайтын (2.34) өрнек мына түрде жазылады:

$$p = \frac{2}{3} n \overline{E_0}. \quad (2.35)$$

Осы (2.35)-ші өрнекті *Бернулли теңдеуі* деп атайды.

Сонымен, қысым бірлік көлемдегі молекулалардың ілгерілемелі қозғалысының кинетикалық энергиясының үштен екісіне тең болады.

(2.35)-ші теңдеуден  $n$  тұрақты болғанда, қысым молекуланың  $\overline{E_0}$  ілгерілемелі қозғалысының орташа кинетикалық энергиясына пропорционалдығы шығады.  $n = \frac{N}{V}$  екенін ескеріп, осы теңдеуді былай жазамыз:

$$p = \frac{2}{3} \frac{N \overline{E_0}}{V}, \quad (2.36)$$

мұндағы  $N \overline{E_0} = E$  – газдағы  $N$  молекуланың толық энергиясы.  $E$  энергияның газдың  $V$  көлеміне қатысы

$$\frac{E}{V} = \varepsilon \quad (2.37)$$

энергия тығыздығы немесе ол бірлік көлемдегі газдың энергиясын анықтайды. Олай болса, (2.36) теңдеуді мына түрде жазуға болады:

$$p = \frac{2}{3} \frac{E}{V} = \frac{2}{3} \varepsilon, \quad (2.38)$$

мұндағы  $\varepsilon$  – энергия тығыздығы.

Осыдан, газдың қысымы молекулалардың ілгерілемелі қозғалысының энергиясы тығыздығының үштен екісіне тең болатынын анықтаймыз. Сөйтіп, біз өте маңызды қорытындыларға келіп тірелдік.

(2.33) теңдеу жеке молекулаға қатысты (молекула массасы, молекулалық орташа квадраттық жылдамдық, бірлік көлемдегі молекула саны) шамалар мен газды тұтас дене ретінде сипаттайтын,

қысымның арасындағы байланысты тағайындайды. Қысым тәжірибеде тікелей өлшенетін макроскоптық шама. Сондықтан, осы теңдеу *микро-* және *макроәлемнің* бір-бірімен байланысын анықтайды, басқаша айтқанда, арасындағы *көпір* сияқты болады.

Бұл нәтиже газдың қысымы оның молекулаларының орташа кинетикалық энергиясы арқылы анықталатынын дәлелдейді. Сол себептен, газдың қысымын молекулалардың орасан зор жиынтығымен, олардың ыдыс қабырғасы мен өзара әсерлерінің қосынды нәтижесімен байланысты шама деп түсінуге болады. Сондықтан, мысалы, бір немесе аздаған молекулалар әсерінен қысым түсірілді деген, мағынасыз болады.

Осыған орай, бөлшектердің орасан зор жиынтығының әсерінің қосынды нәтижесі арқылы түсіндіруді талап ететін заттардың байқалатын қасиеттерін *статистикалық сипатқа* ие деп айтады. Статистикалық әдісте жеке молекуланың қозғалысына назар аудармай, тек бөлшектердің орасан зор жиынтығының микрокүйлерін сипаттайтын орташа шамаларды ғана пайдаланады.

Тығыздықтың (2.7)-ші анықтамасын ескеріп, (2.33) теңдеуін мына түрде жазуға болады:

$$p = \frac{1}{3} n m_0 \langle v^2 \rangle = \frac{1}{3} \rho \langle v^2 \rangle. \quad (2.39)$$

Бұл өрнектен газдың молекулаларының орташа квадраттық жылдамдығын анықтауға болады:

$$\bar{v} = \sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{\frac{3p}{\rho}}. \quad (2.40)$$

Осыдан молекуланың орташа квадраттық жылдамдығын нақты тәжірибеде өлшенетін газдың қысымы және тығыздығы арқылы есептеуге болады. Мысалы, қалыпты жағдайлардағы азоттың молекулалары  $\sqrt{\langle v^2 \rangle} = 454 \text{ м/с}$  жылдамдықпен, ал сутегінің  $\sqrt{\langle v^2 \rangle} = 1694 \text{ м/с}$  қозғалады екен.

## 2.5. Температура

### 2.5.1. Температура түсініктемесі. Жылулық тепе-теңдік

Молекула-кинетикалық теорияның негізгі теңдеуі бойынша (2.33 формула) идеал газдың қысымы, оның  $n$  сандық тығыздығына және молекулалардың ілгерілмелі қозғалысының орташа кинетикалық

энергиясына пропорционал болады.  $n$  тұрақты болғанда, газ массасының көлемі өзгермеген кезде, (2.34) теңдеуі бойынша газдың қысымы тек молекуланың орташа кинетикалық энергиясына тәуелді.

Тәжірибеден белгілі, тұрақты көлемдегі газдың қысымын бір ғана тәсілмен өзгертуге болады: немесе қыздырып, немесе суытып. Газды қыздырғанда оның қысымы өседі, ал суытқанда төмендейді. Бұл айтылғандарды тікелей тәжірибеде бақылауға болады. Кез келген заттың ыстық немесе суық болуын сипаттайтын ерекше шаманы *температура* деп атайды. Онда температура заттың жылылық қасиетін сипаттайтын шама болатындығы анық.

Осы айтылғандардан температура заттың құрамындағы жеке молекулалардың орташа кинетикалық энергиясымен байланысты болуын сеземіз. Физикалық шама ретінде температураның ерекшелігін қарапайым тәжірибеден байқауға болады. Жылылығы әр түрлі бірнеше денелерді қатарлап қоюға болады. Мысалы, бізге судың буы судың (сұйық) өзінен ыстығырақ, ал мұздан жылы көрінеді. Бір жағынан, осы заттар бір-бірімен түйісетін (контакт) болса, онда олардың температуралары теңеле бастайды, демек жылылығы бірдей болып, жылулық тепе-теңдік күйге келеді. Термодинамиканың нолдік заңы осы қасиетпен негізделеді. Термодинамика заңдары жайлы алда сөз болатындындығын айта кетейік. Егер бір-біріне тәуелсіз екі  $A$  және  $B$  денелер жеке-жеке үшінші  $C$  денемен жылулық тепе-теңдікте болса, онда олар бір-бірімен дәл осындай жылулық тепе-теңдікте болады. Басқаша айтқанда, жылулық тепе-теңдік жүйенің барлық нүктелерінде температурасы тең болатынын анықтайды. Бұл заң *термодинамиканың нолдік заңы* деп аталады.

Осы айтылғандарды 2.5-сурет бейнелейді. Қасық кеседегі ыстық шаймен тепе-теңдік күйде. Егер біз шайдан қасықты алып, температурасы тура сондай стакандағы суға салсақ, онда қасықтың температурасы өзгермейді делік, онда қасық стакандағы сумен жылулық тепе-теңдікте болады. Сондықтан, кеседегі шай және стакандағы су дәл осындай жылулық тепе-теңдікте, олардың температуралары бірдей деп есептеледі (2.5 в-сурет). Температураны өлшеу тәсілдері осы принципке сүйенеді. Термометр деп температураны өлшейтін аспапты айтады. Мысалы, дене немесе денелер жүйесінде жылулық тепе-теңдік орнамаған делік. Жүйе оқшауланған, онда бұндай жүйе біраз уақыт аралығында өздігінен жылулық тепе-теңдікке келеді. Тәжірибеден белгілі, жылулық тепе-теңдік орналасу процесінде денелердің температуралары өзгеріп, теңеле бастайды, бұл кезде бір денеден екіншісіне жылу беріледі немесе алынады, демек жылу алмасу процесі өтеді.

Физикалық шама ретінде температураны басқа параметрлермен салыстырғанда, оның өзгешелігі бар. Ол өзгешелік температураның аддитивтік



шама еместігі. Кез келген денені ойша бірнеше бөлікке бөлейік, онда тұтас дененің температурасы, оның бөліктерінің температураларының қосындысына тең болмайды. Мысалы, дененің көлемінің барлық бөліктерін қосып есептеуге болады, демек көлем аддитивтік шама.

Температураны өлшеу тәсілдері көне заманнан белгілі. Бұл тәсілдер заттың температурасы өзгергенде оның қасиеттері өзгеретінін пайдаланады.

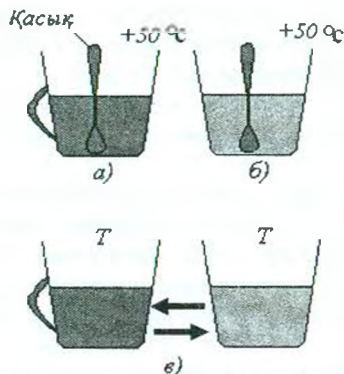
Онда заттың қасиеттерін сипаттайтын шамалар да температура өзгергенде өзгереді. Заттың температурасын өзгерту, оның барлық физикалық қасиеттеріне әсер етеді: сызықтық өлшемдері, олардың серпімділік қасиеттері, өткізгіштердің электрлік кедергілері және т.б. өзгереді. Осы өзгерістердің кез келгенін температураны өлшеу үшін қолдануға болады.

Сондықтан, температураны өлшейтін аспапты, яғни термометрді жасау үшін, қасиеті температураға байланысты үздіксіз және бір-сарынды өзгеретін қандай да бір затты таңдайды, оны *термометрлік зат* деп айтады. Оған қоса заттың қасиетін сипаттайтын белгілі бір шаманы, демек *термометрлік шаманы*, таңдап алуымыз қажет. Мысалы, термометрлік зат – сынап, онда термометрлік шама ретінде оның көлемін алуға болады. Сынаптың көлемінің өзгерісі температураға тура пропорционал, демек сызықтық түрде өзгереді деп есептеледі. Сұйықтың көлемінің температураға қатысты өзгеруі көптеген термометрлерде қолданады.

Термометрлік шаманың температураға тәуелділігін сандық түрде сипаттау үшін, температураның өлшем бірлігін енгізуіміз керек. Температураның өлшем бірлігі ретінде “градус” (латынның *gradus* – адым) тағайындалған. Ол былай анықталады. Еркін түрде алынған екі температура аралығын алып, оны *градус* деп аталатын бірдей бөліктерге бөлеміз де, температураның біреуіне белгілі бір сандық мән тағайындаймыз. Осы арқылы екінші температураның және аралықтағы кез келген температуралардың мәнін анықтауға болады. Сөйтіп, *температуралық шкала* құрылады.

Мысалы, әйгілі Цельсийдің температуралық шкаласында айтылған екі температура (*реперлік нүктелер*) ретінде – мұздың еру температурасы  $T_0$  мен судың атмосфералық қысымда қайнау температурасы  $T_K$  алынған. Осы температуралық интервал бірдей 100 бөлікке бөлінген. Сондықтан, бұл шкаланың градусы былай анықталады:  $1^{\circ}C = \frac{T_K - T_0}{100}$ . Осындай тәсілді қолданып көптеген термометрлер мен температуралық шкала құруға болады.





а – шайы бар кесе  
 б – суы бар стакан  
 в – шай мен кесе және стакандағы су бір бірімен жылулық тепе теңдікте

2.5-сурет

Ғылымның тарихында, мысалы, Реомюр температуралық шкаласы (Париж, 1750 ж.), Цельсий шкаласы (Швеция, 1742 ж.), Фаренгейт шкаласы (Англия, 1724 ж.) орын тапқан. Мысалы, Фаренгейт шкаласы қазіргі заманда АҚШ-та қолданады,  $1^{\circ}\text{F}=5/9^{\circ}\text{C}$ .

Қазіргі термометрия *идеал газдың* шкаласы бойынша негізделген. Бұл термометрлік шкаласы *газ термометрі* көмегімен тағайындалады. Газ термометрі деген идеал газбен толтырылған, қысымын өлшейтін манометрмен жабдықталған жабық ыдыс. Бұл термометрдің термометрлік заты – идеал газ, ал термометрлік шамасы ретінде тұрақты көлем кезіндегі газдың қысымы алынады. Көлемі тұрақты болғанда газдың белгілі массасының қысымының температураға тәуелділігі сызықтық деп есептеледі. Газ термометрінде термометрлік зат ретінде төменгі температурада сутегі немесе гелийді, ал жоғарғы температурада азотты пайдаланады.

Бұл жорамал бойынша судың қайнау және мұздың еру температураларына сәйкес қысымдарының қатысы, осы температуралардың өздерінің қатысына тең болады:

$$\frac{P_K}{P_0} = \frac{T_K}{T_0}, \quad (2.41)$$

мұндағы  $P_K$  – газ термометріндегі идеал газдың судың  $T_K$  қайнау температурасындағы қысымы;  $P_0$  – газ термометріндегі идеал газдың мұздың еруінің  $T_0$  температурасындағы қысымы.

$\frac{P_k}{P_0}$  – қатысы тәжірибеден анықталады. Көптеген өлшеу нәтижелерінен мынандай қатынас табылды:  $\frac{P_k}{P_0} = 1,3661$ . Онда температуралар қатысы да сондай шамаға тең болады:  $\frac{T_k}{T_0} = 1,3661$ .

Градустың өлшемін  $(T_k - T_0)$  айырмасын жүз бөлікке бөліп табады:

Градустың өлшемін  $(T_k - T_0)$  айырмасын жүз бөлікке бөліп табады:

$$T_k - T_0 = 100, \quad \frac{T_k - T_0}{100} = 1^\circ. \quad (2.42)$$

(2.41) және (2.42) өрнектерден мұздың атмосфералық қысымда еритін температурасы  $T_0 = 273,15$  градус, ал судың қайнау температурасы  $373,15$  градус шығады.

Газ термометрімен дененің температурасын өлшеу үшін, денені термометрмен түйістіреді немесе жалғастырады, содан соң жүйеде жылулық тепе-теңдік орналасқаннан кейін, термометрдегі газдың қысымын өлшейді. Сөйтіп, дененің температурасы төмендегі өрнектен табылады:

$$T = \frac{273,15}{p_0} p, \quad (2.43)$$

мұндағы  $p_0$  – еріп тұрған мұздағы термометрдегі газдың қысымы.

Практикада газ термометрі басқа барлық термометрлерді градуирлеу үшін қолданылады.

Идеал газдың температуралық шкаласы бойынша, температураның нольдік мәні газдың қысымы нольге тең болуына сәйкес келеді. Егер термометрлік шкаланың ноль мәнінде термометрлік шама ноль болса, мұндай шкаланы *абсолюттік шкала* деп атайды. Осы абсолюттік шкала бойынша анықталған температура *абсолюттік температура* деп аталады және  $T$  деп белгіленеді.

Сондықтан газ термометрінің шкаласы абсолюттік болады. Осы шкаланы *Кельвин шкаласы* деп те атайды. Кельвин шкаласындағы температураның өлшем бірлігін Кельвин градусы немесе *кельвин* дейді және  $K$  деп белгілейді.

Айта кету керек, төменгі температураның мәні ноль ( $0 K$ ) және негізгі реперлік нүкте ретінде судың  $T_f$  үштік температурасы алынған интервалы арқылы 1954 ж. СИ жүйесінде Кельвин өлшем бірлігі анықталған. Судың үштік нүктесі деген су, су буы және мұз (судың

қатты күйі) тепе-теңдік күйде болатын температурасы. Онда

$$T_{\gamma}-T_{\theta}= T_{\gamma}-0= 273,16$$

деп тағайындалған. Онда

$$1 K= 1/273,16$$

дәл келеді деп алынған. Бұл шкаланы *термодинамикалық температуралық шкаласы* деп атайды.

Кең таралған Цельсий шкаласының градусы Кельвин шкаласының градусымен сәйкестендірілген. Сондықтан,

$$1K= 1^{\circ}C,$$

онда

$$TK= t^{\circ}C+ 273,15K$$

деп жазуымызға болады. Мұндағы, 273,15 саны Цельсий шкаласындағы температураның нөлдік мәні, мұздың атмосфералық қысымда еритін температурасына сәйкес. Цельсий шкаласындағы температура белгісі  $t^{\circ}C$  болады.

**Температураның анықтамасы және қысыммен байланысы.** Жүйенің жылулық тепе-теңдік күйіне өту процесі температураның теңестірілуімен байланысты және тепе-теңдік күйге жеткенде, жүйенің барлық бөліктерінің температурасы және қысымдары бірдей болады.

Сондықтан, жүйеде жылулық тепе-теңдік орналасу процесінде теңелетін шама – температура. (2.33) теңдеуі бойынша жүйедегі бөлшектердің тығыздығы  $n$  тұрақты болса, газдың  $V$  көлеміндегі массасы өзгермейді, онда газды қыздыру (немесе суыту) кезінде, тек оның молекулаларының орташа кинетикалық энергиясы өзгеруі мүмкін. Жылу алмасу процесінде температураның теңелуі, газдағы молекулалардың орташа кинетикалық энергиясының теңелуін білдіреді.

Осыдан, тепе-теңдік күйге өту кезінде, газдың бір бөлігінен екіншісіне энергия беріледі, бірақ тұтас дене ретінде алынған барлық газдың энергиясы теңелмейді, оның тек бір молекулаға қатысты орташа кинетикалық энергиясы теңеліп отырады, демек (2.34) өрнек бойынша

$$\frac{2}{3}n\left(\frac{m_0\langle v^2 \rangle}{2}\right)_1 = \frac{2}{3}n\left(\frac{m_0\langle v^2 \rangle}{2}\right)_2 = \dots \frac{2}{3}n\left(\frac{m_0\langle v^2 \rangle}{2}\right)_k \quad (2.44)$$

теңдігін аламыз. Мұндағы  $i = 1, 2, 3, \dots, k$  – газдың бөліктері.

Осыдан, молекуланың орташа кинетикалық энергиясының өзгерісі температураның өзгерісін сипаттайтыны анық, шынында, бұл энергия температура болып саналуы тиісті. Температура сияқты, молекуланың орташа кинетикалық энергиясы аддитивтік шама емес.

Осындай көз қарасқа сүйеніп, молекулалардың ілгерілемелі қозғалысының орташа кинетикалық энергиясын температура ретінде қарастырып,  $\theta$  деп белгілеп, былай жазамыз:

$$\frac{2}{3} \left( \frac{m_0 \langle v^2 \rangle}{2} \right) = \theta. \quad (2.45)$$

Соңғы (2.45) өрнекті ескерсек, (2.34) теңдеу келесі қарапайым түрде жазылады:

$$p = n\theta. \quad (2.46)$$

Бұл анықтамадағы  $\theta$  температураның өлшем бірлігі градус болуы тиіс. Онда (2.45)-тегі энергияның өлшемін градусқа ауыстыратын коэффициентті кіргізуіміз қажет. Энергияның өлшем бірлігін ауыстыратын коэффициентті  $k$  – деп белгілейді, температураның белгісі  $T$ . Сондықтан,  $\theta = kT$  -ға тең болады, осыны ескере отырып, (2.45)-ші теңдеуді мына түрде жазуға болады:

$$\frac{2}{3} \left( \frac{m_0 \langle v^2 \rangle}{2} \right) = kT.$$

Осыдан

$$\left( \frac{m_0 \langle v^2 \rangle}{2} \right) = \frac{3}{2} kT. \quad (2.47)$$

Бұл теңдеу материялық нүкте деп қарастырып отырған бір молекуланың ілгерілемелі қозғалысының орташа кинетикалық энергиясын анықтайды. Оның орташа квадраттық  $\overline{v^2}$  жылдамдығы кеңістік координаттары бойынша үш  $\overline{v_x^2}, \overline{v_y^2}, \overline{v_z^2}$  құраушыларға жіктелуі мүмкін. Молекулалық қозғалыс хаосты, сондықтан молекуланың энергиясы осы жылдамдықтар құраушылары бойынша біркелкі үлестіріледі, демек әрбіреуіне  $\frac{1}{2} kT$  энергия мөлшері бөлінеді. Мұндағы  $k$  – кәбійткіш энергия өлшемі Дж (джоуль) мен температура өлшемі К

(кельвин) арасындағы қатынасты білдіреді, *Больцман тұрақтысы* деп аталады. Оның мәні тәжірибе арқылы тағайындалған. СИ жүйесінде  $k$  мынаған тең болады:

$$k = 1,380662 \cdot 10^{-23} \text{ Дж/К.} \quad (2.48)$$

(2.47)-ші формула бойынша температура нольге тең болғанда, молекулалардың хаосты ретсіз қозғалысының орташа кинетикалық энергиясы ноль болады, демек молекулалардың хаосты қозғалысы тоқталады. Осы температура абсолюттік ноль, демек абсолюттік температуралық шкаланың бастапқы санақ басы болады.

Осыған орай, (2.47)-ден теріс таңбалы температура болмайтынын көреміз. Бірақ кейбір жүйелерді сипаттау үшін теріс таңбалы температура ұғымын қолданады, оның тепе-теңдік күйге қатысы жоқ және абсолюттік температурадан төмен деп айтуға болмайды.

Сонымен, температура молекулалардың қозғалысының орташа кинетикалық энергиясы бойынша анықталады, ол қысым сияқты статистикалық шамаларға жатады. Сондықтан, бір молекуланың температурасы, немесе молекула “суық”, немесе “ыстық” деген мағынасыз болады.

### 2.5.2. Идеал газ күйінің теңдеуі. Менделеев-Клапейрон теңдеуі

Газ күйін сипаттайтын параметрлер арасында байланыс болады. Газдың күйін анықтайтын негізгі параметрлерге газдың  $p$  қысымы,  $T$  температурасы және  $V$  көлемі жатады. Бұл параметрлердің байланысын анықтайтын теңдеуді газ күйінің теңдеуі деп атайды. Оның жалпы анықталмаған түрі былай жазылады:

$$f(p, V, T) = 0 \quad (2.49)$$

немесе  $p = f(V, T)$  әрбіреуінің қалған екеуіне тәуелділігін ескеріп  $T = f(p, V)$ , немесе  $V = f(p, T)$  деп те жазамыз.

Қысымды анықтайтын молекула-кинетикалық теңдеуін  $p = f(V, T)$  және температураның анықтамасын  $T = f(p, V)$  қолданып, мына формуланы аламыз:

$$p = \frac{2}{3} n \overline{\frac{mv^2}{2}} = \frac{2}{3} n \frac{3}{2} kT = nkT \quad (2.50)$$

Егер газдың массасы өзгермесе,  $n$  тұрақты болады, онда  $p$  қысым  $T$  температураға пропорционал.



Егер газдың қоспасын алсақ, онда массалары әр түрлі газдардың молекулаларының орташа жылдамдықтары әр түрлі, бірақ орташа энергиясы бірдей болады. Қоспаның қысымы мынаған тең болады:

$$p = (n_1 + n_2 + \dots + n_k)kT, \quad (2.51)$$

мұндағы  $n_1, n_2, \dots, n_k$  –  $i$  – компоненттің бірлік көлемдегі молекулалар саны немесе

$$p = n_1kT + n_2kT + \dots = p_1 + p_2 + \dots + p_k = \sum_{i=1}^k p_i \quad (2.52)$$

мұндағы  $p_i$  –  $i$  – компоненттің парциал қысымы.

(2.52) өрнегі Дальтон заңы деп аталады. Бұл заң идеал газ қоспасының қысымы, сол қоспаны құрайтын компоненттердің парциал қысымдарының қосындысына тең екенін көрсетеді.

Егер  $V$  көлемде  $N$  молекула болса, онда  $n = N/V$ , осыны ескеріп (2.51) теңдеуді былай жазамыз:

$$p = \frac{N}{V}kT \text{ немесе } pV = NkT. \quad (2.53)$$

Осы (2.53) теңдеуге үш негізгі күй параметрлері  $p, V, T$  кіреді, сондықтан бұны газ күйінің теңдеуі деп айтуға болады. Бірақ бұл теңдеуді белгілі зат мөлшері үшін жазу керек, мысалы, бір моль үшін жазсақ, онда  $N = N_A$ , сондықтан

$$pV = N_A kT, \quad (2.54)$$

мұндағы  $(N_A k)$  – екі іргелі тұрақтылардың көбейтінідісі *универсал газ тұрақтысы* деп аталады және  $R$  әрпімен белгіленеді, демек

$$R = N_A k.$$

Оның мәні  $R = 8,31$  Дж/моль·К.

Универсал газ тұрақтысын ескеріп (2.54)-ші теңдеуді мына түрде жазамыз:

$$pV = RT. \quad (2.55)$$

Осы өрнек *Менделеев-Клапейрон теңдеуі* немесе бір моль идеал газ күйінің теңдеуі деп аталады. Ал газдың кез келген  $m$  массасы үшін күй теңдеуі былай анықталады. (2.53) өрнектегі газдың  $N$  молекулалар санын, мольлігін анықтамасын қолданып, былай жазамыз  $N = \frac{m}{M} N_A$ .

Онда (2.53) мына түрде жазылады:

$$pV = \frac{m}{M} N_A kT, \quad (2.56)$$

мұндағы  $m/M = \nu$  – берілген газ массасындағы мольдер саны. (2.55)-ті ескеріп, (2.57)-ні мына түрде жазуға болады:

$$pV = \nu RT \text{ немесе } pV = \frac{m}{M} RT. \quad (2.57)$$

Осы (2.57) өрнек идеал газдың кез келген  $m$  массасы үшін жазылған күй теңдеуі.

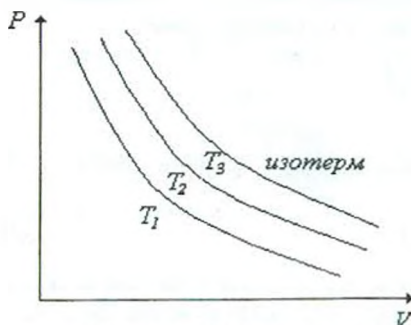
### 2.5.3. Қарапайым термодинамикалық жүйе ретінде идеал газдың қасиеттері. Идеал газ заңдары

Идеал газдың қасиеттері жеткілікті сиретілген нақты газдың эксперименттік бақылаулар нәтижелерін жалпылау арқылы эмпирикалық газ заңдары түрінде тұжырымдалған. Бұл идеал газ заңдары элементар кинетикалық теорияның теңдеулері бойынша да анықталуы мүмкін.

**Бойль-Мариотт заңы.** Бойль-Мариотт заңы XVII ғ. тәжірибелер қорытындысы бойынша анықталған. Бұл заң газдағы *изотермдік* (гректің *isos* – тең, бірдей және *thermos* – жылы) процесті, демек тұрақты температурада өтетін процесті сипаттайды.

*Бойль-Мариотт заңы* бойынша, тұрақты температурада ( $T = const$ ) газдың белгілі массасының көлемі оның қысымына кері пропорционал өзгереді, сондықтан

$$pV = const. \quad (2.58)$$



2.5-сурет. Изотермдік процесс кезіндегі идеал газ күйінің  $p$ - $V$  диаграммасы

Бұл заңды 1662ж. Р.Бойль ашқан, ал 1676 ж. оған тәуелсіз Э.Мариотт тұжырымдаған. (2.58)-ші теңдеуді *изотерм теңдеуі* деп атайды.

Изотерм теңдеуін (2.55)-ші идеал газ күйінің формуласынан анықтауға болады. Егер  $T = const$  деп алсақ, онда теңдеудің оң жағы тұрақты,

$$pV = RT = const,$$

яғни, (2.58)-ші өрнек тағайындалады.

Бойль-Мариотт заңы бойынша тұрақты температурада газдың сығылуы мен ұлғаюы, демек көлемінің өзгеруі қысымының өзгеруіне әкеледі, бірақ қысым мен көлемнің көбейтіндісі тұрақты шама болып қалады.

Әр түрлі температура үшін  $p$  қысымның температураға тәуелділік  $p = f(V)$  графигі 2.5 суретте көрсетілген. Мұндағы қисық сызықтар *изотерм* деп аталады. Олар (2.58)-ші теңдеу бойынша тең бүйірлі гипербола болып келеді ( $T_1 < T_2 < T_3$ ).

Газдың сығылғыштығы температура тұрақты кезінде  $\chi$  (хи) *изотермдік сығылғыштық коэффициенті* арқылы сипатталады. Ол былай анықталады:  $pV = const$ , онда  $d(pV) = pdV + Vdp = 0$ ,  $dT = 0$ , сондықтан

$$\chi = \frac{1}{V} \left( \frac{dV}{dp} \right)_T = -\frac{1}{p}, \quad (2.59)$$

мұндағы  $dV$  – көлемнің өзгерісі  $dp$  қысымның өзгеруіне әкелетін;  $V$  – газдың алғашқы көлемі; туындының  $T$  индексі, оның  $T = const$  кезінде алынғанын белгілейді;  $dT$  – температура өзгерісі.

(2.59)-шы теңдеу бойынша изотермдік сығылғыштық коэффициенті қысымның бірлік өзгерісіне ( $dp=1$ ) әкелетін көлемнің  $\chi = dV/V$  салыстырмалық өзгерісімен анықталады. (2.59)-дағы минус «-» таңбасы, көлемнің ұлғаюы қысымның азаятын (кемитін) бағытында өтетінін анықтайды. Изотермдік сығылғыштық коэффициентінің *СИ* жүйесінде өлшем бірлігі  $m^2/n$ .

**Гей-Люссак заңы.** Бұл заңды 1802 ж. ашқан Ж.Л.Гей-Люссак және 1801ж. оған тәуелсіз Дж. Дальтон ұсынған. Гей-Люссак заңы тұрақты қысымда идеал газдың көлемі температура бойынша сызықты өзгереді дейді:

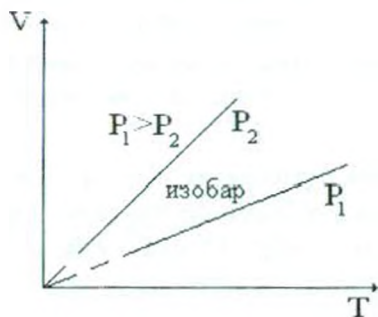
$$V = V_0(1 + \alpha t), \quad (2.60)$$

мұндағы  $V_0$  – газдың алғашқы көлемі;  $t$  – газдың бастапқы және соңғы температураларының айырмасы;  $\alpha$  – газдың *жылулық немесе көлемдік ұлғаю коэффициенті*.

Идеал газ күйінің (2.55)-ші теңдеуі, қысым тұрақты болғанда, былай жазылады:

$$\frac{V}{T} = \frac{m}{M} \frac{R}{p} = const \quad \text{немесе} \quad \frac{V}{T} = const. \quad (2.61)$$

Осы теңдеу *изобар* теңдеуі деп аталады, ал тұрақты қысымда өтетін процесі *изобарлық процесс* дейді. (2.61)-ші формула *Гей-Люссак заңын* анықтайы.



2.6-сурет

Бұл заңды кейбірде Шарль заңы деп атауы дұрыс емес. Әр түрлі қысымдар үшін  $V - T$  – диаграммасында  $V = f(T)$  көлемнің температураға тәуелділік графигі 2.6-суретте көрсетілген. Идеал газ изобарлары  $V - T$  – диаграммасында координаттар осьтерінің басынан шығатын, бұрыштық коэффициенті  $R/p$ -ға тең түзу сызықтар. (2.61)-шы теңдеудегі  $\alpha$  коэффициентін (2.57) формула бойынша анықтаймыз:

$$\left(\frac{dV}{dT}\right)_p = \frac{m R}{M p} = \frac{V}{T}, \text{ осыдан } \alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{dV}{dT}\right)_p = \frac{1}{T}. \quad (2.62)$$

Идеал газдың көлемдік ұлғаю коэффициенті абсолюттік температура шамасына кері пропорционал болады. Мысалы,  $0^\circ \text{C}$ -де  $\alpha = 1/273,15 \text{ K}^{-1}$ , барлық газдарға бірдей.

**Изохоралық процесс.** Көлемі тұрақты жүйеде өтетін процесс ( $V = \text{const}$ ) *изохоралық* (гректің *isos* – тең, бірдей және *chora* – кеңістік) процесс деп аталады. Бұл процесс көлемі өзгермейтін жабық ыдыстарда орналасқан газбен сұйықтарда өтеді. Идеал газда *изохоралық процесс* кезінде  $p = f(T)$  қысымның температураға тәуелдігін *Шарль заңы* деп атайды.

(2.55)-ші идеал газ күйінің теңдеуінен *изохора* теңдеуі былай анықталады:

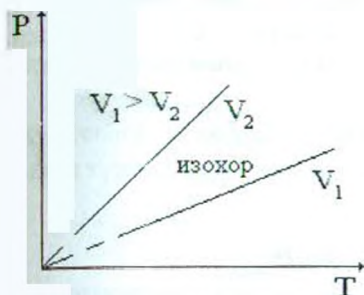
$$\frac{p}{T} = \frac{m R}{M V} = \text{const}, \text{ немесе } \frac{p}{T} = \text{const}. \quad (2.63)$$

(2.63)-ші Шарль заңы бойынша тұрақты көлемде газдың қысымының температураға байланысты өзгеруі кезінде  $p/T$  қатысы өзгермейді.

$p - T$  диаграммасында (2.7-сурет) әр түрлі көлемдер үшін  $p = f(T)$  тәуелділік графигі берілген. Идеал газ *изохоралары* координаттар осьтерінің басынан шығатын түзу сызықтар болады.

Изохоралық процестегі идеал газдың қысымының термдік коэффициенті былай анықталады:

$$\gamma = \frac{1}{p} \left( \frac{dp}{dT} \right)_V = \frac{1}{T}. \quad (2.64)$$



2.7-сурет. Изохоралық процесс кезіндегі идеал газ күйінің  $p$ - $T$  диаграммасы

Бұл теңдеу күй теңдеуі бойынша анықталады:  $pV = RT$ ;  $Vdp = RdT$ ,  $V = const$ , сондықтан

$$\left( \frac{dp}{dT} \right)_V = \frac{R}{V} = \frac{p}{T}.$$

Идеал газдың температуралық шкаласы осы заң бойынша негізделген.

Жоғары қысымдардағы тәжірибелер нәтижелері идеал газ заңдарынан нақты газ қасиеттерінің ауытқуын көрсетеді. Газ заңдары кинетикалық теориядан бұрын тәжірибе нәтижелерін жалпылау негізінде тағайындалған, сондықтан теориялық қорытындыларының дұрыстығының дәлелдемесі болады. Бұл заңдар идеал газ үшін дәл орындалады, демек газдың идеалдығын белгілейді. Сондықтан, Бойль-Мариотт, Гей-Люссак немесе Шарль заңдарына бағынатын газды идеал деп атайды.

## 2.6. Барометрлік формула

Молекулалардың хаосты қозғалысы газдың микробөлшектерінің ыдыстың көлемі бойынша біркелкі таралуына және бірлік көлемде, орташалап алғанда, молекулалар саны бірдей болуына әкеледі. Тепе-теңдік күйде газдың қысымы мен температурасы барлық көлемде бірдей болады. Бұл жағдайлар орнықты, егер молекулаларға *сыртқы күштер* әсер етпесе. Сыртқы күштер әсер еткен жағдайда молекулалық қозғалыс өзгеріске ұшырайды.

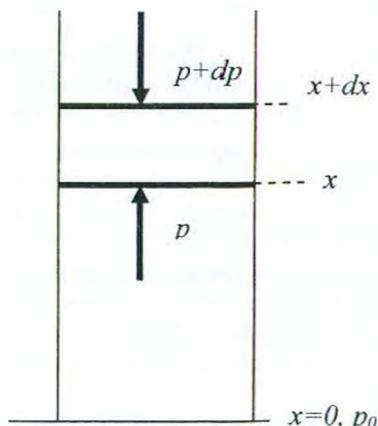
Мысалы, ауырлық күші орісіндегі газды (ауаны) қарастырайық. Егер ауаның молекулалары жылулық қозғалыста болмаса, ауырлық күші әрекетінен олардың барлығы Жердің бетіне құлап түсіп, жұқа қабат болып оны басар еді. Егер ауырлық күші болмаса, бірақ молекулалық қозғалыс сақталса, онда ауаның молекулалары барлық әлемге ұшып кетер еді. Жердің атмосферасының болу себебі, молекулалардың жылулық қозғалысы мен ауырлық күшіне байланысты.

Атмосферадағы молекулалардың биіктік бойынша үлестірілуі



белгілі заңға бағынады. Бұл үлестірілуді былай анықтайды. Қайсыбір биіктіктегі ауаның вертикал бағанасын қарастырайық (2.8-сурет). Нольге тең болған биіктікті (Жердің беті)  $x=0$ , сондағы ауаның қысымын  $p_0$  деп белгілейік, ал  $x$  биіктіктегі қысым  $p$ -ға тең делік. Биіктік  $dx$ -қа өзгергенде, қысым  $dp$ -ға өзгереді. Ауаның кез келген биіктіктегі қысымы  $p + dp$ , осы ауаның вертикал бағанасының бірлік ауданға түсірген салмағына тең болады. Сол себептен,  $(p+dp)S+mg=pS$ . Онда кез келген биіктіктегі  $dp$  қысым өзгерісі былай табылады:

$$Sdp+mg=Sdp+\rho Vg=0 \text{ немесе } dp = -\rho g dx \quad (2.65)$$



2.8-сурет

Мұндағы  $V$  – ауаның  $dx$  вертикал бағанасының көлемі, ол мынаған тең  $V=Sdx$ ,  $\rho$  – ауаның тығыздығы,  $g$  – ауырлық күшінің үдеуі.

$\rho = m_0 n$ ,  $p = nkT$  екені бізге белгілі. Осыдан ауаның бірлік көлемдегі бөлшектер саны

$$n = \frac{p}{kT} \quad (2.66)$$

$$\text{Онда ауаның тығыздығы } \rho = \frac{m_0 p}{kT}, \quad (2.67)$$

мұндағы  $T$  – ауаның температурасы,  $k$  – Больцман тұрақтысы,  $m_0$  – бөлшектің массасы.

(2.67)-ші өрнекті ескеріп, (2.66)-ны былай жазамыз:

$$dp = -\frac{m_0 g}{kT} p dx ,$$

Осыдан

$$\frac{dp}{p} = -\frac{m_0 g}{kT} dx . \quad (2.68)$$

Егер барлық биіктік бойынша ауаның температурасы өзгермесе ( $T = const$ ), онда (2.68)-ді интегралдап, қысымды  $x$  биіктіктің функциясы түрінде анықтаймыз:

$$\ln p = -\frac{m_0 g}{kT} x + \ln C$$

немесе потенциалдап, қысымды табамыз:

$$p = C e^{-\frac{m_0 g}{kT} x} , \quad (2.69)$$

мұндағы  $C$  – интегралдау тұрақтысы.  $C$  тұрақтыны бастапқы шарт бойынша анықтаймыз, онда  $x = 0$  кезінде,  $p = p_0$ . Осы мөндерді (2.69)-ға қойып,  $C$  тұрақтыны табамыз:

$$p_0 = C ,$$

мұндағы  $p_0$  биіктігі  $h = 0$  болғандағы ауаның қысымы.

Сөйтіп, изотермдік жағдайда (тұрақты температурада) ауаның қысымының Жердің бетінен биіктікке тәуелділігінің түрі былай өрнектеледі:

$$p = p_0 e^{-\frac{m_0 g}{kT} x} . \quad (2.70)$$

Егер молекуланың массасын  $m_0 = \frac{M}{N_A}$  деп анықтасақ, онда

$$p = p_0 e^{-\frac{M g}{RT} x} , \quad (2.71)$$

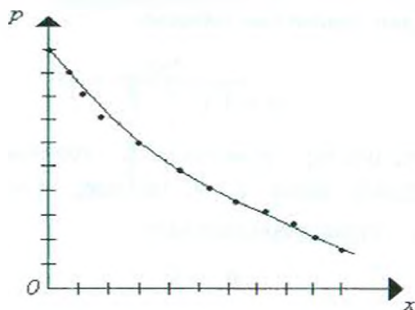
мұндағы  $M$  – ауаның мольдік массасы,  $R$  – универсал газ тұрақтысы.

Осы (2.70) және (2.71) өрнектер *барометрлік формула* деп аталады.

Барометрлік формула ауырлық өрісінде атмосфералық қысымның биіктік бойынша төмендеу (кему) заңын тағайындайды. Осы теңдеуді қолданып, керісінше Жердің биіктігін де табуға болады. Бірақ температура биіктік бойынша тұрақты емес,  $T = T(x)$  және ауырлық үдеуі де биіктікке тәуелді, демек  $g = g(x)$ .  $T = const$ ,  $g = const$  кезіндегі қысымның биіктікке тәуелділік экспоненттік заңы 2.9-суретте көрсетілген. Газдың қысымы бірлік көлемдегі молекулалар санына пропорционал, демек  $p \sim n$ , онда  $p$  қысымды  $n$ -ге алмастырып, молекулалардың сандық тығыздығының биіктік бойынша кему заңын анықтаймыз:

$$n = n_0 e^{-\frac{m_0 g}{kT} x}, \quad (2.72)$$

мұндағы  $n$  – бірлік көлемдегі  $x$  – биіктіктегі молекулалар саны,  $n_0$  – нольге тең болған биіктіктегі бірлік көлемдегі молекулалар саны.



2.9-сурет

(2.72)-ші теңдеуді мольдік массасы арқылы былай түрлендіруге болады:

$$n = n_0 e^{-\frac{Mg}{RT} x}, \quad (2.73)$$

Бұл формула да (2.72) сияқты Жердің атмосферасы шексіздікке дейін жайылуын талап етеді. Бірақ нақты жағдайда бұл теориялық қорытынды орындалмайды. Жоғарыда айтып кеткенбіз, атмосфераның температурасы Жердің бетіндегі биіктіктерде тұрақты емес. Мысалы, 10-17 км және 80 км биіктікте температура мәні минимум, ал 80-250 км-де температура өседі.

Ауырлық күшінің үдеуі жоғары биіктіктерде кемиді. Шынында, бүкіл әлемдік тартылыс заңы бойынша ауырлық күшінің үдеуі Жердің центрінен алған  $r$  қашықтыққа тәуелді болады:

$$g(r) = \gamma \frac{M_{\text{ж}}}{r^2} = \gamma \frac{M_{\text{ж}}}{(r_0 + x)^2}, \quad (2.74)$$

мұндағы  $\gamma$  – гравитациялық тұрақты,  $M_{\text{ж}}$  – Жердің массасы,  $r_0$  – Жердің радиусы.

Осыған орай, (2.68)-ші өрнекті мына түрде жазамыз:

$$\frac{dp}{p} = -\frac{M_{\text{ж}} m_0}{kT} \gamma \frac{dx}{(r_0 + x)^2}.$$

Температура тұрақты деп, осы өрнекті интегралдап, мынаны аламыз:

$$\ln p = \gamma \frac{M_{\text{ж}} m_0}{kT} \frac{l}{r_0 + x} + \ln C$$

немесе потенциалдап, былай жазамыз:

$$p = C \exp\left(\gamma \frac{M_{\text{ж}} m_0}{kT} \frac{l}{r_0 + x}\right) = C \exp\left(\gamma \frac{M_{\text{ж}} m_0}{r_0^2} \frac{r_0^2}{kT} \frac{r_0^2}{r_0 + x}\right) = C \exp\left(\frac{m_0 g}{kT} \frac{r_0^2}{r_0 + x}\right),$$

мұндағы  $C$  – тұрақтыны бастапқы  $x = 0$ ,  $p = p_0$  шарттарын қолданып, табамыз:

$$p_0 = C \exp\left(\frac{m_0 g}{kT} r_0\right). \quad (2.75)$$

Осыдан

$$C = p_0 e^{-\frac{m_0 g}{kT} r_0}.$$

Сөйтіп, температураны тұрақты деп алып, ауырлық күшінің үдеуі  $g$  қашықтық бойынша өзгергенде, қысымның биіктікке тәуелділігі мына түрде анықталады:

$$p = p_0 \exp\left[-\frac{m_0 g}{kT} r_0 \left(1 - \frac{r_0}{r_0 + x}\right)\right]. \quad (2.76)$$

Осы теңдеуден келесі ойда жоқ ғажайып нәтиже шығады: тіпті Жердің бетінен шексіз қашықта, демек  $x \rightarrow \infty$ , қысым нольге тең болмайды:

$$p_{\infty} = p_0 \exp\left(-\frac{m_0 g}{kT} r_0\right) \neq 0. \quad (2.77)$$

Жердің атмосферасы шексіз созылады және тығыздығы еш жерде ноль болмауы керек,  $\rho \neq 0$ . Бірақ бұның болуы физикалық тұрғыдан мүмкін емес, өйткені молекулалар саны шектеулі, ал Бүкіл Әлем көлемі шексіз. Онда Жердің атмосферасы тепе-теңдік күйде болмайды деп болжаймыз. Атмосфералық газ теңдіксіз күйде болғандықтан, үздіксіз бүкіл Әлемге шашырауы керек. Бірақ, миллиардталған жылдарда Жер атмосферасын жоғалтпады. Бұл бізге атмосферадағы молекулалардың өте аз үлесі Жерден кететінін көрсетеді.

## 2.7. Больцман заңы

Жоғарыдағы (2.73)-ші барометрлік формула ауырлық күші өрісінде орналасқан газ үшін тағайындалған. Бұл өрнектің экспонентасындағы  $m_0 g x$  шама молекуланың  $x$  биіктіктегі потенциалдық энергиясы. Жалпы жағдайда  $x$  биіктікті  $r$  деп белгілейміз. Олай болса, (2.73)-ші өрнек потенциалдық энергиясы  $\varphi(r) = m_0 g r$ -ге тең  $n$  молекулалар санын анықтайды. Нольге тең ( $x = 0$ ) биіктіктегі бірлік көлемдегі молекулалар санын  $n_0$  деп белгілейміз. Газдың қасиеттері ауырлық күшінен басқа өрістерде болса да, оның молекулалары  $\varphi(r)$  потенциалдық энергияға ие, сондықтан осындай энергияға ие молекулалар саны былай анықталады:

$$n = n_0 e^{-\frac{\varphi(r)}{kT}}. \quad (2.78)$$

(2.78)-ші өрнектен  $\varphi(r)$  энергиясына ие  $\frac{n}{n_0}$  молекулалар үлесі тек температураға тәуелді. Бұл бізге энергиялары бойынша молекулалардың үлестірілуі температураға тәуелділігін дәлелдейді. Молекулалардың үлесі белгілі  $T$  температурада  $\varphi(r)$  потенциалдық энергиясы шамасына тәуелді болғандықтан, осы  $\varphi(r)$  энергиясы өскенде,  $\frac{n}{n_0}$  тез кемиді. Ондай болса, өте жоғары энергияға ие молекулалар үлесі өте аз болуы керек. Неғұрлым температура төмен, солғұрлым  $\frac{n}{n_0}$  қатысы  $\varphi(r)$  өссе, тез кемиді.

Осы айтылғандарды (2.78)-ші формуланы талдап, түсінуге болады. Молекулалардың биіктік бойынша әрбір нақты  $\varphi(r)$  потенциалдық өрісінде үлестірілуінің екіжақтылығы болады.



$$1) \frac{\phi(r)}{kT} \gg 1;$$

Бұл жағдайда газ төменгі температурада болуы қажет. Онда  $T$  мәндері кіші, күш өрісінің потенциалдық энергиясы өте жоғары болуы керек. Өрістің күші басым болып, молекулалардың жылулық қозғалысын «әлсіретуге» тырысады. Сондықтан, (2.78)-ші өрнектің экспонентасындағы  $\phi(r)/kT \rightarrow \infty$ , өте үлкен мәнге ие болады. Молекулалар «нолдік» энергетикалық деңгейде, мысалы, жер бетінде орналасуға тырысады (2.9-сурет). Осы жағдайда  $n \ll n_0$ , мұндағы  $n$  – молекулалардың  $r$  биіктіктегі сандық тығыздығы,  $n_0$  – нолдік деңгейдегі ( $r = 0$ ) бірлік көлемдегі молекулалар саны.

$$2) \frac{\phi(r)}{kT} \ll 1;$$

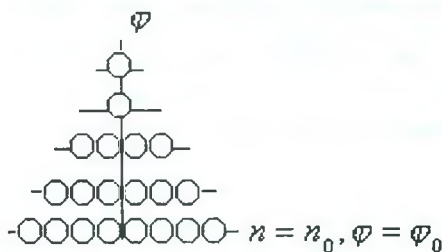
Бұл жағдайда температура жоғары, күш өрісінің әсері әлсіз болады. Молекулалардың жылулық қозғалысы үдеп, барлық биіктіктер бойынша бөлшектерді біркелкі таратуға тырысады, демек  $n \sim n_0$ . Бірақ молекулалардың тығыздығы биіктеген сайын баяу азая береді. Әр түрлі биіктікте молекулалардың потенциалдық энергиялары да әр түрлі болады. Сондықтан, жоғарыда айтып кеткендей, молекулалардың ауырлық өрісінде биіктік бойынша үлестірілуі, олардың потенциалдық энергиясы бойынша үлестірілуі болып табылады. Осыған орай, потенциалдық энергиясы төменгі деңгейлерде (энергетикалық деңгейлер) молекулалардың тығыз орналасуы, ал энергиясы жоғары деңгейлерде – сирегірек болуы байқалады.

Молекулалардың энергетикалық деңгейлер бойынша осылай орналасуы – нормаль (қалыпты) үлестірілу деп аталады (2.10-сурет).

3) Егер жүйеде термодинамикалық тепе-теңдік орын таппаса, онда микробөлшектердің Больцман үлестірілуінен ауытқуы байқалады. Мұндай ауытқулар кванттық жүйелерде (оптикалық кванттық генераторлар, лазер мен мазерлер) зерттелді. Қысқаша айтқанда, кванттық жүйеде жоғарғы энергетикалық деңгейлерде микробөлшектердің “қоныстанғандығы (населенность)” төменгі деңгейлерге қарағанда жоғары, демек  $n > n_0$  (2.11-сурет). Бұл жағдайда (2.78) Больцман үлестірілуі бойынша температура теріс таңбалы болады, демек  $T < 0$ .

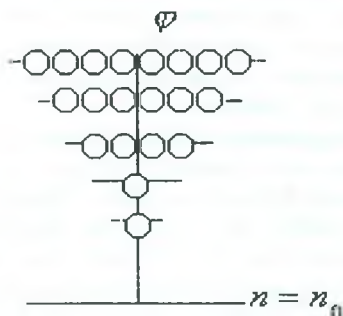
Бұны Больцманның үлестірілуін логарифмдеп  $\ln \frac{n}{n_0} = -\frac{\varphi(r)}{kT}$ ,  
 температураны былай анықтап, көруге болады:

$$T = -\frac{\varphi(r)}{k \ln \frac{n}{n_0}} \quad (2.79)$$



2.10-сурет

абсолюттік температура анықтамасы молекулалық-кинетикалық теория бойынша негізделіп, термодинамикалық тепе-теңдік күйдегі жүйеге анықталса. Ал кванттық жүйеге қатысты теріс абсолюттік температура деген ұғымның белгілі мағынасы болады. Кванттық жүйеге сырттан



2.11-сурет

сырттан берілген энергия нәтижесінде кванттық жүйеде жоғарғы энергетикалық деңгейлерде микробөлшектердің төменгі деңгейлермен салыстырғанда тығыз орналасуын қоныстанғандықтың инверсиясы деп атайды. Бұл кезде жүйенің мәжбүр сәуле шығару қарқындылығы резонанстық жұтылудан артығырақ болады.

Теріс абсолюттік температура ұғымы мағынасыз, егер абсолюттік температура анықтамасы молекулалық-кинетикалық теория бойынша негізделіп, термодинамикалық тепе-теңдік күйдегі жүйеге анықталса. Ал кванттық жүйеге қатысты теріс абсолюттік температура деген ұғымның белгілі мағынасы болады. Кванттық жүйеге сырттан неғұрлым көп энергия берілсе, оның солғұрлым теріс температурасы төмендейді, ал жоғарғы энергетикалық деңгейлерде микробөлшектердің қоныстанғандығы теріс абсолюттік ноль температурада толығымен реттеледі.

$n/n_0$ -дың қатынасы термодинамикалық тепе-теңдік орнамаған жүйеге (2.72) өрнегі түрінде жазылады, оны Больман заңы немесе Больцман үлестірілуі деп атайды:

$$\frac{n(r)}{n_0} = e^{-\frac{\varphi(r)}{kT}} \quad (2.80)$$

Әр түрлі  $r_1$  және  $r_2$  нүктелердегі бөлшектердің тығыздықтарының қатынасы осы нүктелердегі бөлшектердің потенциалдық энергияларының айырмасына тәуелді:

$$\frac{n_1}{n_2} = \exp\left\{-\frac{\varphi(r_1) - \varphi(r_2)}{kT}\right\}.$$

Дербес жағдайда, осыдан барометрлік формула шығады. Бұл кезде  $\varphi(r) = m_0gh$ , демек бөлшектердің биіктік бойынша таралуы сонымен қатар, олардың потенциалдық энергияларының мәндері бойынша да үлестірілуі болып табылады.

## 2.8. Перрен тәжірибелері. Авогадро тұрақтысын анықтау

Молекула-кинетикалық теорияны тәжірибе жүзінде дәлелдеуде француз физигі Ж.Ж.Перреннің еңбегі өте зор. 1906 ж. басталған зерттеулер нәтижесінде Перрен кинетикалық теорияға қарсы шыққандардың атомдар мен молекулалардың бар екендігіне көздерін жеткізген.

Газдар мен сұйытылған ерітінділердің қасиеттерін зерттеу үшін молекула-кинетикалық теорияның заңдарын қолдануды талдай отырып, Перрен молекулалар және броундық бөлшектердің қозғалысын бұл заңдар бірдей дұрыс сипаттайды деген қортындыға келді.

Эйнштейн заңы бойынша  $\tau$  уақыт аралығында  $X$  осі немесе кез келген басқа осьтері бойымен броундық бөлшектің ығысуының квадратының орташасы  $\overline{\Delta x^2}$  осы  $\tau$  уақытқа пропорционал болады:

$$\overline{\Delta x^2} = 2D\tau, \quad (2.81)$$

мұндағы  $D$  – броундық бөлшектің диффузия коэффициенті. Радиусы  $a$  сфералық бөлшектер үшін:

$$D = kT/6\pi\eta a,$$

мұндағы  $T$  – температура,  $\eta$  – ортаның динамикалық тұтқырлығы,  $k$  – Больцман тұрақтысы.

$\overline{\Delta x^2}$  пен  $D$  ара қатысын Ж.Перреннің эксперименттік зерттеулері дәлелдеді. Осы тәжірибе өлшеулерінен Больцманның  $k$  тұрақтысы және Авогадро тұрақтысы (саны)  $N_A$  анықталды.

Бұл тәжірибелерде Перрен арнайы дайындалған эмульсияның бөлшектерінің таралуын зерттеуге кірісті. Эмульсия – макроскоптық бірыңғай емес жүйе. Ол біртекті ортада, мысалы сұйықта орналасқан бір дененің ұсақ бөлшектерінен құралады. Егер эмульсия бөлшектерінің үлестірілуі газ заңдарына бағынса, онда олардың саны жоғары

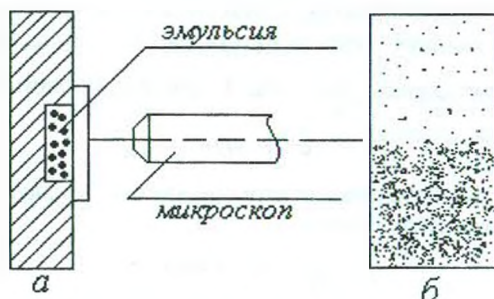
көтерілген сайын ауа молекулаларының жердің тарту өрісіндегі үлестірілу заңымен, демек, барометрлік теңдеумен сипатталады деп Перрен болжады. Ауырлық күші өрісінде ауаның көлем бірлігіндегі молекула-ларының саны жоғары көтерілген сайын кеми береді.

Ойлаған тәжірибелерін жүргізу үшін Перренге арнайы эмульсия дайындау керек болды. Бұл эмульсияны жасау өте қиынға соқты, өйткені эмульсияның ұсақ бөлшектері – дәндері біркелкі газ молекулалары тәріздес болуы керек еді. Ақырында, Перрен қажетті эмульсияны гуммигуттен және мастикадан жасады.

Гуммигут деп аталатын қарамай тәріздес зат, кейбір ағаштардың сүтті шырынынан алынады. Мастика – қарамайдың бір түрі, Жерорта теңізі аймағында өсетін мастика ағашының шырыны.

Эмульсияны дайындап, Перрен және оның қызметтестері тәжірибе жасауға кіріскен. Беті шынымен тығыздалып жабылатын тереңдігі 0,1 мм жабық ыдысқа (кюветаға) бір тамшы эмульсия тамызылады.

Эмульсия бөлшектері арнайы микроскоп арқылы қалыңдығы 1 мкм әр түрлі қабаттарда қаралады. Кюветаны тік, ал микроскопты көлденең орналастырып, эмульсия бөлшектерінің биіктік бойынша таралуын байқайды (2.12 а-сурет). Визуальды бақылауларда және фотосуреттерде бөлшектердің биіктеген сайын кюветада орналасуы, тура дәл ауа молекулаларының ауырлық өрісінде таралуына сәйкес келді. (2.12 б-сурет).



2.12-сурет

Алдын ала Перрен кюветаны сілкіп қойды, сонда эмульсияның дәндерінің орналасуы біртекті болады, біраз уақыт өткеннен кейін эмульсияның біртектігі бұзылып, астыңғы қабаттарында дәндер көбірек шөгіліп, үстіңгі қабаттарында сиректеп стационар (уақытқа тәуелсіз) күйге келеді. Бұл жағдайда эмульсия дәндерінің концентрациясы кюветаның түбіне қарағанда біраз биіктікте кемігені айқын көрінеді (2.12 б-сурет).

Өз бақылауларынан Перрен  $\Delta x$  ығысуды өлшеді және олардың



квадраттарының орташа мәндерін есептеді. Осы өлшеулер нәтижесі (2.81) формулаға бағынатыны дәлелденді.

Келесі зерттеулер сатысында Перрен эмульсия бөлшектерін бақылау нәтижесінде молекула-кинетикалық теорияны қолданып, Авогадро тұрақтысының сандық мәнін есептеуді көздеді. Бұл мақсатқа жету үшін алдымен эмульсия дөңдерінің биіктік бойынша өзгеруін анықтау керек болды. Ол үшін әрбір екі қабат арасындағы дөңдер тікелей саналады. Бұл өте қиын тәжірибелер болатын. Мысалы, жалпы алғанда эмульсияның әр түрлі қабатында 13000 дән саналды. Бақылаулар шұңғылдығы 100 мкм қоветада жүргізілді. Тәжірибе шарттары өзгертіліп отырды: бірде гуммигут бөлшектері, бірде мастика бөлшектері зерттелді, бөлшектердің өлшемдері де әр түрлі болып алынды. Перрен және Бьеррум 12% су қосылған глицеринде қалқып жүрген гуммигут бөлшектерін зерттесе, Дабровский мастика бөлшектерін байқады. Осы бақылау нәтижелеріне молекулалар санының биіктікке қарай бөлінуін көрсететін формуланы қолданып, Перрен оны Авогадро санын анықтауға пайдаланды. Сөйтіп, Перреннің тапқан мәні  $6,5 \cdot 10^{23}$  моль<sup>-1</sup> мен  $7,2 \cdot 10^{23}$  моль<sup>-1</sup> аралығында болды. Бұл  $N_A$  мәндері кейінгі басқа әдістермен табылған мәндермен ( $6 \cdot 10^{23}$  моль<sup>-1</sup>) сәйкес келді.

Мысалы, Авогадро санын өлшеу үшін Перрен гуммигут дөңдерінің суда таралуын зерттеді. Бір дөңнің (бөлшектің) массасы  $m = 1,25 \cdot 10^{-16}$  кг, ал көлемі  $V = 1,03 \cdot 10^{-19}$  м<sup>3</sup> болды. Ол бұл мәндерді тәжірибе жүзінде өлшеп тапқан. Температура  $4^\circ\text{C}$ . Осы дөңдердің тығыздығы екі есе кемітін биіктікті анықтап, Авогадро санын есептеуге болады.

Гуммигут дөңдері макромолекула ретінде қарастырылады, олар тығыздығы өздерінің тығыздығынан сәл ғана кем сұйыққа (суға) салынады. Онда ауырлық күші Архимедтің жоғары көтеру күшінің осерінен әлсірейді, демек макромолекулалар сұйықта “ауа” сияқты таралады және оның концентрациясын Больцманның үлестірілу заңы бойынша есептеуге болады. Потенциалдық энергияны есептегенде мынаны ескеру қажет: гуммигут бөлшегі суда жоғары көтерілгенде тура сондай су көлемі төмендейді.

Бөлшектің потенциалдық энергиясы  $\varepsilon_n$ -ны табу үшін, ауырлық өрісіндегі  $mgH$  энергиядан бөлшек ығыстырған судың тамшысының  $m_c gH$  энергиясын алып тастау керек:

$$\varepsilon_n = (m - m_c)gH,$$



мұндағы  $m_c$  – Архимед күшінің әсерінен бөлшек ығыстырған судың массасы,  $m$  – бөлшектің массасы.

Барометрлік формуланы мына түрде қолданады:

$$n = n_0 e^{\frac{(m-m_c)gH}{kT}}, \quad (2.82)$$

мұндағы  $n$  –  $H$  биіктіктегі бірлік көлемге келетін броундық бөлшектердің саны,  $H$  – микроскопта көрінетін қабаттың кюветаның түбінен биіктігі,  $n_0$  – бірлік көлемдегі  $H = 0$  болғандағы молекулалар саны. Дәндердің тығыздығының үлестірілуін былай жазамыз:

$$\rho = \rho_0 e^{\frac{(m-m_c)gH}{kT}} \quad (2.83)$$

(2.82) және (2.83) өрнектегі  $(m - m_c) = m_{\text{эфф}}$  – бір бөлшектің эффективті массасы деп белгілейміз. Оны ығыстырылған сұйықтың  $\rho_0 = 10^3 \text{ кг/м}^3$  тығыздығы және  $V$  көлемі арқылы табамыз, демек:

$$m_{\text{эфф}} = m - \rho_0 V. \quad (2.84)$$

(2.83)-ті логарифмдеп,  $\rho$  тығыздықтың екі есе кемитін биіктігін анықтаймыз:

$$H = \frac{kT \ln 2}{m_{\text{эфф}} \cdot g} \quad (2.85)$$

Авогадро саны  $N_A = \frac{R}{k}$ . Осы өрнектен  $k$ -ны алып, оны (2.85)-ші теңдеуге қойсақ, онда берілген мәндері арқылы Авогадро саны мынаған тең болады:

$$N_A = \frac{kT \ln 2}{m_{\text{эфф}} \cdot g H} = 6,013 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}.$$

Қазіргі дәл өлшеулер нәтижесі бойынша тағайындалған бұл санның мәні  $N_A = 6,022045 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$ .

Перрен тәжірибелерінен броундық қозғалыстың себептері анықталып және молекулалардың нақтылығы дәлелденеді.

Броундық қозғалыстың Эйнштейн жасаған теориясын тексеруге арналған Перреннің тәжірибелерінің нәтижелері 1908 жылы жарияланды.

Молекула-кинетикалық теорияны тәжірибе жүзінде дәлелдейтін зерттеулердің қорытындысын Перрен 1912 жылы шыққан “Атомдар” деген кітабында толық берген.

### 3. СТАТИСТИКАЛЫҚ ӘДІС

#### 3.1. Математикалық статистиканың негізгі ұғымдары.

#### Молекулалық жүйедегі кездейсоқ оқиғалар мен кездейсоқ шамалар

Молекулалық физиканың көзқарасы бойынша әрбір зат орасан сан кішкентай бөлшектерден тұрады. Олар үздіксіз қозғалады және осы қозғалыс кезінде бір-біріне әсер етеді. Бірақ бұл бөлшектердің жаратылысы, олардың арасында болатын әрекеттесулер мен қозғалыс сипаттары және тағы басқа қасиеттері туралы белгілі мәліметтер жеткіліксіз. Жалпы алғанда, бұл мағлұматтар заттың құрамындағы бөлшектер өте көп және біртекті жүйеде олардың қасиеттері үйлес деп қарауға мүмкіндік тудырады.

Бөлшектерді Ньютонның механикасы заңымен қозғалады десек, онда  $N$  молекуланың әрқайсысының қозғалыс теңдеуі былай жазылады:

$$m_{0i} \cdot \frac{d\vec{v}_i}{dt} = \sum_{i \neq k} \vec{F}_{ik}, \quad (3.1)$$

мұндағы  $m_{0i}$  –  $i$  молекуланың массасы,  $v_i$  –  $i$  молекуланың жылдамдығы,  $\vec{F}_{ik}$  –  $i$  және  $k$  – молекулалардың өзара әрекеттесу күші,  $i = 1, 2, 3, \dots, N$ .

Бұл (3.1)-ші дифференциалдық теңдеуді қолдану үшін заттың құрамындағы молекулалардың құрылымы және өзара әрекеттесу заңдары белгілі болуы қажет. Тіпті айтылған қиыншылықтар болмасын, онда (3.1)-ші теңдеуді интегралдау әр молекуланың қозғалысын сипаттайтын орасан сан теңдеулер жүйесін шешуді талап етеді. Ескерте кетейік, қалыпты жағдайда  $1\text{ м}^3$  газда  $2,7 \cdot 10^{25}$  молекула болады.

Сондықтан әр молекуланың алғашқы  $x_i, y_i, z_i$  координаттары мен алғашқы  $v_{ix}, v_{iy}, v_{iz}$  жылдамдықтар проекцияларын білу және олардың траекториясын табу мүмкін емес. Бұл тұрғыдан алғанда, жеке молекулалардың траекториясы мен қозғалыс заңын анықтауға мүмкіндік туса да, ол бізге тұтас газдың қасиеттері туралы ешқандай мәліметтер бере алмайды.

Шынында, мұндағы туындайтын мәселе жеке молекулалардың қозғалысына назар аудармай, тек бөлшектердің орасан зор жиынтығының қозғалысын және әрекеттесуін сипаттайтын заңдылықтарын

ғана пайдаланады. Осы айтылған заңдылықтардың өзіне тән ерекшеліктері бар және олар жеке қозғалыстардың қарапайым қосындысымен анықталмайды.

Қисасыз сан бөлшектерден тұратын жүйеде, жаңа, көпшілікке бірдейлік, таза статистикалық немесе ықтималдық заңдылықтар пайда болады. Бөлшектер саны аз жүйеде мұндай заңдылықтар болмайды. Сондықтан, көпсанды бөлшектердің әрекеттесуі себепші болатын құбылыстарды зерттегенде, жеке молекуланың қасиеттерін ескерудің қажеті болмайды.

Көпшілікке қатысты кездейсоқ оқиғалардың заңдылықтары *ықтималдық теорияның* ұғымдарымен негізделеді.

Сондықтан, статистикалық әдіс заттың макроскоптық массасында өтетін құбылыстарының заңдарын жеке бөлшектерінің қозғалысын басқаратын заңдары арқылы тағайындайды. Демек, статистикалық әдіс заттағы байқалатын құбылыстардың заңдарын, оның атомдық-молекулалық құрылымына сүйеніп зерттейді.

Ықтималдық теорияның негізгі ұғымының біреуі *кездейсоқ шама* деген болады. Мысалы, газдың молекуласының жылдамдығы тұрақты болмайды, неге десе, басқа молекулалармен соқтығысуына байланысты өзгереді. Мұндай соқтығысулар аз уақыт аралығында өте көп. Белгілі уақытта молекуланың жылдамдығын білсек те, біз оның дәл мәнін 0,01 немесе 0,001 секунд өткенде неге тең екенін анықтай алмаймыз. Тіпті жеке молекуланың өзін орасан жиынтық ішінде белгілеуіміз де мүмкін емес. Молекуланың жылдамдығының өзгерісі кездейсоқ сипатқа ие, демек кездейсоқ шамаға жатады. Әр жеке молекула қандай жылдамдықпен қозғалады және тап осы кезде қай жерде болатынын алдын ала болжау мүмкін емес, өйткені олар кездейсоқ шамалар.

Мысалы, су бұға айналады (бұны А оқиға десек), оны атмосфералық қысымда  $100^{\circ}\text{C}$  температурада қыздырсақ (қыздыру А оқиғаның болу шарты). Демек, әр G шарттар комплексі (жиынтығы) іске асырылса, А оқиға болады.

Әр G комплекс шарттары жүзеге асырылғанда сөзсіз болатын оқиғаны *ақиқатты* деп атайды.

Оқиға *мүмкін емес*, егер оның болмайтынын біле тұра G-комплекс шарттары жүзеге асырылса.

А оқиға *кездейсоқ* деп аталады, егер G комплекс шарттары жүзеге асырылғанда, оның болуы да, болмауы да мүмкін.

Оқиғаның ақиқаттығы, мүмкін еместігі, кездейсоқтығы белгілі G шарттар комплексіне қатысты анықталады.

### 3.2. Броундық қозғалыс және оны молекулалық физикада байқалатын кездейсоқ шамалар мысалы ретінде қарастыру

Молекулалық қозғалыстың және осы қозғалыстың температураға тәуелділігінің негізгі көрнекі дәлелдігі *броундық қозғалыс* болады. Сұйықтың немесе газдың ішінде қалқыған молекулаларының соққылау әсерінен туындаған кішкентай бөлшектердің ретсіз хаосты қозғалысы броундық қозғалыс деп аталады. Ағылшын ботанигі Р.Броун 1827 ж. байқаған бұл құбылыста суға салынған гүлдің аталығы (өте кішкене тұқымдары) бейберекет қозғалып, өзінің қозғалыс бағытын кездейсоқ өзгертеді (3.1-сурет).

Бөлшектердің траекториясы күрделі ирек-ирек, қозғалыс қарқындылығы уақытқа тәуелсіз, бірақ ортаның температурасы көтерілгенде – өседі. Қоршаған ортаның молекулаларының жылулық қозғалысы және сол молекулалардың қалқыған бөлшектермен соқтығысуы броундық қозғалыстың себептері болады. Ортаның молекулаларының соққылары қалқыған бөлшекті ретсіз қозғалысқа түсіреді: оның жылдамдығының бағыты және шамасы тез өзгеріп отырады. Сондықтан бөлшектің траекториясы өте күрделі және шиеленісіп кеткен (3.1-сурет).



3.1-сурет

Қалқыған бөлшекке ортаның молекулалары әсер ететін күштің бағыты үздіксіз өзгереді, онда бөлшектің ығысуының проекциясының орташа квадраты  $\Delta x^2$  бақылаудың  $\tau$  уақытына пропорционал болады:

$$\overline{\Delta x^2} = 2D\tau, \quad (3.2)$$

мұндағы  $D$  – броундық бөлшектің диффузия коэффициенті.

(3.2)-ші теңдеуді Эйнштейн заңы деп атайды. Бұл қатынас Ж.Перрен мен Т.Сведбергтің эксперименттік зерттеулерінің нәтижелері арқылы дәлелденген. Олардың өлшеулерінің нәтижелері арқылы  $k$  Больцман тұрақтысы мен  $N_A$  Авогадро саны анықталған (2.8-бап).

Броундық қозғалыстағы молекулалардың координаттары, жылдамдықтары мен импульстерінің мәндері кездейсоқ шамалар ретінде қарастырылады. Броундық қозғалыстың теориясы сұйықтағы (газдағы) бөлшектің қозғалысын сол ортаның молекулаларының соққылау әсерінен туындаған кездейсоқ жалпыланған күштің салдарынан болады деп есептеп, бөлшектің кездейсоқ қозғалысының теңдеуін шешу арқылы тағайындайды. Броундық қозғалыстың математикалық моделі арнайы статистикалық физика курсына қаралады.



### 3.3. Кездейсоқ оқиғаның ықтималдығы. Ықтималдық тығыздығы, нормалау шарты. Ықтималдықтардың қосылуы және көбейтуі

Ықтималдықтар теориясында өзіне тән ерекше анықтамалар қолданылады. Кездейсоқ оқиғалардың ықтималдықтары үшін келесі қарапайым қатынастар орын табады. Мейлі,  $G$  шарттарға қатысты  $A$  және  $B$  оқиғалар өтті делік.  $G$  шарттар жүзеге асырылатын болса, онда  $\Omega$  сөзсіз болатын ақиқатты оқиға, ал  $A$  немесе  $B$  оқиға байқалады деген,  $A \cup B$  арқылы белгіленеді, демек  $A$  және  $B$  оқиғалар бірлестігінің белгісі  $U$ .  $A$  және  $B$  оқиғалар бірдей байқалмаса, оларды *сыйыспайтын* оқиғалар дейді. Егер  $A$  оқиғаның болуы екінші  $B$  оқиғаның байқауына әсер етпесе, олар *тәуелсіз* оқиғалар деп аталады.

#### 3.3.1. Кездейсоқ оқиғаның ықтималдығы

$G$  шарттар жүзеге асырылғанда  $A$  оқиғаның болатын мүмкіншілігінің сандық сипаты *ықтималдық* деп аталады. Бұл ықтималдықтар теориясының негізгі ұғымы.

Әр шартты жүзеге асыруды (тіпті ойша болсын) *эксперимент*, *тәжірибе* немесе *байқау (сынау)* деп атайды.  $A$  оқиғаның болуын *қолайлы* нәтиже деп, ал болмауын байқаудың *қолайсыз* нәтижесі дейді.

Тең ықтималдықты нәтижелердің жалпы саны шектеулі болса, онда  $A$  оқиғаның  $P(A)$  ықтималдығы мына түрде жазылады:

$$P(A) = \frac{m}{n}, \quad (3.3)$$

мұндағы  $m$  – қолайлы нәтижелер саны немесе байқау жиілігі,  $n$  – жалпы байқау саны,  $A$  – оқиғаның өзі.

Егер байқау саны шексіз көп болса, онда

$$P(A) = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{m}{n}, \quad (3.4)$$

мұндағы  $m$  – қолайлы нәтижелер байқалатын алғашқы саны,  $n$  – бақылаудың толық саны.

Сонымен  $P(A)$  ықтималдықты  $A$  оқиғаның функциясы ретінде  $S$  – оқиғалар өрісінде қарастыруға болады. Бұл функцияның мынадай қасиеттері бар.

$$1) S \text{ өрісінің әр } A \text{ оқиғасы үшін } P(A) \geq 0; \quad (3.5)$$

$$2) \text{ Ақиқатты } \Omega \text{ оқиға үшін } P(\Omega) \geq 1; \quad (3.6)$$



3) Мүмкін емес болмайтын  $V$  оқиғаның ықтималдығы нөлге тең.  
демек

$$P(V) = 0; \quad (3.7)$$

Осы айтылғаннан

$$4) 0 \leq P(A) \leq 1. \quad (3.8)$$

Демек, кез келген оқиғаның ықтималдығы ноль мен бірдің арасында жатады.

5)  $A, B$  егер  $S$  өрістегі оқиғалар болса, онда

$$P(A+B) = P(A \cup B) = P(A) + P(B). \quad (3.9)$$

Бұл қасиет *ықтималдықтарды қосу* теоремасы деп аталады. Мұндағы  $(A \cup B)$  – немесе  $A$  оқиға, немесе  $B$  оқиға болатынының ықтималдығы.  $A$  және  $B$  оқиғалардың бір мезгілде болушылығы жойылады, ал  $A$  және  $B$  оқиғалардың бір мезгілде болмауы мүмкін.

### 3.3.2. Жалпы жағдайлардағы ықтималдықтарды қосу

Егер  $A$  және  $B$  оқиғалардың бір мезгілде болуы мүмкін болса, онда (3.9)-шы теңдеуді өзгерту керек. Жалпы сынау саны  $n$  делік. Осы сынау кезінде  $m_A$  рет  $A$  оқиға болды, ал  $m_B$  рет  $B$  оқиға делік. Ал қалған сынауда не  $A$ , не  $B$  оқиға байқалмады. Бірақ,  $m_A$  мен  $m_B$ -ні байқау кезінде кейбір жағдайда  $A$  және  $B$  оқиғалар бір мезгілде болады. Осы оқиғалар санын  $m_{AB}$  деп белгілейді. Бұл сынау нәтижелері екі рет есепке алынды: бір рет –  $A$  оқиғамен бірге, ал екінші рет  $B$  оқиғамен бірге. Сондықтан  $A$  немесе  $B$  оқиғалардан жалпы саны мынаған тең

$$m_{A+B} = m_A + m_B - m_{AB}.$$

Осы теңдеудің екі жағын  $n$ -ге бөліп, жалпы жағдайдағы ықтималдықтарды қосу теоремасын аламыз:

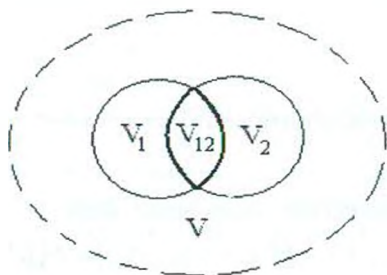
$$P(A+B) = P(A) + P(B) - P(AB), \quad (3.10)$$

мұндағы

$$P(A+B) = \frac{m_{AB}}{n}, \quad (3.11)$$

$$P(A+B) \leq P(A) + P(B). \quad (3.12)$$

(3.11) өрнек А және В оқиғалар бірлесіп болушылығының ықтималдығы. Егер ол нольге тең болса, онда оқиғалар өзара жойылады, (3.11) формуланың түрі (3.9)-ға ауысады.



3.2-сурет

Мысалы,  $V_1$  және  $V_2$  көлемдер қиылысады делік (3.2-сурет). Қиылысу көлемін  $V_{12}$  деп белгілесек, онда  $V_1$  мен  $V_2$ -ні қосу нәтижесіндегі көлем ( $V_1 + V_2 - V_{12}$ ) тең болады. Осы көлемде молекула байқалады. Онда молекуланың болуының ықтималдығы

$$P(A + B) = \frac{V_1 + V_2 - V_{12}}{V} = P(V_1) + P(V_2) - P(V_{12}), \quad (3.13)$$

мұндағы  $P(V_{12})$  - көлемдер қиылысқан аймақта молекуланың болуының ықтималдығы.

6) А оқиғаға қарсы  $\bar{A}$  оқиға былай анықталады

$$P(\bar{A}) = 1 - P(A); \quad (3.14)$$

7) А оқиғаның соңынан В оқиға байқалса, онда ол былай белгіленеді:

$$A \subset B, \text{ онда } P(A) \leq P(B). \quad (3.15)$$

Егер  $P(A)$  ықтималдықты есептегенде, G шарттардан басқа ешбір шек қойылмаса, мұндай ықтималдықтарды *шартсыз* деп атайды. Бірақ көп жағдайларда оқиғалардың ықтималдығын қосымша шарт қойып анықтайды. Мұндай ықтималдықтарды *шартты* дейді және ол былай белгіленеді  $P(A/B)$ . Бұл А оқиғаның ықтималдығының шарты В оқиғаның болуы дегенді көрсетеді.

Мысалы, скі алтықырлы ойын сүйектері тасталды делік. Оларда түскен ұпайлардың қосындысы 8 болудың (А оқиға) ықтималдығы неге тең, егер бұл қосынды жүйе сан (В оқиға) болса?

Екі ойын сүйегін тастағанда түсетін ұпайлар 3.1-кестеде берілген. Онда өр ұшықтағы екі санның біріншісі 1-ші сүйекте, ал екіншісі 2-ші сүйекте түскен ұпайлар.

3.1-кесте

1,1	2,1	3,1	4,1	5,1	6,1
1,2	2,2	3,2	4,2	5,2	6,2
1,3	2,3	3,3	4,3	5,3	6,3
1,4	2,4	3,4	4,4	5,4	6,4
1,5	2,5	3,5	4,5	5,5	6,5
1,6	2,6	3,6	4,6	5,6	6,6

Екі ойын сүйегін тастағанда барлық мүмкіндік жағдайлар (ұпайлар) саны 36, ал А оқиғаға қолайлысы – 5, неге десе ойын сүйектері алты қырлы (1-кесте). Сондықтан шартсыз ықтималдық былай анықталады:

$$P(A) = \frac{5}{36}.$$

Егер В оқиға байқалса, онда 18 мүмкіншіліктің (36 емес) біреуі орындалар еді, сондықтан шартты ықтималдық мынаған тең болады:

$$P(A + B) = \frac{5}{18}.$$

В шарт орындалғанда, А оқиғаның шарттық ықтималдығы былай анықталады:

$$P(A / B) = P(A \cap B) / P(B), \quad (3.16)$$

$$P(B / A) = P(A \cap B) / P(A), \quad (3.17)$$

мұндағы -  $A \cap B$  - А оқиға да, В оқиға да болатынын белгілейді, бұны А және В оқиғалар үйлесімді (немесе қиылысқан) дейді.

Өр (3.16) және (3.17) теңдеулер көбейту теоремасына эквивалентті. Сөйтіп,

$$P(A \cap B) = P(A)P(B / A) = P(B)P(A / B). \quad (3.18)$$

Осыдан алдыңғы оқиға орындалған жағдайда, соңғысының шартты ықтималдығы мен алғашқының ықтималдығының көбейтіндісі екі

оқиғаның көбейтіндісіне тең болады. Соңғы теңдеу *ықтималдықтардың көбейту теоремасы* деп аталады.

Егер  $A$  және  $B$  оқиғалар тәуелсіз болса, онда ықтималдықтарды көбейту теоремасы қарапайым түрде былай жазылады:

$$P(A \cap B) = P(A) \cdot P(B). \quad (3.19)$$

Осы айтылған ұғымдар жиынтығына қатысты жалпыланады:

$$P(A_{i_1} \cap A_{i_2} \cap \dots \cap A_{i_k}) = P(A_{i_1})P(A_{i_2}) \dots P(A_{i_k}), \quad (3.20)$$

мұндағы  $A_1, A_2, \dots, A_n$  – тәуелсіз оқиғалар,  $1 \leq i_1 \leq i_2 \leq \dots \leq i_k \leq n$ ,  $k \leq n$ .

Егер кейбір  $A_i$  оқиғаны өзіне қосымша  $\overline{A_i}$  оқиғаға ауыстырса, онда (3.20)-шы теңдеу өзгермейді.

### 3.3.3. Ықтималдық тығыздығы.

#### Ықтималдық тығыздығының нормалау шарты

Сыртқы жағдайы тұрақты, газбен толтырылған жабық ыдысты алайық. Ретсіз үздіксіз қозғалыстағы газдың молекулаларының әрекеттесуі себебінен, ыдыстың ішінде олардың таралуы хаосты болады. Сондай-ақ, бір молекуланы байқап, ыдыстың ішінде оның қозғалысын бақылауға мүмкіншілік бар делік. Ыдыстың  $V$  көлемін және оны қоршаған кеңістікті шексіз көп кішкене  $\Delta V_i$  көлемдерге бөлейік, яғни  $i = 1, 2, 3, \dots$ . Молекуланы байқау саны  $n$  делік. Әр байқау кезінде молекуланың  $\Delta V_i$  көлемде орналасуы өзгеріп отырады. Байқау саны  $n$  ( $n \rightarrow \infty$ ) кезінде, молекула  $\Delta V_i$  көлемде  $m_i$  рет болды делік. Онда  $\Delta V_i$  көлемдегі молекулалардың байқалуының ықтималдығы ((3.3) өрнек) былай анықталады:

$$P(\Delta V_i) = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{m_i}{n}.$$

Ыдыстың сыртындағы  $\Delta V_i$  көлемдерде молекула байқалмайды, себебі ыдыс жабық, онда  $m_i = 0$ . Ыдыс сыртындағы  $\Delta V_i$  көлемдегі молекуланы байқау ықтималдығы  $P(\Delta V_i) = 0$ . Ыдыстың ішінде бұл ықтималдық нольге тең болмайды және өзгеріп отырады. Мысалы, ыдыс ауырлық өрісінде орналасса, онда оның жоғарғы жағындағы ықтималдығы ыдыстың түбіне қарағанда кемірек болады. Дегенмен, бұл ықтималдық  $\Delta V_i$  көлемге тәуелді, сондықтан қолдануға ыңғай-

сыз. Сондықтан ықтималдық тығыздығы деген ұғымды қолданады, ол былай анықталады:

$$p(x, y, z) = \lim_{\Delta V_i \rightarrow 0} \frac{P(\Delta V_i)}{\Delta V_i} = \lim_{\Delta V_i \rightarrow 0} \frac{m_i}{\Delta V_i \cdot n}, \quad (3.21)$$

мұндағы  $x, y, z$  – шексіз аз  $\Delta V_i$  көлемді өзіне тартып жиыстыратын нүктенің координаттары.

Сонымен, ықтималдық тығыздығы, кәдімгі масса тығыздығы

$$\rho = \lim_{\Delta V \rightarrow 0} \frac{\Delta m}{\Delta V}$$
 сияқты анықталады, демек молекуланың шексіз аз

көлемде байқалу ықтималдығы сол көлемге қатынасына тең болады ((3.21) өрнек). Бізге қажетті бірлік көлемдегі молекуланың байқалуының ықтималдығының тығыздығы (3.21)-ші формуламен анықталады.

Осы анықтама бойынша, егер біз  $n_0$  сан бақылау жүргізсек, онда  $(x, y, z)$  нүктенің төңірегіндегі  $dV$  көлемде молекула  $dm$  рет байқалады. Демек, (3.21)-ге сәйкес  $dm$  саны мынаған тең болады:

$$dm = n_0 p(x, y, z) dV = n_0 p(x, y, z) dx dy dz, \quad (3.22)$$

мұндағы  $p(x, y, z) = dm / n_0 dV$ .

Шектеулі  $V_1$  көлемде молекула  $m(V_1)$  болады, яғни

$$m(V_1) = n_0 p(x, y, z) dx dy dz \quad (3.23)$$

рет кездеседі.

Осыдан бақылау кезінде молекуланың  $V_1$  көлемде болуының ықтималдығы

$$P(V_1) = \frac{m(V_1)}{n_0} = \int_{V_1} p(x, y, z) dx dy dz. \quad (3.24)$$

Егер барлық кеңістік  $V_1$  ретінде алынса, демек  $V_1 \rightarrow \infty$  және әр сынау жүргізген кезінде молекула кеңістіктің қандай да бір нүктесінде кездесетін болса, онда  $V_1 \rightarrow \infty$  көлемдегі бөлшектің байқалу саны  $n_0$  сынау санына тең болады, яғни  $m(V_1 \rightarrow \infty) = n_0$ . Осының негізінде  $V_1 \rightarrow \infty$  көлемдегі молекуланың ықтималдығын сипаттайтын мына шартқа келеміз:



$$P(V_1 \rightarrow \infty) = \frac{m(V_1 \rightarrow \infty)}{n_0} = 1 = \int_{V_1 \rightarrow \infty} p(x, y, z) dx dy dz, \quad (3.25)$$

$$\int_{V_1 \rightarrow \infty} p(x, y, z) dx dy dz = 1. \quad (3.26)$$

(3.26)-шы өрнекті ықтималдық тығыздығының нормалау шарты деп айтады. Бұл шарт әр сынау кезінде молекула кеңістіктің әйтеуір бір нүктесінде болатынын көрсетеді, яғни молекуланың V-да бар екендігін дәлелдейді.

Егер молекула оқшауланған көлемде болса, онда нормалау шарты былай жазылады:

$$\int_V p(x, y, z) dV = 1, \quad (3.27)$$

мұндағы  $p(x, y, z) \geq 0$ .

### 3.3.4. Ықтималдықтардың нормалау шарты

Жүйеде байқалуы мүмкін оқиғалар саны  $i=1, 2, \dots, n$  делік.  $i$ -оқиға санын  $m_i$  деп белгілейік. Онда

$$m_1 + m_2 + \dots + m_n = \sum_{i=1}^n m_i = n. \quad (3.28)$$

(3.2) анықтама бойынша

$$\sum_{i=1}^n \frac{m_i}{n} = \sum_{i=1}^n P_i = 1,$$

демек

$$\sum_i P_i = 1. \quad (3.29)$$

Осы (3.29)-шы теңдеуді ықтималдықтардың нормалау шарты дейді.

### 3.4. Статистикалық орташалар

Статистикалық зерттеудің мақсаты орасан көп бөлшектерден (элементтерден) құралатын жүйенің макроскоптық қасиеттерін бейнелеу мен түсіндіру. Сондықтан статистикалық әдістің негізгі нәтижесі термодинамикалық шамалардың статистикалық мәнін ұғынуды көздейді.

Жоғарыда айтылғандардан, газ молекулаларының кезектегі қозғалысын бақылаумен қатар, олардың белгілі уақыттағы орыны мен қозғалыс күйін анықтау қиын мәселе. Сол себептен, біз газдың тек статистикалық қасиеттеріне көңіл аударамыз. Ол қасиеттерге мыналар жатады: көлем элементіндегі молекулалардың орташа саны, импульсі, немесе өте аз уақыт интервалы бойынша орташаланған энергиясы, немесе осы молекулалар арасында жылдамдықтың орташа үлестірілуі және басқа қозғалыс сипаттарының орташа үлестірілулері.

Бұндай шек қойылуды тек математикалық себептерден деп ұғынуға болмайды. Себебі, экспериментте газдың белгілі массасының тек “орташаланған” қасиеттері өлшенетін болғандықтан, бұл мәселенің физикалық мағынасымен тікелей байланыстығы бар деген қорытынды шығады. Бұл әдіс молекулалық қозғалыстың динамикасымен қатар, олардың соқтығысу статистикасын да қарастырады. Сондықтан да тек молекулалардың орасан зор жиынтығының қозғалысын сипаттайтын орташа шамаларды ғана пайдаланады, демек ықтималдық жорамалдарды қолданады. Бірақ, статистикалық механиканың әдістерінің ықтималдық жорамалдау дәрежесі өте жоғары, себебі барлық практикалық нәтижелердің олар дұрыстығымен теңеседі. Сонымен статистикалық әдісте ықтималдық нәтижелер деген, эксперименттік және теориялық термодинамикадағы нағыз дәл нәтижелер деп есептеледі. Бұл тұрғыдан алғанда, статистикалық жүйелерде олардың макроскоптық қасиеттері статистикалық орташаланған шамалар арқылы сипатталады.

Осындай орташа шамаларды есептеудің статистикалық әдістегі маңызының зор екенін көреміз, себебі ол теорияның эксперименттік дәлелденуінің негізін құрайды.

Уақыт бойынша жүйенің эволюциясын зерттеуді ұқсас жүйелер жиынтығын зерттеумен ауыстыру – статистикалық әдістің негізін құрайды. Мұндай тәсіл ғылымда көптен бері қолданады. Мысалы, астрономияда жұлдыздар жүйесінің эволюциясын зерттейді. Бірақ жұлдыздар орыны ғаламда өте баяу өзгереді, олардың өзгерісін уақыт аралығында адамзат байқай алмайды. Сондықтан, астрономдар жеке жұлдыздың эволюциясын уақыт бойынша бақылаудың орнына ұқсас көптеген жұлдыздар жиынтығының күйін әр түрлі даму кезеңінде бақылайды. Сонымен жеке бір жұлдызды, ұқсас жұлдыздарға тән барлық даму кезеңдерінен өтеді деп, тап осы зерттеп отырған

жұлдыздың уақыт бойынша эволюциясын бейнелеуге болады деп болжайды. Онда жеке жүйені зерттегенше, оған өзара ұқсас жүйелердің жиынтығын қарастыруға болады. Мұндай жүйелердің жиынтығын ансамбль дейтінін айтып кеттік. Мысал ретінде ыдыстардағы газды алуға болады. Ондағы жүйелердің күйлері ұқсас, көлемі бірдей ыдыстарда орналасқан және молекулалар саны, типтері де (біратомды немесе көпатомды молекулалар) бірдей болуын есте сақтау керек. Бірақ жүйелердің айырмашылығы бар, ол әр түрлі алғашқы жағдайларына қатысты жүйенің әр түрлі динамикалық күйде болуында.

Ансамбль және үлестірілу функциясы деген ұғымдарды келесі тарауда қарастырамыз.

Айта кету керек, статистикалық әдіс жеке жүйенің орнына жүйелер ансамблін қарастырады және осы ансамбль бойынша анықталған орташаларды соның ішіндегі жүйені сипаттау үшін қолданады.

### **3.5. Термодинамикалық жүйелердің статистикалық ансамблі туралы түсінік. Ансамбль мен уақыт бойынша орташалар.**

#### **Эргодикалық гипотеза. Дискретті және үздіксіз кездейсоқ шамалардың орташа мәні**

##### **3.5.1. Термодинамикалық жүйелердің статистикалық ансамблі туралы түсінік**

Классикалық статистикалық механикада термодинамикалық жүйенің микрокүйі жүйенің барлық бөлшектерінің орындары мен импульстері арқылы сипатталады.  $N$  молекулалардан тұратын газды қарастырайық және молекулалардың еркіндік дәрежелерін  $f$  деп белгілейік. Молекулалардың  $f$  еркіндік дәрежелер саны молекуланың геометриялық орны мен бағытын бейнелеуге қажетті координаттар саны болады.

Координаттар саны, әдетте, молекуланың құрамындағы атомдарды нүктелік бөлшектер деп, ондағы ядролық және электрондық қозғалыстарды ескермейді. Онда біратомды молекула 3 еркіндік дәрежеге, қатты екіатомды молекула (айнала алады, бірақ тербелмейді) – 5, жұмсақ екіатомды молекула – 6, ал жұмсақ, қатты емес  $n$  – атомдық молекула –  $3f$  еркіндік дәрежелерге ие.

Күрделі термодинамикалық жүйенің геометриясы мен динамикасын бейнелеу үшін түрлері бірнеше гиперкеңістікті (гректің *hyper* – жоғары, нормадан артық дегенді белгілейді) қолданады.

Біз қарастыратын жүйе (газ, сұйық немесе қатты дене) құрамында  $N$  біратомды молекулалар (жүйе бөлімшелері), олардың әрбіреуі 3 еркіндік дәрежеге ие. Жеке біратомды молекуланың орны үш  $x, y, z$

координаттарымен белгіленеді, демек молекуланың үшөлшемді конфигурациялық кеңістігіндегі орны нүктемен анықталады (латынның *configuratio* – орналастыру, сырт көрінісі, келбеті). Бұл кеңістікте  $N$  молекуладан тұратын жүйе  $N$  нүктелермен бейнеленеді. Сондықтан, молекуланың конфигурациялық кеңістігінде  $\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N$  орнын белгілейтін векторлар арқылы толық жүйенің конфигурациясын анықтаймыз. Бұл тәсіл үшөлшемді кеңістікте газ жүйелерін бейнелейді. Газдың конфигурациялық кеңістігінде бір нүкте барлық жүйенің келбетін сипаттайды, демек жүйенің геометриясы  $3N$  компонентті  $\vec{r}^N \equiv \vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N$  вектормен белгіленеді.

Тура осылай жске біратомды молекуланың импульсі үшөлшемді импульстер кеңістігінде нүктемен белгіленеді. Газдың импульстер кеңістігі  $3N$  – өлшемді, онда  $\vec{P}^N \equiv \vec{P}_1, \vec{P}_2, \dots, \vec{P}_N$  вектордың компоненттері барлық  $N$  молекулалардың импульстерінің үш ( $P_x, P_y, P_z$ ) компонентін анықтайды.

Жүйенің толық динамикалық бейнелеуі үшін барлық импульстері мен координаттарын білу жеткілікті. Молекуланың конфигурациялық және импульстік кеңістігінің қосылуын *молекуланың фазалық кеңістігі* немесе  $\mu$  – *кеңістік* деп атайды. Біратомды молекулалар үшін фазалық кеңістік алтыөлшемді. Бұл кеңістіктің жеке нүктесі молекуланың орны мен импульсін бейнелейді.  $N$  молекулалардан тұратын жүйенің динамикалық күйі  $\mu$  – кеңістікте  $N$  нүктелермен белгіленеді.

*Газдың фазалық кеңістігі*, оны  $\gamma$  – *кеңістік* дейді ( $\gamma$  – гамма әріпі газ дегенді белгілейді)  $6N$  өлшемді болады. Ол газдың  $N$  молекулаларының конфигурациялық кеңістігі мен импульстік кеңістігінің қосылуымен анықталады. Бұл жағдайда жүйенің толық динамикалық күйі  $\gamma$  – кеңістікте нүктемен белгіленеді, оның қозғалысы Ньютон заңына бағынады деп есептеледі.

Жүйенің микроскоптық касиеттері туралы мәліметтерді динамикалық ұқсас жүйелердің ансамбльдерін зерттеп алуға болады. Статистикалық физиканың іргелі заңдарын Дж.У.Гиббс 1901 ж. тағайындаған, ал Дж.фон Нейман 1927 ж. бұл заңдарды кванттық статистикалық механика үшін жалпылаған. Теорияның іргесін күрайтын Гиббстің үлестірілуі – ол әр түрлі физикалық жағдайда жүзеге асырылатын күйлерде жүйелердің болуының ықтималдықтарының теле-теңдікті үлестірілуін анықтайды. Гиббстің үлестірілуін табу үшін статистикалық ансамбль деген ұғым ендірілген. Гиббстің ансамблі микроскоптық күйлері бірдей болатын шексіз сан жүйелерден құра-



лады. Макроскоптық шарттарға сәйкес тап осы жүйенің көпсанды (шексіз көп санға ұмтылатын) көшірмелерінің жиынтығын статистикалық ансамбль деуге болады. *Статистикалық ансамбль* деп макроскоптық күйлері бірдей болатын саны өте үлкен көпбөлшекті бірдей физикалық жүйелер жиынтығын айтады. Бұл жағдайда, жүйенің микроскоптық күйлері әр түрлі болады, бірақ олардың жиынтығы міндетті түрде жүйенің макроскоптық күйін анықтайтын параметрлердің мәндеріне сәйкес болуы қажет.

Мысалы, куб пішінді ыдыстың ішіндегі бір моль газдың күйін анықтауымыз керек делік. Онда біз ыдыстың ішінде тура сондай молекулалар орналасқан және сандары да бірдей, көлемдері де бірдей жүйенің көптеген данасы бар деп болжаймыз. Жүйенің осы әр данасы тәуелсіз, олардың айырмашылығы әр түрлі ыдыстағы газдың қозғалыс фазасы әр түрлі болатынымен анықталады.

Ансамбльдің әр жүйесінің лездік динамикалық күйін ү кеңістіктегі осы күйге сай нүкте бойынша бейнелеуге болады. Егер ансамбль көптеген жүйелерден құралса, онда ү кеңістіктегі жүйелер оларды сипаттайтын нүктелер бұлттары тәріздес болып көрінеді. Молекулалар санының реті  $10^{20}$  немесе одан жоғары болатын макроскоптық жүйенің фазалық кеңістігіндегі  $6N$  сандарымен белгіленген нүкте, жүйенің микроскоптық күйін толығымен анықтайды.

Сондықтан, статистикалық зерттеудің мақсаты орасан сан бөлшектерден немесе элементтерден тұратын жүйенің макроскоптық қасиеттерін бейнелеу және түсіндіру болады. Бұл жағдайда, жоғарыда айтылғандай, жеке бөлшектердің динамикалық заңдылықтарымен сипатталатын қасиеттері (жүріс-тұрысы) статистикада қарастырылмайды, бірақ бөлшектердің табиғатының ерекшеліктері жүйенің макроскоптық қасиеттерінде білінеді. Статистикалық жүйелердің макроскоптық қасиеттері орташаланған шамалар ретінде анықталатынына тағы да ерекше көңіл аударамыз.

Осы айтылғаннан, физикалық шамалардың орташа мәндерін есептеудің маңызы статистикалық физикада өте зор, ол теорияның негіздерін эксперименттік дәлелдеуге мүмкіндік тудырады.

### 3.5.2. Ансамбль мен уақыт бойынша орташалар. Эргодикалық гипотеза

Атап өткеніміздей, өте көп жүйелер бөлімшесінен тұратын жүйелердің күйлерінің орташа мәнін, оның тек ең ықтимал макрокүйі анықтайды. Егер  $N$  бөлімшелер саны шексіз көп болса, яғни  $N \rightarrow \infty$ , онда жүйенің күйінің флуктуациялары (латынның – *fluctuatio* – тербелу) нольге тең болады.



Тепе-теңдіктегі жүйенің макроқасиеттері уақыт бойынша өзгермейді. Ал, керісінше, жүйенің микроскоптық динамикалық күйі уақыт бойынша өзгеріп отырады. Сондықтан, классикалық механиканың көзқарасына сай байқалатын фазалық нүктеміз фазалық кеңістікте өзінің қозғалысында қандай да бір траектория сызады. Жүйенің бақылайтын қасиеттері осы траектория бойымен уақыт бойынша алынған орташалар болады.

Жүйенің координаттары мен импульстерінің функциясы болатын микрокүйінің траекториясы бойымен уақыт бойынша орташасы фазалық кеңістіктің кейбір кеңістіктер бөлімшесінің орташасына тең деп есептеледі. Осы айтылғаннан, жүйенің уақыт бойынша эволюциясын зерттеудің орнына өзіне ұқсас жүйелер бөлімшесінің жиынтығын зерттеуге болады. Демек, уақыт бойынша орташалаудың орнына ансамбль бойынша орташаландыруды қарастыруға болады. Мұндай болжауды алғашқы ұсынған Дж. Гиббс. Бұл жорамал эргодикалық гипотеза деп аталады. Эргодикалық гипотезаның талаптарына сай жүйелерді эргодикалық жүйелер дейді.

### 3.5.2.1. Дискреттік кездейсоқ шамалардың орташа мәні

Егер дискретті кездейсоқ шама әр түрлі  $x_1, x_2, x_3, \dots, x_n$  мәндерге ие болса, онда оның орташа мәні былай анықталады:

$$\langle x \rangle = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i \quad \text{немесе} \quad \bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i, \quad (3.30)$$

мұндағы  $i = 1, 2, 3, \dots, n$ .

(3.30)-шы теңдеуі дискретті кездейсоқ шаманың ықтималдығы арқылы мына түрде жазылады

$$\langle x \rangle = \sum_{i=1}^n P_i x_i \quad (3.31)$$

мұндағы  $P_i = \frac{n_i}{n}$  кездейсоқ шаманың  $x_i$  мәніне ие болатын ықтималдығын анықтайды.

### 3.5.2.2. Үздіксіз өзгертін кездейсоқ шамалардың орташа мәні

Егер кездейсоқ шама үздіксіз өзгерсе және ықтималдық тығыздығының таралуы  $p(x)$  болса, онда оның математикалық үмітін мына

интеграл анықтайды:

$$\langle x \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} xp(x)dx \quad (3.32)$$

мұндағы  $p(x)$  -  $x$  шаманың ықтималдық тығыздығының үлестірілуі немесе таралуы. Айта кету керек, *математикалық үміт* кездейсоқ шаманың мүмкін болатын мәндерінің орташасымен сәйкес келеді.

Мысалы,  $\varphi(t)$  функция  $t_0$  және  $t_1$  уақыт аралығында үздіксіз өзгереді. Онда осы функцияның орташа мәні  $t_0$  мен  $t_1$  уақыт аралығында былай есептеледі:

$$\langle \varphi \rangle_t = \frac{1}{t_1 - t_0} \int_{t_0}^{t_1} \varphi(t) dt \quad (3.33)$$

орташаландыру уақыт бойынша анықталған, сол себептен  $t$ -деген индекс  $\varphi(t)$  функциясын белгілейді.

Мысалы,  $(a, b)$  интервалында бірқалыпты таралған  $x$  кездейсоқ шаманың математикалық үмітін табу қажет:

$$Mx = \frac{1}{b-a} \int_a^b x dx = \frac{b^2 - a^2}{2(b-a)} = \frac{a+b}{2} \quad (3.34)$$

Осыдан біз математикалық үміттің кездейсоқ шаманың берілген мәндер интервалының орташасымен сәйкес келетінін көреміз, яғни

$$\langle x \rangle = \frac{a+b}{2}.$$

### 3.5.2.3. Дисперсия

Кездейсоқ шаманың орташа мәні төңірегіндегі шашырауының (шашыраңқылығы) өлшеуішін *дисперсия* дейді. Сондықтан кездейсоқ шаманың дисперсиясы өзінің орташа мәнінен ауытқуының орташаланған квадратымен анықталады, демек

$$\sigma^2 = \langle (x - \langle x \rangle)^2 \rangle \quad (3.35)$$

Дисперсияның квадраттық түбірі *стандарттық* немесе *орташа квадраттық ауытқу* деп аталады.

Практикада дисперсия былай есептеледі:

$$\sigma^2 = \langle x^2 \rangle - (\langle x \rangle)^2. \quad (3.36)$$

Дискреттік кездейсоқ шамалардың дисперсиясы

$$\sigma^2 = \sum_i (x_i - \langle x \rangle)^2. \quad (3.37)$$

Үздіксіз өзгеретін кездейсоқ шамалардың дисперсиясы

$$\sigma^2 = \int_{-\infty}^{\infty} (x - \langle x \rangle)^2 P(x) dx. \quad (3.38)$$

немесе практикада қолданатын формула

$$\sigma^2 = \int_{-\infty}^{\infty} x^2 P(x) dx - \left( \int x P(x) dx \right)^2 = \langle x^2 \rangle - (\langle x \rangle)^2. \quad (3.39)$$

Дисперсия оң таңбалы шама, сондықтан

$$\int x^2 P(x) dx \geq \left( \int x P(x) dx \right)^2,$$

яғни,  $\langle x^2 \rangle \geq (\langle x \rangle)^2$ .

Мысалы, (a, b) интервалында бірқалыпты таралған  $\chi$  кездейсоқ шаманың дисперсиясын табу керек. Бұл мысалда

$$\int x^2 P(x) dx = \int_a^b \frac{x^2}{b-a} dx = \frac{b^3 - a^3}{3(b-a)} = \frac{b^2 + ab + a^2}{3}$$

Алдыңғы 3.5.2. бапта анықтаған орташасы

$$\langle x \rangle = \frac{a+b}{2};$$

сондықтан

$$\sigma^2 = \frac{a^2 + ab + b^2}{3} - \left( \frac{a+b}{2} \right)^2 = \frac{(b-a)^2}{12}.$$

Осы мысалдан, біз дисперсияның (a, b) интервалдың ұзындығына тәуелді және ұзындыққа байланысты өсетінін көрсеттік. Кездейсоқ шаманың неғұрлым мәндерінің шашыраңқылығы үлкен, соғұрлым дисперсиясы да жоғары.

### 3.5.2.4. Ансамбль бойынша орташаларды есептеу

Тәжірибеде байқалатын шамалар ансамбль бойынша орташаланған мәндері арқылы есептелетінін біз жоғарыда айтқанбыз. Мысалы, статистикалық ансамбльдің  $i$  – жүйесіндегі бөлшегінің координатын  $x_i$ , ал оның квадратын  $x_i^2$  деп белгілейік. Онда,  $N_\alpha$  – жүйелерден тұратын ансамбль бойынша  $x^2$ -тың орташасы (3.30 өрнек)

$$\langle x^2 \rangle_\alpha = \frac{1}{N_\alpha} \sum_{i=1}^{N_\alpha} x_i^2 \quad (3.40)$$

мұндағы,  $\alpha$  – көрсеткіш ансамбльге қатысты.

Егер әр жүйе  $N$  ұяшықтан тұрады десек, ал  $N_\alpha$  ансамбльдегі жүйелер саны  $N$ -нен едәуір үлкен болады ( $N_\alpha \gg N$ ), онда  $N_\alpha - j$  ұяшығында бөлшек орналасқан ансамбльдер саны. Бөлшектің  $j$  ұяшықта болу ықтималдығы мынаған тең:

$$P_j = \frac{N_{\alpha j}}{N_\alpha} \quad (3.41)$$

Сондықтан

$$\sum_{i=1}^{N_\alpha} x_i^2 = \sum_{j=1}^N N_{\alpha j} x_j^2 \quad (3.42)$$

мұндағы  $x_j - j$  – ұяшықтың координаты;  $N_{\alpha j} - j$  ұяшығында бөлшек орналасқан ансамбльдегі жүйелер саны;  $N$  – статистикалық ансамбльдің әр жүйесіндегі ұяшықтар саны. (3.41) және (3.42)-ші формуланы ескеріп (3.35)-ті былай жазамыз:

$$\langle x^2 \rangle_\alpha = \frac{1}{N_\alpha} \sum_{i=1}^{N_\alpha} x_i^2 = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N N_{\alpha j} x_j^2 = \sum_{j=1}^N P_j x_j^2 \quad (3.43)$$

мұндағы  $P_j$  – бөлшектің  $j$  ұяшықта орналасу ықтималдығы. Бұл (3.43) өрнек (3.31)-ші теңдеумен сәйкес келеді.

### 3.5.2.5. Уақыт бойынша орташаларды есептеу

Біздің мысалдағы бөлшектің күйінің өзгерісін көп уақыт аралығында (тіпті  $T \rightarrow \infty$ ) бақылаймыз және осы уақыт бойынша  $x(t)$  координатының квадратының орташасын есептейік. Онда (3.32)-ші теңдеу бойынша  $x^2$ -тың уақыт бойынша орташасы былай анықталады:

$$\langle x^2 \rangle_t = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T x^2(t) dt \quad (3.44)$$

Бұл мысалда бөлшектің  $x_i(t)$  координатасы оның бір ұяшықтан екіншісіне түскенде секірмелі өзгереді деп, онда  $i$  – секірмеде бөлшек  $\Delta t_i$  уақыт ұяшықта болуын ескеріп,

$$\int_0^T x^2(t) dt = \sum_{i=1}^m x_i^2(t) \Delta t_i$$

жазамыз. Мұндағы  $m$  – секірмелер саны, ( $i = 1, 2, \dots, m$ )  $T$  уақыт ішінде болатын, демек

$$\sum_{i=1}^m \Delta t_i = T.$$

Егер  $T \rightarrow \infty$ , онда бөлшек бірнеше рет әр ұяшыққа түсуі мүмкін, демек, мысалы,  $j$  – ұяшықта ол  $T_j = \sum \Delta t_i$  мерзім болуы мүмкін.

Сондықтан  $T = \sum_{j=1}^N T_j$ , мұндағы  $N$  – ансамбльдің әр жүйесіндегі ұяшықтар саны ( $j = 1, 2, \dots, N$ ).

Сонымен, осы айтылғандарды ескеріп (3.44)-ті былай жазамыз:

$$\langle x^2 \rangle_t = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \sum_{j=1}^N T_j x_j^2 = \sum_j \tilde{P}_j x_j^2, \quad (3.45)$$

мұндағы



$$\tilde{P}_j = \lim_{T \rightarrow \infty} \left( \frac{T_j}{T} \right)$$

бөлшектің  $j$  – үяшықта болуының ықтималдығы.

(3.43) пен (3.45) теңдеулер бойынша  $\tilde{P}_j = P_j$  және

$$\langle x^2 \rangle_a = \langle x^2 \rangle_t, \quad (3.46)$$

демек, тепе-теңдікті құбылыстар үшін өлшеу уақыты шексіздікке ұмтылса, фазалық кеңістіктегі *уақыт бойынша орташалар ансамбль бойынша орташаларға* тең болады. Бұл болжауды *эргодикалық гипотеза* дейтінін айтып кеткенбіз. Эргодикалық гипотезаның маңызы зор. Эргодикалық шарттардың орындалуы, тәуелсіз көпсанды эксперименттер жүргізіп стационарлық процестің орташа мөндерін тапқанша, оның орнына кейбір жалғыз оқиғаның уақыт бойынша орташасын есептеуге болады.

Тепе-теңдіктегі жүйені ансамбльмен сипаттау үшін фазалық кеңістіктегі нүктелердің тығыздығы уақыт бойынша тұрақты болуы керек. Онда мына шарт орындалуы тиіс:

$$\frac{\partial}{\partial t} P^N(\bar{r}^N, \bar{p}^N, t) = 0, \quad (3.47)$$

мұндағы  $P^N(\bar{r}^N, \bar{p}^N, t)$  – ықтималдық тығыздығының функциясы;  $N$  – жүйе бөлімшелері немесе  $N$  молекулалар, олар  $N$  – нүктемен белгіленеді,  $\bar{r}^N$  – координаттары,  $\bar{p}^N$  –  $N$  молекулалардың импульстері.

(3.47)-ші шарт орындалады, егер координаттар мен импульстерге қатысты  $\bar{P}^N$  тұрақты болса немесе  $P^N = P^N(\alpha)$ , мұндағы  $\alpha = \alpha(\bar{r}^N, \bar{p}^N)$  қозғалыс интегралы. Оқшауланған жүйенің уақыт бойынша өзгермейтін шамаларын қозғалыс интегралы дейді. Энергия, импульс, импульс моменттері қозғалыс интегралына жатады. Сондықтан  $P^N = P^N(\alpha)$  ансамбль тепе-теңдікті, үлестірілуі қалыптасқан дегенді білдіреді. Тепе-теңдікті күйдегі жүйе үшін екі маңызды үлестірілу функциялары бар. Олардың атаулары: *микрoканоникалық ансамбль* және *каноникалық ансамбль*.

*Жүйе* (гректің *sistem*, тұтас, бөліктерден құралған) – белгілі тұтастық пен бірлікті құратын бір-бірімен байланысты элементтер (бөліктер) жиынтығы. Әр жүйе элементтерінің өзара байланысы және қоршаған ортамен әрекеттесулері арқылы сипатталады. Жүйелердің

ғылымда бірнеше классификациясы бар. Біз физикалық жүйелерді зерттейміз, яғни ақырлы кеңістік аймағында орналасқан физикалық объектілер (зат әлемінің пәндерін, бұйымдарын, нәрселерін) жиынтығын. *Иерархиялық* (төменнен жоғарыға өтудегі бағыну тәртібі), *көпдеңгейлік*, *құрылымдық* – жүйенің құрылысының қасиеттері, маңызды ерекшеліктері информациямен (ақпаратпен) алмасуымен және басқару процестерінің болуымен байланысты. Қоршаған ортамен өзара қатынас жағынан жүйелер *ашық*, *жабық* және *оқишауланған* болып бөлінеді. *Ашық жүйе* сыртқы қоршаған ортамен масса (зат), энергия және информациямен алмасады. *Жабық жүйе* сыртқы қоршаған ортамен тек энергиямен алмасады. *Оқишауланған жүйе* сыртқы қоршаған ортамен энергия, зат және информациямен алмаспайды. Жүйе тек қоршаған ортаның шекарасының қасиеттерімен емес, өзінің затының физикалық, химиялық және т.б. қасиеттерімен де сипатталады.

*Макроскоптық жүйе* деп орасан көп сан бөлшектерден құралған, аспапсыз көзбен қорғала алатын кез келген зат объектілерін айтады. Макроскоптық жүйелердің өлшемдері әрқашанда оның құрамындағы атомдар мен молекулалардың өлшемдерінен едәуір үлкен болады.

*Макроскоптық параметрлер* деп жүйені сипаттайтын және қоршаған ортамен қатынастарын анықтайтын барлық макроскоптық нышандарды айтады. Макроскоптық параметрлерге, мысалы, мынадай шамалар жатады: тығыздық, көлем, температура, қысым, серпімділік, концентрация және т.б. Макроскоптық параметрлер жүйеге қатысты *сыртқы* және *ішкі* болып бөлінеді.

Тәуелсіз макропараметрлер жиынтығы жүйенің макроқүйін анықтайды. Макроскоптық заңдар заттың қасиеттерін макропараметрлерді қолданып зерттейді, жеке атомдар мен молекулаларға бұл заңдарды қолданса, мағынасы жойылады. Молекуланың қозғалысы, молекулалар арасындағы әрекеттесулері микроскоптық заңдармен бейнеленеді, олар молекуланың координаттары, импульстері немесе толқындық функциялар, матрицалық элементтер арқылы тұжырымдалады.

Статистикалық механика осы екі макро- және микроскоптық көзқарастардың байланысын тағайындайды. Сондықтан, жүйенің күйін оның құрамындағы молекулалардың сипаттары, микроқүйлері негізінде түсіндіруге болады. Жалпы тұжырымдап айтқанда, бір макроқүйге бірнеше микроқүйлер саяды. Сондықтан, жүйенің бақылайтын макроқасиеттері  $\gamma$  кеңістіктегі табиғи траекторияның бойымен уақыт бойынша алынған орташалар болып келеді. Жоғарыда айтылған эргодикалық гипотезаға сай бұл уақыт бойынша орташа “эргодикалық беттің” бойындағы фазалық орташаға (ансамбль бойынша) тең болады. Эргодикалық бет деп  $\gamma$  кеңістіктегі энергиясы тұрақты бетті айтады.

Микроканоникалық ансамбль көлемі мен энергиясы белгілі оқшауланған жүйелерді зерттеуде қолданады. Фазалық кеңістіктегі энергиясы тұрақты екі көршілес беттің арасындағы жүйені бейнелейтін нүктелердің біркелкі таралуымен анықталатын үлестірілу функциясын *микроканоникалық ансамбль* деп атайды. Осы аймақтан тыс нүктелер таралуы болмайды. Микроканоникалық ансамбль бойынша  $P^N = P_0$  (тұрақты) барлық  $E$  және  $(E + \Delta E)$  энергиялар аралығында жататын мәндері үшін;  $P^N = 0$ , осы аймақтың тысында (сыртында). Егер  $\Delta E \rightarrow 0$ , барлық жүйелер дәл  $E$  энергияға ие болады, онда ансамбль беттік болады. Осы ансамбль бойынша барлық белгілі энергия бетіндегі микрокүйлер теңықтималдықты болып келеді.

*Каноникалық ансамбль* – температурасы мен көлемі белгілі жүйелерді зерттеуде қолданады. Жүйе термостатпен (қоршаған орта) жылулық тепе-теңдікте және осы ортамен энергиямен алмасады, көлемі және бөлшектер саны тұрақты. Каноникалық ансамбль арқылы тағайындалған энергия бойынша үлестірілудің өте сүйір максимумы болады. Каноникалық ансамбльдің көмегімен алынған орташа мәндер микроканоникалық ансамбльдің көмегімен есептелген мәндермен дәл келеді.

Жүйенің белгілі макрокүйде болуының  $W$  ықтималдығын есептеу келесі екі шартқа сәйкес болуы керек:

$$\sum n_j = N,$$

$$\sum_j n_j E_j = E, \quad (3.48)$$

мұндағы  $E$  – жүйенің толық энергиясы,  $E_j$  – бейнелейтін нүктесі  $j$  – ұяшықта орналасқан жүйе бөлімшесінің энергиясы;  $n_i$  – жүйенің бөлімшесін бейнелейтін нүктелер саны  $\mu$  – кеңістіктің  $i$  – ұяшығында орналасқан;  $n_i$  шаманы макрокүйді сипаттайтын толғыру саны деп атайды.  $N$  – жүйелер бөлімшесіне сәйкес келетін  $\mu$  кеңістіктегі ұяшықтар саны. Сондықтан, берілген макрокүй саятын  $\gamma$  – кеңістіктегі ұяшықтар саны. демек жүйенің микрокүйлерінің саны былай есептеледі:

$$\frac{N!}{n_1! n_2! n_3! \dots}, \text{ онда } W = \frac{1}{c} \frac{N!}{\prod_j n_j!}, \quad (3.49)$$

мұндағы  $c$  – нормалау көбейтіндісі,  $W(n_1, n_2, n_3, \dots)$  – жүйенің белгілі

макрокүйде болуының ықтималдығы. Жүйенің ең ықтимал макрокүйі  $W$  шаманың максимал мәніне лайықты толтыру санының  $n_j$  жиынтығымен бейнеленеді.

Өге көп бөлімшеден құралған жүйелердің тек ең ықтимал макрокүйі орташа мәнін анықтайды. Шексіз үлкен  $N$  кезінде, демек  $N \rightarrow \infty$ , жүйенің күйлерінің флуктуациялары нөлге тең болады.

Идеал газдың қасиеттерін зерттегенде, оның жеке молекулалары жүйе бөлімшелері ретінде, ал ыдыстың ішіндегі газ – жүйе деп қарастырылады. Идеал газдың молекулалары арасында әрекеттесу болмайды. Идеал газдың толық энергиясы оның құрамындағы жеке молекулаларының  $E_j$  энергиясының қосындысы болады.  $E_j$  молекуланың кинетикалық энергиясы мен ішкі еркіндік дәрежелер энергиясының қосындысына тең.  $E_j$  шамасы  $j$  – ұяшықтың жеке молекулаларының  $(\vec{q}, \vec{P})$  координаттарына тәуелді және жеке молекуланың  $H(\vec{q}, \vec{P})$  Гамильтон функциясымен анықталады. Бұл жерде  $\vec{q}$  жалпыланған координаттар жиынтығы жеке молекуланың орны мен конфигурациясын бейнелейтін, ал  $\vec{P}$  импульстер жиынтығы. Бірағымды газдың жеке молекуласының гамильтонианы былай анықталады:

$$H(\vec{q}, \vec{P}) = \frac{P^2}{2m_0},$$

мұндағы  $m_0$  – молекула массасы,  $\vec{P}$  – молекула импульсі.

Егер макроскоптық жүйенің параметрлері уақыт бойынша өзгермесе, онда оның күйі *стационарлық* болады. *Жүйенің тепе-теңдік күйі* деп термодинамикалық жүйенің барлық параметрлері уақыт бойы тұрақты болып қалатын және сыртқы жағдайлардың әсерінен ағындар болмайтын күйін айтады. Осы қойылған талаптарға сәйкес келмейтін жүйелерді *теңдіксіз* дейді. Термодинамикалық тепе-теңдік жүйені сипаттайтын параметрлерді *термодинамикалық параметрлер* дейді. Тепе-теңдік күйлердің үздіксіз тізбегінен құрылған термодинамикалық процесті *тепе-теңдікті процесс* деп атайды. Егер күйлердің үздіксіз тізбегі ішінде тепе-теңдіксіз күйлер болса, онда *процесс теңдіксіз*.

### 3.6. Флуктуациялар

Орташа квадраттық ауытқудың квадраттық түбірі  $\sqrt{\Delta x^2} = \sqrt{\langle (\Delta x)^2 \rangle}$  орташадан ауытқудың өлшеуіші болады, оны  $\delta$  деп белгілеп  $x$  шаманың флуктуациясы (латынның *fluctuatio* – тербелу) дейді:



$$\delta = \sqrt{\langle (\Delta x^2) \rangle}, \quad (3.50)$$

демек

$$\delta = \sqrt{\langle (\Delta x^2) \rangle} = \sqrt{\bar{x}^2 - (\bar{x})^2},$$

мұндағы  $\langle x^2 \rangle$  –  $x$  шаманың квадратының орташасы.  $(\bar{x})^2$  – осы шаманың орташа мәнінің квадраты.

Қандай да бір шаманың орташасынан кездейсоқ ретсіз ауытқуын жалпы жағдайда *флуктуация* деп атайды. Термодинамикалық тепе-теңдікке сәйкес жүйенің күйін сипаттайтын шамалардың орташасынан кездейсоқ ауытқулары флуктуациялар болады. Макроскоптық термодинамикада жүйе тепе-теңдік күйге жеткенде де ондағы өзгерістер абсолютті тоқтамайды, тепе-теңдік күйдің төңірегінде ретсіз тербелістер тиылмайды, демек шамалардың үлкен-кішілі флуктуациялары байқалады. Сондықтан, бұл термин жинаушы мағынада қолданады, мысалы, әр түрлі мәселелерге байланысты энергияның, көлемнің, болшектер санының және т.б. флуктуациясы туралы айтуға болады. Біраз құбылыстардың теориясы флуктуациялар арқылы түсіндіріледі. Мысалы, броундық қозғалыс, сұйық күйдің статистикалық теориясы және т.б.

Мейлі  $N$  бөлшектерден тұратын жүйені сипаттайтын  $m$  аддитивтік шама болсын, демек

$$m = \sum_k m_k \quad (3.51)$$

мұндағы  $m_k$  – жүйені бейнелейтін нүкте  $\gamma$  – кеңістіктің  $k$  – ұяшығында болатынын көрсететін айнымалы шама.

Аддитивтік қасиетке  $m$  шаманың орташасы да ие болады:

$$\bar{m} = \sum_k \bar{m}_k \quad (3.52)$$

Енді осы  $m$  шаманың флуктуациясын анықтайық. Флуктуациялар өлшеуіші (3.50) теңдеу бойынша орташа мәнінен стандарттық ауытқуымен анықталады. Олай болса,

$$\langle (\Delta m)^2 \rangle = \sum_k \langle (\Delta m_k)^2 \rangle, \quad (3.53)$$

мұндағы  $\Delta m = m - \langle m \rangle$ ;  $\Delta m_k = m_k - \langle m_k \rangle$ .



Жүйенің бөлшектері бірдей, тепе-тең сол себептен ауытқулардың орташа квадраттары барлық микрокүйлер үшін бірдей, яғни

$$\langle (\Delta m_1)^2 \rangle = \langle (\Delta m_2)^2 \rangle = \dots = \langle (\Delta m_c)^2 \rangle, \quad (3.54)$$

олай болса

$$\langle (\Delta m)^2 \rangle = N \langle (\Delta m_c)^2 \rangle, \quad (3.55)$$

орташа квадраттық ауытқуы жүйедегі бөлшектер санына пропорционал екені шығады. Осыдан  $m$  шаманың флуктуациясы жүйенің бөлшектер санының түбіріне пропорционалдығы шығады:

$$\delta = \sqrt{\langle (\Delta m)^2 \rangle} \sim \sqrt{N}, \quad (3.56)$$

сондықтан жүйенің бөлшектерінің саны көбейсе,  $\delta$  да өседі.

Бірақ, жүйедегі байқалатын ауытқуларды сипаттау үшін салыстырмалы флуктуацияны қолданған тиімді.  $\delta$  – флуктуацияның  $m$  шаманың орташа мәніне қатынасы *салыстырмалы флуктуация* деп аталады, төмендегі өрнекпен анықталады:

$$k = \frac{\sqrt{\langle (\Delta m)^2 \rangle}}{\langle m \rangle}. \quad (3.57)$$

Жүйенің  $m$  шамасының орташа мәні, оның құрамындағы бөлшектер (бөлімшелер) санына пропорционал болады, яғни  $\langle m \rangle \sim N$ . Сондықтан

$$k \sim \frac{\sqrt{N}}{N} \sim \frac{1}{\sqrt{N}} \quad (3.58)$$

Сөйтіп, біз аса маңызды қорытындыға келдік: жүйедегі аддитивтік шаманың флуктуациясының салыстырмалы мәні неғұрлым аз болса, соғұрлым осы жүйедегі бөлшектер саны көп болады. Тіпті  $N$  шексіз көп болса, онда жүйенің күйінің флуктуациялары нөлге тең болады. Мысалы, бөлме температурасында және атмосфералық қысымда 1л ауада  $N \sim 10^{22} - 10^{24}$  молекула бар делік. Онда  $k = 10^{-11} - 10^{-12}$  немесе  $10^{-9} - 10^{-10} \%$ , өте аз шама болады. Сондықтан макроскоптық жүйелерде статистикалық флуктуациялар байқалмайды. Керісінше, аз сан бөлшектерден құралған жүйеде бұндай флуктуациялар елеулі болады.

Флуктуациялар теориясы статистикалық физиканың арнайы бөлімдерінде қарастырылады. Біз тепе-теңдіктегі қасиеттерін қарастырдық,

олар ең ықтимал шамалар немесе ансамбль бойынша орташалар ретінде есептеледі. Атап айтқанда, осы тепе-теңдікті қасиеттер термодинамикаға заңдарына бағынады. Статистикалық механика әдістері жүйелердің тек орташасын анықтауға мүмкіншілік тудырмай, олардың кез келген шамасының орташа мәнінің төңірегіндегі флуктуацияларының ықтималдығын есептеудің тәсілдерін береді. Мысалы, газдың критикалық аймағын зерттегенде, ішкі энергия мен тығыздықтың флуктуациялары ерекше орын алады. Тығыздықтың флуктуациялары жарықтың шашырауына әкеледі. Критикалық нүктенің (температураның) маңайында ішкі энергияның флуктуациялары тұрақты көлемдегі меншікті жылдамдықтардың аномал ерекше жоғары мәндерде өсуіне себеп болады.

### 3.7. Кездейсоқ шамалар корреляциясы

Макроскоптық жүйенің динамикалық бейнелеуінде бір шама тек екіншіге ғана тәуелді болмай, тағы да басқа шамалар немесе белгісіз факторларға тәуелді болуы мүмкін. Шамалардың арасында функционалдық байланыстан басқа да тәуелділіктер кездеседі. Осы жағдайда корреляция (латынның *correlatio* – арақатыс) деген термин қолданады. Ықтималдықтар теориясында корреляцияның сандық өлшеуіші ретінде екі  $X_i$  және  $X_j$  кездейсоқ шамалардың сызықтық байланысын анықтайтын *корреляция коэффициенті*, ал кездейсоқ процестер үшін *корреляция функция* деген алынады.

Екі  $X_1$  және  $X_2$  кездейсоқ шамалардың математикалық үміттері  $a_i = \overline{MX}_i$  және дисперсиялары  $\sigma_i^2 = \overline{M}(x_i - a_i)^2$  болса, корреляция коэффициенті былай анықталады:

$$r_{ij} = r_{ij}(x_1, x_2) = \overline{M} \frac{x_1 - a_1}{\sigma_1} \cdot \frac{x_2 - a_2}{\sigma_2}, \quad (3.59)$$

мұндағы  $r_{ij}$  – екі  $x_1$  және  $x_2$  шаманың арасындағы корреляция коэффициенті. Корреляция коэффициентінің мәні  $(-1, +1)$  аралығында жатады,  $-1 \leq r_{ij} \leq 1$ . Егер  $x_1$  және  $x_2$  кездейсоқ шамалар сызықты байланысты болса, корреляция коэффициентінің мәндері  $r_{ij} = \pm 1$ . Тәуелсіз кездейсоқ  $x_1$  және  $x_2$  шамалардың корреляция коэффициенті ( $r_{ij} = 0$ ) нөлге тең болса, онда кездейсоқ  $x_1$  және  $x_2$  шамалар корреляцияланбаған делінеді. Кері қорытынды дәл емес.

Екі  $X$  және  $\eta$  шамалардың корреляция коэффициенті ноль болуы мүмкін, олардың арасында тәуелділік болса да. Корреляция коэффициенті кездейсоқ шамалардың толық функционалдық тәуелділігін бейнелмейді, ол тек олардың сызықтық байланысының өлшеуіші ғана болады.

Кездейсоқ процестің корреляциялық функцияларының қолданбалы маңызы физикалық зерттеуде өте зор, мысалы, корреляциялық функциялар әдісі броундық қозғалысты, гидродинамика мәселелерін, нейтрондардың серпімсіз соқтығысуын, флуктуациялар теориясында және т.б. кең қолданады.

### 3.8. Кездейсоқ шамалар және үлестірілу функциясы. Биномдық үлестірілуі. Пуассон үлестірілуі

#### 3.8.1. Кездейсоқ шамалар және үлестірілу функциясы

Ықтималдығы бірге жақын құбылыстар міндетті түрде байқалатыны адамзат тарихындағы тәжірибеден белгілі. Егер оқиғаның болуының ықтималдығы нөлге жақын болса, ондай оқиғалар сирек кездеседі. Осы айтылғандар, ықтималдықтар теориясын практикада қолданудың критерийлерін анықтайды. Практикалық іс-әрекетте ықтималдықтары бірге немесе нөлге жуық оқиғалардың маңызы жоғары. Осыдан ықтималдықтар теориясының негізгі мәселелерінің біреуі кездейсоқ факторлардың (себептердің) әсерлесуі нәтижесінде байқалатын, ықтималдықтары бірге жуық өтетін оқиғалардың заңдарын тағайындау болады. Табиғаты әр түрлі кездейсоқ шамалардың ықтималдығын анықтау үшін ықтималдықтар теориясында *кездейсоқ шаманың үлестірілуінің функциясы* деген ұғым қолданады.

Үлестірілу функциясы статистикалық физиканың негізгі ұғымы, ол классикалық физикада көпбөлшекті жүйенің бөлшектерінің фазалық кеңістік бойынша үлестірілуінің ықтимал тығыздығын анықтайды немесе кванттық физикада – кванттық механикалық күйлерін сипаттайды. Газдардың кинетикалық теориясында, тепе-теңдіксіз жүйелерді сипаттау үшін  $f(\vec{r}, \vec{v}_i, t)$  үлестірілу функциясы пайдаланады. Мұндағы  $\vec{r}$  – кеңістіктегі нүктенің (молекуланың) орын ауыстыруын сипаттайтын радиус-вектор, декарт координаттары  $x, y, z$ ;  $\vec{r}, t$  – деген “ $\vec{r}$  нүктесінде  $t$  уақытта”, ал  $\vec{v}_i$  –  $i$  молекулалар жылдамдығы. Бұл  $f(\vec{r}, \vec{v}_i, t)$  үлестірілу функциясы  $t$  уақытта көлемнің  $\vec{r}, d\vec{r}$  элементінде  $\vec{v}_i, d\vec{v}_i$  жылдамдықтар интервалында (аралығында) қозғалатын  $i$  молекулалардың ықтимал санын көрсетеді.

Егер газда концентрация, жылдамдық және температура градиенттері болмаса, онда  $f(\vec{r}, \vec{v}_i, t)$  Максвеллдің үлестірілу функциясы болады.

Тене-теңдік күйдегі жүйелер үшін бұл функция уақыт пен кеңістік координаттарына тәуелсіз, тек жылдамдыққа тәуелді, демек  $f(v_i)$ . Осыған орай,

$$nd\vec{r} = d\vec{r} \int f(\vec{r}, \vec{v}, t) d\vec{v},$$

мұндағы  $nd\vec{r} - |d\vec{r}|$  көлемдегі толық молекулалар саны, сондықтан

$$n = \int f(\vec{r}, \vec{v}, t) d\vec{v}. \quad (3.60)$$

$f(\vec{r}, \vec{v}, t)$  функция теріс таңбалы болмайды. Егер жылдамдық шексіздікке ұмтылса, ол нольге ұмтылады. Барлық  $t$  уақытқа үлестірілу функциясы ақырлы (конечная) және үздіксіз. Алтыолшемдік кеңістікте  $f(\vec{r}, \vec{v}, t)$  функция нүктелердің *сандық тығыздығын* анықтайды, онда молекуланың  $\vec{v}$  және  $\vec{r}$  компоненттері нүктенің координаттары болады.

Сонымен, молекуланың барлық жылдамдықтар немесе импульстер кеңістігі бойынша (3.60)-шы интегралы бөлшектердің сандық тығыздығы  $n$ -ге тең болады, демек бұл  $f(\vec{r}, \vec{v}, t)$  *үлестірілу функциясының нормалау шарты* деп аталады.

### 3.8.2. Биномдық үлестірілуі

Егер  $n$  тәуелсіз сынақ сандары жүргізілгенде "А" оқиға  $m$  рет байқалса, ал қалған  $(n - m)$  ретте оған кері " $\bar{A}$ " оқиға түссе, онда  $P_n(m)$  ықтималдықты *биномдық үлестірілуі* немесе ықтималдықтардың үлестірілуінің *биномдық заңы* деп атайды.

Біз Я.Бернулли сұлбасын (схемасын) қарастырамыз. Бұл схемада  $A_i^s$  – оқиғаның ықтималдығы  $s$  сынақ ретіне (нөмеріне) тәуелсіз. Мұндағы  $s$  – сынақ реті,  $s = 1, 2, 3, \dots, n$ . Онда  $A_i^s$  сынақ кезіндегі  $A$  оқиғаның  $i$  нәтижесі. Осы  $i$  нәтиженің  $s$  сынаудағы болу ықтималдығын  $P_i^s = P(A_i^s)$  деп белгілейді,  $i = 1, 2, 3, \dots, k$ . Онда (3.29)-шы өрнек бойынша  $\sum P_i = 1$ . Бұл схеманы  $k = 2$  болған жағдайға қатысты алғашқы қарастырған Я.Бернулли. Сондықтан Бернулли схемасы деп аталған. Бернулли сұлбасында  $P_1 = p$ , ал  $P_2 = 1 - p = q$  деп белгіленеді, демек  $p + q = 1$ .

Алдымен  $A^s$  оқиғаның  $m$  сынақта болатын ықтималдығын, содан кейін  $n - m$  сынақта болмайтынын есептейік. Оны тәуелсіз



оқиғалар ықтималдығын көбейту теоремасы бойынша (3.19 теңдеу) табымыз, ол мынаған тең  $P^m \cdot P^{n-m}$  болады.

Ізделіп отырған  $P_n(m)$  ықтималдық осы есептелген  $(P^m \cdot P^{n-m})$  – нің барлық  $m$  және  $(n-m)$ -ді жүзеге асыратын әр түрлі тәсілдері қосындысымен анықталады. Мұндай тәсілдер саны

$$C_n^m = \frac{n!}{m!(n-m)!}, \quad (3.61)$$

мұндағы  $C_n^m$  - биномдық коэффициент деп аталады. Сонымен

$$P_n(m) = \frac{n!}{m!(n-m)!} P^m q^{n-m}. \quad (3.62)$$

Осы (3.62)-ші өрнек *биномдық үлестірілу* деп аталады. Мұнда

$$\sum_{m=0}^n P_n(m) = (P+q)^n = 1^n = 1; \quad 0 \leq P \leq 1, \quad 0 \leq m \leq n.$$

Мысалы, әр сынауда  $A_i$  оқиғалардың  $k$  – оқиғасы байқалады делік. Әр сынаудағы  $A_i$  оқиғаның болуынаң ықтималдығы  $P_i$ , онда  $n$  сынауда  $A_1$  оқиға  $m_1$  рет,  $A_2$  оқиға  $m_2$  рет,  $A_k$  оқиға  $m_k$  рет ( $m_1 + m_2 + \dots + m_k = n$ ) болуының ықтималдығы былай анықталады:

$$P_n(m_1, m_2, \dots, m_k) = \frac{n!}{m_1! m_2! \dots m_k!} P_1^{m_1} P_2^{m_2} \dots P_k^{m_k}. \quad (3.63)$$

(3.63) теңдеу биномдық үлестірілуінің жалпы түрі, ал (3.62)-ші теңдеу осының дербес түрі болады. Айтып кеткендей, (3.62)-ші формулада  $P_1 = P$  оқиғаның болуының ықтималдығы, ал  $P_2 = (1-P)$  ықтималдықта оқиға байқалмайды ( $P_1 + P_2 = 1$ ). Сондықтан  $n$  сынау кезінде осы оқиға  $m$  рет байқалып,  $(n-m)$  рет байқалмайтынның ықтималдығы (3.62) бойынша мынаған тең:

$$P_n(m, n-m) = \frac{n!}{m!(n-m)!} P^m (1-P)^{n-m}. \quad (3.64)$$

демек (3.62)-ші формуламен сәйкес келеді.



### 3.8.3. Пуассон үлестірілуі

Осы қарастырылған әдісті молекулалары арасында өрекеттесуі жоқ идеал газды сипаттауға қолданаық. Айтып кеткендей,  $V$  көлемдегі газ – жүйе, ал оның  $n$  бөлімшелері молекулалар, ондағы  $\mu$  – кеңістіктегі  $i$  – ұяшықтағы молекулалар саны  $n_i$ . Бөлшектер орналаса алатын  $\mu$  – кеңістіктегі ұяшықтар саны  $N$ . Сонымен, жүйенің макроқүйін  $n_i$  шама сипаттайды.

$m$  бөлшектер орналасқан  $V_1$  көлем бөлігіндегі газдың макроқүйін жүзеге асыратын микроқүйлер санын есептейік. Егер  $V_1$  көлемде  $m$  бөлшектер болса, онда жүйенің микроқүйлер саны берілген макроқүйіне сәйкес мынаған тең болады:

$$\frac{N_1!}{(N_1 - m)!}, \quad (3.65)$$

мұндағы  $N_1 - V_1$  – көлемдегі ұяшықтар саны;  $m - V_1$  – көлемдегі молекулалар саны;  $m \ll n$ ;  $N_1 \gg m$ .

Көлемнің  $(V - V_1)$  бөлігінде  $(n - m)$  бөлшектер қалады. Оларға сәйкес макроқүйді анықтайтын микроқүйлер саны мынаған тең болады:

$$\frac{(N - N_1)!}{[N - N_1 - (n - m)]!} \quad (3.66)$$

Сонымен, байқалатын макроқүйді жүзеге асыратын жалпы микроқүйлер саны (3.65) және (3.66) көбейтіндісіне тең. Әйткенде,  $m$  бөлшектерді  $n$  бөлшектердің жалпы санынан (3.61)-ші формуламен анықталатын тәсілдермен тандап алуға болады, демек тәсілдер саны:

$$\frac{n!}{m!(n - m)!}. \quad (3.67)$$

Онда жүйенің макроқүйін жүзеге асыратын жалпы микроқүйлер саны осы анықталған (3.65), (3.66) және (3.67) микроқүйлер көбейтіндісі арқылы есептеледі:

$$\frac{N_1!}{(N_1 - m)!} \frac{(N - N_1)!}{[N - N_1 - (n - m)]!} \frac{n!}{m!(n - m)!}. \quad (3.68)$$

Жоғарыда (3.8.2 бап) айтып кеткендей,  $V$  көлемдегі  $n$ -нің ішінен

бір молекуланың  $V_1$  – көлемнің  $N_1$  ұяшығының ішіне түсуінің ықтималдығы

$$p = \frac{N_1}{N} = \frac{V_1}{V}, \quad (3.69)$$

ал  $q = 1 - \frac{N_1}{N} = 1 - p$  бөлшектің  $(V - V_1)$  бөлігінде болуының ықтималдығы.  $p + q = 1$ , яғни бөлшек немесе  $V_1$  көлемде, немесе  $(V - V_1)$  болады. Онда жүйенің белгілі макроқұйде болуының ықтималдығы  $P_{V_1}(m)$ , өзін жүзеге асыратын микроқұйлер санының ((3.68)-формула) жалпы микроқұйлер санына (3.49)-ға сәйкес

$$\frac{N!}{(N-n)!}$$

қатынасына тең болады. Ол былай есептеледі:

$$P_{V_1}(m) = \frac{n! N_1! (N - N_1)! (N - n)!}{m! (n - m)! (N_1 - m)! [N - N_1 - (n - m)]! N!}. \quad (3.70)$$

$N_1, m, n, N$  сандары өте үлкен. Мысалы, температурасы  $T = 0^\circ \text{C}$  және қысымы 1 атм, көлемі  $V = 1 \text{ см}^3$  ауада молекулалар саны  $n = 2,7 \cdot 10^{19} \text{ 1/см}^3$ , бір молекуланың көлемі  $V_0 \approx 10^{-24} \text{ см}^3$ ;  $N = 10^{24}$ ;  $N_1 = 10^{24} \left( \frac{V_1}{V} \right)$ ,  $N_1 \gg m$ .

Сондықтан, жалықтыратын есептеу жүргізбеу үшін,  $n$  сандар өте үлкен болғанда, *Стирлинг формуласын* қолданады:

$$n \sim \sqrt{2\pi n} \cdot n^n e^{-n}, \quad (3.71)$$

мұндағы  $n! = n(n-1)(n-2)(n-3)\dots 3 \cdot 2 \cdot 1$  – факториал. Анықтамасы бойынша нолдің факториалы бірге тең,  $0! = 1$ .  $n!$  факториалдың логарифмы

$$\ln n! = \sum_{j=1}^{j=n} \ln j \quad (3.72)$$

Эйлер-Маклореннің қосу формуласы арқылы есептеледі.

$$\ln n! \approx n \ln n - n + \frac{1}{2} \ln n + C = \left( n + \frac{1}{2} \right) \ln n - n + \frac{1}{2} \ln(2\pi), \quad (3.73)$$

мұндағы  $C = \frac{1}{2} \ln 2\pi$ . Осыны ескеріп, Стирлинг формуласын анықтайды.

Стирлинг формуласын ескере отырып (3.70)-шы теңдеуді былай жазамыз:

$$P_{V_1}(m) = \frac{n!}{m!(n-m)!} \left( \frac{N_1}{N} \right)^m \left( 1 - \frac{N_1}{N} \right)^{n-m}. \quad (3.74)$$

Осы (3.73)-ші өрнекті шығару кезінде келесі шарттар ескерілді:  $N_1 \gg m$ ,  $N - N_1 \gg n - m$ ,  $N \gg n$  және

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \left( 1 + \frac{x}{n} \right)^n = e^x.$$

Мысалы,

$$(N-n)! = \left( \frac{N-n}{e} \right)^{N-n} = \left( \frac{N}{e} \right)^{N-n} \left( 1 - \frac{n}{N} \right)^{N-n} = \left( \frac{N}{e} \right)^{N-n} e^{-n}$$

(3.69)-шы қатынасын пайдаланып, (3.74)-ші формуланы (3.64)-ші өрнек түріне келтіреді:

$$P_{V_1}(m) = \frac{n!}{m!(n-m)!} p^m (1-p)^{n-m}. \quad (3.75)$$

Көптеген нақты мәселелерді шешу кезінде  $p$  мәні өте кіші жағдайда  $P_{V_1}(m)$  ықтималдықты есептеу қажет болады.  $p$  немесе  $q$  мәндері кішкене болғанда,  $P_n(m)$  ықтималдықтарды есептеудің асимптоталық теңдеуін ұсынған Пуассон, сондықтан (3.75)-ті Пуассон үлестірілуі дейді.

Оқиғаның  $n$  сынау кезінде байқалу саны өте сирек болса, демек  $m \rightarrow 0$  немесе  $m \rightarrow n$ , онда  $P_n(m)$  мәні де үлкен болмайды. Айта кеткендей,  $p + q = 1$ ,  $n \rightarrow \infty$ . Бірақ,  $P_n(m)$  мәні қандай да бір оқиғаның  $m$  байқалуы кезінде ең үлкен мәнге жетеді. Осы максимал мәнді табу үшін  $\frac{dP_n(m)}{dm} = 0$ , дифференциалдық теңдеуді шешу керек. Бұл туынды-

ны  $V_1$  және  $p$  өте кішкене, ал  $q$  бірге жуық жағдайға қатысты қарастырайық. Ол үшін (3.75)-ші теңдеудегі факториалдарды Стирлинг формуласы бойынша мына түрде жазуға болады:

$$\frac{n!}{m!(n-m)!} \approx \frac{(m/e)^n}{(m/e)^n (n-m/e)^{n-m}} \approx \frac{n^n}{m^m n^{n-m} (1-m/n)^{n-m}} =$$

$$= \left(\frac{n}{m}\right) \frac{(1-m/n)^m}{(1-m/n)^n} = \left(\frac{ne}{m}\right)^m, \quad n \rightarrow \infty, \text{ онда } \lim_{n \rightarrow \infty} \left(1 - \frac{m}{n}\right)^n = e^{-m},$$

сондықтан,

$$P_n(m) \approx \left(\frac{ne}{m}\right)^m p^m (1-p)^{n-m} = \left(\frac{nep}{mq}\right)^m q^n. \quad (3.76)$$

$$\left(\frac{dP_n(m)}{dm}\right) = 0,$$

осы шарт орындалатын  $m$  мәндері, ең ықтимал деп аталады.  $P_n(m)$  ықтималдықтың ең үлкен максимал мәні қандай да бір  $m$  оқиғаның байқалу санына сәйкес келеді. Оқиғаның ықтималдығының максимумге жететін байқалу санын  $m = m_{\max}$  деп, біз мына қатысты табамыз:

$$\ln\left(\frac{nep}{m_{\max}q}\right) \equiv 0,$$

онда логарифмнің астындағы шама бірге тең болуы керек, демек жуықтап алғанда

$$m_{\max} \approx \frac{nP}{q} \quad (3.77)$$

Егер  $q \approx 1$  болса, онда  $m_{\max} \approx nP$  екенін көреміз.

Біздің анықтама бойынша  $p = \frac{N_I}{N} = \frac{V_I}{V}$ , бұл бөлшектің  $V_I$  көлемде орналасуын көрсетеді.  $V$  көлемде  $n$  бөлшектер орналасқан делік, онда  $n/V = n_0$  бөлшектердің сандық тығыздығы немесе концентрациясы болады. Бұның физикалық мағынасы –  $n$  бөлшектер  $V$  көлемде біркелкі таралғанын көрсетеді.

Олай болса,  $V_I$  көлемдегі бөлшектердің ең ықтимал концентрациясы  $n_{\max} = \frac{m_{\max}}{V_I}$ . Онда  $p = \frac{V_I}{V}$  екенін ескере отырып, мынаны

табамыз:  $n_0 = n_{max}$ . Осыдан  $V_1$  көлемдегі бөлшектердің ең ықтимал концентрациясы барлық  $V$  көлем бойынша орташаланған бөлшектердің біркелкілік таралуымен сәйкес келетіні байқалады.  $V$  көлемнің ішінен  $V_1$  көлем кездейсоқ алынған, сондықтан жоғарыда айтылған барлық көлем бойынша орындалады. Олай болса, *тепе-теңдіктегі жүйенің күйі*, оның ең ықтимал күйіне сәйкес келеді.

Егер  $p$  өте кіші, ал жалпы сынау саны өте үлкен болса, бірақ  $np = m$  өзінің тұрақты кіші мәнін сақтаса, онда  $P_n(m)$  ықтималдық үшін жазылған (3.75) теңдеу, Пуассон үлестірілуі деп аталады. Жүйе тепе-теңдік күйде болғанда,  $V_1$  көлемдегі бөлшектердің орташа саны  $m = np = const$ . Онда (3.75)-ші теңдеу былай жазылады:

$$P_n(m) = \frac{n!}{m!(n-m)!} \left( \frac{\langle m \rangle}{n} \right)^m \left( 1 - \frac{\langle m \rangle}{n} \right)^{n-m} \quad (3.78)$$

Бұл теңдеуді былай түрлендіреміз:

$$\begin{aligned} P_n(m) &= \frac{n(n-1)(n-2) \dots (n-m+1)}{m!} \left( \frac{\langle m \rangle}{n} \right)^m \left( 1 - \frac{\langle m \rangle}{n} \right)^{n-m} = \\ &= \frac{\langle m \rangle^m}{m!} \left( 1 - \frac{\langle m \rangle}{n} \right)^{n-m} \left( 1 - \frac{1}{n} \right) \left( 1 - \frac{2}{n} \right) \dots \left( 1 - \frac{m-1}{n} \right) \end{aligned}$$

Молекулалар саны өте көп,  $n$  мен  $m$  де үлкен сандар, егер  $n \rightarrow \infty$ , онда жақша ішіндегі  $\frac{1}{n}, \frac{2}{n}, \dots, \frac{m-1}{n}$  бірмен салыстырғанда, ескермесе де болады. Бірақ дәрежесі  $n - m$  жақшаның мәні өте жоғары,  $n - m \approx n$ . Сондықтан

$$P_n(m) = \frac{\langle m \rangle^m}{m!} \left( 1 - \frac{\langle m \rangle}{n} \right)^{n-m} \approx \frac{m^m}{m!} \left( 1 - \frac{m}{n} \right)^n$$

Бұл теңдеуді  $n$  өте үлкен болғанда, былай жазуға болады:

$$P_n(m) = \frac{\langle m \rangle^m}{m!} \left[ \left( 1 - \frac{\langle m \rangle}{n} \right)^{\frac{m}{n}} \right]^{-\langle m \rangle}$$



$$\lim_{n \rightarrow \infty} \left( 1 - \frac{\langle m \rangle}{n} \right)^{\frac{n}{\langle m \rangle}} = e.$$

Осы айтқандарды ескеріп,  $P_n(m)$  ықтималдықты  $n \rightarrow \infty$  ұмтылғанда, мына түрде жазамыз:

$$P_n(m) = \frac{\langle m \rangle^m}{m!} e^{-\langle m \rangle}. \quad (3.79)$$

Осы теңдеу ықтималдықтар теориясында Пуассон заңы деп аталады немесе ықтималдықтардың Пуассон үлестірілуі дейді. Бұл үлестірілудің биномдықтан айырмашылығы  $m = \langle m \rangle$  нүктесіне қатысты симметриялық еместігі. (3.79)-ші теңдеуді қорыту кезінде біз алдын ала жүйедегі бірлік көлемдегі орташа молекулалар санын  $m$  санына теңестіріп, қарастырдық. Бұл жағдайда  $m$  өте көп болуы қажет.

Жалпы айтқанда, Пуассон заңы былай жазылады:

$$P_n(m) = \frac{a^m}{m!} e^{-a}, \quad (3.80)$$

мұндағы  $n$  сынау саны,  $m$  – оқиғаның байқалу саны,  $a_n = nP_n$ .

$$\sum_m P_n(m) = 1. \quad (3.81)$$

Стирлинг теңдеуі бойынша

$$m! \cong \left( \frac{m}{e} \right)^m,$$

онда

$$P_n(m) \cong \frac{m^m}{m^m} e^{-m} e^m = 1.$$

Осыдан, макроскоптық жағдайда, демек газдың көлемдері жеткілікті үлкен болғанда, қарастырып отырған көлемдер бөлімшелерінде тепе-теңдік күйде молекулалар саны бірдей болады, тығыздықтары да бірдей.

$P_n(m)$  ықтималдықты  $m$  функциясы ретінде зерттейік. Ол үшін келесі қатынасты қарастырайық:

$$\frac{P_n(m)}{P_n(m-1)} = \frac{a}{m},$$

$m > a$ , онда  $P_n(m) < P_n(m-1)$ ; егер  $m < a$ , онда  $P_n(m) > P_n(m-1)$ ; ал егер  $m = a$ , онда  $P_n(m) = P_n(m-1)$ . Осыдан,  $P_n(m)$  шамасы өсіп отырады  $m$  тең нольден  $m_0 = |a|$ -ға дейін жеткенше,  $m$  одан әрі өскенде,  $P_n(m)$  кемиді. Егер  $a$  бүтін сан болса,  $P_n(m)$ -нің екі максимал мәндері болады:  $m_0 = a$  және  $m_0 = a - 1$ .

Мысалы, оқтың нысанаға тию ықтималдығы әр ату кезінде 0,001 тең. Егер ату саны 5000 болса, онда екі немесе одан көп оқтармен нысанаға тию ықтималдығын табу қажет. Әр атуды сынау, ал нысанаға оқтың тиюін оқиға деп,  $P_n(m \geq 2)$  ықтималдықты есептеу үшін Пуассон заңын қолданамыз. Бұл мысалда:

$$a_n = np = 0,001 \cdot 5000 = 5;$$

$$P_n(m \geq 2) = P_n(m) = \sum_{m=2}^{5000} P_n(m) = 1 - P_n(0) - P_n(1);$$

Пуассон формуласы бойынша

$$P_{5000}(0) \approx \frac{5^0}{0!} e^{-5} \approx e^{-5}; \quad P_{5000}(1) \approx 5e^{-5},$$

сондықтан

$$P_{5000}(m \geq 2) \approx 1 - 6e^{-5} \approx 0,9596;$$

$$1 - 6e^{-5} = 1 - 6 \cdot 0,00674 = 1 - 0,04044 = 0,95956$$

$P_n(m)$ -нің максимал мәні (3.80-ші формула)  $m_0 = 4$  және  $m_0 = 5$  сәйкес келеді. Бұл ықтималдықтар тең, демек  $P_n(4) = P_n(5) \approx 0,175$ .

Осы мысалда келтірілген оқиға Ұлы Отан соғысы кезінде самолетті атқыш қарумен атқылағанда қолданған. Оқпен самолетті атып түсіруге болады, егер оқ моторға, ұшқышқа немесе бензобаққа тисе. Жеке ату кезінде осындай самолеттің осал жерлеріне оқты тигізу ықтималдығы өте кішкене, сондықтан атысты атқыштар бөлімшесі жүргізген. Сонда самолетті атқылаудың жалпы саны өте көп болған. Нәтижесінде ең болмаса бір немесе екі оқтың самолеттің осал жерлеріне тиюінің ықтималдығы елеулі болады. Осы айтылғандар іс жүзінде байқалған.

## 4. МОЛЕКУЛАЛАРДЫҢ ЖЫЛДАМДЫҚТАР БОЙЫНША МАКСВЕЛЛДІК ҮЛЕСТІРІЛУІ

### 4.1. Идеал газ – молекулалық жүйе ретінде.

Молекулалардың соқтығысуы – тепе-теңдік күйдегі газ молекулаларының жылдамдықтар бойынша максвеллдік үлестірілуін қамтамасыз ететін негізгі себеп

Бірағымды идеал газды қарастырайық. Мұндай газ молекулаларын массалары  $m_0$  бірдей материялық нүктелер деп болжайды. Бұл бөлшектер бір-бірімен әрекеттеспейді, үздіксіз ретсіз хаосты қозғалады және өзі орналасқан көлемі  $V$  ыдыстың қабырғалары, оған соқтыққан молекулаларды серпімді тойтарады. Материялық нүктелер деп болжаған молекулаларға ешқандай күштер әсер етпейді, сондықтан олардың әрекеттесуінің потенциалдық энергиясы нөлге тең болады. Онда мұндай молекулалық жүйенің толық энергиясы құрамындағы бөлшектердің кинетикалық энергиясының қосындысымен анықталады.

Біздің болжауымыз бойынша, барлық  $N$  молекулалардың жылдамдықтары бірдей және олар декарт координаттар жүйесінің үш бағытымен қозғалады, барлық бөлшектердің  $1/6$  бөлігі әр осьтердің оң бағытында және  $1/6$  теріс бағытында кетеді. Егер қандай да бір молекула ыдыстың қабырғасына соқтықса, оның жылдамдығының таңбасы (бағыты) өзгереді. Ыдыстың қабырғаларын координаттар жазығына параллель деп есептейміз.

Сонымен, нақты газдың үлгісі (моделі) ретінде идеал газды алады және оның негізгі қасиеттерін ең қарапайым молекулалық статистикалық жүйе деп былай тұжырымдайды:

- 1) жүйенің молекулалары өзара әрекеттеспейтін материялық нүктелер, сондықтан бөлшектердің өзінің көлемі ескерілмейді;
- 2) жүйенің молекулалары үздіксіз ретсіз хаосты қозғалады;
- 3) молекулалардың әрекеттесу күштері бетпе-бет соқтыққанда байқалады, сондықтан соқтығысқанша әр молекула еркін қозғалады, демек оның траекториясы түзу сызық болады; бөлшектердің бір-бірімен және ыдыс қабырғасымен соқтығысуы серпімді;
- 4) барлық молекулалар бірдей жылдамдықпен қозғалады; молекулалар жылдамдығы ретінде қолданатын ең орындысы орташа арифметикалық жылдамдық;
- 5) Барлық молекулалар координаттар осіне параллель бағытта қозғалады, атап айтқанда,  $1/6$  бөлігі  $(+x)$  бағытта, енді бір  $1/6$  бөлігі  $(-x)$  бағытта, ал тағы да  $1/6$  бөлігі  $(+y)$  бағытта және т.б.

Идеал газды тепе-теңдік күйде деп қарастырамыз, демек  $V$  көлемдегі газды сипаттайтын  $P$  қысымы,  $T$  температурасы тұрақты, ешқандай

ағындар байқалмайды. Газдағы молекулалардың арақашықтығы олардың өлшемдерінен (размерлері) әлдеқайда үлкен. Сондықтан олар бір-біріне әлсіз әсер етіп әр түрлі бағыттарда қозғалады. Бұл жағдайда молекулалар бір-бірімен соқтығысып қалды немесе молекулалардың соқтығысуы болды дейді.

Жоғарыда айтып кеткенбіз, мұндай көпбөлшекте жүйенің статистикалық қасиеттері, яғни орташаланған қасиеттері нақты газда экспериментте өлшенеді. Сондықтан біздің алға қойғалы отырған мақсатымыз, газдың қасиеттерін оның құрамындағы молекулалардың орташа саны, импульсі немесе бірлік көлемдегі энергиясы немесе жылдамдықтарының орташа үлестірілуі және тағы болып жататын қозғалыстардың статистикалық қасиеттері арқылы түсіну болып табылады.

Газдың микроскоптық қасиеттерін ең қарапайым молекула-кинетикалық теория былай түсіндіреді.

1) Газдың байқалатын микроскоптық массасы, оның молекулаларының массаларының қосындысы болады.

2) Газдың кішкене бөлігінің тұтас элемент ретінде жылулық энергиясы молекулалық қозғалыстың ілгерілемелі кинетикалық энергиясымен теңдестіріледі. Молекуланың құрамындағы электрондар мен протондардың кинетикалық және потенциалдық энергиясы жылулық энергияға кірмейді.

3) Газ орналасқан ыдыстың қабырғасының бетіне түсірілген қысым, осы беттің бірлік ауданына молекуланың соқтығысуында, импульстің берілісінің орташа жылдамдығымен теңдестіріледі; соқтығысу өте көп және жиі, ал импульстің берілісі үзік-үзік болғанымен, үздіксіз әсер тудырады.

4) Бір молекуланың орташа кинетикалық энергиясы (ілгерілемелі қозғалысының) термодинамикалық температураға пропорционал деп есептеледі, әрі пропорционалдық коэффициенті энергия мен температураның өлшем бірлігіне тәуелді, газ табиғатына тәуелсіз.

Сөйтіп, молекулалардың жылдамдықтар бойынша үлестірілуі затының қасиеттері мен онда байқалатын құбылыстарды түсіндіре алады.

Молекулалық физиканың заңдары әрқашанда жорамал сипаттарға ие болатынын айтып кеткенбіз. Болжам бойынша, газдағы молекулалардың орташа квадраттық жылдамдықтары бірдей, қозғалыстарының барлық бағыттары теңқтималды болғандықтан, олардың бағыттар бойынша таралуы бір қалыпты болады. Шынында, молекулалардың жылдамдықтары бірдей емес, оны мысалы, Штерн тәжірибесі дәлелдейді. Молекулалардың ретсіз қозғалысы мен соқтығысулары, олардың жылдамдықтар бойынша үлестірілуі болатынын және ішінде шапшаң да, баяу да қозғалатындары бар екендігін көрсетеді.

Молекулалардың қозғалысы хаосты, олардың соқтығысулары кездейсоқ, сол себептен жылдамдықтарының өзгерісі де кездейсоқ



сипатта болатынына қарамастан, молекулалардың жылдамдықтар бойынша үлестірілуі қалай болса солай емес, белгілі заңдылыққа бағынады. Оны теория мен тәжірибе дәлелдейді. Бұған алғашқы көңіл аударған ағылшын физигі, статистикалық физиканың іргесін қалаушылардың қатарына жататын Максвелл Джеймс Клерк (1831-1879ж ж.). Британ ассоциациясы съезінде 1859 ж. жасаған баяндамасында Максвелл молекулалар арасындағы жылдамдықтарының таралу заңын ұсынады. Кейінірек бұл заң Максвеллдің атымен аталып кетеді.

## 4.2. Үлестірілу функциясы

Молекулалардың жылдамдықтар бойынша үлестірілуін анықтау белгілі жылдамдықпен қозғалатын молекула санын табу сияқты болып көрінеді. Бірақ мәселені былай қоюдың физикалық мағынасы болмайды, өйткені көрсетілген жылдамдыққа ие молекулалардың ықтималдық саны нөлге тең болады. Өйткені, жылдамдықтардың әр түрлі мәндерінің саны шексіз көп. Ал молекулалар саны шектеулі. Сондықтан, кез келген жылдамдықтар мәнін қабылдайтын молекулалар саны нольге тең. Осы айтылғандардан, бұл мәселе былай тұжырымдалуы тиісті. Анықталған жылдамдық төңірегіндегі интервалға жататын жылдамдыққа ие молекула саны немесе молекулалардың бөлігі қанша?

### 4.2.1. Үлестірілу функциясы туралы түсінік

Осы мәселені шешуде Максвелл ықтималдықтар теориясын қолданды. Максвеллдің болжауы бойынша координаттар жүйесінің үш бағытына қатысты жылдамдық құраушылары (компоненттері) бойынша молекулалардың үлестірілуі бір-біріне тәуелсіз. Олай болса, жылдамдықтың  $x$  – компонентінің мәні  $v_x$ -қа тең ықтималдығы, басқа екі  $v_y, v_z$  жылдамдық компоненттері мәндеріне байланысты болмайды. Онда молекуланың  $x$  осі бойында  $v_x$  пен  $v_x + dv_x$  аралығында жататын жылдамдық компонентіне ие болатын ықтималдығын  $f(v_x)dv_x$  деп белгілеуге болады. Мұндағы  $f(v_x)$  жылдамдыққа тәуелді функция. Бұл айтылғандар келесі ой-пікірлер негізінде түсіндіріледі. Жоғарыда (3.8.1 бап) айтылғандай, газ нақты статистикалық ансамбль. Оның статистикалық бірлігі ретінде молекуланы қарастырады. Статистикалық ансамбльдің барлық сипаттарын үлестірілу функциясы арқылы анықтауға болады.

Молекулалар жылдамдығы соқтығысу нәтижесінде үздіксіз өзгереді және  $d\vec{r}$  көлемнен біразы шығып, кейбіреуі сырттан  $d\vec{r}$  көлемге

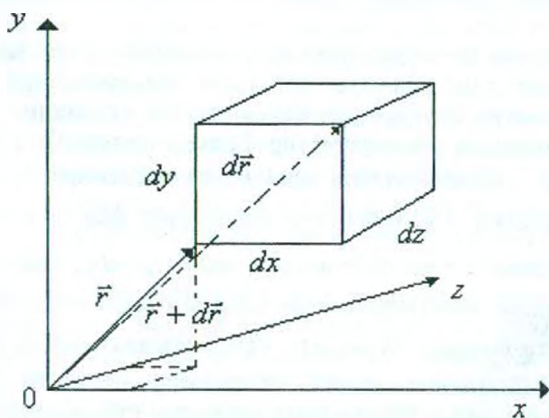


түседі (4.1-сурет). Сол себептен  $d\vec{r}$  көлемдегі жылдамдықтар нүктелерінің үлестірілуі уақыт бойынша өзгеріп отырады. Дегенмен,  $nd\vec{r}$  жылдамдықтың нүктелер саны орасан көп, сондықтан олар статистикалық белгілі тығыздыққа ие, кәдімгі газдың молекулаларының сандық  $n$  тығыздығы сияқты. Бұл  $nd\vec{r}$  жылдамдықтар нүктелерінің тығыздығы  $d\vec{r}$  көлемнің элементіне пропорционал және оның сырт пішінінен тәуелсіз.

Жалпы жағдайда, ол кеңістік координаттары  $\vec{r}$  және  $t$  уақытқа байланысты, сондай-ақ жылдамдықтар кеңістігіндегі орнына, сондықтан оны

$$f(\vec{v}, \vec{r}, t) d\vec{r} d\vec{v} \quad (4.1)$$

деп белгілейді. Бұл анықтама бойынша  $t$  уақыт кезінде  $\vec{r}, d\vec{r}$  көлем элементінде жылдамдықтары  $\vec{v}, \vec{v} + d\vec{v}$  аралығында жататын молекулалардың ықтималдық саны  $f(\vec{v}, \vec{r}, t) d\vec{r} d\vec{v}$ -ға тең болады. Айтылған көлем элементінде  $t$  уақыт кезінде жылдамдықтары  $\vec{v}, d\vec{v}$  интервалында жататын тура осындай сан молекулалар бар деген емес, ол  $dt$  уақыт аралығындағы газдағы барлық ауытқулар (флуктуациялар) жойылғандағы, сондағы молекулалардың орташа санын белгілейді.



4.1-сурет

Осылайша анықталған  $f(\vec{v}, \vec{r}, t)$  функция газ молекулаларының жылдамдықтар бойынша үлестірілуін сипаттайды, қысқаша *үлестірілу функциясы* деп аталады.

Молекулалардың  $d\vec{r}$  көлем элементіндегі толық санын табу үшін  $f\vec{r}d\vec{v}$ -ні барлық жылдамдықтар кеңістігі бойынша интегралдау керек. Анықтамасы бойынша бұл сан  $nd\vec{r}$ -ға тең:

$$nd\vec{r} = d\vec{r} \int f d\vec{v} = d\vec{r} \int f(\vec{r}, \vec{v}, t) d\vec{v}. \quad (4.2)$$

Олай болса, жылдамдықтары  $\vec{v}$  және  $\vec{v} + d\vec{v}$  интервалында жататын бірлік көлемдегі молекулалардың орташа саны мынаған тең болады:

$$n = \int_{-\infty}^{+\infty} f(\vec{r}, \vec{v}, t) d\vec{v} \quad (4.3)$$

Үлестірілу функциясы  $f(\vec{v}, \vec{r}, t)$  теріс таңбалы болуы мүмкін емес, ол нольге ұмтылады, егер  $v$  жылдамдық шексіздікке ұмтылса,  $f(v) = 0$ , егер  $v \rightarrow \infty$ . Бұл функция ақырлы және барлық уақыт мәндері үшін үздіксіз. Үлестірілу функциясы  $f(\vec{v}, \vec{r}, t)$  алтыөлшемді кеңістіктегі молекулалардың сандық тығыздығын анықтайды, ондағы  $\vec{v}(v_x, v_y, v_z)$  және  $\vec{r}(x, y, z)$  нүктелер (бөлшектер) координаттарын белгілейді.

Күйі біртекті, тепе-теңдікті сыртқы әсер етпейтін бірагомды сиретілген газды қарастырайық. Тепе-теңдік күйдегі газдың қасиеттерін үлестірілу функциясы арқылы анықтауға болады. Бірақ, ол бұл жағдайда молекуланың кеңістікте орнын анықтайтын  $\vec{r}$  координатына және  $t$  уақытқа тәуелсіз болады. Сондықтан, үлестірілу функциясы тек молекулалардың жылдамдығына тәуелді, демек  $f(v)$ . Айта кету керек,  $f(\vec{v}) = f(v)$ , мұндағы  $v = |\vec{v}|$ , бұл молекулалар жылдамдықтарының айрықша бағыттары болмайтынын көрсетеді. Газ тұтас жүйе ретінде тыныштық күйде деп қарастырылады.

Молекулалық қозғалыстың бағыттары теңықтималды болғандықтан, молекулалардың бағыттар бойынша таралуы бір калыпты болады. Сонымен,  $f(v)$  арқылы алынған нәтижелер газдың *ықтималдық* немесе *орташаланған* күйін сипаттайды.

Тұрақты температурада тепе-теңдік күйдегі газ молекулаларының жылдамдықтарының бір ғана орнықты үлестіріліуі байқалады. Оны *максвеллдік үлестірілуі* деп атайды. Координаттар остеріне қатысты молекула жылдамдығының проекциялары  $v_x$  және  $v_x + dv_x$ ,  $v_y$  және  $v_y + dv_y$ ,  $v_z$  және  $v_z + dv_z$  аралығында жататын ықтималдығын

$dP(v_x, v_y, v_z)$  деп белгілейік. Бұл ықтималдықтың нормалау шарты төмендегі түрде жазылады:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} dP(v_x, v_y, v_z) = 1, \quad (4.4)$$

мұндағы

$$dP(v) = \frac{dn(v)}{n}; \quad (4.5)$$

$dn(v)$  – жылдамдықтары  $v$  және  $v + dv$  арасында жатқан интервалдағы молекулалар саны;  $n$  – молекулалардың бірлік көлемдегі саны.

Сонымен  $\frac{dn(v)}{n}$  шама – газдың бірлік көлеміндегі кез келген молекуланың жылдамдығы  $v$  және  $v + dv$  интервалына жататын ықтималдығын анықтайды. Немесе, басқаша айтқанда,  $\frac{dn(v)}{n}$  жылдамдықтары  $v$  мен  $v + dv$  интервалында жататын газдың бірлік көлеміндегі барлық молекулаларының үлесін береді.

#### 4.2.2. Молекулалық жылдамдыққа тәуелді функциялардың орташа мәндері

Мейлі,  $\varphi(v)$  молекуланың жылдамдығына тәуелді функция болсын.  $\varphi(v)$  функция скалярлық, векторлық немесе тензорлық болуы мүмкін. Осы функцияның орташа мәнін  $f(v)$  үлестірілу функциясы арқылы былай анықтаймыз:

$$\overline{\varphi(v)} = \frac{1}{n} \int_0^{\infty} \varphi(v) f(v) dv. \quad (4.6)$$

Мысалы, молекулалардың орташа арифметикалық жылдамдығы (4.6) бойынша

$$\bar{v} = \frac{1}{n} \int_0^{\infty} v f(v) dv$$

өрінегімен анықталады.

Сонымен молекулалардың жылдамдықтар бойынша үлестірілуін біле отырып, жылдамдықтың функциясы болып табылатын кез келген шаманың орташа мәнін табуға болады.

#### 4.3. Молекулалық жылдамдықтарының үлестірілу функциясының Максвелл бойынша қорытындысы

Молекула жылдамдығының  $x$  компоненті  $v_x$  және  $v_x + dv_x$  аралында жататын ықтималдығы  $P(v_x)$  жылдамдықтың  $v_y$  және  $v_z$  компоненттеріне тәуелді емес деп болжайды. Жылдамдықтың  $y$  және  $z$  компоненттерінің мәндері  $v_y$ ,  $v_y + dv_y$  және  $v_z$ ,  $v_z + dv_z$  интервалында жататын ықтималдығы онда  $P(v_y)dv_y$  және  $P(v_z)dv_z$ . Олай болса, (4.1) өрнегі бойынша

$$f(v_x, v_y, v_z) dv_x dv_y dv_z = dn(v_x, v_y, v_z) \quad (4.7)$$

жылдамдық компоненттері  $dv_x, dv_y, dv_z$  интервалында жататын бірлік көлемдегі молекула санын анықтайды. Онда (4.2) – (4.5) қатыстарын ескерсек, үлестірілу функциясы төмендегі түрде жазылуы тиіс:

$$f(v_x, v_y, v_z) dv_x dv_y dv_z = nP(v_x)dv_x P(v_y)dv_y P(v_z)dv_z, \quad (4.8)$$

мұндағы  $f(v_x, v_y, v_z)$  – жылдамдықтар бойынша үлестірілу функциясы,  $P(v_x), P(v_y), P(v_z)$  – жылдамдық компоненттерінің  $dv_x, dv_y, dv_z$  интервалында жататын ықтималдықтары.

Тепе-теңдік тыныштық күйдегі газда жылдамдықтардың ешқандай басым бағыттары болмайды, сондықтан  $nP(v_x)P(v_y)P(v_z)$  ықтималдықтары барлық бағыттарда бірдей болады. Онда  $f(v_x, v_y, v_z)$  үлестірілу функциясының  $dv_x, dv_y, dv_z$ -ке тәуелділігі тек  $v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$  жылдамдықтың абсолюттік шамасы (модулі) арқылы анықталуы мүмкін.

Осы айтылған шарттар томендегі қатынасты жазуға мүмкіндік тудырады:

$$nP(v_x)P(v_y)P(v_z) = f(v_x, v_y, v_z) = \phi(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2). \quad (4.9)$$

Бұл (4.9)-ші функционалдық теңдеудің шешуінің түрі былай жазылады:

$$\Phi(v_x) = X e^{Y v_x^2} \quad (4.10)$$

Онда (4.9) ескеріп, үлестірілу функциясын анықтайтын (4.8) өрнегін мына түрде жазамыз:

$$f(v_x, v_y, v_z) = \phi(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) = n X^3 e^{Y(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)} \quad (4.11)$$

мұндағы  $X, Y$  – еркінше алынған тұрақтылар.

Осы (4.11) өрнектегі үлестірілу функцияны үш соқтығысу инварианттары ( $m_0$  – молекулалық масса,  $m_0 \bar{v}$  – молекулалық импульс және  $\frac{1}{2} m_0 \bar{v}^2$  – молекуланың кинетикалық энергиясы) арқылы табады:

$$f(v_x, v_y, v_z) = \beta e^{-\alpha \frac{1}{2} m_0 v^2}, \quad (4.12)$$

мұндағы  $\beta, \alpha$  – тұрақтылар, оларды газдың сандық тығыздығы  $n = \int f d\bar{v}$ , орташа жылдамдығы  $n \bar{v} = \int v f d\bar{v}$  және температурасының

$$\frac{3}{2} kT = \frac{1}{2} m_0 \overline{v^2}$$

анықтамаларын қолданып анықтайды.

Осы (4.10), (4.11), (4.12) өрнектерін теория жүзінде алғашқы ұсынған 1859 ж. Максвелл. Сондықтан бұл үлестірілу функциясы соның есімімен аталып кеткен. Сөйтіп, осы үлестірілу функциясымен анықталатын газдың күйін *максвеллдік күй* деп атайды.

(4.12)-ші теңдеудегі  $\alpha$  тұрақты Максвеллдің дәлелдеуі бойынша  $\alpha = 1/kT$ , мұндағы  $k$  – Больцман тұрақтысы,  $T$  – температура. Сонымен (4.12)-дегі үлестірілу функциясының анық түрін Максвелл мына түрде ұсынған:

$$f(v) = n \left( \frac{m_0}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-\frac{m_0 v^2}{2kT}}, \quad (4.13)$$

Осы формула молекулалар жылдамдықтарының үлестірілуі үшін анықталған *Максвелл функциясының* әдеттегі түрі. Максвеллдің үлестірілу функциясының экспонента дәрежесінің көрсеткіші  $m_0 v^2 / 2kT$



молекуланың орташа энергиясын сипаттайтын,  $kT$  -ға бөлінген кинетикалық энергиясы болады.

Сөйтіп, осы анықтаудан тығыздығы, орташа жылдамдығы және температурасы белгілі біртекті тепе-теңдік күйдегі газдың тек бір ғана орнықты молекулаларының жылдамдықтарының үлестірілуі байқалады. Ал одан өзгешелік үлестірулер болса, олар өзгерсе, максвеллдік үлестірілуге жақындайды екен.

#### 4.4. Максвеллдік күйдің қасиеттері

##### 4.4.1. Молекулалардың жылдамдық компоненттері бойынша үлестірілуі

Жылдамдықтары  $v$  және  $v + dv$  интервалындағы көлем бірлігіндегі молекула саны  $f(v)dv$  -ға немесе  $f(v_x, v_y, v_z)dv_x dv_y dv_z$  тең болады. Олай болса, максвеллдік күйде жылдамдық компоненттері  $v_x$  және  $v_x + dv_x$ ,  $v_y$ ,  $v_y + dv_y$  және  $v_z$ ,  $v_z + dv_z$  аралығында жататын көлем бірлігіндегі молекулалар саны (4.13) өрнек бойынша анықталады:

$$dn(v_x, v_y, v_z) = n(m_0 / 2\pi kT)^{3/2} e^{-\frac{1}{2} \frac{m_0 v_x^2}{kT}} dv_x \cdot e^{-\frac{1}{2} \frac{m_0 v_y^2}{kT}} dv_y \cdot e^{-\frac{1}{2} \frac{m_0 v_z^2}{kT}} dv_z. \quad (4.14)$$

мұндағы  $v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$ . Осыдан  $v_x$  үлестірілуі  $v_y$  және  $v_z$  мәндеріне тәуелсіз болатыны көрінеді, демек молекулалар жылдамдығының  $x$  компонентінің белгілі интервалда жататын ықтималдығы  $Ox$  осіне перпендикуляр  $v_y, v_z$  құраушыларының мәндеріне байланысты емес. Егер  $v_y, v_z$  тұрақты деп жорамалдасак, онда  $dn(\vec{v}) = dn(v_x) = f(v_x)dv_x$ . Жылдамдықтың  $x$  компоненті  $v_x$  және  $v_x + dv_x$  интервалында жататын көлем бірлігіндегі молекулалардың орташа саны  $dn_x(v_x)$ . Онда, нормалау шарты ((4.4)-ші өрнек) мына түрде жазылуы тиіс:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} P(v_x) = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{dn_x(v_x)}{n} = A \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-m_0 v_x^2 / 2kT} dv_x = 1. \quad (4.15)$$

Егер (4.15)- тегі  $e$  экспонентаның дәрежесін  $m_0 v^2 / 2kT = x^2$  деңі белгілесек, онда интеграл

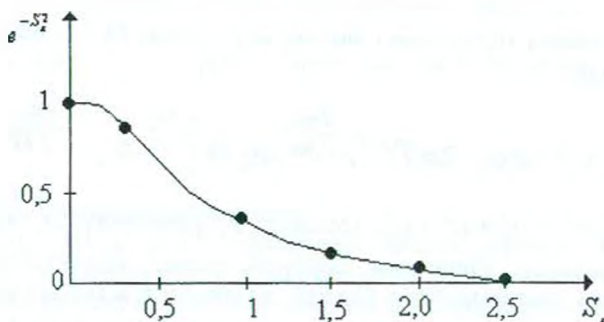
$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-m_0 v^2 / 2kT} dv_x = \frac{2kT}{m_0} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-x^2} dx$$

түріне келеді. Бұл белгілі интеграл, ол мынаған тең:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-x^2} dx = \sqrt{\pi}.$$

Сондықтан,

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-m_0 v_x^2 / 2kT} dv_x = \sqrt{\frac{2\pi kT}{m_0}}. \quad (4.16)$$



4.2-сурет

Интергралдау шегі ретінде мүмкін болатын  $(-\infty)$ -тен  $(+\infty)$ -ке дейінгі  $v_x$  жылдамдық мәндерін алдық. Сонда газ молекуласының жылдамдығы қандай-да бір  $x$  компонентіне ие болатын ықтималдығын анықтаймыз. Онда (4.15)-ші өрнектегі  $A$  тұрақтыны (4.16) бойынша табамыз:

$$A = \left( \frac{m_0}{2\pi kT} \right)^{\frac{1}{2}}.$$

Сөйтіп, Максвеллдің үлестірілу функциясының жылдамдықтың  $x$  – компоненті үшін түрі мынадай екен:

$$dn(v_x) = dn_x = n \left( \frac{m_0}{2\pi kT} \right)^{1/2} e^{-m_0 v_x^2 / 2kT} dv_x \quad (4.17)$$

немесе

$$f(v_x) = n \left( \frac{m_0}{2\pi kT} \right)^{1/2} e^{-m_0 v_x^2 / 2kT} \quad (4.18)$$

Осы (4.17) және (4.18) молекулалардың жылдамдық компоненттері бойынша үлестірілуін анықтайды. Соңғы нәтижені былайша түсіндіруге болады:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dn(v_x) dv_x = n,$$

демек молекулалардың сандық тығыздығына тең.

*Ескерте кетейік*, біраз оқу құралдарында (мысалы, И.Е.Иродов. Задачи по физике. – М.: Лаб. без знаний, 2001. – 432 с., А.К.Кикоин, И.К.Кикоин. Молекулярная физика. – М.: Наука, 1976. – 480 с. және т.б.) (4.18)-ші үлестірілу функциясының өрнегі былай беріледі:

$$f(v_x) = \frac{dn_x(v_x)}{ndv_x} = \left( \frac{m_0}{2\pi kT} \right)^{1/2} e^{-\frac{m_0 v_x^2}{2kT}} \quad (4.19)$$

Жылдамдықтың  $v_y, v_z$  басқа құраушылары бойынша молекулалардың үлестірілу функциясының түрі сол (4.17) және (4.18) өрнектерге сәйкес жазылуы тиіс:

$$f(v_y) = \frac{dn_y(v_y)}{ndv_y} = \left( \frac{m_0}{2\pi kT} \right)^{1/2} e^{-\frac{m_0 v_y^2}{2kT}}$$

$$f(v_z) = \frac{dn_z(v_z)}{ndv_z} = \left( \frac{m_0}{2\pi kT} \right)^{1/2} e^{-\frac{m_0 v_z^2}{2kT}} \quad (4.20)$$

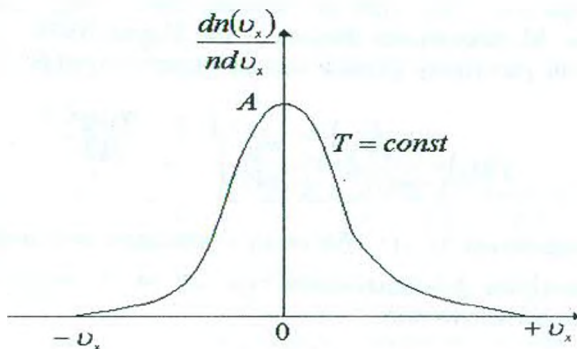
Молекулалардың жылдамдық компоненттері бойынша үлестірілуінің графиктік бейнесі 4.2 және 4.3-суреттерде көрсетілген. 4.2-ші суретте  $f(v_x)$  үлестірілу функциясын  $e^{-S_x^2}$  пропорционал деп алдық,

$$\text{мұндағы } S_x = v_x \sqrt{\frac{m}{2kT}}.$$

Осы 4.2-суреттен  $f(v_x)$ -тің  $v_x$ -ка тәуелділігін сипаттайтын қисық ( $+v_x$ )-ті ( $-v_x$ )-ка ауыстыруына қатысты симметриялы және максимал мәні  $v_x = 0$  сәйкес келеді, ал  $v_x \rightarrow \infty$ , онда  $f(v_x)$  нолге ұмтылады. Бірақ жылдамдығының  $x$  компоненті нолге тең молекулалар үлесі  $\frac{dn_x}{n}$  нолге тең болмайды ((4.17) теңдеу). Ол экспонента алдында тұрған

$$A = \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{1/2}$$

тұрақты шаманың мәніне тұрақты температурада тең болады (4.3-сурет).



4.3-сурет

Температура өсетін болса, онда бұндай молекулалар үлесі де азаяды. Осы суреттен жылдамдықтың  $x$  – компонентінің орташа мәні  $\langle v_x \rangle$  ноль болатыны көрінеді. Шынында, 4.3.2 бапта айтып кеткендей, (4.6) өрнегі сәйкес жылдамдықтың  $x$  компонентінің орташа мәні былай анықталады:

$$\langle v_x \rangle = \frac{1}{n} \int_{-\infty}^{+\infty} v_x f(v_x, v_y, v_z) dv_x dv_y dv_z, \quad (4.21)$$

$$\begin{aligned} \langle v_x \rangle &= \frac{1}{n} \int_{-\infty}^{+\infty} v_x \left( \frac{m_0}{2\pi kT} \right)^{1/2} e^{-m_0 v_x^2 / 2kT} dv_x = m_0 \int_0^{\infty} x e^{-\alpha x^2} dx = \frac{1}{2\alpha} = \\ &= \left( \frac{m_0}{2\pi kT} \right)^{1/2} \left[ \int_{-\infty}^0 v_x e^{-m_0 v_x^2 / 2kT} dv_x + \int_0^{\infty} v_x e^{-m_0 v_x^2 / 2kT} dv_x \right] = \\ &= -\frac{1}{2\alpha} + \frac{1}{2\alpha} = 0 \end{aligned} \quad (4.22)$$

мұндағы  $\alpha = \frac{m_0}{2kT}$ .

Интегралдың алдындағы шама оң таңбалы ( $+v_x$ )-қа – оң, ал ( $-v_x$ ) – теріс таңбалы,  $v_x$ -тің дәрежесі тақ, сондықтан оның орташа мәні ноль, демек

$$\langle v_x \rangle = \langle v_y \rangle = \langle v_z \rangle = 0. \quad (4.23)$$

Осыған орай  $\bar{v}$  жылдамдық векторының орташа мәні  $\langle \bar{v} \rangle = 0$ , нольге тең. Бұл қарастырып отырған жүйенің изотроптығының салдары, демек онда қандай болса да белгілі бағыттардың жоқтығын көрсетеді.

Бірақ жылдамдық компонентінің модулінің орташа мәні ноль болмайды. Жылдамдықтың  $x$  – компонентінің модулінің орташа арифметикалық мәнін табу үшін төмендегі өрнекті қолданамыз:

$$\langle |v_x| \rangle = \frac{1}{n} \int_0^{\infty} v_x |f(v_x)| dv_x. \quad (4.24)$$

Мұндағы орташаландыруды барлық жылдамдықтардың  $v_x$  компонентінің оң таңбалы мәндері үшін анықтаймыз, демек  $v_x > 0$ . Сондықтан, (4.24)-тің интегралдау шегі 0 мен  $\infty$  аралығында алынады. Үлестірілу функциясын (4.19)-шы формула бойынша алып, есептейміз:



$$\langle |v_x| \rangle = \frac{1}{n} \int_0^{\infty} |v_x| n \left( \frac{m_0}{2\pi kT} \right)^{1/2} e^{-m_0 v_x^2 / 2kT} dv_x. \quad (4.25)$$

Сонымен,  $\langle |v_x| \rangle$  компонентінің модулінің орташа арифметикалық мәнін есептеу нәтижесі мынаған тең болады:

$$\langle |v_x| \rangle = \sqrt{\frac{2kT}{\pi m_0}}. \quad (4.26)$$

#### 4.4.2. Молекулалардың жылдамдықтар модулі бойынша үлестірілуі

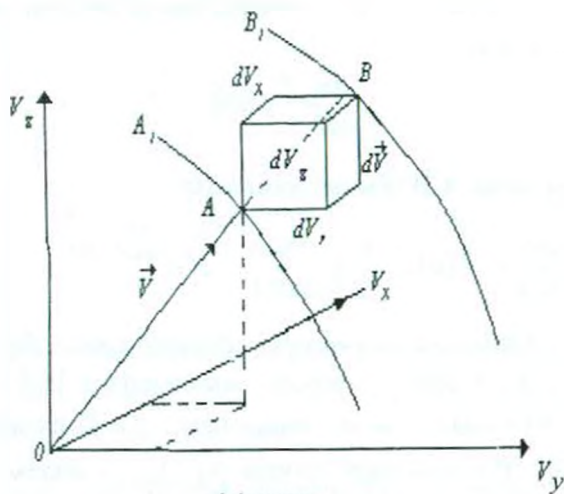
Берілген  $n$  молекулалардың ішінде жылдамдықтары  $v \equiv |\vec{v}|$ -ға тең, мәндері  $v$  және  $v + dv$  интервалында жататын, көлем бірлігіндегі  $dn(v)$  молекулалардың санын анықтайық. Молекулалардың жылдамдықтарының абсолюттік мәні  $v$  қозғалыс бағыттарына тәуелсіз болады.

Көлем бірлігіндегі барлық  $n$  молекула декарт координаттар жүйесінің басында орналасты делік және олардың жылдамдығы  $v = \sqrt{v_x^2 + v_y^2 + v_z^2}$ . Молекулалардың  $(v_x, v_y, v_z)$  жылдамдықтары бірлік уақытта (мысалы, 1 сек)  $dv_x, dv_y, dv_z$ -қа дейін өзгерді деп алайық. Онда, осы уақыт аралығында олар  $dv_x dv_y dv_z$  көлемнің ішіне түседі (4.4 сурет). Оның ішінде молекулалар  $nP(v_x)P(v_y)P(v_z)$  ықтималдық тығыздығымен үлестіріледі. 4.4 суреттегі  $dv_x dv_y dv_z$  параллелепипедті қапсыратын екі  $AA_1$  және  $BB_1$  сфера беттерді сызалық. Мұнда молекулалар жылдамдықтары ішкі радиусы  $v_1 = \sqrt{v_x^2 + v_y^2 + v_z^2}$ , ал  $(v + dv)$  сыртқы радиусы  $(AA_1)$  және  $(BB_1)$  сфералық қабатпен шектеледі. Бұл қабаттың көлемі  $4\pi v^2 dv$  көбейтіндісіне тең болады. Мұндағы  $4\pi v^2$  –  $(AA_1)$  қабаттың ауданы, ал  $dv$  – қалыңдығы болады.

Сонымен, жылдамдықтары  $v$  және  $v + dv$  аралығында жататын молекулалар санын есептеп шығаруға мүмкіндік шығады. Ол үшін

$4\pi v^2 dv$  сфералық қабаттың көлемін, соның ішіндегі молекулалар тығыздығына көбейтеміз, демек

$$dn(v) = 4\pi v^2 f(v) dv. \quad (4.27)$$



4.4-сурет

Сөйтіп, (4.27)-ші теңдеу бойынша  $v$  және  $(v + dv)$  сфералық қабаттағы молекулалар санын есептеу үшін,  $f(v)$ -ні (4.13)-ші өрнегі бойынша алмастырып, былай жазамыз:

$$dn(|\vec{v}|) = \frac{4}{\sqrt{\pi}} n \left( \frac{m_0}{2kT} \right)^{3/2} v^2 e^{-m_0 v^2 / 2kT} dv$$

немесе

$$\frac{dn(|\vec{v}|)}{n} = \frac{4}{\sqrt{\pi}} n \left( \frac{m_0}{2kT} \right)^{3/2} v^2 e^{-m_0 v^2 / 2kT} dv. \quad (4.28)$$

Осы (4.28)-ші теңдеу жылдамдықтар бойынша молекулалардың үлестірілу заңы немесе Максвелл заңы деп аталады. Бұл формула газдың бірлік көлеміндегі абсолюттік жылдамдықтары  $v$  және  $(v + dv)$  аралығында жататын молекулалар санын анықтайды.

Жылдамдықтары  $v$  және  $(v + dv)$  аралығында жататын көлем бірлігіндегі барлық молекулалардың үлесі (салыстырмалы саны)  $\frac{dn}{n}$ . Басқа сөзбен айтқанда, бұл газдың кез келген молекуласының жылдамдығы  $v$  және  $(v + dv)$  интервалында болатын ықтималдығын анықтайды. Егер

$$\frac{dn}{ndv} = f(|\vec{v}|)$$

деп белгілесек, онда (4.28) былай жазылады:

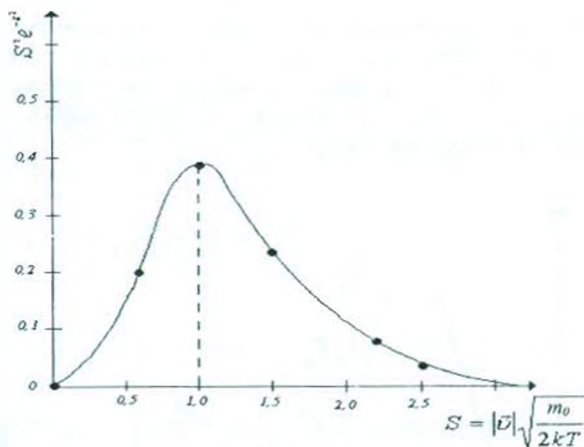
$$\frac{dn}{ndv} = f(v) = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left( \frac{m_0}{2kT} \right)^{3/2} v^2 e^{-m_0 v^2 / 2kT} \quad (4.29)$$

Бұл өрнек Максвеллдің үлестірілу функциясының бір түрі болып келеді. Ол газдың бірлік көлеміндегі жылдамдығы  $|d\vec{v}| = 1$  интервалындағы молекулалар үлесін анықтайды.  $f(v)$  функция нолден басталады ( $|\vec{v}| = 0$ ), максимум мәніне  $|\vec{v}| = v_{\text{ык}}$  (индекс – ықтимал дегенді белгілейді) болғанда жетіп, содан  $v \rightarrow \infty$  шексіздікке ұмтылғанда, асимптоталық түрде нолге ұмтылады (4.5-сурет). Графиктің сызуын жеңілдету үшін 4.5-суретте біз келесі белгілеулерді қолдандық:

$$S = |\vec{v}| \sqrt{\frac{m_0}{2kT}}, \quad S^2 = v^2 \frac{m_0}{2kT}, \quad y = S^2 e^{-S^2}.$$

Сонымен  $f(|\vec{v}|)$  функция нольге тең болады, егер  $v = 0$  және  $v \rightarrow \infty$ . Бұл жағдай тыныштық күйде, қозғалмайтын және шексіз үлкен жылдамдықтармен қозғалатын молекулалар болмайтынын дәлелдейді.

4.5-суретіндегі кисықтың үлестірілу функциясының максимал мәніне сәйкес келетін жылдамдық модулін *ең ықтимал жылдамдық* деп айтады. Оны  $v_{\text{ык}}$  деп белгілейді. Шынында, газдың молекулаларының ең үлкен үлесі осы  $v_{\text{ык}}$  жылдамдыққа жуық жылдамдықпен қозғалады. Жылдамдықтары  $v_{\text{ык}}$ -қа жақын молекулалар газда жиі кездеседі, олай болса молекула жылдамдығының  $v_{\text{ык}}$ -қа жақын болатын ықтималдығы ең үлкен (жоғары).

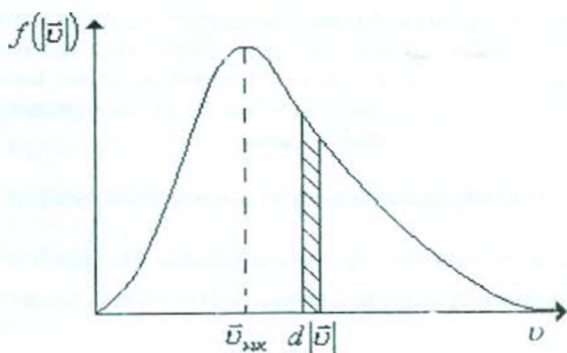


4.5-сурет

Молекулалар жылдамдығы  $dv$  интервалда жататын газдың көлем бірлігіндегі молекулалар үлесін  $f(v)$ -нің  $v$ -ға тәуелділік графигі бойынша (4.6-сурет) табуға болады.

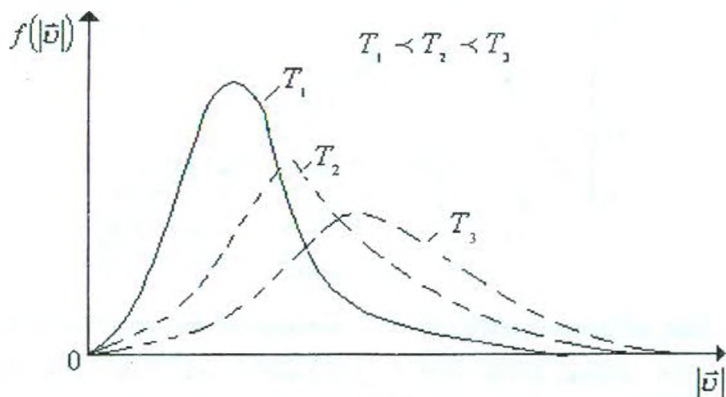
$\left(\frac{dn}{n}\right)$  мәні 4.6-суреттегі штрихталған тілімнің ауданына тең.

Тілімнің биіктігі  $f(v)$ , табаны  $dv$ . 4.6-суретте  $f(v)$  қисығымен қамтитын аудан көлем бірлігіндегі жалпы молекулалар санын анықтайды. (4.29)-шы теңдеу бойынша үлестірілу функциясының нақты түрі газдың тегіне (формулаға  $m_0$  молекула массасы кіреді) және температураға тәуелді болады.



4.6-сурет

Әр түрлі температурада молекулалардың жылдамдықтар бойынша үлестірілу функциясының графигі 4.7-суретте берілген. Осы графиктен байқайтынымыз, температура өскенде молекула жылдамдығы артып, барлық қисық оң жаққа қарай, демек үлкен жылдамдықтарға қарай ығысады.



4.7-сурет

Бірақ  $f(v)$  қисығы және жылдамдықтар осімен қамтылған аудандар өзгермейді

$$\int_0^{\infty} f(v) dv = 1$$

нормалау шарты ((4.4) формула) бойынша, сондықтан температура өскенде  $f(v)$  қисықтың максимумы төмендейді. Соңғы нормалау шартты былай түсіндіруге болады: молекула жылдамдығының 0 мен  $\infty$  аралығында сөзсіз бір мәні болады, демек осы аралықтағы жылдамдықтың бір мәніне молекула ие болатындығының ықтималдығын анықтайды. Онда бұл ықтималдық нақты болатын оқиғаның ықтималдығы, сондықтан ол бірге тең болады.

#### 4.5. Молекулалардың орташа жылдамдықтары

Максвеллдік күйдегі газ үшін молекулалық жылдамдықтың кез келген  $\phi(v)$  функциясының орташа мәнін (4.6) бойынша былай анықтайды:

$$n\phi = \int \phi f(v) dv; \bar{\phi} = \frac{1}{n} \int \phi f(v) dv. \quad (4.30)$$



### 4.5.1. Орташа арифметикалық жылдамдық

Осы (4.30)-шы өрнектегі үлестірілу функциясының орнына (4.29) анықтайтын шамасын қойып,  $\phi = U$  деп, оны 0 және  $\infty$  аралығындағы мүмкін болатын жылдамдықтар бойынша интегралдап, орташа арифметикалық жылдамдықтың  $\langle U \rangle$  мәнін табамыз:

$$\langle U \rangle = \frac{1}{n} \int_0^{\infty} U f(\bar{v}) dU = \frac{4n}{\sqrt{\pi}} \left( \frac{m_0}{2kT} \right)^{3/2} \int_0^{\infty} v^3 e^{-m_0 v^2 / 2kT} dv$$

мұндағы  $\frac{m_0}{2kT} = \alpha$ , ал  $U = x$  деп белгілесек, онда

$$\int_0^{\infty} v^3 e^{-m_0 v^2 / 2kT} dv = \int_0^{\infty} x^3 e^{-\alpha x^2} dx \text{ түріне келтіріледі. Мұндай интеграл-}$$

дардың мәнін келесі есептеу ережелерін қолданып, табамыз:

а) егер  $r$  - жүйе сан болса, онда

$$\int_0^{\infty} x^r e^{-\alpha x^2} dx = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \cdot \frac{1}{2} \cdot \frac{3}{2} \dots \frac{r-1}{2} \alpha^{-\left(\frac{r+1}{2}\right)}; \quad (4.31)$$

б) егер  $r$  - тақ сан болса, онда

$$\int_0^{\infty} x^r e^{-\alpha x^2} dx = \frac{1}{2} \alpha^{-\left(\frac{r+1}{2}\right)} \cdot \left(\frac{r-1}{2}\right). \quad (4.32)$$

(4.32) бойынша

$$\int_0^{\infty} v^3 e^{-m_0 v^2 / 2kT} dv = \frac{1}{2} \left( \frac{m_0}{2kT} \right)^{-2} \quad (4.33)$$

Егер (4.31)-ге (4.33)-тегі интегралдың өрнегін қоссақ және есептеулер жүргізсек, онда былай шығады:

$$\langle U \rangle = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left( \frac{m_0}{2kT} \right)^{3/2} \cdot \frac{1}{2} \left( \frac{m_0}{2kT} \right)^{-2} = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left( \frac{m_0}{2kT} \right)^{3/2} \cdot \frac{1}{2} \left( \frac{2kT}{m_0} \right)^2 = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\frac{2kT}{m_0}} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m_0}},$$

демек  $\langle U \rangle = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m_0}}$

немесе

$$\langle v \rangle = \sqrt{\frac{8N_A kT}{\pi N_A m_0}} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}, \quad (4.34)$$

мұндағы  $M$  – мольдік масса,  $m_0$  – молекула массасы,  $N_A$  – Авогадро саны,  $T$  – температура,  $R$  – универсал газ тұрақтысы.

(4.34)-ші теңдеу молекуланың орташа арифметикалық жылдамдығын анықтайды. Газдың белгілі массасындағы молекулалардың орташа арифметикалық жылдамдығы тек температураға тәуелді екен.

Орташа арифметикалық жылдамдықты  $\overline{|v_x|}$  жылдамдықтың компонентінің модулінің орташа мәнімен салыстырсақ ((4.26) өрнек), онда ол  $\overline{v}$ -дан екі есе кіші болады, демек

$$\overline{|v_x|} = \frac{\overline{v}}{2}. \quad (4.35)$$

#### 4.5.2. Молекулалардың орташа квадраттық жылдамдығы

Молекулалардың орташа арифметикалық жылдамдығын есептеуге ұқсас есептеулер жүргізіп, жылдамдықтың квадратының  $\langle v^2 \rangle$  орташа мәнін анықтаймыз:

$$\langle v^2 \rangle = \frac{1}{n} \int_0^{\infty} v^2 f(v) dv = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left( \frac{m_0}{2kT} \right)^{3/2} \int_0^{\infty} v^4 e^{-m_0 v^2 / 2kT} dv, \quad (4.36)$$

мұндағы

$$\int_0^{\infty} v^4 e^{-m_0 v^2 / 2kT} dv = \int_0^{\infty} x^4 e^{-\alpha x^2} dx = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \cdot \frac{1}{2} \cdot \frac{3}{2} \left( \frac{m_0}{2kT} \right)^{-5/2},$$

сондықтан молекулалардың орташа квадраттық жылдамдығы мынаған тең болады:

$$\langle v^2 \rangle = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left( \frac{m_0}{2kT} \right)^{3/2} \frac{\sqrt{\pi}}{2} \cdot \frac{3}{4} \left( \frac{2kT}{m_0} \right)^{5/2} = \frac{3}{2} \cdot \frac{2kT}{m_0} = \frac{3kT}{m_0}, \quad (4.37)$$

демек

$$\bar{v} = \sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{v^2} = \sqrt{\frac{3kT}{m_0}}. \quad (4.38)$$

Бұл жылдамдық орташа арифметикалық жылдамдықпен тең болмайды, шынында

$$\bar{v} = \sqrt{v^2} = \bar{v} \sqrt{\left(\frac{3\pi}{8}\right)} = 1,086 \bar{v}. \quad (4.39)$$

### 4.5.3. Молекулалардың орташа кинетикалық энергиясы. Температураның анықтамасы

Молекулалардың орташа кинетикалық энергиясы олардың жылдамдықтары арқылы анықталады. Есептеулер жоғарыда айтылғанға ұқсас, орташа кинетикалық энергияның өрнегі мына түрде жазылады:

$$\begin{aligned} \left\langle \frac{m_0 v^2}{2} \right\rangle &= \frac{1}{n} \int_0^{\infty} \frac{m_0 v^2}{2} f(v) dv = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left( \frac{m_0}{2kT} \right)^{3/2} \int_0^{\infty} \frac{m_0 v^2}{2} v^2 e^{-\frac{m_0 v^2}{2kT}} dv = \\ &= \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left( \frac{m_0}{2kT} \right)^{3/2} \cdot \frac{m_0}{2} \cdot \frac{\sqrt{\pi}}{2} \cdot \frac{1}{2} \cdot \frac{3}{2} \left( \frac{m_0}{2kT} \right)^{-5/2} = \frac{3}{2} kT, \end{aligned}$$

демек

$$\left\langle \frac{m_0 v^2}{2} \right\rangle = \frac{3}{2} kT. \quad (4.40)$$

Температура тікелей молекулалардың өзінің абсолюттік жылдамдығы арқылы анықталатынын және молекулалардың орташа кинетикалық энергиясына пропорционал екенін (4.40)-шы өрнектен көреміз. Ал молекулалардың орташа кинетикалық энергиясының дәл мәнін орташа квадраттық жылдамдық анықтайды. Осыдан, газдың макроскоптық сипатына жататын температураның, оның микроскоптық сипаттарымен байланысы тағайындалады. *Температура* молекулалардың жылулық қозғалысының орташа энергиясымен байланысты, демек ол газ молекуласының *орташа кинетикалық энергиясының өлшеуіші* болады.

#### 4.5.4 Ең ықтимал жылдамдық

Үлестірілу функцияның максимал мәніне сәйкес келетін жылдамдықтың төңірегінде топталатын молекулалардың  $\Delta N$  мәні ең үлкен болады. Жоғарыда (4.5.3-бап, 4.3-сурет) бұл туралы айтып кеткенбіз. Онда осы жылдамдық Максвелл үлестірілуінің қисығының ең жоғарғы мәнімен анықталады және *ең ықтимал жылдамдық* деп аталады. Сөйтіп, біз ең ықтимал жылдамдықты табу үшін,  $f(v)$  үлестірілу функциясының (4.28-өрнек) бірінші туындысын жылдамдық бойынша нолге теңестіріп,  $v_{ык}$ -ты былай табамыз:

$$\frac{d}{dv} f(v) = \frac{d}{dv} \left[ \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left( \frac{m_0}{2kT} \right)^{3/2} v^2 e^{-m_0 v^2 / 2kT} \right] = 0.$$

Бұл теңдік орындалады, егер

$$\frac{d}{dv} \left( v^2 e^{-m_0 v^2 / 2kT} \right) = 0 \text{ болса.} \quad (4.41)$$

(4.41) теңдеуді дифференциалдаймыз:

$$2v e^{-m_0 v^2 / 2kT} - v^2 e^{-m_0 v^2 / 2kT} \cdot 2v \frac{m_0}{2kT} = 0$$

немесе

$$2v e^{-m_0 v^2 / 2kT} \left( 1 - \frac{m_0 v^2}{2kT} \right) = 0. \quad (4.42)$$

Осы (4.42)-ші теңдеуді қанағаттандыратын шарттар немесе  $v = 0$ , немесе  $v = \infty$  және  $\left( 1 - \frac{m_0 v^2}{2kT} \right) = 0$ . Алдыңғы екі шарттар үлестірілу қисығының максимумына сәйкес келмейді. Сондықтан, жақшалағы шаманы нолге айналдыратын жылдамдықтың  $v$  мәні шартынан іздеп отырған  $v_{ык}$ -тің мәні табылады:

$$1 - \frac{m_0 v^2}{2kT} = 0, \quad (4.43)$$

осыдан

$$v_{ык} = \sqrt{\frac{2kT}{m_0}} \quad (4.44)$$

демек

$$\frac{m_0 v_{\text{ык}}^2}{2} = kT. \quad (4.45)$$

Осыған орай, ең ықтимал жылдамдыққа сәйкес келетін молекуланың кинетикалық энергиясы  $kT$ -ға тең болады.

Орташа жылдамдықтарды анықтайтын (4.34), (4.38) және 4.44 өрнектерін салыстырып, осы есептелген үш жылдамдықтар арасындағы байланысты табамыз:

$$\bar{v} = \bar{v} \sqrt{\frac{3\pi}{8}} = 1,086 \bar{v} = \sqrt{\frac{3}{2}} \cdot v_{\text{ык}} = 1,225 v_{\text{ык}}$$

$$\sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{\frac{3}{2}} \cdot \sqrt{\frac{2kT}{m_0}} = 1,2247 \left( \frac{2kT}{m_0} \right)^{1/2}$$

$$\langle v \rangle = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\frac{2kT}{m_0}} = 1,2183 \left( \frac{2kT}{m_0} \right)^{1/2} \quad (4.46)$$

Барлық жылдамдықтардың орташа мәндері  $(2kT/m_0)^{1/2}$ -ге пропорционал, бірақ бір-бірінен және ең ықтимал жылдамдықтан өзгешеліктері тек жуық сандық көбейткіштермен айырылады.

Жылдамдықтың орташа мәндерін қолданатын есептеулерде, осы айтылғанды ескеріп, дұрыс лайықты орташа жылдамдықты пайдалану қажет. Мысалы, молекуланың орташа кинетикалық энергиясын дұрыс анықтайтын орташа квадраттық жылдамдық (4.38 теңдеу), демек температурааның да дұрыс мәнін беретін осы орташа  $\sqrt{v^2}$  жылдамдық.

Анықталған орташа жылдамдықтардың сандық мәні таңқаларлық жоғары. Мысалы, температурасы 273 К-де сутегінің молекуласының орташа арифметикалық жылдамдығы  $\langle v \rangle = 1270$  м/с, ал оттегі үшін осы температурада ол  $\langle v \rangle = 425$  м/с. Молекула жылдамдықтарының жоғары мәндері ерте уақытта кинетикалық теорияға қатты қарсы пікірлер тудырған, өйткені байқалатын диффузия жылдамдығы өте кішкентай болады. Бірақ, бұл жағдайда молекулалар жылдамдығының кеңістік бойынша бағыттары мүлде хаосты және кез келген молекула басқаларымен өте жиі-жиі дамылсыз соқтығысады, сол себептен оның газ бойымен қозғалатын макрокоптық жылдамдығы өлдеқайда кіші.



Максвелл тағайындаған молекулалардың жылдамдықтар бойынша үлестірілу заңының және одан шығатын салдардың тек газ тепе-теңдікті күйде болғанда орындалатынын айтып кеткенбіз. Максвелл заңы заттың атомдық-молекулалық үлгісі (моделі) бойынша негізделеді және ықтималдықтар теориясының көзқарастарына сүйенеді, демек көпбөлшекті сипаттау әдісін, статистикалық бейнелеуді қолданады. Онда Максвелл заңы статистикалық заң, осыған орай, микрокүйлерінің үлкен санымен жүзеге асырылатын молекулалардың үлестірілуі ең ықтимал үлестірілуі болады және газдың *тепе-теңдік күйіне* тура сәйкес келеді. Сондықтан, статистикалық заңдылықтар тек орасан көп сан бөлшектерден тұратын жүйелерде дәлірек орындалады. Жүйедегі бөлшектер саны неғұрлым аз болса, олардың үлестірілуі заңы ең ықтимал максвеллдік үлестірілуі заңынан едәуір ауытқиды. Сол себептен, бұл теорияның қорытындысы барлық бөлшектер саны  $N \rightarrow \infty$ , жүйенің көлемі  $V \rightarrow \infty$  шегінде дұрыс келеді. Бұл кезде  $N/V$ -ның қатынасы өзгермейді, тұрақты болып қалады. Осындай шекті ауысуды *термодинамикалық шектік ауысу* деп атайды.

#### 4.6. Ыдыстың қабырғасымен соқтыққан молекулалар саны

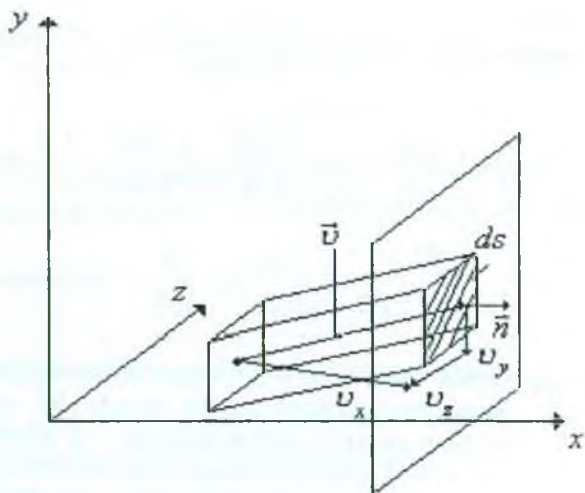
Ыдыстың қабырғасына соққан молекуланың санын Максвеллдің үлестірілу функциясын қолданып есептеуге болады. Молекулалар өзара перпендикуляр үш бағытта  $(x, y, z)$  қозғалады. Біз молекулалардың  $x$ -осіне нормаль қабырғаның бірлік  $dS$  ауданымен бірлік  $dt$  уақытта соқтыққан молекулалар санын есептейік.

Онда  $dt$  уақытта  $x$  қабырғаның  $dS$  элементіне дейін жететін барлық молекулалар жылдамдығының  $x$ -компоненті  $v_x$ -пен  $v_x + dv_x$  аралығында жатады (4.9-сурет).

$dt$  уақытта  $dS$  ауданға жететін (соқтығысатын) молекулалар көлемі  $|\vec{v}|d\vec{n}ds$  параллелепипед ішінде болуы қажет. Мұндағы  $|\vec{v}|dt$  – параллелепипед ұзындығы,  $dS$  – ауданы. Жылдамдықтары  $\vec{v}$  және  $\vec{v} + d\vec{v}$  аралықта жататын көлем бірлігіндегі молекула саны (4.7) бойынша мынаған тең болады:

$$dn(v_x, v_y, v_z) = f(v_x, v_y, v_z) dv_x dv_y dv_z.$$

Қабырғаға келіп жететін молекулалардың санын есептеген кезде олардың бір-бірімен өзара соқтығысуларын ескермейміз. Сонымен, бірлік уақытта  $dt = 1$ , бірлік ауданмен  $dS = 1$  соқтыққан молекулалардың жалпы  $z$  санын былай анықтаймыз:



4.9-сурет

$$\begin{aligned}
 z &= \int_0^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} v_x f(v_x, v_y, v_z) dv_x dv_y dv_z = \\
 &= n \left( \frac{m_0}{2\pi kT} \right)^{3/2} \int_0^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} v_x e^{-m_0(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)/2kT} dv_x dv_y dv_z,
 \end{aligned} \tag{4.47}$$

мұндағы  $v_y$  және  $v_z$  бойынша интегралдаудың шегі  $(-\infty)$  деп  $(+\infty)$ -ке дейін, ал  $v_x$ -ті интегралдау шегі тек 0 мен  $\infty$  аралығында болады.

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-m_0 v_y^2 / 2kT} dv_y \quad \text{және} \quad \int_{-\infty}^{\infty} e^{-m_0 v_z^2 / 2kT} dv_z$$

белгілі  $\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\alpha y^2} dy$  интеграл түріне айналады, егер  $\alpha = m_0 / 2kT$ ,

$v_y = v_z = y$  – деп белгілесек. Бұның мәні  $\sqrt{\pi}$ -ге тең болады. Онда интеграл төмендегі түрде жазылады:

$$\int_0^{\infty} v_x e^{-m_0 v_x^2 / 2kT} dv_x = \frac{1}{2} \left( \frac{m_0}{2kT} \right)^{-1}.$$

Сонымен молекулалардың жалпы соқтыққан  $z$  санын былай анықтаймыз:

$$z = n \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \cdot (\sqrt{\pi})^2 \cdot \frac{1}{2} \cdot \frac{2kT}{m} = \frac{n}{\sqrt{\pi}} \frac{1}{2} \sqrt{\frac{2kT}{m}} = \frac{n}{4} \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} = \frac{1}{4} n \langle v \rangle, \quad (4.48)$$

демек

$$z = \frac{1}{4} n \langle v \rangle. \quad (4.49)$$

(4.49)-шы теңдеу бірлік ауданмен бір секундта молекулалардың  $z$  соқтығысу санын анықтайды. Сондай-ақ,  $\Delta t$  ішінде  $\Delta S$  ауданға келіп соғатын молекулалар санын жылдамдықтың  $x$ -компонентінің модулінің орташа мәнін (4.35-формула) қолданып табуға болады. Егер ыдыстың бірлік көлемінде  $n$  молекула болса, онда 4.9-сурет бойынша табанының ауданы  $\Delta S$ , ұзындығы  $v_x dt$ , демек көлемі  $v_x dS dt$  параллелепипедте  $n v_x dS dt$  молекула орналасады. Газ тепе-теңдік күйде. Сондықтан, солдан оңға қарай  $\Delta t$  уақыт ішінде  $dS$  ауданға  $\frac{1}{2} n v_x dS dt$  молекула түседі, демек соқтығады. Осыдан, бірлік уақыт ішінде, бірлік ауданға түсетін молекула саны  $\frac{1}{2} n v_x$  болады. Мұндағы  $v_x$ -тің орнына модулінің  $\overline{|v_x|} = \frac{1}{2} \langle v \rangle$  орташа мәнін қойсақ, онда бірлік уақыт ішінде бірлік ауданмен молекулалардың соққыларының орташа санын анықтаймыз:

$$\bar{z} = \frac{1}{2} n \overline{|v_x|} = \frac{1}{4} n \langle v \rangle. \quad (4.50)$$

Осы айтылғаннан, (4.49) және (4.50) теңдеулер сәйкес келеді.

#### 4.7. Салыстырмалы жылдамдықтар үшін Максвеллдің үлестірілуі. Максвеллдің формуласының өлшемсіз түрі

Көптеген мәселелерді шешу үшін Максвеллдің үлестірілу функциясын анықтайтын (4.28) формуланы салыстырмалы жылдамдықтар арқылы жазу ыңғайлы. Онда молекулалар жылдамдығы салыстырмалы жылдамдық арқылы бейнеленеді, мұндағы жылдамдық

бірлігі ретінде молекулалардың  $v_{\text{ык}}$  ең ықтимал жылдамдығын алады. Сондықтан  $u$  салыстырмалы жылдамдық былай анықталады:

$$u = v / v_{\text{ык}}, \quad (4.51)$$

мұндағы  $v$  – молекулалардың өзінің жылдамдығы, ал  $v_{\text{ык}} = \sqrt{2kT / m_0}$  – ықтимал жылдамдығы  $T$  температура тұрақты болғанда.

$$\text{Максвеллдің} \quad \frac{dn}{ndv} = f(v) = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left( \frac{m_0}{2kT} \right)^{3/2} v^2 e^{-m_0 v^2 / 2kT}$$

формуласына екі қайтара  $m_0 / 2kT$  шама кіреді.

Осы  $m_0 / 2kT$  шаманы соған тең  $1/v_{\text{ык}}^2$  қатынасымен алмастырып және (4.51) ескеріп, мына түрде жазуға болады:

$$\frac{dn}{ndu} = \frac{4}{\sqrt{\pi}} e^{-u^2} u^2. \quad (4.52)$$

Бұл теңдеу *салыстырмалы жылдамдықтар* үшін Максвеллдің үлестірілуі, демек Максвеллдің формуласының *өлшемсіз түрін* береді. (4.52)-ші қатынас – универсалды, демек жан-жақты. Осы түрде үлестірілу функциясы не газдың тегіне, не температураға тәуелді емес. Молекулалар жылдамдығының құраушылары үшін осыған ұқсас теңдеуді жазуға болады. Егер жылдамдықтың  $x$ -компонентін алсақ, онда салыстырмалы жылдамдық мынаған тең болады:

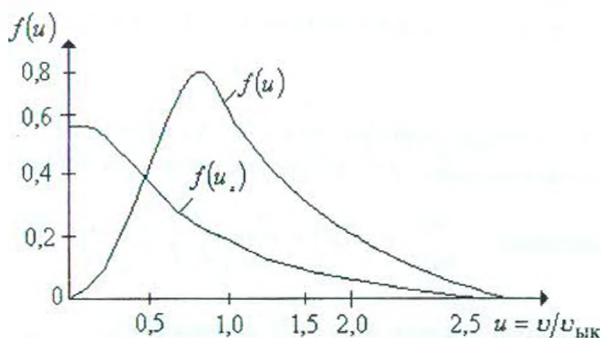
$$u_x = v_x / v_{\text{ык}}. \quad (4.53)$$

Онда, (4.18) бойынша молекулалар жылдамдығының құраушылары үшін анықталатын үлестірілу функциясының өлшемсіз түрі былай жазылады:

$$\frac{dn}{ndv} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-u_x^2} \quad (4.54)$$

4.10 -сурет салыстырмалы жылдамдықтар үшін үлестірілу функциясын бейнелейді.

(4.52) және (4.54) теңдеулердің мәндерін алдын ала әр түрлі  $u$  және  $u_x$  мәндері үшін есептеуге болады. 4.1-кестеде осы функциялардың мәндері келтірілген.



4.10-сурет

Мысалы, жылдамдықтары 275 м/с және 276 м/с аралығында болатын  $T=300\text{ K}$  температурадағы азот молекулаларының  $\frac{dn}{n}$  үлесін табу керек.

Бұл есепті шығару үшін (4.52)-ші теңдеуді пайдалану қажет. Осыдан  $\frac{dn}{n}$ -ді табамыз. Алдымен азот молекулаларының 300К-де ең ықтимал жылдамдығын есептейміз:

$$v_{МК} = \sqrt{\frac{2kT}{m}} = \sqrt{\frac{2N_0kT}{N_0K}} = \sqrt{\frac{2RT}{M}} = \sqrt{\frac{2 \cdot 8 \cdot 31 \cdot 10^3 \cdot 30 \cdot 10^3}{28}} \approx 394 \text{ м/с}.$$

Онда салыстырмалы жылдамдығы  $u$  мынаған тең болады

$$u = \frac{v}{v_{МК}} = \frac{275}{394} \approx 0,70.$$

$du = \frac{dv}{v_{МК}}$ , бұл  $u = \frac{v}{v_{МК}}$  өрнегі бойынша анықталады. Есептің

шартында жылдамдықтар интервалы  $\Delta v = (276 - 275) \text{ м/с} = 1 \text{ м/с}$ .

өте аз шама, сондықтан  $du = \frac{\Delta v}{v_{МК}} = \frac{1}{394} \approx 0,0025$ .

4.1-кестеде берілген үлестірілу функциясының  $u = 0,70$  салыстырмалы жылдамдыққа сәйкес мәні

$$\frac{dn}{ndu} = \frac{4}{\sqrt{\pi}} (0,7)^2 e^{-(0,7)^2} = 0,677.$$



Осыдан

$$\frac{dn}{n} = 0,677 \cdot 0,0025 = 1,7 \cdot 10^{-3} = 1,7 \cdot 10^{-3} \cdot 10^2 \% = 0,17\%$$

Сонымен молекулалардың тек 0,17%-нің жылдамдықтары көрсетілген 275 м/с және 276 м/с жылдамдықтар интервалында жатады.

Қорытындылай келе, мәселен, берілген жылдамдықтың мәнінен қайсыбір жылдамдықтар артық болатын барлық молекулалар үлесін бағалап өтейік. Мұндай есептерді шығару үшін (4.52)-ші формуланы қолдану ыңғайлы. Жылдамдықтары  $U$ -дан артық болатын, демек онда белгілі  $u$ -дан да артық болатын молекулалар үлесін (4.52)-ші теңдеуді

$$\frac{dn}{ndu} = \frac{4}{\sqrt{\pi}} e^{-u^2} u^2 du \text{ интегралдап табамыз. Интегралдау шектері}$$

берілген  $u$  жылдамдық пен шексіздік аралығында жатады. Сонда

молекулалар үлесін  $\frac{n_{>u}}{n}$  анықтайтын өрнегі мына түрде жазылады:

4.1-кесте

$u, u_x$	$f(u) = \frac{4}{\sqrt{\pi}} u^2 e^{-u^2}$	$f(u_x) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} u^2 e^{-u^2}$	$u, u_x$	$f(u) = \frac{4}{\sqrt{\pi}} u^2 e^{-u^2}$	$f(u_x) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} u^2 e^{-u^2}$
0,1	0,022	0,558	1,2	0,770	0,133
0,2	0,087	0,542	1,3	0,703	0,104
0,3	0,185	0,515	1,4	0,623	0,079
0,4	0,308	0,480	1,5	0,535	0,059
0,5	0,439	0,439	1,6	0,447	0,044
0,6	0,567	0,393	1,7	0,362	0,031
0,7	0,677	0,345	1,8	0,286	0,022
0,8	0,761	0,297	2,0	0,165	0,010
0,9	0,813	0,251	2,2	0,086	0,004
1,0	0,830	0,208	2,4	0,041	0,002
1,1	0,814	0,168	3,0	0,003	-

$$\frac{n_{>u}}{n} = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \int_u^{\infty} z^2 e^{-z^2} dz \quad (4.55)$$

мұндағы  $z = u$ ,  $dz = du$ ,  $n_{>u}$  – молекулалар саны, салыстырмалы жылдамдықтары берілген  $u$  жылдамдықтан үлкен. Сонымен есептеу

үшін (4.55)-гі интегралды табу қажет. Әр түрлі мөндері үшін 4.2-кестеде бұл интегралдың мөндері анықталған.

Мысалы, ең ықтимал жылдамдықтан артық жылдамдықпен қозғалатын молекулалар үлесін анықтайық, демек  $u > u_{\text{мк}}$  онда

$u = \frac{v}{u_{\text{мк}}} = 1$ , осыған сәйкес келетін (4.55) интеграл мәні 0,5724 немесе 57,24%. Жылдамдықтары  $u > u_{\text{мк}}$  қозғалатын газ молекулалар саны жартысынан көп,

4.2-кесте

$u$	$\frac{4}{\sqrt{\pi}} \int_u^{\infty} z^2 e^{-z^2} dz$	$u$	$\frac{4}{\sqrt{\pi}} \int_u^{\infty} z^2 e^{-z^2} dz$	$u$	$\frac{4}{\sqrt{\pi}} \int_u^{\infty} z^2 e^{-z^2} dz$
0,1	0,9992	0,8	0,7340	1,5	0,2123
0,2	0,9941	0,9	0,6550	1,6	0,1632
0,3	0,9807	1,0	0,5724	1,7	0,1230
0,4	0,9582	1,1	0,4900	1,8	0,0905
0,5	0,9190	1,2	0,4105	1,9	0,0602
0,6	0,8685	1,3	0,3370	2,0	0,0460
0,7	0,8061	1,4	0,2702		

57,24% болады. Демек, Максвелл үлестірілуінің қисығы максимумына қатысты симметриялық болмайды, бұл жоғарыдағы суреттердегі (4.6; 4.7; 4.10 сурет) графиктерден көрінеді.

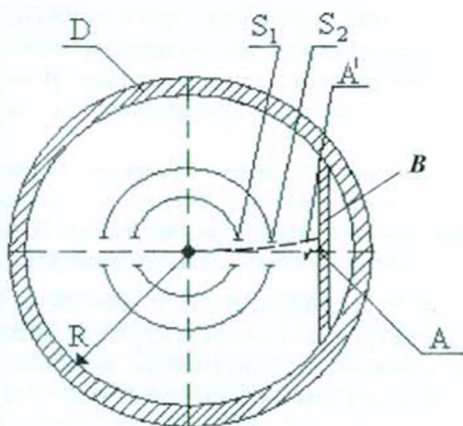
#### 4.8. Молекулалық қозғалысының орташа жылдамдығын өлшеу. Штерн тәжірибесі

Газ молекулаларының жылдамдығын тәжірибеден бірінші рет 1920 жылы О. Штерн тікелей анықтаған.

4.11-суретте Штерннің молекулалар жылдамдығын анықтауға арналған тәжірибесінің сұлбасы (схемасы) берілген. Бұл тәжірибеде күміс атомдарының жылдамдығы зерттелген. Атомдар қоры ретінде сырты күміспен қапталған платина сым қолданылған.  $L$  сым екі цилиндрлі диафрагмалармен қоршалған; бұл қалқаларда екі  $S_1$  және  $S_2$  жіңішке саңылаулар кесілген.  $L$  сым,  $S_1$  және  $S_2$  саңылаулар

бірдей тік (вертикаль) жазықтық бойында жатады, барлығы  $D$  цилиндрдің ішінде орналасады.  $S_2$  саңылауға қарама-қарсы  $D$  цилиндрдің ішкі бетінде алынатын жезден жасалған жұқа  $B$  нысана бекітілген.  $D$  ыдыс тұтасымен  $L$  сым арқылы өтетін осьтің бойымен айнала алады және оның ішінде ауа өте сиретілген ( $10^{-6}$  мм сын. бағ. бойынша).

Платина сымын ток жіберіп, күміс балқып, бұға айналатын температураға дейін (1235 К) қыздырғанда, буланған күміс атомдары барлық бағытта ұша бастайды.  $S_1$  және  $S_2$  саңылаулары арқылы өтетін түзудің бойымен бағытталған өте жіңішке бір-бірімен соқтығыспайтын атомдар шоғы ұшып өтеді. Осындай бағытталған атомдар немесе молекулалар ағыны *молекулалық шоқтар* деп аталады.



4.11-сурет

Егер  $D$  цилиндр қозғалмаса, молекулалық шоқ 4.11-суретте нысананың  $A$  нүктесіне келіп қонады, нысананда  $S_2$  саңылаудың кескіні сияқты жіңішке із қалады. Егер  $D$  ыдысты айналдырса, онда шоқ нысананың бұрынғы  $A$  нүктесіне жетіп үлгере алмай, ығысып екінші бір  $A'$  нүктеге қонады.  $A$  мен  $A'$  нүктелердің арасындағы осы  $\delta = AA'$  ығысуды шоқтағы молекулалардың орташа жылдамдығымен байланыстыруға болады.  $\bar{v}$  жылдамдықпен қозғалған атомдар  $S_2$  саңылаудан нысанана дейінгі  $r$  ара қашықтықты  $t = \frac{r}{\bar{v}}$  бір уақытта өтеді. Бірақ осы  $t$  уақыт ішінде айналып тұрған  $D$  ыдыстың әрбір

нүктесі  $\delta = 2\pi nR$  қашықтыққа ығысады. Мұндағы  $n - D$  цилиндрдің бір секунд ішінде айналу саны,  $R$  – цилиндрдің радиусы (4.11. сурет). Осы екі теңдеуді пайдаланып, сымның белгілі температура-сындағы атомдардың орташа жылдамдығын табамыз:

$$\bar{v} = \frac{2\pi nRr}{\delta}. \quad (4.56)$$

Тәжірибеден  $\delta$  ығысуды  $S_1$  және  $S_2$  саңылаулардың іздерін өлшеп, ыдыстың  $R$ ,  $r$  радиустарымен айналуының бұрыштық жылдамдығын біліп, молекулалардың орташа жылдамдығын анықтауға болады.

Штерн әдісімен күміс атомдары үшін жүргізілген өлшеулердің нәтижесі бойынша жылдамдықтың газдардың кинетикалық теориясы арқылы есептеп шығарылған мәнімен дұрыс үйлескен. Тәжірибеде күміс атомдарының орташа жылдамдығы 650 м/с-қа тең болып шықты.

Сым арқылы өтетін ток күшін өзгертіп, оның температурасын өзгертеді, сөйтіп, сымнан буланып ұшқан молекулалардың жылдамдығының температураға тәуелділігін зерттейді. Штерн тәжірибелерінен анықталған молекулалардың орташа жылдамдығы температура-ның квадрат түбіріне пропорционал болды, яғни  $\bar{v} \sim \sqrt{T}$ . Штерн тәжірибелері температура мен молекулалардың орташа жылдамдығының арасындағы байланысты тағайындады және шоқтағы атомдардың жылдамдықтар бойынша максвеллдік үлестірілу заңына бағынатынын дәлелдеді.

Молекуланың  $\lambda$  еркін жүру жолының орташа ұзындығын тікелей өлшеу әдісін 1921 ж. М.Борн мен Е.Берман ұсынған. Бұл өлшеу әдісінде буланған күміс атомдары шоғы қолданылған. Молекулалық шоқтар әдісі әлі күнге дейін микробөлшектердің әр түрлі қасиеттерін зерттеуде пайдаланылады.

## 5. НАҚТЫ ГАЗДАР

### 5.1. Газдардың қасиеттерінің идеалдықтан ауытқуы

Бойль-Мариотт, Гей-Люссак, Шарль заңдары жеткілікті сиретілген және идеал газдардың күйін ғана қанағаттанарлық сипаттайды. Нақты газдар қарапайым идеал газ заңдарына бағынбайды, бірақ өте төменгі тығыздықтарда және химиялық реакциялар жоқ кезінде олардың қасиеттері идеал газдыкіне жуық болады. Нақты газдардағы молекулаларды материялық нүктелер деп қарастыруға болмайды. Оның молекулаларының арасында өзара әрекет тебіліс және тартылыс күштері бар, сондықтан мұндай нақты газдың күйі идеал газ күйінің  $pV = RT$  теңдеуінен ауытқиды.

Газдың қасиеттерінің идеалдықтан ауытқуын  $Z$  сығылғыштық коэффициенті арқылы көрсетуге болады:

$$Z = \frac{pV}{RT}, \quad (5.1)$$

мұндағы  $v$  – мольдік көлем,  $T$  – температура,  $p$  – қысым,  $R$  – универсал газ тұрақтысы.

Идеал газдың сығылғыштық коэффициенті  $Z=1$ . Өте жоғарғы температура мен қысымнан басқа аймақтарда нақты газдардың сығылғыштық коэффициенті әдетте бірден кіші. Сұйықтардың сығылғыштық коэффициентін анықтауға (5.1)-ші теңдеуді қолдануға болады, бірақ олардың мәндері бірден елеулі кіші. Экспериментте газдың (сұйықтың) сығылғыштық коэффициентінің  $\tau$  келтірілген температура мен  $\pi$  келтірілген қысымға тәуелділігі жиі зерттеледі:

$$Z = f(\tau, \pi), \quad (5.2)$$

Мұндағы  $\tau = \frac{T}{T_K}$ ,  $\pi = \frac{p}{p_K}$ ,  $T_K$  – критикалық температура,  $p_K$  – критика-

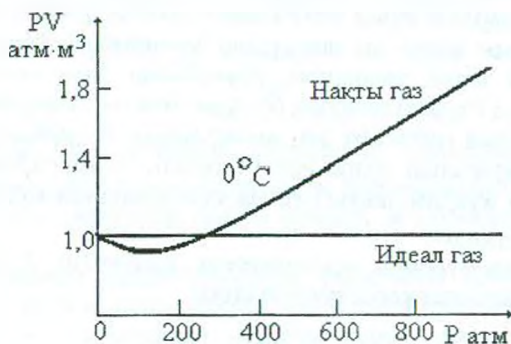
лық қысым,  $T$  – температура,  $p$  – қысым. Критикалық параметрлер  $T_K$  және  $p_K$  туралы түсініктерді кейінірек береміз.

Идеал газдың көлемі мен қысымының көбейтіндісі белгілі тұрақты температурада қысымға байланысты өзгермейді, тұрақты болады (5.1-сурет, үзік сызықтар).  $p$ - $V$ - $T$  эксперимент нәтижелері бойынша нақты газдың  $pV = f(p)$  тәуелділігі күрделі болады.

$0^\circ\text{C}$  температурадағы азоттың эксперименттік изотермдері тұтас сызықпен көрсетілген. Мұнда қысым артқан сайын елеулі ауытқулар байқалады. Осы идеалдықтан ауытқу қысым өскен сайын ұлғаяды. Идеал

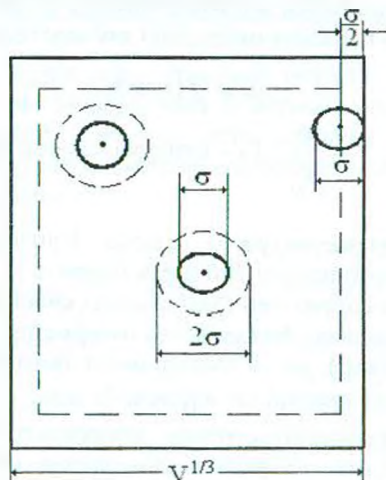


газ заңдарынан ауытқулар барлық нақты газдарда байқалады, сонымен қатар олардың өздеріне тән өзгешеліктері бар, себебі әрбір газдың молекулаларының өлшемдері және молекулалық өзара әрекеттесулері әртүрлі.



5.1-сурет

Нақты газдың молекулаларының көлемінің ықпалын келесі мысалдан көруге болады. Газдың молекулаларын диаметрі  $\sigma$  қатты сфера деп қарастырайық. Осы «биллиард шарлары» тәріздес молекулалар көлемі  $V$  жәшікте орналасқан делік. Онда жәшіктегі бірінші молекуланың центрі  $(V^{1/3} - \sigma)^3$  көлемде ғана қозғала алады, өйткені ол ыдыстың қабырғасына  $1/2\sigma$  қашық жақын бара алмайды (5.2-сурет).



5.2-сурет

Бірінші молекуламен қатар орналасқан екінші молекуланың центрінің қозғалысы мына  $\left[ \left( V^{1/3} - \sigma \right)^3 - \frac{4}{3} \pi \sigma^3 \right]$  көлеммен шектеледі. Олай болатыны, екінші молекуланың центрі біріншіге  $\sigma$  қашықтан жақын келе алмайды (5.2-сурет). Бұл процесті барлық  $N$  молекула  $V$  көлемде орналасқанша қарастыруға болады. Осылай кез келген молекуланың центрі еркін орналасатын орташа көлемді есептесек, ол мынаған тең болады:

$$\left( V^{1/3} - \sigma \right)^3 - \frac{N}{2} \frac{4}{3} \pi \sigma^3 \approx V - \frac{2}{3} \pi N \sigma^3. \quad (5.3)$$

Соның өзінде жәшіктің өлшемдері (көлемі) молекуланың размери  $\sigma$  -дан едәуір үлкен. (5.3)-ші өрнектегі

$$b = \frac{2}{3} \pi N \sigma^3 \quad (5.4)$$

шама молекулалардың «өзіндік көлемі» болады. Бұл  $b$  сфералық молекулалардың төрт еселенген көлеміне тең. Осы (5.4)-ші өрнектен  $b$  температураға тәуелді емес, тұрақты шама болатыны және ол газдың тегіне қатысты анықталатыны көрінеді.

Гіпті осы айтылғанды ескермей-ақ, молекулалар көлемін есептейік. Мысалы, қалыпты жағдайда көлемі  $1 \text{ см}^3$  газда  $n = 2,68 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$  (Лошмидт саны) молекула орналасады. Молекуланың диаметрі  $3 \cdot 10^{-8} \text{ см}$ -ге жуық. Онда барлық молекулалардың өзіндік көлемі мынаған тең болады:

$$V = n \frac{\pi}{6} d^3 = \frac{2,68 \cdot 10^{19} \cdot 3,14 \cdot 3^3 \cdot 10^{-24}}{6} = 3,2 \cdot 10^{-4} \text{ см}^3.$$

Бұл мысалда молекулааралық күштер ескерілмеген.

Тәжірибеден белгілі жайт, бір мың атмосфералық қысымда молекулалардың өзіндік көлемі газдың көлемінің үштен біріне жуық. Сондықтан газдың қысымы ондаған атмосфера болғанда, мысалы, Бойль-Мариотт заңынан ауытқулар елеулі болады. Нақты газ параметрлерінің арасындағы байланыс идеал газ күйінің теңдеуі Менделеев-Клапейрон теңдеуіне бағынбайды. Нақты газ күйінің теңдеуіндегі көлем мен қысымның және температураның арасындағы функционалдық байланыс Менделеев-Клапейрон теңдеуінен күрделі болады.

Алғашқы нақты газ күйінің теңдеуін 1873 жылы ұсынған Голландия ғалымы Ван-дер-Ваальс болатын. Ван-дер-Ваальстің ойынша ұсынған

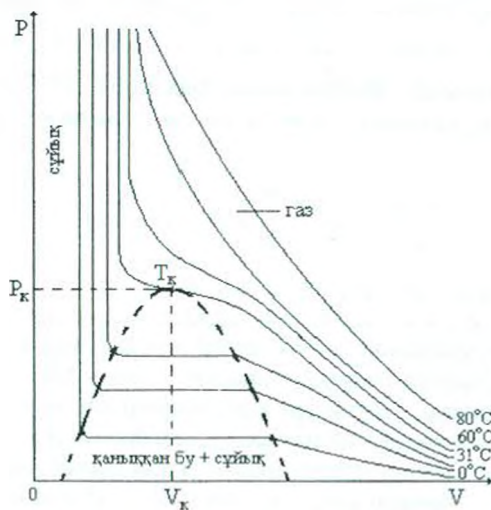
тендеуі заттың газ тәріздес және сұйық күйлерін сипаттауы керек еді. Сұйық және газ тәріздес заттардың күй тендеуінің молекула-кинетикалық негізін қалау осы Ван-дер-Ваальс тендеуінен басталады.

## 5.2. Эндрюстің эксперименттік изотермдері. Нақты газдар изотермдерін талдау

Газ тәріздес күй заттың агрегаттық күйлерінің бір түрі. Газ жоғарғы қысым мен төменгі температураның белгілі мәндерінде конденсацияланып (латынның *condensatio* – қоюлану, топтану, тығыздану), сұйық күйге өтеді. Бұл фазалық ауысу құбылысы идеал газ күйінің тендеуі бойынша болуы мүмкін емес. Сұйықты газға, газды сұйыққа айналдыруға болады, демек бұл екі күй өзара айналуға қабілеттілігі тәжірибеден белгілі. Газ сұйылып, сұйық булануы мүмкін. Екі күйдің молекулалық құрылымында ұқсастық жеткілікті. Екеуіндегі де заттың молекулалары ретсіз жылулық қозғалыста болады. Молекулалары бір-бірімен әрекеттеседі, әрекеттесу күштерінің табиғаты бірдей. Газдың молекулаларының арақашықтығы өзіндік размерлерінен көп есе үлкен, ал сұйықта, керісінше бұл қашықтар өте кіші, молекулалар өлшемдерімен сәйкес келеді. Сұйықтағы тығыз орналасқан молекулалар арасындағы әрекеттесу күшті, сол себептен молекулааралық күштер сұйықтардың физикалық қасиеттерін түсіну үшін өте маңызды.

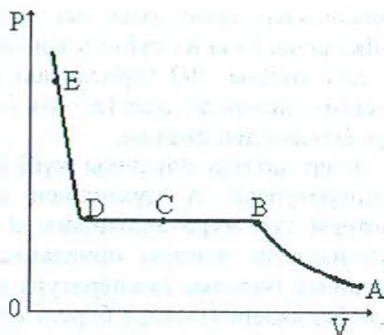
Сұйықтар мен газдардың қасиеттерін және олардың өзара байланысын XIX ғ. экспериментте алғашқы зерттеген ағылшын ғалымы Т.Эндрюс (1813-1885 ж.ж.). Эндрюстің эксперименттік зерттеулерін талдап, теориялық жалпылауын берген Ван-дер-Ваальс.

Эндрюс  $CO_2$  көмірқышқыл газының қасиеттері қысым ұлғайып, температура төмендегенде сұйықтарға жуықтайтынын тәжірибеден байқаған. 5.3-суретте температураның бірнеше мәндеріне арналған Эндрюстің  $CO_2$  көмірқышқыл газының изотермдері келтірілген.



5.3-сурет

Егер  $p - V$  диаграммадағы (5.4-сурет) алғашқы күйі  $A$  нүктесімен белгіленген газды температурасы тұрақты болғанда сығатын болсақ, онда осы процесте газдың өтетін күйлерін белгілейтін изотермінің қисық сызығы бірсарынды  $B$  нүктесіне дейін көтеріледі.  $B$  нүктесінен жоғары газдың сығылуы  $AB$  бөліміндей, қысымның өзгеруіне әкелмейді.  $B$  нүктесінен бастап, изотерм  $OV$  осіне параллель өтеді, демек көлемнің кемуі қысымның өсуін талап етпейді.  $DB$  изотерм бөлігінде



5.4-сурет

қысым тұрақты болып қалады. Бірінші туынды  $\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T$  бұл жағдайда  $B$  нүктесінде үзіліске ұшырайды.

Изотермнің горизонталь бөлімінің байқалуын Эндрюс молекулалық жүйеде өтетін физикалық процестерімен байланыстырып, түсіндірді.  $AB$  бөлімінде зат біртекті күйде; осы бөлімнің кез келген нүктесіндегі зат газ тәріздес күйде қалады.  $B$  нүктесінен бастап, заттың біртектігі бұзылады – жалғыз газ тәріздес күймен қосымша сұйық күй пайда болады. Изотермнің горизонталь бөлімінің кез келген нүктесінде (5.4-сурет) зат бір мезгілде *екі әр түрлі агрегаттық күйлерде* немесе *екі әр түрлі – сұйық және газ тәріздес* фазаларда кездеседі болады. Осы екі фаза бір-бірімен тепе-теңдікте болады. Сонымен,  $B$  нүктесінен бастап газдың сұйылуы немесе конденсациялануы басталады. Сығылған заттың бір бөлігі газ тәріздес күйден сұйыққа айналады, сондықтан жүйеде сұйық фаза байқалады. Одан әрі сығылу газдың массасын үздіксіз азайтып, сұйықтың массасын үздіксіз көбейтеді. Изотермнің горизонталь бөлімінің кез келген нүктесінде, мысалы,  $B$  мен  $D$  аралығында жатқан  $C$  нүктеде, зат бір мезгілде *екі фазада* болады.  $D$  нүктесінде газдың конденсациялану процесі тылады – барлық газ конденсацияланған, зат қайтадан бір-текті күйге – сұйық фазаға ауысады. Изотермнің  $DE$  бөлімі заттың сұйық күйіне сәйкес болады. Заттың  $D$  нүктесінен ары сығылуы қысымның қатты өсуіне әкеледі.

Сөйтіп,  $AE$  изотерм (5.4-сурет) үш әр түрлі бөлімнен құралады, оның екеуі  $AB$  және  $DE$  заттың бірфазалық күйде ( $AB$  – газ тәріздес,  $DE$  – сұйық) болуын белгілейді, ал  $BD$  горизонталь бөлімі заттың *екіфазалық күйіне* сәйкес келеді.  $BD$  бөліміндегі заттың қысымы мен көлеміне сәйкес ыдыстың бір бөлігінде сұйық, ал қалғанында газ (бу)



орналасады және осы екі фазаларының аралығында тепе-теңдік байқалады. Осы өз сұйығымен тепе-теңдікте болатын газды қаныққан бу деп атайды.  $BD$  горизонталь бөліміне сәйкес қысым қаныққан бу қысымы делінеді, әдетте оны белгілі температурадағы қаныққан бу серпінділігі деп атайды.

Егер заттың алғашқы күйі ретінде қайтадан газды алсақ, оның температурасы  $A$  нүктесінен жоғары, онда осы температурадағы изотерм түрі тура алдындағы  $\Lambda$  нүктесінен өтетіндей болады. Бірақ бұл изотерм жоғары орналасады және ондағы горизонталь бөлімі қысқалау болады. Температура артқан сайын изотермдердің горизонталь бөлімдері қысқара береді және бір белгілі температурада нүктеге айналады (5.3-сурет), горизонталь бөлімінің ұзындығы нөлге тең болады. Осыған сәйкес сұйық пен қаныққан бу тығыздықтарының айырмашылығы мүлдем жойылып кетеді, демек сұйық пен будың арасында айырмашылық жойылады. Осы изотермді критикалық немесе *сындық изотерм* деп атайды, ал оған сәйкес температураны, қысымды және көлемді – *критикалық температура*  $T_K$ , *критикалық қысым*  $p_K$ , *критикалық көлем*  $V_K$  немесе *критикалық параметрлер* дейді. Критикалық температурадан жоғарғы температураларға сәйкес изотермдердің ортасында тұзусызықты бөлім болмайды, олар бірсарынды гиперболаға ұқсас қисықтар түзеді (5.3-сурет).

Критикалық температурадан жоғары жатқан изотермдердің тұзусызықты бөлімінің жоқтығы, температуралары критикалықтан жоғарғы заттың осы күйлері екі фазаға бөлінбейтінін білдіреді; осы күйлердің кез келгенінде болатын зат тек бір фазада кездеседі.

Сонымен,  $T < T_K$  болғанда, заттың сұйық және газ тәріздес фазасы болуы мүмкін.  $T > T_K$  заттың тек бір фазасы болады.

Заттың сұйық күйі, сондықтан, тек критикалық температурадан төменгілерде байқалады. Осыған орай, алдымен газды критикалық температурадан төмен температураға дейін суытып, сұйыққа айналдыруға болады.

Осы айтылғаннан, критикалық изотерм критикалық температураға сәйкес заттың екіфазалық күйлер аймағын ( $T < T_K$ ), біртекті күйлер аймағынан ( $T > T_K$ ) бөлетін табиғи шекарасы деп айтуға болады.

Төжірибелер қорытындысы бойынша критикалық нүктеде

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = 0 \quad \text{және} \quad \left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}\right)_T = 0. \quad (5.5)$$

Осы (5.5)-ші шарттар бойынша нақты газ күйінің теңдеуінен *критикалық параметрлерді* анықтайды.



### 5.3. Молекулааралық өзара әрекеттесу күштері мен потенциалдары

Нақты газдардың сұйыққа айналуы үлкен қашықта молекулалар арасында тартылыс күштері болатыны туралы болжау жасағанды. Сұйықтардың сығылуға қатты қарсылығы, қашықтық бойынша күрт өзгеретін, жақыннан әсер ететін тебу күштері болағынын білдіреді. Екі сфералық молекула арасындағы *өзара әрекеттесу*  $F$  күші молекулааралық қашықтықтың  $r$  функциясы болады. Молекулааралық әрекеттесуді зерттегенде  $\varphi(r)$  *өзара әрекеттесуінің потенциалдық энергиясын* немесе *потенциалын* қолдану қолайлы. Осы екі  $F(r)$  және  $\varphi(r)$  функциялары өзара қарапайым қатынаста болады:

$$F(r) = -\frac{d\varphi}{dr}, \quad \varphi(r) = \int_r^{\infty} F(r) dr. \quad (5.6)$$

Молекулааралық күштердің табиғаты эксперименттік және теориялық зерттеулер нәтижесінде ашылады. Өзара әрекеттесу потенциалының функционалдық түрі теория бойынша ұсынылады, ал эксперименттік нәтижелер осы молекулааралық әрекеттесу потенциалының параметрлерін анықтауға қолданады. Мысалы, сиретілген газдардың тұтқырлығы молекулааралық  $\varphi(r)$  потенциалы арқылы есептеледі. Онда, тұтқырлық коэффициентінің температураға эксперименттік тәуелділігін потенциалдың параметрлерін анықтау үшін қолдануға болады.

Молекулааралық күштерді екі топқа бөледі: *алыстан әсерлесу күші* және *қысқа әсер күші*. Мұндай топтау молекулааралық күштерді есептеу әдістерімен байланысты. Атом немесе молекуланы зарядтары теріс таңбалы электронды бұлтпен қоршалған нүктелік ядролардың стационарлық жүйесі деп қарастырады. Зарядтардың үлестірілуі кванттық механика заңдарына бағынады. Егер зарядтардың үлестірілуі белгілі болса, онда молекулааралық күштер классикалық электростатика негізінде есептеледі.

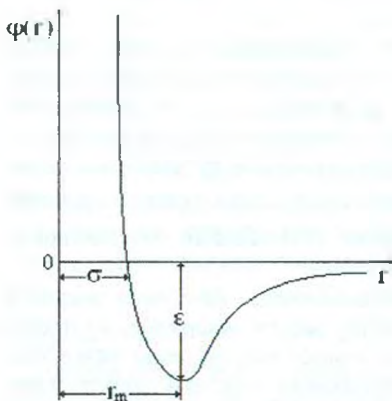
Егер электронды бұлттары қиылыспайтын қашықта екі молекула орналасса, онда олардың арасында *алыстан әсерлесу күштері* немесе *өзара тартылыс күштері* байқалады. Тартылыс күштері молекулааралық қашықтықтың әр түрлі дәрежесіне кері пропорционал өзгереді және теріс таңбалы:

$$F(r)_{\text{тарт}} = -\frac{A}{r^a}, \quad (5.7)$$

мұндағы  $A$  – тұрақты шама,  $r$  – сфералық молекулалар центрлері арасындағы қашықтық.

Молекулалар жақындасқанда, олардың электрондық бұлттары жана­сып, бір-бірін бүркеуі мүмкін, осы кезде өзара қысқа әсер күштері немесе өзара тебу күштері байқалады. Бұл тебу күштерін валенттік күштер немесе химиялық күштер деп те атайды.

Екі молекуланың өзара әрекеттесуінің потенциалдық энергиясының өзгеруі 5.5-суретте көрсетілген. Мұнда абсцисс осі бойынша молекулалар центрлері арасындағы  $r$  қашықтық, ал ординат осімен  $\varphi(r)$  өзара әрекеттесуінің потенциалдық энергиясы келтірілген. 5.5-суретте кескінделген  $\varphi(r)$  қисығы  $r$  қашықтыққа байланысты тез кемиді және  $r = r_m$  нүкте­сінде минимум болады. Потенциалдық шұңқырдың тереңдігі  $\varepsilon$  орнықты тепе-теңдік күйіне сәйкес, молекулалардың байланыс энергиясын анық­тайды.  $r = \sigma$  қозғалмайтын молекулалар центрлері арасындағы мүмкін болатын ең кіші қашықтық. Молекулалар бір-бірімен беттеседі, молеку­лааралық күштер нөлге тең болады.



5.5-сурет

Молекулалар үшін  $r < \sigma$  кезінде  $\varphi(r)$  шексіздікке ұмтылады. Олай болса тебу күштері молекулааралық қашықтықтың әр түрлі дәрежесіне кері пропорционал өзгереді және оң таңбалы:

$$F(r)_{\text{тебу}} = \frac{B}{r^a}, \quad (5.8)$$

бірақ  $a < b$ .

(5.6)-шы өрнек бойынша молекулалардың  $\varphi(r)$  өзара әрекеттесуінің потенциалдық энергиясын (5.7) мен (5.8)-ді интегралдап табамыз:

$$\varphi(r)_{\text{тапм}} = -\frac{A}{r^{a-1}} \quad \text{және} \quad \varphi(r)_{\text{тебу}} = \frac{B}{r^{b-1}} \quad (5.9)$$

Айта кету керек, молекулааралық өзара әрекеттесу күштерін *Ван-дер-Ваальс күштері* деп атайды.

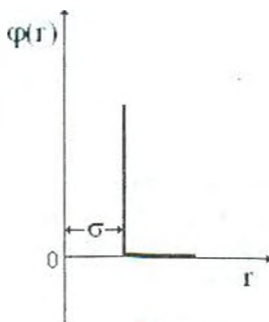
#### 5.4. Молекулааралық өзара әрекеттесуінің эмпирикалық потенциалдары

Заттың қасиеттерін экспериментте зерттегенде әр түрлі шамаларды есептеу үшін молекулааралық өзара әрекеттесу потенциалын қолдану қажет болады. Газ бен сұйықтардың қасиеттерін зерттеу үшін молекулалық физикада бірнеше эмпирикалық потенциалдар қолданады.

##### 5.4.1. Қатты сфералар

Бұл потенциал моделі (үлгісі) бойынша молекулалар диаметрлері  $\sigma$  қатты өткізбейтін сфералар деп қарастырылады. Өте карапайым. тебу күштері туралы мәліметтер береді, себебі молекуланың өздік көлемі бар. Потенциалдың графикалық түрі 5.6-суретте бейнеленген, ал математикалық кескіні:

$$\begin{aligned} \varphi(r) &= \infty, \quad \text{егер } r < \sigma, \\ \varphi(r) &= 0, \quad \text{егер } r > \sigma. \end{aligned} \quad (5.10)$$



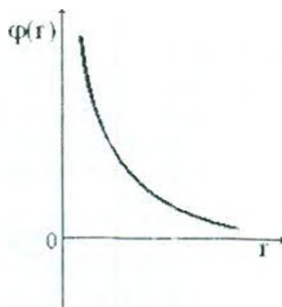
5.6-сурет

##### 5.4.2. Жұмсақ сфералар (тебудің нүктелік центрі)

Қатты сфералар моделінің модификациясы болады. Жоғарғы температурадағы газдарды жақсы сипаттайды. Потенциалдың графикалық түрі 5.7-суретте бейнеленген, ал математикалық кескіні:

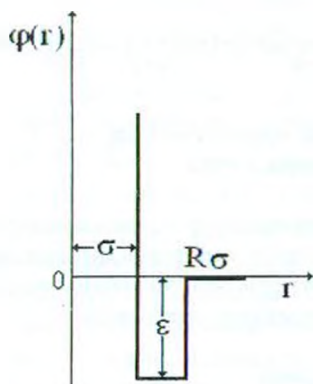
$$\varphi(r) = K/r^\delta = \varepsilon \left( \frac{\sigma}{r} \right)^\delta, \quad (5.11)$$

мұндағы  $\delta$  – тебу көрсеткіші, мәні 9 және 15 аралығында жатады: егер  $\delta = 4$ , онда мұндай молекулалар *максвеллдік* деп аталады.



5.7-сурет

### 5.4.3. Тік бұрышты потенциалдық шұңқыр



5.8-сурет

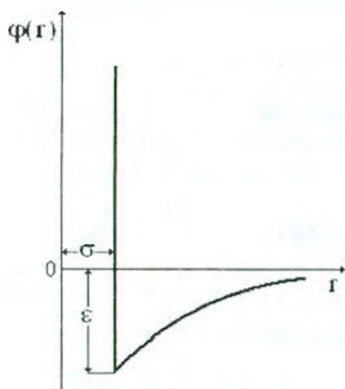
Бұл моделі бойынша диаметрлері  $\sigma$  қатты сфералық молекулалар қалыңдығы  $\varepsilon$  тартылыс өрісімен қоршалған; өріс  $R\sigma$  қашыққа созылған (5.8-сурет) Потенциал тебу күштерімен қатар, тартылыс күштерін ескереді. Математикалық кескіні:

$$\begin{aligned} \varphi(r) &= \infty, \text{ егер } r < \sigma, \\ \varphi(r) &= -\varepsilon, \text{ егер } \sigma < r < R\sigma, \\ \varphi(r) &= 0, \text{ егер } r > R\sigma. \end{aligned} \quad (5.12)$$

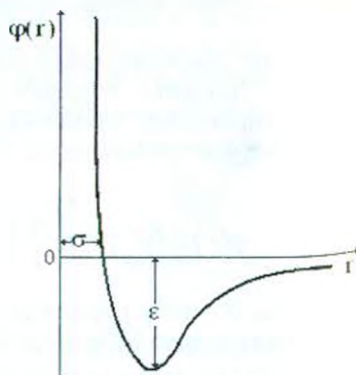
### 5.4.4. Сюзерленд потенциалы

Бұл потенциал тартылыс күштері молекулааралық қашықтықтың әр түрлі дәрежесіне кері пропорционал өзгертін диаметрлері  $\sigma$  қатты сфералық молекулаларды сипаттайды (5.9-сурет). Қолдануда қарапайым, нақты модель. Математикалық кескіні:

$$\varphi(r) = \infty, \text{ егер } r < \sigma, \quad \varphi(r) = -cr^{-\gamma}, \text{ егер } r > \sigma. \quad (5.13)$$



5.9-сурет



5.10-сурет

### 5.4.5. Леннард-Джонс потенциалы

Әр түрлі кинетикалық теорияның мәселелерін шешу үшін кең қолданатын потенциал, тартылыс және тебу күштерін ескереді (5.10 сурет). Математикалық кескіні:

$$\varphi(r) = 4\varepsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right], \quad (5.14)$$

мұндағы  $\left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12}$  – тебу күштеріне, ал  $\left( \frac{\sigma}{r} \right)^6$  – тартылыс күштеріне қатысты қосындылар;  $\sigma$  – қашықтықта потенциалдық функция таңбасын өзгертеді;  $\varepsilon$  – потенциалдың  $r = 2^{1/6} \sigma$  қашықтағы ең кіші (минимал) мәні.

$$\varphi(r) = \infty, \text{ егер } r < \sigma, \quad \varphi(r) = -\varepsilon, \text{ егер } r = r_0, \quad (5.15)$$

$$\varphi(r) = -\varepsilon \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6, \text{ егер } r > r_0, \quad \varphi(r) = 0, \text{ егер } r \rightarrow \infty.$$

### 5.5. Ван-дер-Ваальс теңдеуі

Нақты газ күйінің теңдеуін, яғни күй параметрлері көлем, қысым және температураны функционалды тәуелділікпен байланыстыратын теңдеуді қорытып шығаратын бірнеше тәсіл бар. Нақты газ күйінің теңдеуін көбінесе идеал газ күйінің теңдеуіне түзетулер ендіру арқылы шығарады. Менделеев-Клапейрон теңдеуі

$$pV = RT \quad (5.16)$$

молекулалардың көлемі мен молекулалар арасындағы әсер күштерін ескермейді. Шынында бұл теңдеу бойынша өте жоғары қысымда газдың көлемі тым кіші болуы мүмкін, яғни газдың шексіз сығылуына кедергі болатын себептерді жоқ деп есептеуге болады. Бірақ нақты газда олай емес, себебі газ молекулаларының кішкене болса да белгілі көлемі бар.

**Молекулалар арасындағы тебу күштерін ескеру.** (5.16) формуладағы  $V$  газ орналасқан ыдыстың көлемі. Осы көлемде идеал газ молекулалары бір-біріне бөгет жасамай қозғалады (материялық нүкте ретінде қарастырылатын идеал газ молекулалары бір-бірімен соқтығыспайды), демек  $V$  көлемді молекула еркін шарлайды. Егерде осы ыдыста нақты газ болса, онда молекулалардың өздерінің өлшемі болуы



салдарынан, олар ыдыстың ішінде еркін қозғала алмайды. Себебі, нақты газ молекулалары маңына бара алмайтын әлдеқандай көлем болуы қажет. Осы көлем (5.1 бап, (5.4) формула)  $b$  деп белгіленген. Нақты газ молекулалары еркін қозғалатын көлем ыдыстың барлық  $V$  көлемінен  $b$  шамаға кіші болады. Сондықтан (5.16) идеал газ күйінің теңдеуіндегі  $V$  көлемнің орнына  $(V - b)$  шаманы алу керек, яғни

$$p(V - b) = RT. \quad (5.17)$$

(5.17) теңдеуде  $b$ -ны есептегенде өзара әрекеттесетін  $N$  молекулалардың арасында тек қос соқтығысу болады деп болжайды. Бұл  $b$  түзеткіш қысым шексіз өскенде газ орналасқан шекті көлемге тең болады. Шынында (5.17)-ші теңдеуді мына түрде жазсақ:

$$p = \frac{RT}{V - b}, \quad (5.18)$$

онда  $V = b$ , егер  $p = \infty$  болса.

Молекулалардың өзіндік көлемінің ықпалын ескерген ((5.17)-ші теңдеу), олардың әсерлесуіндегі тебу күштерін ескеру болады. Молекулалар арасында тебу күштері байқалатын қашықтық (5.3 және 5.4-ші баптар)  $r < \sigma$  болғанымен, жақындасу қашықтығы нөлге тең бола алмайды. Сондықтан молекулалар өлшемін ескеру, тебу күштерінің сипаты ретінде қарастырылады. Молекулаларды қатты серпімді шарлар деп болжайды. Шарлар соқтыққанда деформациялануы мүмкін, онда сыртқы пішіні (немесе көлемі) күштің әсерінен өзгереді. Соқтығысқан шарлардың кинетикалық энергиясы серпімді деформация күштеріне қарсы істелетін жұмысқа жұмсалады және деформацияланған дененің потенциалдық энергиясына айналады. Сонан соң босаған потенциалдық энергия соқтығысқаннан кейін жан-жаққа ұшқан молекулалардың кинетикалық энергиясына айналады.

$b$  түзетудің анықтау жолын 5.1-де талқыладық. Диаметрі  $\sigma$  шар тәріздес екі молекула бір-бірінің беттерімен жанасты делік. Мысалы,  $B$  молекуланың центрі  $A$  молекуланың ортасын айналдыра сызған радиусы  $\sigma$  өріске кіре алмайды (5.11-сурет). Сондай-ақ  $A$  молекуланың центрі  $B$  молекуланың центрін айналдыра сызған радиусы  $\sigma$  өріске кірмейді (5.11-сурет).

Сондықтан бір молекуланың көлемінен 8 есе артық көлемді екі молекула, ал 5 есе артық көлемді бір молекула кесіп өте алмайды. Бір моль газ үшін

$$V = N_A \frac{2}{3} \pi \sigma^3 = 4 N_A b_0, \quad (5.19)$$

мұндағы  $b_0 = \frac{\pi}{6} \sigma^3$  – молекуланың өзіндік көлемі. Осыдан  $b$  түзеткіш молекулалардың төрт еселенген өзіндік көлеміне тең екендігі көрінеді.  $b$  тұрақтының өлшем бірлігі м<sup>3</sup>/моль.

**Молекулалар арасындағы тартылыс күштерін ескеру.** Молекулалар арасындағы тартылыс күштері газдың ыдыстың қабырғаларына түсірген қысымына ықпалын тигізеді. Ыдыс қабырғасына жақын орналасқан және соған қарай бара жатқан кез келген  $A$  молекуласына көршілес молекулалар жағынан қорытқы күш әсер етеді. Бұл күш газдың ішіне қарай бағытталады. Осының нәтижесінде  $A$  молекуласы ыдыстың қабырғасына әлсіреген күшпен соқтығысады. Сол себептен бірдей жағдайларда нақты газдың қысымы идеал газдың  $p$  қысымынан  $\Delta p$  шамаға кіші болады.  $\Delta p$  қысым газдың ішіне қарай бағытталған, сондықтан оны газдың ішкі қысымы деп те атауға болады. Олай болса (5.16)-дағы идеал газдың қысымы орнына  $p + \Delta p$  қосындысын қоюмыз керек:

$$p = \frac{RT}{V - b} - \Delta p$$

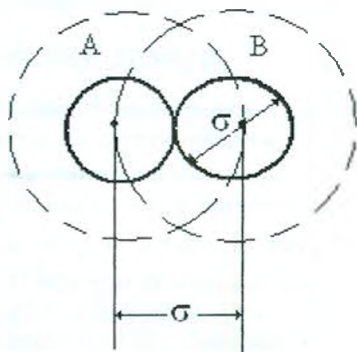
немесе

$$p + \Delta p = \frac{RT}{V - b}. \quad (5.20)$$

Тартылыс күштері молекулаларды жақындатуға тырысады. Сыртқы күштер де тура осылай әсер етеді.

$\Delta p$  қосымша қысымның пайда болуының себепшісі – молекулалардың өзара бір-біріне тартылысы. Сондықтан ыдыстың бетіне газ тарапынан түсірілген қысым, осы қабаттың бірлік бетіндегі барлық молекулаларға әсер ететін күшке тең болады.

Бұл әрекет етуші күштердің нәтижелік мәні газдың ішіне қарай бағытталған. Сол себептен бұл күш молекулалардың  $n$  сандық тығыздығына пропорционал. Екінші жағынан, осы беттік қабаттағы тартылыс күші әсер ететін молекулалар саны да  $n$  тығыздыққа пропорционал. Сондықтан қосымша қысым



5.11-сурет

$$\Delta p \sim n^2. \quad (5.21)$$

Молекулалардың сандық тығыздығы  $V$  мольдік көлемге кері пропорционал, демек

$$n \sim \frac{1}{V^2}.$$

Сөйтіп

$$\Delta p \sim \frac{1}{V^2}, \text{ демек } \Delta p = \frac{a}{V^2}, \quad (5.22)$$

мұндағы  $a$  – пропорционалдық коэффициент, сандық мәні молекулалардың арасындағы тартылыс күшіне тәуелді.

Сонымен,  $\Delta p$ -нің (5.22) бойынша анықталған мәнін (5.20)-шы формулаға қойсақ, нақты газ күйінің теңдеуін мына түрде жазуға болады:

$$\left( P + \frac{\alpha}{V^2} \right) (V - b) = RT. \quad (5.23)$$

Бұл өрнек нақты газдың қысымын, көлемін және температурасын байланыстырады және бір молі үшін анықталған, сондықтан *нақты газ күйінің теңдеуі* деп аталады. Бұл теңдеуді Ван-дер-Ваальс теңдеуі деп те атайды, ондағы  $\alpha$  және  $b$  тұрақты коэффициенттер *Ван-дер-Ваальс тұрақтылары* делінеді. Ван-дер-Ваальс теңдеуінде тартылыс күштері

$\left( \frac{a}{V^2} \right)$  – түзетуші мүше) және тебу күштері ( $b$  – түзеткіш) ескерілген. Осы теңдеуде молекула-кинетикалық көзқарастарына сүйеніп, нақты газдың негізгі қасиеттері ескеріліп, алғашқы рет тұжырымдалған.

$b$  тұрақтысының өлшем бірлігі көлеммен сәйкес, яғни  $\text{м}^3/\text{моль}$ , ал  $\alpha$  -ның өлшем бірлігі қысымның бірлігіне сәйкес болады, сондықтан СИ жүйесінде  $\text{Па} \cdot \text{м}^6 \cdot \text{м}^{-2}$ , демек  $\text{Н} \cdot \text{м}^4$ . Әр түрлі газдар үшін  $\alpha$  және  $b$  тұрақтыларының мәндері әр түрлі болады.

(5.23)-ші теңдеу бір моль газға қатысты жазылған. Кез келген газдың массасы үшін ол былай жазылады:

$$\left( p + \frac{m^2}{M^2} \frac{a}{V^2} \right) \left( V - \frac{m}{M} b \right) = \frac{m}{M} RT, \quad (5.24)$$

мұндағы  $m$  – газдың массасы,  $M$  – мольдік масса,  $V$  – газдың көлемі.

## 5.6. Ван-дер-Ваальс изотермдері

Ван-дер-Ваальстың (5.23)-ші теңдеуін жақшаларын ашып, қарапайым түрлендіруден кейін мына түрге келтіруге болады:

$$pV^3 - (bp + RT)V^2 + aV - ab = 0.$$

Екі жағын  $p$ -ға бөліп, бұл теңдеуді былай жазамыз:

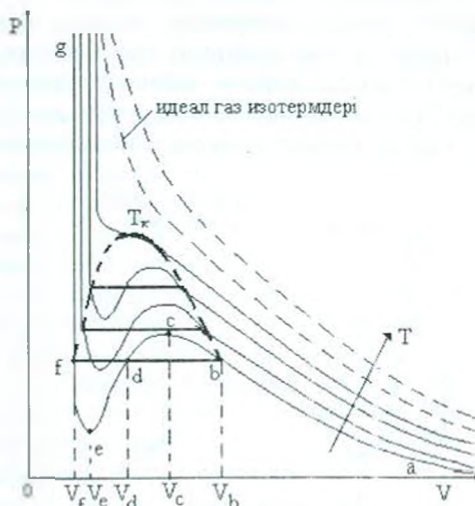
$$V^3 - \left( bp + \frac{RT}{p} \right) V^2 + \frac{a}{p} V - \frac{ab}{p} = 0 \quad (5.25)$$

$V$  көлемге қатысты осы теңдеу үшінші дәрежелі, сондықтан оның үш түбірі болады: үш нақты немесе бір нақты, екі жорамал түбірі бар. Демек, белгілі қысымдар аралығында бір қысымның мәніне көлемнің әр түрлі үш мәні сәйкес келеді. Осы қысымдар аралығынан тыс жағдайларда қысымның бір мәніне көлемнің белгілі бір мәні сәйкес болады. Ван-дер-Ваальс теңдеуінің түбірлерінің мағынасын ашу үшін. (5.23) бойынша изотермдерін, яғни тұрақты температурада қысымның көлемге қатысты тәуелділігін талдау қажет. Онда (5.23)-ті мына түрде жазу қолайлы:

$$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}. \quad (5.26)$$

Осы теңдеу бойынша теориялық изотермнің минимумы, максимумдары бар,  $V = b$  болғанда,  $p = \infty$  скенін байқаймыз. Сондықтан  $V$  көлем  $b$ -дан кем болуы мүмкін емес, олай болса газ орналасқан ыдыстың көлемі барлық молекулалардың төрт еселенген көлемінен кіші болуы мүмкін емес.

Ван-дер-Ваальс теңдеуі бойынша  $\text{CO}_2$  газы үшін әртүрлі температураларға сәйкес теориялық изотермдер 5.12-суретте көрсетілген (түтас сызық – нақты газ; штрихталған сызық – идеал



5.12-сурет



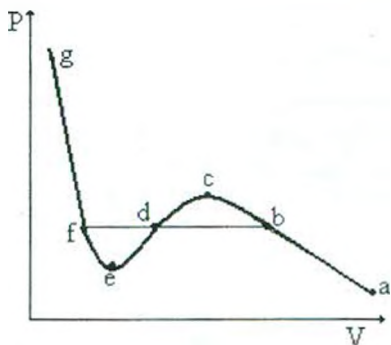
газ). Ван-дер-Ваальс изотермдерінің түрі идеал газдыкіндей гипербола болмайтыны осы графиктен айқын көрінеді. Температура өскен сайын суреттегі теориялық изотермдердің ерекше толқын тәріздес иіліс бөлімі кішірейіп,  $T=T_k$  деп белгіленген изотермнің нүктесінде жойылады. Осы  $T_k$  температурасы *критикалық температура* деп аталады.

Критикалық температураға сәйкес ирең нүктесімен сипатталатын изотермді критикалық изотерм дейді. Ван-дер-Ваальс теңдеуі көлемге қатысты үшінші дәрежелі теңдеу болғандықтан, оның үш түбірінің біреуі нақты және екеуі жорамал (критикалық температурадан жоғарғы температураларда) немесе төменгі температураларда үш нақты түбірлері болады. Температуралары  $T > T_k$  критикалықтан жоғары изотермдер үзіліссіз, бірсарынды өзгеретін қисықтар, түрлері гипербола сияқты идеал газдыкіндей болады. Температуралары  $T < T_k$  критикалықтан төменгі изотермдердің орта бөлімдерінде *ерекше толқын тәріздес иіліс* болады. Ван-дер-Ваальс теңдеуі заттың біртекті газ тәріздес және сұйық күйлерін жеке сипаттауға қолдануы мүмкін. Теңдеуді қолдану шекарасы нақты газдардың эксперименттік және теориялық изотермдерін салыстырғанда айқындалады.

Ван-дер-Ваальстің теориялық изотермін (5.12-сурет) тәжірибе бойынша анықталған нақты газ изотермімен (5.13-сурет) салыстырайық. Бұл изотермдердің газ тәріздес күй аймағы –  $ab$  бөлігі, сұйық күй аймағы –  $fg$  бөлігі, бір-бірімен үйлеседі. Бірақ, осы изотермдерде негізгі ерекшеліктері бар: ол эксперименттік изотермдегі  $bdf$  және теориялық изотермдегі  $cde$  бөлімдерімен байланысты.  $cde$  нүктелеріне сәйкес күйлер табиғатта болмайды, себебі көлемнің қысымға тәуелділігі әдеттен тыс, онда қысым өскенде, көлем кішіреймеді, ол да ұлғаяды. Табиғатта қысымы өскенде өзінің көлемін ұлғайтатын, демек

тығыздығын кемітетін заттар кездеспейді. Тіпті осындай ғажайып қасиетке ие заттар болса да, олардың күйлері өте орнықсыз болуы керек. Осы  $cde$  бөліміне сәйкес күйлерді *орнықсыз (стабильді емес)* деп атайды.

Критикалық температурадан төменгі температуралардағы изотермнің ерекше толқын тәріздес иіліс бойымен көлемнің кемитін бағытымен ауысыатын болса (5.12-сурет), онда алдында қысым өседі, максимумға жетеді, содан



5.13-сурет



кейін томендеп, минимал сң кіші мәніне жетеді де, қайтадан тез осе бастайды.

$V_c$  және  $V_e$  көлемнің мәндері үшін  $\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = 0$ , ал осы көлемдер

аралығында бұл туынды оң таңбалы.  $P = \text{const}$  сызығы ( $fdv$ ) изотермді үш нүктеде қиып өтеді (5.12-сурет), демек қысымның бір мәніне көлемнің үш мәні ((5.25)-тің үш түбірі) сәйкес келеді ( $T = \text{const}$ ). Осы қысымға сәйкес  $V_f$  және  $V_b$  заттың сұйық және газ тәріздес

фазаларының көлемдері болады. Көлемнің үшінші  $V_d$  мәні  $\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T$  оң

таңбалы болатын изотермнің  $cde$  бөліміне жатады. Осы  $c$  мен  $e$  аралығындағы кез келген күйлер орныксыз (стабилді емес) болады.  $bc$  және  $ef$  аралығындағы күйлер *метастабилді* деп аталады, олар заттың *біртекті тұрақсыздау* күйлерін анықтайды.

Осы ерекшеліктердің физикалық мағынасын қарастырайық. Ван-дер-Ваальс изотермі бойымен заттың сұйық күйден газ тәріздес күйге үздіксіз өтуі өте маңызды. Сонымен, теориялық изотермнің  $ab$  бөлімі газ тәріздес күйіне,  $fg$  – сұйық күйіне,  $cde$  – заттың сұйығы мен буының (газ) тепе-теңдік күйде болатын, демек екіфазалық күйіне сәйкес келеді. Тәжірибеден анықталған изотермнің  $bdf$  бөлімінде көлем өзгергенмен, қысым өзгермейді (5.13-сурет). Мұның себебі, көлем кішірейгенде будың бір бөлігі сұйыққа айналады (конденсацияланады) да, қысым өзгермейді, сол мәнінде қалады. Керісінше көлем ұлғайғанда, сұйықтың бір бөлігі буланады да, қысым сол қалпында қалады. Әрине, көлемнің өзгеруі өте баяу өтуі керек, сонда конденсация (немесе булану) жылдамдығы мен көлемнің өзгеру жылдамдығы сәйкес келеді. Изотерм қысығының  $bdf$  кескіндісі қысым осіне перпендикуляр, бөліктегі процесс изотермдік-изобарлық. Бұл тек екіфазалық жүйедегі сұйық пен оның қаныққан буына ғана тән құбылыс. Егер сұйықтың үстінде қанықпаған бу болса, екіфазалық жүйелерде бұл сәйкестік байқалмайды.

Изотермнің  $fg$  бөлігі сұйық күйге сәйкес. Мұнда көлем аз ғана өзгергенде, қысым елеулі өседі, себебі сұйықтың сығылуы өте аз.

Ван-дер-Ваальс изотерміндегі  $bc$  және  $ef$  бөліктері орныксыз болғанымен,  $cde$  бөлігіндегі күйлермен салыстырсақ, олар ерекше жағдайларда тәжірибеде байқалуы мүмкін. Заттың  $bc$  бөлігіне сәйкес күйлері газ тәріздес, бірақ бұл газдың (будың) қысымы сол температурадағы қаныққан будың  $p_{\text{қан}}$  қысымынан артық, демек табиғилыққа қарсы келеді. Заттың мұндай ерекше күйі жабық ыдыстағы ылғал ауаны өте тез суытқанда байқалады. Мұндай күйді *аса қаныққан бу* деп атайды.

Бұл күй өте орныксыз, мұны көбінесе *метастабилді* күй дейді. Аса қаныққан буды алу үшін, конденсация орталықтарын (центрлерін)

жою керек. Аса қаныққан буда конденсация центрлері пайда болғанда будың артық мөлшері сұйыққа айналады, бу қанығады, изотермнің  $bc$  бөлігіндегі күйлер  $hdf$  бөлігіндегі нүктелерге ауысады. Аса қаныққан будың бұл қасиеті (яғни конденсация орталықтары болғанда сұйыққа айналуы) ғылым мен техникада кең пайдаланылады. Мысалы, әр түрлі микробөлшектерді (ядролық реакция нәтижесінде алынған бөлшектер) зерттегенде Вильсон камерасында аса қаныққан бу күйі жасалады. Осы камераға кірген бөлшек конденсация орталығы қызметін атқарады. Микробөлшектердің қозғалу жолында пайда болған тұман (сұйыққа айналған аса қаныққан будың топталуы) бір із тізеді, оны *трек* деп атайды (1.2-сурет). Камерада айқын көрінген бөлшектердің ізінен оның массасын, зарядын және энергиясын анықтауға болады.

$fe$  бөлігіндегі сұйықтың қысымы қаныққан будың қысымынан кіші болады. Бұл күй де метастабильді, орнықсыз. Булану орталығы пайда болысымен, сұйық қатты қайнайды, сұйық үстіндегі будың қысымы көбейеді де, изотермнің  $fe$  бөлігіндегі нүктелер (5.13-сурет)  $fd$  бөлігіндегі күйлерге көшеді. Қысымы қаныққан бу қысымынан төмен сұйықты *асыра қыздырылған* дейді.

Табиғаттағы нақты сұйық күйден газға изотермді өту секірмелі түрде болады, яғни баяу емес, кенет өзгереді. Міндетті түрде екіфазалық жүйе аймағынан (сұйық және қаныққан бу; 5.13-суреттегі изотермнің  $hdf$  бөлігі) өтеді. Бұл ақиқатты процесс бәрімізге мәлім. Сұйықтың газ тәріздес күйге изотермді ауысуын ыдыста қайнап жатқан судан байқауға болады, онда су бұға айналады. Сұйық күйден газ тәріздес күйге заттың өтуі үздіксіз, сондықтан тәжірибеде  $cde$  бөлігі байқалмайды. Ван-дер-Ваальс изотерміндегі  $cde$  бөлігіне сәйкес күйлер табиғатта кездеспейді және тәжірибеде байқалмайды. Осы бөлікте көлем қысымға тәуелді, яғни қысым қисынсыз өскенде көлем де өседі. тіпті көз алдымызға заттың қандай да бір бөлігінде осындай күй болды деп елестетсек, ол мүлде орнықсыз болады. Қысымның кездейсоқ аз өзгеруі, мысалы, оның өсуі, көлемнің ұлғаюына әкеп соғады, ол қысымның одан әрі өсуіне апарды, сонымен зат  $c$  нүктесіндегі (5.13-сурет) күйге оралғанша, процесс қайталана береді. Керісінше, қысымның кішкене төмендеуі, затты  $c$  нүктесімен сипатталатын күйге әкеледі. Заттың бір агрегаттық күйден екіншісіне ауысуын Ван-дер-Ваальс изотермінің бөлігінде қалай бейнелеуге болады?

Заттың бірқатар физикалық қасиеттерінің бір-біріне ауысуын секірмелі түрде өтуі, мысалы, судың бұға айналуы немесе будың суға айналуы, мұздың сруі – *заттың агрегаттық күйлері* деп аталады.

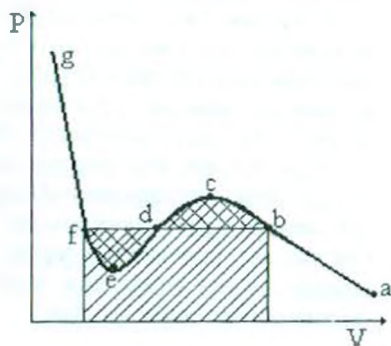
Ван-дер-Ваальстің изотермдерін Максвеллдің талдауы бойынша  $fedf$  және  $dcbf$  аудандары бірдей тең болатындай,  $hdf$  тұзу сызығы бойымен зат  $f$  күйден  $b$  күйге өтеді (5.14-сурет). Онда зат бірфазалық  $fedcb$  қисығымен, әлде екіфазалық  $hdf$  тұзуімен өте ме, істелетін жұмыс бірдей.

5.14-суретте онда  $fedcb$  қисығымен шектелетін аудан  $bdf$  түзуінің астындағы ауданға тең болады. Сондықтан  $fedcb$  қисығының өркештерінің аудандары (5.14-сурет, қиғаш сызықтармен штрихталған) тең болады.

Ван-дер-Ваальс теңдеуі заттың екі фазасын: газ тәріздес ( $ab$  бөлігі) және сұйық ( $fg$  бөлігі) бейнелегенімен, одан түзу сызықты  $bdf$  бөлігінің орны анықталмайды.

Ван-дер-Ваальс теңдеуін тәжірибе арқылы тексергенде, оның нақты газдардың  $p$ ,  $V$  және  $T$  параметрлерінің арасындағы қатынастарды жуықтап қана суреттейтіні көрінді. Бірталай газдар үшін Ван-дер-Ваальс теңдеуі бойынша есептелген ( $p \cdot V$ ) көбейтіндісінің

мәні тәжірибеден табылғаннан үлкен болады. Теңдеудің  $a$  және  $b$  тұрақтылары да температураға тәуелді болып шықты. Сол себептен, Ван-дер-Ваальс теңдеуі нақты газ күйін жуықтап қана бейнелейді. Ван-дер-Ваальс теңдеуінен тікелей шығатын өте маңызды мәселе – заттың критикалық температурасы мен критикалық күйінің болуы.



5.14-сурет

### 5.7. Заттың критикалық күйі.

#### Критикалық (сындық) температура

Ван-дер-Ваальс изотермдерінің 5.12-суреттегі біреуі ерекше назар аудартады. Бұл изотерм толқын тәріздес иіліс бөлігі бар изотермдер аймағын, жоғары жағында орналасқан түрлері үздіксіз бірсарынды гипербола сияқты изотермдер аймағынан бөледі. Температура өскенде қаныққан будың қысымы артып, оның тығыздығы өседі, олай болса газдың көлемі азаяды. Температура өскен сайын  $b$  нүктесі (5.12 сурет) жоғары көтеріліп, солға қарай ығысады, сұйықтың көлемі ұлғайып,  $f$  нүктесі жоғары көтеріледі де, оң жаққа ығысады. Температура артқан сайын  $b$  және  $f$  нүктелері бір-біріне қарсы жылжып,  $bf$  кесіндісінің ұзындығы қысқарады. Тап осы бір зат үшін белгілі температурада,  $b$  және  $f$  нүктелері  $T_K$  нүктесінде қосылады. Осы изотермнің *ирей нүктесі* бар, сол нүктеде

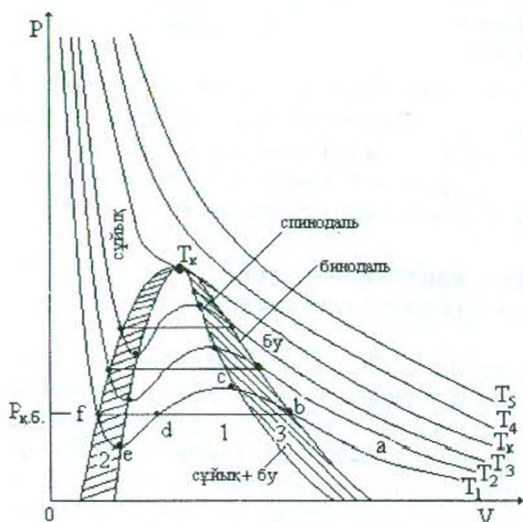
$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = 0, \quad \left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}\right)_T = 0. \quad (5.27)$$



Осы (5.27)-ші өрнектер заттың күй диаграммасындағы критикалық күйін белгілейтін нүктені анықтайтын шарттар. *Критикалық күйде* заттың екі термодинамикалық тепе-теңдіктегі фазалары өздерінің қасиеттері бойынша теңбе-теңдікте болады.

$b$  нүктесі газ тәріздес күйге, ал  $f$  – сұйыққа сай (5.12-сурет). Белгілі температурада олардың қосылуы, сұйық пен оның қаныққан буының арасындағы ерекшеліктің жойылуын көрсетеді. Сұйық пен оның қаныққан буының арасындағы өзгешелігі жойылатын температура *критикалық* деп аталатынын жоғарыда айтып кеткенбіз.

Критикалық нүктеде екіфазалық тепе-теңдік сызығы (оны *бинодаль* дейді) және термодинамикалық орнықтылығының шекарасын белгілейтін сызығы, оны *спинодаль* деп атайды, бір-бірімен түйіседі (5.15-сурет). Сондықтан, критикалық нүкте (5.27)-ші шарттарға саяды. Бинодальдің ішінде зат екі агрегаттық күйде болады: сұйық және өзінің қаныққан буымен тепе-теңдікті күйде.



5.15-сурет

Айта кету керек, барлық қазақ тіліндегі оқулықтарда *критикалық* деген атау *кризистік* делінген. (Гректің *kritike* – талғау шеберлігі, пікір айту; сөздің ауыспалы мағынасы *шұғыл өзгеріс*. Гректің *krisis* – шешім, нәтиже ауыспалы мағынасы – бір нәрсенің дамуының жаңа кезеңі). «Критикалық» деген термин – халықаралық термин, сондықтан «кризистік» деген атауды біз қолданбаймыз.

Критикалық күйдегі заттың критикалық көлемі  $V_k$ , критикалық қысымы  $p_k$ , критикалық температурасы

$T_k$ -ның мәндері өзара молекулалық әрекеттесу күштері және молекуланың құрылысы арқылы анықталады. Осы айтылғандарға байланысты заттың критикалық параметрлері физиканың іргелі (фундаменталді) тұрақтыларының қатарына кіреді. Критикалық параметрлерді қолданып заттың көптеген қасиеттерін (мысалы, балқу температурасын, қайнау температурасын, фазалық өтудің жылуын және т.б.) есептеуге болады. Заттың критикалық параметрлері арқылы Ван-дер-Ваальс теңдеуіндегі  $a$  және  $b$  тұрақтылары анықталады.

Критикалықтан жоғарғы температураларда нақты газ изотермдерінде ерекшеліктер болмайды және температура неғұрлым өссе, соғұрлым олар идеал газдың изотермдеріне жақындайды.

Критикалық күйде сұйық пен оның қаныққан буының арасындағы айырмашылықтың жойылуы себебінен сұйықтың булану жылуы нөлге тең болады. Сұйықтың беттік керілу коэффициенті де нөлге тең. Молекулалардың сандық тығыздығы орташа мәндерінен елеулі шамаға өздігінен ауытқиды. Бұл өзгерістер сандық тығыздыққа тәуелді физикалық параметрлердің өзгеруін талап етеді. Мысалы, заттың сыну көрсеткішінің өзгеруі салдарынан критикалық күйдегі зат оптикалық күңгірт болып, түсі ағарыңқы, сүт тәрізденіп буылдыр тартады да, аса құнды опал (жылтыртас) деген минералдың түсі сияқты болады. Осы құбылысты *критикалық опалесценция* деп атайды.

Критикалық құбылысты 1861 жылы орыс ғалымы Д.И.Менделеев ашқан, ол критикалық температураны сұйықтың абсолютті қайнау температурасы деп атаған.

Кейбір заттардың критикалық параметрлері мен  $a$  және  $b$  тұрақтыларының мәндері 5.1-кестеде берілген.

5.1-кесте

Зат	Химиялық формуласы	$a, \text{Па} \cdot \text{м}^6 / \text{моль}^2$	$b \cdot 10^6, \text{м}^3 / \text{моль}$	$V_K, \text{см}^3 / \text{моль}$	$P_K, \text{атм}$	$T_K, \text{K}$
Азот	$\text{N}_2$	0,1390	39,13	89,5	33,5	126,2
Аргон	Ar	0,1345	32,2	56,0	48,1	150,8
Су	$\text{H}_2\text{O}$	0,5464	30,5	73,4	217,6	647,3
Сутегі	$\text{H}_2$	0,0244	26,6	65,0	12,8	33,2
Көмір қышқыл газы	$\text{CO}_2$	0,3592	42,7	94,0	72,6	304,2
Оттегі	$\text{O}_2$	0,1360	31,8	73,4	49,4	154,6
Метан	$\text{CH}_4$	0,2253	42,8	99,0	45,4	190,6

Заттың  $V_K$ ,  $P_K$  және  $T_K$  критикалық параметрлерінің Ван-дер-Ваальс теңдеуіндегі  $a$  және  $b$  тұрақтыларымен байланысын табайық.

(5.25)-ші теңдеу  $T = T_K$  және  $P = P_K$  болса, мына түрде жазылады:

$$\begin{aligned}
 (V - V_K)^3 &= V^3 - 3V_K V^2 + 3V_K^2 V - V_K^3 = \\
 &= V^3 - \left( b + \frac{RT_K}{P_K} \right) V^2 + \frac{a}{P_K} V - \frac{ab}{P_K}. \quad (5.28)
 \end{aligned}$$



(5.28)-ші теңдеуде  $V$  -нің бірдей дәрежелерінің алдындағы екі жағындағы коэффициенттері тең болуы керек, осыдан үш теңдеу шығады:

$$3V_{\kappa} = \frac{RT_{\kappa}}{P_{\kappa}} + b, \quad 3V_{\kappa}^2 = \frac{a}{P_{\kappa}}, \quad V_{\kappa}^2 = \frac{ab}{P_{\kappa}}. \quad (5.29)$$

Осы теңдеулер жүйесін шешіп,  $a$  және  $b$  тұрақтылармен байланысты критикалық параметрлерді анықтаймыз:

$$V_{\kappa} = 3b, \quad P_{\kappa} = \frac{a}{27b^2}, \quad T_{\kappa} = \frac{8a}{27Rb}. \quad (5.30)$$

Бұл нәтижелерді (5.26)-шы теңдеуді дифференциалдап және (5.27)-ші шарттарды қолданып табуға болады.

Критикалық нүктеде заттың сығылғыштығы шексіздікке тең. Шынында сығылғыштық коэффициенті былай анықталады:

$$\chi = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T.$$

Критикалық нүктеде  $\frac{\partial p}{\partial V} = 0$ , онда  $\frac{\partial V}{\partial p} = \infty$ , сондықтан сығылғыштық коэффициенті  $\chi$  тең болады  $\infty$  шексіздікке.

### 5.8. Сәйкестік күйлер заңы. Ван-дер-Ваальстің келтірілген теңдеуі

Жеке заттың өзіне тән қасиеттері Ван-дер-Ваальстің теңдеуіне  $a$  және  $b$  тұрақтылары мен  $p_{\kappa}, V_{\kappa}, T_{\kappa}$  критикалық параметрлері арқылы кіреді. Сондықтан, мысалы, әр түрлі газдардың изотермдерін бірдей тұрақты температурада келтірсек, олардың түрлері әр түрлі болады. Идеал газдың изотермдерінің барлық газдар үшін айырмашылығы жоқ, себебі газдың қасиеттеріне тәуелсіз.

Жан-жақты (универсалды) заттың табиғатына тәуелсіз нақты газдың күй теңдеуін Ван-дер Ваальстің теңдеуі бойынша табуға болады. Ол үшін  $p, V, T$  күй параметрлерінің сәйкес критикалық  $p_{\kappa}, V_{\kappa}, T_{\kappa}$  шамаларға қатысын қолданады, демек:

$$\pi = \frac{p}{p_{\kappa}}, \quad \varphi = \frac{V}{V_{\kappa}}, \quad \tau = \frac{T}{T_{\kappa}}, \quad (5.31)$$

мұндағы  $\pi, \varphi, \tau$  – келтірілген параметрлер деп аталады. Бұл өлшемсіз

шамалар сәйкес критикалық параметрлерінің үлесі ретінде анықталған нақты газ параметрлерінің мәндері.

Ван-дер-Ваальстің теңдеуіндегі

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

$p$ ,  $V$ ,  $T$ -ның орнына  $\pi p_R$ ,  $\omega V_K$ ,  $\tau T_K$ -ны қойып және  $a$  мен  $b$  тұрақтыларын (5.30)-шы формула бойынша  $p_K$ ,  $V_K$ ,  $T_K$  көмегімен түрлендіріп, келесі теңдеуді аламыз:

$$\left( \pi + \frac{3}{\varphi^2} \right) (3\varphi - 1) = 8\tau \quad \text{немесе} \quad \left( \pi + \frac{3}{\varphi^2} \right) \left( \varphi - \frac{1}{3} \right) = \frac{8}{3}\tau. \quad (5.32)$$

Бұл формула кез келген заттың келтірілген параметрлерін байланыстырады, жеке заттың қасиеттерін сипаттайтын тұрақтылар кірмейді, сондықтан (5.32)-ші теңдеу универсалды, барлық заттарға бірдей.

(5.32)-ші теңдеу Ван-дер-Ваальстің *келтірілген күй теңдеуі* деп аталады.  $\pi$ ,  $\varphi$ ,  $\tau$  шамалардың әр түрлі заттарға бірдей мәндерінің жиынтығы *сәйкестік күйлерін* анықтайды. Егер үш келтірілген параметрлердің *екеуі* әр түрлі заттарда бірдей болса, онда үшінші параметріде осы заттарда бірдей. Осы заң *сәйкестік күйлер заңы* деп аталады.

Ван-дер-Ваальс теңдеуіне күйлері бағынатын заттар, сәйкестік күйлер заңын қанағаттандырады (қамтамасыз етеді), сондықтан *термодинамикалық ұқсас* болады. Термодинамикалық ұқсас заттар үшін мына қатыс орындалады:

$$\frac{p_K V_K}{RT_K} = \frac{3}{8}. \quad (5.33)$$

Осыдан барлық заттар үшін бұл қатынастың мәні бірдей болуға тиіс, ал дұрысында нақты, тығыз әр түрлі газдар үшін қатынастың осы мәнінен ауытқулар байқалады.

Сөйтіп, сәйкестік күйлер заңының орындалуының шарты термодинамикалық ұқсас заттар үшін

$$\frac{p_K V_K}{RT_K} = \text{const}, \quad (5.34)$$

демек осы комплекс бірдей болуы қажет.

## 6. ТЕРМОДИНАМИКАНЫҢ БІРІНШІ БАСТАМАСЫ

### 6.1. Термодинамиканың зерттеу пәні. Термодинамиканың негізгі заңдары (термодинамика бастамалары) – энергия түрленуімен өтетін құбылыстарды тәжірибелік қорытындылау нәтижесі. Күй функциялары

Тепе-теңдік жүйелердегі және жүйелердің тепе-теңдік күйге өтуіндегі жылулық қозғалыстың заңдылықтары термодинамиканың зерттеу пәні болады. Термодинамиканың алғашқыда басты мақсаты жылулық қозғалтқыштарды жетілдіруінің теориясын жасау және жылу мен механикалық жұмыстың өзара айналуының проблемаларын шешу болды. Алайда, термодинамика заңдары материяның басқа қасиеттерін зерттегенде, қисапсыз молекулалардан құралған күрделі жүйелер туралы көп мәліметтерді алуға мүмкіндік береді. Мысалы, жүйелердің физика-химиялық қасиеттері және маңызды өмірлік процестеріне температура, қысым және құрамының әсерін тексеруге термодинамиканың заңдары қолданылады.

Жоғарыдағы 1.4-ші бапта ескертілгендей, термодинамиканың әдістері заттың қасиеттерін және жылудың (энергияның) айналу процестерін зерттегенде, заттың атомдық-молекулалық құрылымы туралы модельді көзқарастарға сүйенбейді және құрылымдық элементтері туралы мәліметтерді талап етпейді. Энергия түрленуімен өтетін құбылыстар мен процестердің қасиеттері туралы тәжірибелерден табылған мәліметтерді қорытындылау нәтижесі бойынша термодинамиканың негізгі заңдары тұжырымдалады. Қисапсыз молекулалардан құралған күрделі жүйелер туралы мәліметті, тек қана төрттен артық емес негізгі заңдары арқылы таң қаларлық көптеген математикалық формулаларды құрастырып алуға болады. Термодинамиканың тағы да бір артықшылығы, оның қортындылары қарастырып отырған жүйенің өзгешелігіне тәуелді емес.

Термодинамика тепе-теңдік және теңдіксіз күйлердегі заттарды зерттейді. Жүйелердің термодинамикалық бейнелеуінің негізінде тепе-теңдік концепциясы (латынның *conceptio* – ұғыныс, көзқарас) жатады. Біз тепе-теңдік термодинамиканы қарастырамыз. Тепе-теңдік термодинамикасы жүйені тыныштық күйінде бейнелейді, оны көрнекі түрде былай сипаттауға болады "осында және көзір", ол жүйенің бұрынғы жайтын және алғашқы күйден соңғы күйге өту жолын ескермейді. Теорияның негізгі анықтамалары мен түсініктері 1.4 және 2.1 бөлімдерде талқыланған.

Термодинамикалық *жүйенің күйін* тәуелсіз макроскоптық параметрлер жиынтығы анықтайды. Олар (температура, қысым, тығыздық,

масса, химиялық құрамы және т.б.) заттың өлшенетін қасиеттерін сипаттайды, *күй функциялары* немесе *күй параметрлері* деп аталады. Бұл параметрлер термодинамикалық жүйенің күйін кеңістіктің белгілі көлемінде және белгілі уақытында («осында» және «қазір») бір күйден екіншіге өтуінің жолына тәуелсіз анықтайды.

Термодинамикалық жүйенің мысалы ретінде біз қозғалмайтын  $D$  цилиндр мен ішіндегі  $B$  жылжымалы поршені (тығырығы) бар жүйені аламыз (6.1-сурет). Поршень  $V$  мольді газды сығады, бірақ поршень арқылы газ жылуының ешқандай кемуі болмайды. Осы термодинамикалық жүйені  $BD$  деп белгілеп, оның мүмкін болатын төрт түрлі күйлерін қарастырамыз.

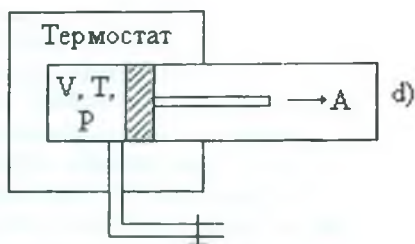
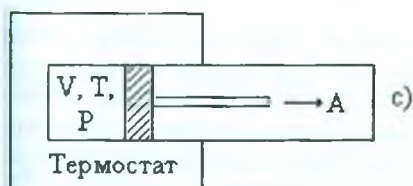
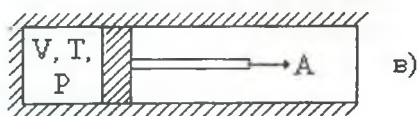
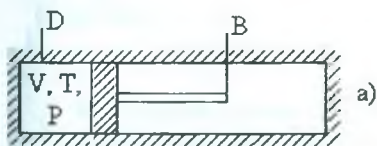
Поршень  $B$  құрамы біртекті газды  $D$  цилиндрдің ішінде  $V$  көлемде  $p$  қысымда және  $T$  температурада ұстайды. Қоршаған ортаға қатысты  $BD$  жүйе зат және энергиямен (жылу және жұмыс түрінде) үш түрлі тәсілмен алмасуы мүмкін:

a) *жүйе оқшауланған*, ешқандай зат және энергия алмасуы болмайды (6.1a-сурет);

b) *оқшауланған жүйедегі адиабаттық процесс*, зат және энергиямен алмасусыз өтеді (6.1b-сурет);

c) *жабық жүйе*, затпен алмасусыз өтеді, бірақ энергия алмасып отырады (6.1c-сурет);

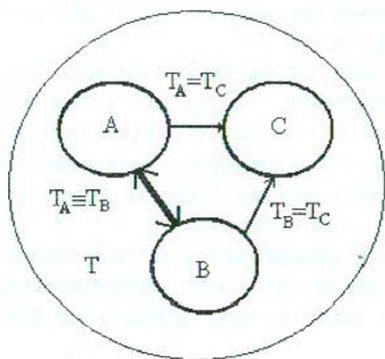
d) *ашық жүйе*, зат және энергиямен алмасады (6.1d-сурет).



6.1-сурет



## 6.2. Термодинамиканың нөлдік бастамасы. Температура



6.2-сурет

Температура деген ұғым кез келген термодинамикалық жүйенің өзіне тән қасиеті (2.5 бөлім), ол термодинамикада *нөлдік заңы* (*бастамасы*) бойынша анықталады. Егер екі *A* және *B* денелері бір-біріне тәуелсіз бөлек үшінші *C* денемен жылулық тепе-теңдік күйде болса, онда олардың үшеуі де бір-бірімен өзара жылулық тепе-теңдікте болады. Онда жүйенің жылулық тепе-теңдігі *температура* деген күй функциясының барлық нүктелеріндегі теңдігімен сипатталады (6.2-сурет). Мұнда *A*,

*B* және *C* денелердің температурасы бірдей болады деп есептеледі.

Осыдан тепе-теңдіктегі жүйенің күйі оның ішкі жағдайын сипаттайтын температура деген *T* параметр бойынша анықталады. *T* параметрдің мәні әр түрлі тепе-теңдік жүйелердің жылулық түйісуінде (контакт) энергиямен алмасу нәтижесінде теңтеледі және олардың барлығында бірдей болады. Тепе-теңдік жүйенің күйін сипаттайтын, ерекше күй функциясы – температураны кіргізетін жоғарыдағы ереже, термодинамиканың *нөлдік заңы* (*бастамасы*) деп аталады.

## 6.3. Термодинамиканың бірінші бастамасы және оның физикалық мағынасы. Термодинамиканың бірінші бастамасының бірінші текті мәңгілік қозғалтқыш жасауға тным салуы

Термодинамиканың бірінші бастамасы үйреншікті және соның өзінде ғажайып абстракты *энергия ұғымын* енгізеді. Жалпы айтқанда, бұл ұғым кез келген дененің жұмыс істеу қабілетін бейнелеп түсіндіреді, демек күш салуымен байланысты. Термодинамиканың негізінде көптеген тәжірибелік деректердің жинағын жалпылау арқылы жылудың механикалық жұмысқа айналу мүмкіндігі көрсетіледі. XIX ғасырдың ортасында жылу мен жұмыстың эквиваленттілігі тағайындалды. Сонымен, энергияның білінуінің түрлері анықталды. Осы тәжірибелік нәтижелерін Майер (1842 ж.) және Гельмгольц (1847 ж.) жалпылап, былай тұжырымдады: *барлық макроскоптық жүйелер тұрақты энергия мөлшеріне ие болады және энергияның бір түрден*



екінші түрге отуі мүмкін. Жүйенің энергиясының мөлшері тек оның сыртқы ортаға берілу немесе одан алыну нәтижесінде өзгереді. Осы тұжырым термодинамикада оның бірінші заңының негізгі мағынасын белгілейді.

«Энергия деген не?» – сұраққа жауап беру оңай емес. Біз энергияның тек өзара ауысуы кезіндегі білінуін сеземіз. Сондықтан, біз тек энергияның айырымын өлшей аламыз және осы энергияның айырымының физикалық мағынасы бар. Макроскоптық көзқарас бойынша әр дене белгілі энергия мөлшерімен байланысты болады. Бұл энергия үш түрге бөлінеді: *потенциалдық энергия, кинетикалық энергия және ішкі энергия*. Олай болса, жүйенің толық энергиясы былай анықталады:

$$\Delta E = \Delta E_{кин} + \Delta E_{пот} + \Delta U . \quad (6.1)$$

Алдыңғы екі энергия түрлерімен механика бөлімінде таныстық. Әдетте, термодинамикалық жүйелерді зерттегенде потенциалдық энергияның өзгерісі толық энергияға әсер етпейтін және кинетикалық энергия өзгерісі нолге жуық жағдайлар қарастырылады. Бұл жағдайларда жүйенің  $\Delta E$  толық энергиясының өзгерісі  $\Delta U$  ішкі энергиясының өзгерісіне тең болады, демек  $\Delta E = \Delta U$ .

Бұл бөлімде идеал газдың күйінің өзгеру процесінің энергиялық жағын қарастырамыз. Ең алдымен газдың температурасы өзгергендегі, оның күйінің өзгеру процесіне көңіл аударайық.

### 6.3.1. Идеал газдың ішкі энергиясы

Идеал газдың молекуласының орташа энергиясы (2.5 бап) былай анықталады:

$$\frac{m_0 \overline{v^2}}{2} = \frac{3}{2} kT , \quad (2.47)$$

мұндағы  $k$  – Больцман тұрақтысы,  $T$  – газдың температурасы,  $m_0$  – молекула массасы,  $\overline{v^2}$  – молекуланың орташа квадраттық жылдамдығы.

Бұл теңдеу молекулалары материялық нүктелер және олар тек ілгерілемелі қозғалыста деп есептелетін идеал біратомды газ үшін жазылған. Егер газдың молекулалары бірден көп атомдардан құралған болса, мұндай көпатомды молекула айналмалы және тербелмелі қозғалыста болуы мүмкін, онда бұл қозғалыстармен байланысты энергияны ескеру қажет.

Біз алдымен біратомды газды қарастырамыз және оның белгілі массасындағы заттың барлық молекулаларының энергиясын анықтайтын өрнекті табамыз. Егер газ  $N$  молекуладан құралса, онда олардың жалпы  $U$  энергиясы мынаған тең болады:

$$U = N \frac{m_0 \overline{v^2}}{2} = \frac{3}{2} N kT. \quad (6.2)$$

Бір моль газ үшін (6.2)-ші өрнектің түрі былай жазылады:

$$U = \frac{3}{2} N_A kT = \frac{3}{2} RT, \quad (6.3)$$

мұндағы  $N_A k = R$  – универсал газ тұрақтысы,  $N_A$  – Авогадро саны.

Осы (6.3) өрнекпен анықталатын энергияны идеал газдың (бір моль үшін) *ішкі энергиясы* деп атайды.

Жалпы жағдайда дененің ішкі энергиясы деп, оның құрамындағы молекулаларына қатысты “көзге көрінбейтін” энергиясын айтады. Сондықтан дененің немесе денелер жүйесінің *ішкі энергиясы* заттың құрамындағы барлық қозғалыстағы молекулаларының кинетикалық энергиясы, молекуланың атомдарының қозғалысының кинетикалық энергиясы (молекула көпатомды болса) мен ондағы молекулалардың өзара әрекеттесуінің потенциалдық энергиясы және атомның құрамына кіретін микробөлшектердің кинетикалық және потенциалдық энергиясы да ескерілуі мүмкін. Бірақ, бұған газдың тұтас дене ретіндегі қозғалысының кинетикалық энергиясы және сыртқы күштер орісінде орналасқандағы потенциалдық энергиясы қосылмайды.

Идеал газдың белгілі массасының ішкі энергиясы (6.2) және (6.3) өрнектер бойынша тек температураға тәуелді, газдың қысымы мен көлеміне тәуелді емес. Нақты газдар үшін бұл айтылғандар орындалмайды.

Идеал газдың температурасын өзгерту үшін, оның ішкі энергиясын өзгерту керек екендігі, осы (6.2) және (6.3)-ші формуладан көрінеді. Ал механикадан белгілі, энергияның өзгеруі жұмыс істеумен байланысты: дененің энергиясы өзгереді, егер дене жұмыс істесе немесе дененің үстінен жұмыс істелсе, онда осы энергия өзгерісі істелген жұмысқа тең болады. Олай болса, газдың немесе кез келген дененің температурасының өзгеруі тек механикалық жұмыс істелгенде байқалады деп ойлауға болады. Мәселен, денені қыздыру үшін оның үстінен жұмыс істелуі қажет, ал суыту үшін дене өзі жұмыс істеуі керек. Дененің температурасын өзгертуге болады, егер қажетті механикалық жұмысты жұмсаса. Мысалы, бір-бірімен үйкелетін денелер қызатыны көне заманнан белгілі.

### 6.3.2. Жылу мөлшері

Кез келген денені жұмыс атқармай-ақ қыздыруға немесе суытуға болатыны тәжірибеден белгілі. Мұндай қыздыру немесе суыту тәсілі температурасы әр түрлі денелер бір-бірімен түйіскенде (контакт болғанда) немесе сәулелену кезінде жүзеге асырылады. Температуралары әр түрлі денелер қандай-да бір ортамен бөлінген болса, олардың да арасында осындай жылу алмасу процесі байқалуы мүмкін.

(6.2)-ші формула бойынша газдың температурасының өзгеруі, оның энергиясының өзгеруімен байланысты. Олай болса, денелер түйіскенде энергия қандай да бір себеппен беріледі (қыздыру) немесе денеден энергия алынады (суыту).

Энергияның бұл алмасу тәсілі түйіскен денелердің микробөлшектері өзара соқтығысу кезінде энергияларын алмастырып алуымен байланысты. Қыздырылған дененің бөлшектері суығырақ дененің бөлшектеріне энергиясын беру нәтижесінде, жоғалтады, демек бір дененің хаосты қозғалыстағы бөлшектері екінші дененің микробөлшектеріне энергиясын ауыстырады. Бұл жағдайда энергияның өзгеруі жұмыс істелуімен байланысты болмайды. Осы жылу алмасу кезінде берілген (немесе алынған) энергия мөлшерін *жылу мөлшері* деп атап кеткен. Ол  $Q$  (ку) – латын әрпімен белгіленеді. Дененің температурасы өзгерсе (қызса немесе суыса) басқа денемен түйіскенде немесе сәулелену арқылы, онда денеге қандай-да жылу мөлшері *берілді* немесе *алынды* деп айтады.

Шынында, жылу алмасу кезінде жұмыс істеледі, бірақ бұл жұмысты ретті қозғалыстағы микроскоптық денелер істемейді, олардың құрамындағы хаосты қозғалыстағы микробөлшектер істейді.

Осы айтылғаннан, жүйенің энергиясы тек қана жылу алмасу кезінде өзгерсе, онда  $Q = \Delta U$ , яғни  $Q$  жылу мөлшері жүйенің жылу алмасу кезіндегі *энергияның өзгерісінің өлшеуіші* болады.

**Жылудың механикалық эквиваленті.** Жылу мен жұмыс энергияның берілу (алыну), демек энергияның өзгеру түрлері екені анықталды. Сондықтан олардың өлшем бірліктері де бірдей. СИ жүйесінде джоуль (Дж). 18 ғасырдың 50-ші жылдарында көптеген тәжірибелер нәтижесінде жылу мен энергия эквивалентті екендігін Д.Джоуль дәлелдеген. Ол бір килокалория жылу мөлшерінің қыздыру қабілеті – тура сондай белгілі мөлшерде жұмыстың істелуін талап ететінін дәлелдеді. Содан бұл жұмыс мынаған тең болып шықты:

$$1 \text{ ккал} = 4186,8 \text{ Дж.}$$

Бір килограмм суды атмосфералық қысымда бір кельвинге қыздыру (немесе суыту) үшін берілестін (немесе алынатын) жылу мөлшерін бір *килокалория (ккал)* деп атайды.

Механикалық жұмыстың өлшемінің бірлігінің жылу бірлігіне қатысын анықтайтын санды *жылуудың механикалық эквиваленті* деп атайды, ол мынаған тең:

$$I = 4186,8 \text{ Дж/ккал} = 4,1868 \text{ Дж/кал.}$$

Осыған кері шаманы *механикалық жұмыстың жылулық эквиваленті* дейді:

$$I' = 2 \cdot 39 \cdot 10^{-4} \text{ ккал/Дж} = 0,239 \text{ кал/Дж.}$$

Сонымен, жылу мөлшерінің, жұмыстың және энергияның өлшем бірлігі бірдей.

### 6.3.3. Термодинамиканың бірінші бастамасы (заңы)

Кез келген дененің немесе жүйенің күйі жұмыс істелгенде өзгереді. Онда жүйенің күйінің өзгеруі өзінің жұмыс істеуімен немесе сыртқы күштердің әсерінен оның үстінен жұмыс істетуімен қабаттас өтеді. Жүйенің күйін анықтайтын параметрлер арқылы бұл жұмысты есептеуге болады.

Егер дененің күйін  $p$ ,  $V$  және  $T$  параметрлердің екеуі анықтайтын болса, онда жалпы жағдайда олардың кез келгенінің өзгеруі сыртқы жұмыстың істелуін талап етеді.

Мысалы, газдың температурасын өзгерту, демек қыздыруы немесе суытылуы, сырттан механикалық жұмыс шығыны нәтижесінде (қыздыру) немесе сыртқы күштерге қарсы (суыту) жұмыстың істелу нәтижесінде мүмкін болады.

Сыртқы күштің әсерінен газ сығылып, қызады, осы күшке қарсы механикалық жұмыс істеледі. Ал газ суығанда, ол өзі ұлғайып, жұмыс істейді. Температурасын өзгертпей-ақ газдың көлемін өзгертуге болады, бұл жағдай аз жұмысты талап етеді.

Сонымен газ (немесе басқа денелердің күйін) қандай да бір жылу мөлшерін беріп немесе одан алып, демек оны ыстығырақ немесе суығырақ денемен түйістіріп, газдың күйін өзгертуге болады.

Жүйенің күйін осы тәсілмен өзгерткенде, қандай жұмыс істеледі? Бұл сұраққа жауапты *энергияның сақталу заңы* береді. Егер газға (немесе басқа денеге)  $dQ$  жылу мөлшері берілсе, онда жалпы жағдайда  $dA$  жұмыс істеледі және оның ішкі энергиясы  $dU$ -ға өзгереді.

Энергияның сақталу заңы бойынша жүйенің істейтін жұмысы оған берілген жылу мөлшері мен ішкі энергиясының өзгеруінің айырымына тең болады:



$$dA = dQ - dU$$

немесе

$$dQ = dU + dA \quad (6.4)$$

Механикалық және жылулық энергияларына қатысты *энергияның сақталу заңы* осы (6.4) өрнекпен анықталады. Бұл теңдеу табиғаттың ең маңызды заңын тұжырымдайды. Осы сақталу заңы *термодинамиканың бірінші заңы* немесе *бастамасы* деп аталады.

**Термодинамиканың бірінші бастамасының бірінші текті мәңгілік қозғалтқыш жасауға тиым салуы.** Энергияның өзгеруі жүйенің бір күйден екінші күйге қалай өткеніне тәуелсіз, тек бастапқы және соңғы күйлердің қасиеттеріне байланысты болатыны тәжірибемен дәлелденеді. Осы айтылған энергияның сақталу заңының тұжырымының бір түрі ретінде қаралуы мүмкін. Олай болса, жүйе бірдей күйлерде бірдей энергияға ие болады, осы күйлерге өту тәсілдеріне тәуелсіз. Сондықтан, циклдік процестерде жүйе бастапқы күйіне оралғанда, оның энергиясы алғашқы мәніне жетуі қажет. Бұл жағдайда барлық сыртқы әсерлердің механикалық эквиваленті ноль болып қалады.

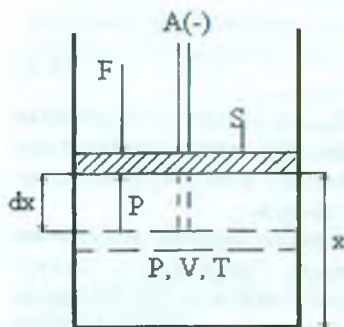
Бұл ноль болмауы үшін, жүйенің энергиясы өзгеруі қажет, онда оның күйі де өзгеруі керек. Сол себептен, *басқа ортада (сыртқы ортада) өзгеріссіз үздіксіз жұмысты өндіретін* немесе *сырттан энергияны пайдаланусыз шексіз уақыт жұмыс істейтін* машинаны жасау мүмкін емес. Бұндай сырттан энергияны пайдаланусыз шексіз уақыт жұмыс істейтін машинаны *бірінші текті мәңгілік қозғалтқыш* (латынның *perpetuum mobile* – мәңгілік қозғалыс) дейді.

13 ғасырдан бастап бірінші текті мәңгілік қозғалтқышты жасаудың нәтижесіз әрекеттерін тию үшін 1775 ж. Париждің ғылыми Академиясы арнайы қаулы қабылдады. Бұл қаулы мәңгілік қозғалтқышты жасау мүмкін емес, сондықтан мұндай жобалар қабылданбасын делінді. Себебі, бірінші текті мәңгілік қозғалтқыш жасау энергияның сақталу және айналу заңына қайшы, демек *термодинамиканың бірінші бастамасына* қайшы болып шығады. Термодинамиканың бірінші бастамасының *бірінші текті мәңгілік қозғалтқыш жасауға тиым салуы* – термодинамиканың бірінші бастамасының тұжырымдарының бір түрі болады.

### 6.3.4. Газдың көлемі өзгергендегі жұмыс

Газдың көлемі өзгергендегі, демек газ ұлғайғанда немесе сығылғанда, істелетін жұмысты есептейік. Ол үшін жоғарыда (6.1-бап) айтылған *BD* термодинамикалық жүйені қолданамыз. Айталық, ауданы *S* жылжымалы поршеньмен (тығырықпен) жабылатын ыдыстың (цилиндр) ішінде газ орналасқан (6.3-сурет).





6.3-сурет

Газдың алғашқы көлемі  $V$ , қысымы  $p$  және температурасы  $T$ . Газдың қысымы мен температурасы көлемі өзгергенде тұрақты болып қалады деп қарастырамыз, демек жүйе тепе-теңдік күйде болады.

Сыртқы  $F$  күштің әсерінен поршень  $dx$  қашыққа жылжып, газ сығылды делік. Газ тарапынан поршеньге әсер ететін күшпен  $F$  күш теңелгенше, газ сығылады.

Теңестірілуші күш  $F = pS$ -ке тең болады. Мұндағы  $p$  – газдың қысымы. Поршенді  $dx$ -қа жылжыту үшін жұмсалған жұмыс (механикадан белгілі)

$$dA = Fdx = pSdx, \quad (6.5)$$

мұндағы  $Sdx = -dV$ , газдың сығылғанда көлемінің өзгеруі, онда істелетін жұмыс мынаған тең болады:

$$dA = pSdx = -pdV. \quad (6.6)$$

Газ ұлғайғанда, демек газдың көлемі  $dV$ -ға өскенде, газ тарапынан сыртқы күштерге қарсы  $+pdV$ -ға тең жұмыс істелінеді.

Газдың көлемі өзгергенде істелетін жұмыс қысым мен көлемнің өзгерісінің көбейтіндісіне тең болады ((6.6)өрнек). Бұл теңдеу барлық денелер (жүйелер) үшін орындалады.

Егер жүйенің күйі өзгергенде істелетін сыртқы жұмыс көлемінің өзгеруі есебінен болса, онда термодинамиканың бірінші бастамасы былай жазылады:

$$dQ = dU + pdV. \quad (6.7)$$

Жалпы жағдайда денелердің күйлерінің өзгеруі электрлік, магниттік және т.б. қасиеттерімен (параметрлерімен) байланысты болуы мүмкін. Онда (6.7) өрнектің оң жағында қосымша энергия түрлерінің тәуелді мүшелер кіруі мүмкін.

Егер дене 1 күйден 2 күйге өтсе, онда істелетін  $A$  жұмыс (6.6) теңдеуді интегралдау арқылы табылады:

$$A = \int_1^2 dA = \int_1^2 pdV. \quad (6.8)$$

Бұл интегралды график бойынша анықтауға болады. Шынында,  $p = f(V)$  қисығында дененің күйі нүктелермен белгіленеді (6.4-сурет). Егер  $p = f(V)$  тәуелділік  $1a2$  қисықпен кескінделсе, онда интегралдың графикалық түрі

$$\int_1^2 p dV,$$

осы қисықтың астындағы штрихталған ауданға тең болады. Егер де газдың күйінің өзгеруі  $1b2$  қисықпен кескінделсе, онда бұл ауысудағы жұмыс басқа болады.

Газдың көлемі өзгергенде істелетін сыртқы жұмыс, оның бастапқыдан соңғы күйге өтуіндегі аралықтағы күйлер тізбегіне тәуелді. Сондықтан, әр түрлі күйлерге сәйкес қисымның өзгеруіне байланысты жұмыс та әр түрлі болады (6.4-сурет).

Осыдан жұмыс жүйенің бастапқы және соңғы күйлерімен анықталмайтыны және процестің өтуіне тәуелді екені көрінеді. Егер газдың бірінші  $p_1, V_1$  күйден екінші  $p_2, V_2$  күйге өткендегі процесін кескіндейтін қисығы  $1a2$  болса, ал жоғарырық орналасқан  $1b2$  қисығы келесі процесті сипаттаса (6.4 сурет), ондағы істелетін жұмыстың мөндері әр түрлі болады. Жоғарырақ орналасқан  $1b2$  қисығымен кескінделген фигураның ауданы  $1a2$  қисықтың астындағы ауданға тең емес. Демек, жұмыс *процестің функциясы*, ол газдың сығылу және ұлғаю шарттарын көрсеткенде ғана анықталады.

Жылу мөлшері сияқты жүйе ішінде жұмыстың қоры болмайды. *Жылу мөлшері және жұмыс тек процеске қатысты* анықталады.

*Ішкі энергияны* алсақ, ол тек *жүйенің күйіне* тәуелді, оның өзгерісі дене бір күйден екінші күйге өткен аралықтағы күйлерге тәуелсіз:

$$\Delta U = \int_1^2 dU = U_2 - U_1 \quad (6.9)$$

мұндағы  $U_1$  және  $U_2$  – ішкі энергиясы 1 және 2 күйлерге сәйкес.

Ішкі энергияның шексіз өзгерістері үшін термодинамиканың бірінші заңын былай жазуға болады:

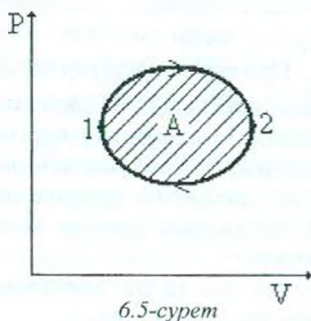
$$dU = dQ - dA = dQ - pdV . \quad (6.10)$$

Мұнда  $dU$  – ішкі энергияның *толық дифференциалы*, ол екі күйлер аралығындағы ((6.9) формула) энергияның айырымын көрсетеді. Ал  $dQ$  және  $dA$  *толық дифференциал бола алмайды*, себебі олар шексіз аз берілген (алынған) жылу мөлшері мен жүйенің істеген жұмысы, өтетін процестерге тәуелді. Сондықтан (6.7) теңдеуді былай жазуға болады:

$$\int_1^2 dQ = U_2 - U_1 + \int_1^2 pdV . \quad (6.11)$$

Дербес жағдайда, газ барлық күй өзгерістерінің нәтижесінде бастапқы күйіне қайтып оралды делік, демек  $U_1 = U_2$ , ал  $\Delta U = 0$ . Бұл жағдайда газдың күйінің өзгеру процесін *доңгелек* немесе *циклдік* деп атайды. Бұндай процесс графикте (6.5-сурет) тұйықталған қисықпен белгіленеді. Циклдік процесте істелген  $A$  жұмыс штрихталған ауданға тең болады. Бұл жұмыс тұйықталған интеграл бойынша былай анықталады:

$$A = \oint pdV . \quad (6.12)$$



Егер циклдік жұмыс оң таңбалы болса, онда газ тарапынан сыртқы күштерге қатысты жұмыс істелді, дене сырттан жұмысқа тең мөлшерде  $Q$  жылу алды. Ал  $A$  жұмыс теріс таңбалы болса, онда сыртқы күштер дене үстінен жұмыс істейді, бұл кезде жұмысқа тең  $Q$  жылу мөлшері бөлінеді.

Сондықтан, циклдік процесте  $\oint Q = \oint A$ .

Осы айтылғандар орындалмас еді, егер циклде өтетін процесс сақталмаса. Олай болса, бұл процестер *квазистатикалық* (2.1.4-бап) болуы қажет. Көлемнің өзгерісі кезінде газдың тепе-теңдік күйі сақталуы керек. Онда бұндай процестер өте баяу, демек шексіз баяу өтуі қажет. Осы жағдайда тепе-теңдік күйден ауытқулар тез жойылып, газ тепе-теңдік күйлер қатарынан өтіп отырады. Мұндай процестерді *квазистатикалық* деп атайды, онда әрбір уақыт кезеңіндегі газдың күй параметрлері барлық көлем бойынша бірдей болып қалады. Тек осындай процесс графиктік түрінде кескінделеді. Квазистатикалық емес процесті графиктік бейнелеу мүмкін емес.

## 6.5. Идеал газдың жылу сыйымдылығы

Газды қыздыруға жұмсалатын жылу мөлшері қыздырылатын заттың мөлшеріне және оның температурасын қанша градусқа өзгертуіне байланысты. Денені суыту үшін, одан бір шама жылу мөлшері алынады. Сондықтан, газдың немесе кез келген дененің жылулық қасиеттерін сипаттау үшін жылу сыйымдылық деген ерекше шаманы қолданады.

Дененің температурасын бір кельвинге (1 К) өзгерту үшін, оған берілетін немесе одан алынатын жылу мөлшерін – *жылу сыйымдылық* деп атайды. Жылу сыйымдылық – *меншікті және мольдік жылу сыйымдылық* деп бөлінеді.

Заттың бірлік массасына қатысты жылу сыйымдылықты – *меншікті жылу сыйымдылық* деп атайды. Ол  $c$  ( $\text{це}$ ) кіші әрпімен белгіленеді. Бұл жылу сыйымдылық дененің құрамындағы затты сипаттайды.

Заттың бір мольіне қатысты жылу сыйымдылықты – *мольдік жылу сыйымдылық* дейді. Ол  $C$  ( $\text{це}$ ) бас әрпімен белгіленеді. Меншікті жылу сыйымдылық сияқты бұл да заттың сипаттамасы болады.

Жылу сыйымдылықтың анықтамасы бойынша оның өлшем бірлігі Дж/К, ал меншікті жылу сыйымдылықтың –  $\frac{\text{Дж}}{\text{кг} \cdot \text{К}}$  және мольдік жылу сыйымдылықтың өлшем бірлігі –  $\frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$  болады.

Меншікті жылу сыйымдылық пен мольдік жылу сыйымдылықтың арасындағы қатынас былай анықталады:

$$c = \frac{C}{M} \text{ немесе } C = cM, \quad (6.13)$$

мұндағы  $M$  – мольдік масса.

Анықтамасы бойынша жылу сыйымдылық мына қатынасқа тең болады:

$$C_x = \left( \frac{dQ}{dT} \right)_x \quad (6.14)$$

мұндағы  $dQ$  – денеге берілген (алынған) жылу мөлшері,  $dT$  – температураның өзгерісі,  $x$  – көрсеткіш (индекс) өтетін процестің белгісі. Дененің температурасын  $dT$  шамаға өзгертуге жұмсалатын  $dQ$  жылу мөлшері процеске тәуелді болғандықтан, жылу сыйымдылығы да оны қыздыру немесе суыту шарттарына тәуелділікті көрсетеді, демек  $C$  әр түрлі  $x$  процестерде бірдей емес. Олай болса, әр түрлі процестерге байланысты жүйе әр түрлі мәндегі жылу сыйымдылықпен сипатталады.



### 6.5.1. Изохоралық процестегі жылу сыйымдылық

Айталық, газды қыздыру процесі оның көлемі тұрақты, демек  $V = const$  жағдайда өтеді. Осы изохоралық процестегі газдың мольдік жылу сыйымдылығы *тұрақты көлем кезіндегі жылу сыйымдылық* немесе *изохоралық жылу сыйымдылығы* деп аталады және  $C_V$  деп белгіленеді. Мұндағы  $V$  көрсеткіш  $x$ -тің орнына (6.14-өрнек) жазылды, процесті белгілейді. Сонымен (6.14) өрнек бойынша тұрақты көлем кезіндегі жылу сыйымдылық былай анықталады:

$$C_V = \left( \frac{dQ}{dT} \right)_V . \quad (6.15)$$

Олай болса, термодинамиканың бірінші заңы  $dQ = dU + pdV$  тұрақты көлем кезіндегі процесс үшін мына түрде жазылады:

$$dQ = dU . \quad (6.16)$$

Бұл процестің жұмысы

$$dA = pdV = 0 ,$$

себебі көлемнің өзгерісі  $dV = 0$  (6.6-сурет). Онда барлық газға берілген жылу мөлшері оның ішкі энергиясының өзгеруіне жұмсалады. Сондықтан, тұрақты көлем кезіндегі  $C_V$  жылу сыйымдылық мынаған тең болады:

$$C_V = \left( \frac{dU}{dT} \right)_V \quad (6.17)$$

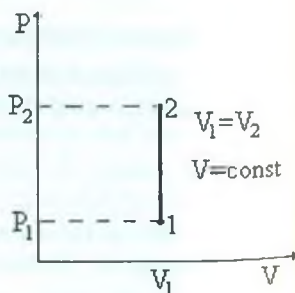
Осыдан ішкі энергия былай анықталады:

$$dU = C_V dT . \quad (6.18)$$

Осы (6.18)-ші формуланы ескеріп, термодинамиканың бірінші заңын ((6.4)-ші өрнек) мына түрде жазамыз:

$$dQ = C_V dT + pdV . \quad (6.19)$$

Сонымен денеге берілген  $dQ$  жылу мөлшері оның температурасын  $dT$  -ға (ішкі энергияны өзгерту) және көлемін  $dV$  -ға өзгертуге (сыртқы механикалық жұмыс істеу) жұмсалады.



6.6-сурет



### 6.5.2. Біратомды газдардың жылусыйымдылығы

Бір моль идеал біратомды газдың ішкі энергиясы ((6.3) өрнек)

$$U = \frac{3}{2} RT ,$$

онда мольдік жылусыйымдылық (6.17) бойынша мынаған тең болады:

$$C_V = \frac{3}{2} R . \quad (6.20)$$

Егер осы мольдік жылусыйымдылықтың мәнінің Авогадро санына қатысын алсақ, онда әр молекуланың газдың жылу сыйымдылығына қосатын орташа үлесі

$$\frac{3}{2} \frac{R}{N_A} = \frac{3}{2} k \quad (6.21)$$

тең болады. Мұндағы  $k$  – Больцман тұрақтысы. Сондықтан, газдың температурасы  $1\text{ K}$  өскенде, әр біратомды молекуланың энергиясы  $\frac{3}{2}k$  джоулге орташа есеппен алғанда, өсіп отырады.

### 6.5.3. Изобарлық процестегі жылусыйымдылық

Изобарлық процесс қысым тұрақты ( $p = \text{const}$ ) болғанда өтеді. Изобарлық процестің мольдік жылу сыйымдылығы  $C_p$  деп белгіленеді және (6.14)-ші формула бойынша мынаған тең болады:

$$C_p = \left( \frac{dQ}{dT} \right)_p . \quad (6.22)$$

Тұрақты қысым кезінде газға берілген  $dQ$  жылу мөлшері, оның ішкі энергиясын өзгертуге және жұмыс істелуіне жұмсалады:

$$dQ = C_V dT + p dV .$$

Сондықтан,  $C_p$  жылусыйымдылығы (6.22) өрнегіне сәйкес мынаған тең:

$$C_p = \left( \frac{C_V dT + p dV}{dT} \right)_p = C_V + p \left( \frac{dV}{dT} \right)_p . \quad (6.23)$$

Бір моль идеал газдың күйінің теңдеуі

$$pV = RT,$$

онда изобарлық процессте  $V$  көлем және  $T$  температура өзгереді, демек

$$pdV = RdT, \text{ себебі } (Vdp = 0),$$

осыдан (6.23)-ші теңдеудің оң жағындағы екінші мүше былай анықталады:

$$p \left( \frac{dV}{dT} \right)_p = R. \quad (6.24)$$

Осы формуланың көмегімен  $C_p$  жылу сыйымдылығы ((6.23) теңдеу) үшін

$$C_p = C_v + R$$

немесе

$$C_p - C_v = R \quad (6.25)$$

қатысын аламыз.

Осы (6.25)-ші өрнектен тұрақты қысым кезіндегі жылусыйымдылық тұрақты көлем кезіндегі жылусыйымдылықтан  $R$  универсал газ тұрақтысына тең шамаға жоғары екенін көреміз. Олай болса, бір моль газ бір кельвинге ( $1K$ ) тұрақты қысымда қызғанда, оның жылусыйымдылығы тұрақты көлемдегі жылусыйымдылықтан  $p \left( \frac{dV}{dT} \right)_p$ -ға

тең істеген жұмысының шамасына үлкен болады.

Осыдан, *бір моль идеал газ изобарлық ұлғайып, бір кельвинге қызғанда, істеген жұмысының сандық мәні универсал газ тұрақтысына тең болады.*

(6.20)-шы өрнекті ескеріп, (6.25)-ші формуланы былай жазамыз:

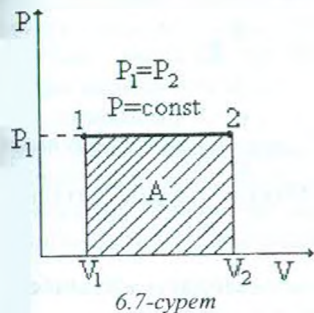
$$C_p = \frac{3}{2}R + R = \frac{5}{2}R. \quad (6.26)$$

Универсал газ тұрақтысының мәні  $R = 8,314$  Дж/моль, онда  $\frac{C_p}{C_v}$

қатысы ( $\gamma$ -әргімен белгіленеді) біратомды идеал газ үшін тұрақты шама, мынаған тең болады:

$$\gamma = \frac{C_P}{C_V} = 1,66. \quad (6.27)$$

Изобарлық процесте сыртқы күштердің әсерінен немесе газ тарапынан сыртқы денелерге әсер ететін күштердің жұмысы (6.8) теңдеу бойынша анықталады:



$$A = \int_1^2 p dV = p(V_2 - V_1). \quad (6.28)$$

Егер  $V_2 > V_1$ , онда  $A > 0$ ;  $V_2 < V_1$ ,  $A < 0$ . 6.7-суреттегі  $p - V$  - диаграммала газдың 1 күйден 2 күйге өткендегі істеген жұмысы  $12V_2V_1l$  тіктөртбұрыштың ауданына тең.

#### 6.5.4. Энтальпия. Жылулық функциясы

Газдың қысымын өзгертпей, оған жылу мөлшері берілсе, демек оның еркін ұлғаюына мүмкіндік болса, онда термодинамиканың бірінші бастамасын мына түрде жазуға болады:

$$(dQ)_P = d(U + pV). \quad (6.29)$$

(6.29)-теңдеуінің оң жағын дифференциалдасак, былай болады:

$$d(U + pV) = dU + pdV + Vdp.$$

Осыдан, егер  $p = const$ , онда  $dp = 0$ , сондықтан

$$d(U + pV) = dU + pdV. \quad (6.30)$$

Сонымен, изобарлық газдың қызуы немесе сууында, оған берілген немесе одан алынған жылу

$$I = U + pV \quad (6.31)$$

шаманың өзгеруіне тең болады.

Осы  $I$  шаманы *энтальпия* немесе *жылулық функциясы* деп атайды. Егер газдың күйінің өзгеруі изобарлық өтетін болса, онда энтальпия газдың күйін анықтайтын параметр болады. Сондықтан қысым тұрақты болғанда газдың жылу сыйымдылығын энтальпия арқылы анықтауға болады:

$$C_p = \left( \frac{dQ}{dT} \right)_p = \frac{d(U + pV)}{dT} = \frac{dI}{dT}. \quad (6.32)$$

Біратомды идеал газ үшін массасы белгілі газдың энтальпиясы температураға пропорционал және өзінің орналасқан көлеміне тәуелсіз:

$$I = U + pV = \frac{3}{2} RT + RT = \frac{5}{2} RT. \quad (6.33)$$

Осыдан (6.32)-ші теңдеу бойынша  $C_p = \frac{5}{2} R$ , жоғарыда анықталған (6.26)-дағы шамамен дәл келеді. Нақты газдың энтальпиясы көлемге тәуелді болады.

## 6.6. Газдардың жылусыйымдылығы арасындағы қатынастар және оларды молекулалардың еркіндік дәрежелер саны арқылы бейнелеу

### 6.6.1. Жылусыйымдылықтың молекуланың еркіндік дәрежелер санымен байланысы және көпатомды газдардың жылусыйымдылығы

Идеал газдың молекулалары материялық нүктелер деп қарастырылады. Бұндай бөлшектің орташа энергиясы оның ілгерілемелі қозғалысының  $\frac{m_0 \overline{v^2}}{2}$  орташа кинетикалық энергиясымен анықталады. Үш

өзара перпендикуляр бағыттарда қозғалатын молекуланың кинетикалық энергиясының үш құраушысының қосындысы ретінде бұл энергияны қарастыруға болады:

$$\frac{m_0 \overline{v^2}}{2} = \frac{m_0 \overline{v_x^2}}{2} + \frac{m_0 \overline{v_y^2}}{2} + \frac{m_0 \overline{v_z^2}}{2},$$

мұндағы  $v_x, v_y, v_z$  – молекуланың үш координат осьтері бойынша жылдамдығының құраушылары. Молекуланың қозғалысының хаосығы себебінен, үш бағыттар бойынша кинетикалық энергияның орташа мәндері бір-біріне тең болады:

$$\frac{m_0 \overline{v_x^2}}{2} = \frac{m_0 \overline{v_y^2}}{2} = \frac{m_0 \overline{v_z^2}}{2} = \frac{1}{3} \frac{m_0 \overline{v^2}}{2}. \quad (6.34)$$

$$\frac{m\overline{v^2}}{2} = \frac{3}{2}kT.$$

Осыған орай, (6.34)-тегі энергияның өр  $\frac{m_0\overline{v_x^2}}{2}$  құраушысы  $kT/2$ -

ге тең.

Бөлшектің кинетикалық энергиясының үш тәуелсіз құраушыға бөлінуі, оның *үш еркіндік дәрежесіне* не материялық нүкте ретінде қарастырылуымен байланысты. Механикалық жүйенің *еркіндік дәрежелер саны* деп, оның кеңістіктегі орнын және конфигурациясын анықтайтын тәуелсіз координаттар санын айтады. Сондықтан, біратомды молекуланың *еркіндік дәрежелер саны үшке* тең, онда өр еркіндік дәрежесіне  $kT/2$ -ге тең энергия сәйкес келеді.

Олай болса, көпатомды молекулалардан тұратын газдың жылу сыйымдылығы біратомды газдікіне тең болмайды.

6.1-кестеде біратомды және көпатомды газдардың эксперимент бойынша анықталған жылусыйымдылықтары берілген.

6.1-кесте

Газ біратомды	$C_V/R$	$\frac{C_p - C_V}{R}$	$\frac{C_p}{C_V}$	Газ көпатомды	$C_V/R$	$\frac{C_p - C_V}{R}$	$\frac{C_p}{C_V}$
Гелий (He)	1,519	1,001	1,659	Хлор (Cl <sub>2</sub> )	3,02	1,090	1,360
Неон (Ne)	-	-	1,64	Азот (N <sub>2</sub> )	2,45	1,005	1,404
Аргон (Ar)	1,500	1,008	1,67	Этилен (C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> )	4,04	1,030	1,250
Криптон (Kr)	-	-	1,68	Метан (CH <sub>4</sub> )	3,25	1,010	1,310
Ксенон (Xe)	-	-	1,66	Аммиак (NH <sub>3</sub> )	3,42	1,060	1,310

6.1-кестеден  $C_V/R$  және  $C_p/C_V$  шамалардың мәндерін молекулалары біратомды газдар үшін молекулалары екі және одан көпатомды газдардыкімен салыстырғанда, айырмасын көреміз.  $C_p - C_V/R$  қатысы мәндері барлық газдарға жуық бірдей. Бұл мольдік  $C_p$  және  $C_V$  жылусыйымдылықтарының айырмасы молекуладағы атомдар санына тәуелсіз,  $R$  тұрақты шамаға тең болатынын көрсетеді. Демек, кез келген идеал газдың молі ұлғайып, тұрақты қысымда температурасы  $1K$  -ге көтерілгенде бірдей  $R$ -ге тең жұмыс істейді.

Осы кестедегі газдарды екі топқа бөлуге болады: екі атомды газдарға, олардың  $C_V/R$  қатынасы 2,5 жуық, ал  $C_p/C_V - 1,4$ ;



молекулалары үш және одан көпәтомды газдарға  $C_V / R$  шамалары 3, 4 маңайында, ал  $C_p / C_V - 1,3$  жуық.

Бірінші топтағы екіәтомды молекулалардан тұратын газдардың жылусыйымдылықтары бір-біріне жақын және олар мынаған тең:

$$C_V = \frac{5}{2} R \approx 20,8 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К},$$

$$C_p = \frac{5}{2} R + R \approx 29,1 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К},$$

сондықтан  $C_p / C_V = 7 / 5 \approx 1,4$ .

Молекулалары үшәтомды немесе одан көпәтомды газдар үшін (6.1-кесте) мольдік жылу сыйымдылықтарының мәндері мынадай:

$$C_V = 3R \approx 24,9 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К},$$

$$C_p = 3R + R \approx 3,33 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К},$$

$$C_p / C_V = 8 / 6 \approx 1,33 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}.$$

Осыдан  $C_p / C_V = 8 / 6 \approx 1,33$  екенін көреміз.

6.1-кестеде келтірілген газдардың жылусыйымдылықтарының эксперименттік мәндері атмосфералық қысым төңірегінде бөлме температурасына жуық жағдайларда анықталған. Бұл жағдайларда газдардың қасиеттері идеалдыққа жақын болады. Ал көпәтомды газдарда байқалған ауытқуларды түсіндіру үшін энергияның бірдей үлестірілу заңын қолдануымыз керек.

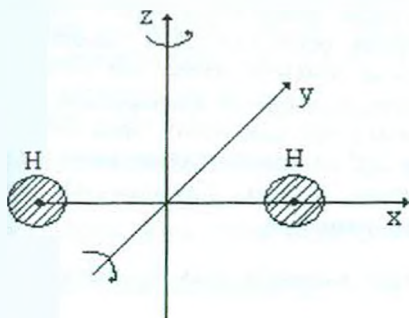
### 6.6.2. Энергияның тең үлестірілу заңы

Біраәтомды газдың молекуласының әр ілгерілемелі еркіндік дәрежесіне  $kT / 2$  орташа кинетикалық энергиясы бөлінеді. Егер молекула ілгерілемелі қозғалыстан басқа еркіндік дәрежелерге ие болса, онда осы энергия үлесі сақтала ма? Бұл сұраққа жауапты Больцман берген. Больцман энергияның тең үлестірілу теоремасын дәлелдеп, ұсынған. Теореманың тұжырымдамасы: *егер молекулалық жүйе жылулық тепе-теңдікте  $T$  температурада болса, онда молекулалардың орташа кинетикалық энергиясы барлық еркіндік дәрежелері бойынша бірқалыпты таралған және молекуланың әр еркіндік дәрежесіне лайықты  $kT / 2$ -ге энергия тең келеді.*

Осы теорема еркіндік дәрежелері бойынша кинетикалық энергияның тең үлестірілу заңы немесе энергиялық бірқалыпты үлестірілу

заңы деп аталады. Сондықтан, газдың ішкі энергиясын және жылу-  
сыйымдылығын есептеу үшін оның молекулаларының *еркіндік дәре-  
желер санын* білу керек.

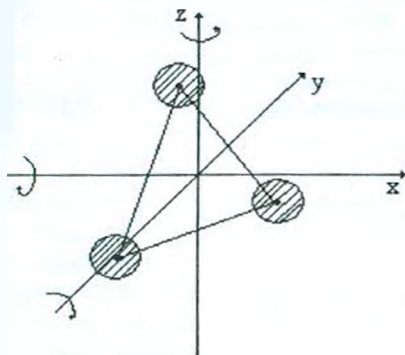
Екіатомды молекуланы қарастырайық. Молекуланы бір-бірінен қашықта орналасқан екі атомнан құралған жүйе делік (6.8-сурет).



6.8-сурет

ілгерілемелі және екеуі айналмалы еркіндік дәрежелері деп саналады.

Бірақ молекуладағы атомдар бір-біріне қатысты тербелуі мүмкін, демек қатты байланыста болмайды. Онда молекуланың конфигурациясын анықтау үшін тағы бір координатты қолдануымыз керек. Ол атомдар арасындағы қашықтығы. Сондықтан, жалпы жағдайда, екі-атомды молекула *алты* (6) еркіндік дәрежелеріне ие болады: үш ілгерілемелі, екі айналмалы және бір тербелмелі.



6.9-сурет

ие болады. Көп жағдайда атомдардың тербелмелі еркіндік дәрежелері қоздырылмайды.

Бірақ, тәжірибеден белгілі, екі атомның центрлерін қосатын түзудің төңірегінде ( $Ox$  осі, 6.8-сурет) молекуланың айналуын тек өте жоғарғы температурада қоздыруға болады. Сондықтан,  $Ox$  осі бойынша молекуланың айналуы жай температураларда байқалмайды, сол себептен молекуланың айналуының екі еркіндік дәрежесі бар деп есептеледі. Осыдан, қатты екіатомды молекуланың еркіндік дәрежелер саны 5-ке тең, оның ішінде үшеуі

Егер молекула қатты емес байланыстағы  $n$  атомнан құралса, онда оның  $3n$  еркіндік дәрежесі болады. Әр атом үш еркіндік дәрежеге ие. Осы  $3n$  дәрежелер санының үшеуі айналмалы болады, егер атомдар бір түзудің бойымен орналаспаса.

6.9-суретте үшатомды молекуланың моделі берілген. Сызықтық емес  $n$ -атомды молекула жалпы жағдайда  $3n - 6$  тербелмелі еркіндік дәрежелеріне ие, ал сызықтық молекула  $(3n - 5)$ -ке

Бірақ, егер молекуладағы атомдар тербелетін болса және тербеліс амплитудасы олардың орналасу қашықтығынан аз болса, онда ол тербелістерді гармониялық деп, атомдарды *гармониялық осциллятор* (латынның *oscillare* – тербеледі) ретінде қарастыруға болады. Бұндай осциллятор кинетикалық және потенциалдық энергияға ие. Потенциалдық энергия тербелістегі атомды тепе-теңдік күйге әкелетін күштермен байланысты. Гармониялық осциллятордың кинетикалық және потенциалдық энергияларының мәндері өзара тең болатыны механикадан белгілі. Сондықтан, егер молекулада атомдардың гармониялық тербелістері қоздырылса, онда тең үлестірілу заңы бойынша әр тербелмелі еркіндік дәрежесіне  $kT/2$  кинетикалық және  $kT/2$  потенциалдық энергия үлесі сәйкес келеді. Гармониялық емес тербелістерге бұл айтылғандар орындалмайды.

Сонымен, әр тербелмелі еркіндік дәрежеге сәйкес энергия  $\frac{1}{2}kT$  емес, ол  $2 \cdot \frac{1}{2}kT = kT$  энергияға тең болады.

Осы айтылғандарды ескеріп, көпатомды газдың жылусыйымдылығын есептейік.

Егер газдың молекуласының еркіндік дәрежесінің санын  $i$  деп белгілесек, онда оның орташа энергиясы  $\frac{i}{2}kT$ , ал мұндай газдың бір молінің ішкі энергиясы

$$U = \frac{i}{2}RT \quad (6.35)$$

тең болады.

Газдың мольдік жылусыйымдылықтары еркіндік дәрежелері бойынша былай анықталады:

$$C_V = \frac{dU}{dT} = \frac{i}{2}R \quad (6.36)$$

және

$$C_P = C_V + R = \left(\frac{i}{2} + 1\right)R. \quad (6.37)$$

Молекуланың  $i$  еркіндік дәрежесінің санын есептегенде тербелмелі еркіндік дәрежесін екі еселеу қажет.

Екіатомды газдардың жылусыйымдылығы 6.1-кестеде  $\frac{5}{2}R$ -ге тең.

Онда бұл газдардың молекулаларының еркіндік дәрежелер саны 5-ке тең болғаны, демек молекулалары қатты, тербелмелі еркіндік дәрежелері қоздырылмаған. Кейбір ұшатомды газдардың экспериментте өлшенген жылусыйымдылығы теория бойынша есептелген мәндерімен сәйкес келеді. Бірақ, эксперимент нәтижелерінде теориядан елеулі ауытқулар кездеседі. (6.36) теңдеу бойынша, ұшатомды қатты молекулалардан тұратын газдың тұрақты көлемдегі жылусыйымдылығы  $C_V = \frac{6}{2} R = 3R$ -ге тең болуы қажет. Ал 6.1-кестедегі ұшатомды газдардың жылусыйымдылығы бұл шамадан біраз үлкен.

Мысалы, хлордың жылусыйымдылығы  $C_V = 3,02 R$  молекуласының алты еркіндік дәрежесіне сәйкес келеді. Бірақ, хлордың молекуласы екіатомды. Егер атомдары қатты байланыста болса,  $C_V = \frac{5}{2} R$  немесе атомдары тербелетін болса, демек молекуласы қатты емес, онда еркіндік дәрежелер саны жеті, жылу сыйымдылығы  $C_V = \frac{7}{2} R$ .

Бұл эксперимент нәтижесін жылусыйымдылық теориясы қанағаттандырмайды. Теория бойынша ((6.36) теңдеу) жылусыйымдылық температураға тәуелді емес. Ал эксперимент нәтижелері жылусыйымдылықтың температураға тәуелділігін көрсетеді. Тәжірибеден белгілі, температура төмендегенде, жылусыйымдылық та кемиді.

Жылусыйымдылықтың температураға тәуелділігі молекуланың еркіндік дәрежелері бойынша энергияның бірқалыпты үлестірілуі шектеулі жағдайда орындалатынын дәлелдейді.

Біз жылусыйымдылықтың теориясында молекуланы қатты шар төріздес және қозғалысы классикалық механика заңдарына бағынады делік. Молекула өзара әрекеттеспейтін атомдардан құралады, атомдар құрылымы өте күрделі. Ондағы бөлшектердің қозғалысы классикалық механика заңдарына бағынбайды. Олардың қозғалысы кванттық механика заңдарымен басқарылады. Сондықтан, көпатомды молекулада маңызды орынды ішкі процестер алады, мысалы атомдардың тербелмелі қозғалыстары, онымен молекуланың тербелмелі еркіндік дәрежесі байланысты. Сондықтан, классикалық теория атомдық жүйелердің кванттық қасиеттерін ескермейді, соның нәтижесінде теория мен тәжірибе мәліметтерінде ауытқулар байқалады. Кванттық теория жылусыйымдылық бойынша тәжірибелер нәтижелерін толығымен түсіндіреді.



### 6.6.3. Жылусыйымдылықтың классикалық теориясының жетімсіздігі. Жылусыйымдылықтың кванттық теориясы туралы түсінік

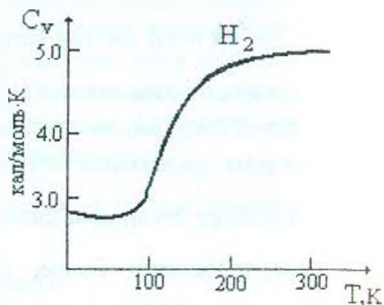
Мысалы, сутегінің жылусыйымдылығының температураға тәуелділігін (6.10-сурет) қарастырайық.

Сутегінің тұрақты көлемдегі жылу сыйымдылығы бөлме температурасында  $5 \text{ кал/моль}\cdot\text{К}$  ( $1 \text{ кал/моль}\cdot\text{К} = 4,1868 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}$ ), ал  $50 \text{ К}$  ( $-223^0 \text{ С}$ ) жуық температурада  $3 \text{ кал/моль}\cdot\text{К}$ -ге тең болады. Демек екіатомды сутегі газының жылусыйымдылығы үш еркіндік дәрежеге ие біратомды газдыкіндей сияқты болады.

Эксперимент бойынша сутегінің жылусыйымдылығы температура төмендегенде баяу кемиді (6.10-сурет). Бұл өзгерісті классикалық теория бойынша түсіндіру қиын.

Сондықтан, бұл ауытқуларды түсіндіру үшін кванттық теорияны қолданады. Себебі, макроскоптық денелердің қасиеттері оның құрамындағы микробөлшектердің қозғалысы және әрекеттесуі арқылы түсіндіріледі. Егер жүйені сипаттайтын шамалар өлшемдері  $h$  Планк тұрақтысымен салыстырмалы болса, онда физикалық жүйелердің бейнелеу тәсілдері мен қозғалыс заңдарын *кванттық механика* (толқындық механика) тағайындайды. Бұл шартты микробөлшектердің қозғалысы қанағаттандырады. Кейбір жағдайларда кванттық қасиеттерге макроскоптық жүйелер де ие болады. Кванттық механика заңдары заттың құрылымы туралы ғылымдардың *іргесін* (фундаментін) қалайды. Кванттық теория негізінде көптеген макроқұбылыстар түсіндіріледі, мысалы, газ, қатты денелердің жылусыйымдылығының температураға тәуелділігі; қатты денелердің құрылысы және т.б. Кванттық теория негіздері арнайы курстарда қарастырылады.

Кванттық теория сутегінің жылусыйымдылығының температураға тәуелділігін былай түсіндіреді: сутегі молекулалары екі әр түрлі күйлерде болады – парасутегі және ортосутегі деген. Кванттық теория бойынша атом ядросының импульс моменті болады. Сутегі молекуласы екі атомнан құралғанда, ядролар моменттері (векторлық шамалар) бір-біріне параллель ( $\uparrow\uparrow$ ) немесе антипараллель ( $\uparrow\downarrow$ ) орналасуы мүмкін. Атомдарының ядролық моменттері параллель бағыттағы молекула – ортосутегі, ал ядролық моменттері антипараллель молеку-



6.10-сурет



дасынан құралған сутегі – парасутегі деп аталады. Сутегідегі осы молекулалар молшері температураға тәуелді. Кәдімгі сутегіде бөлме температурасында 25%-ке жуық парасутегі болады, ал температура төмендегенде парасутегі шамасы өседі. 20К-де сутегі толығымен парасутегіден тұрады (99,8%).

Сутегінің орто- және паракүйлеріне айналмалы қозғалыстың энергиясының әр түрлі мәндері сәйкес келеді. Сондықтан, бұл екі күйлердегі сутегінің жылусыйымдылықтары әр түрлі болады. Төменгі температурада (50 К жуық, 6.10-сурет) молекулалардың айналмалы қозғалысына тәуелді жылусыйымдылығы екі күйде бірдей нольге тең болады. Осыған орай, сутегінің жылусыйымдылығы біратомды газдыкіндей деп түсіндіріледі.

Жылусыйымдылықты өлшеу нәтижелері, молекулалардың құрылымы туралы маңызды мәліметтер береді, әсіресе төменгі температуралардағы зерттеулер өте маңызды. Көптеген техникалық мәселелерді шешу үшін заттардың жылу сыйымдылығын және оның температуралық тәуелділігін білу қажет.

## 6.7. Термодинамиканың бірінші бастамасы мен идеал газ күй теңдеуін изопараметрлік процестерді сипаттау үшін қолдану

### 6.7.1. Изотермдік процесс

**Идеал газдың көлемінің изотермдік өзгеруіндегі жұмыс.** Көлем изотермдік өзгергенде істелетін жұмысты (6.8) теңдеуді қолданып, анықтайды. ол үшін изотермның бойымен интегралды есептейді:

$$\int dA = \int pdV \quad (6.38)$$

Осы интегралдағы  $p$  қысым Бойль-Мариотт заңы бойынша изотермдік процесте көлем өзгергенде үздіксіз өзгереді. Күй теңдеуі  $pV = RT = const$ ,  $pV = const$ , осыдан

$$p = \frac{RT}{V}.$$

Қысымның осы мәнін (6.38)-ші интегралға қойып, газдың көлемі  $V_1$  ден  $V_2$  -ге өзгергенде істелген  $A$  жұмысты табамыз:

$$A = \int_1^2 dA = \int_{V_1}^{V_2} pdV = \int_{V_1}^{V_2} RT \frac{dV}{V} = RT \ln \frac{V_2}{V_1}. \quad (6.39)$$

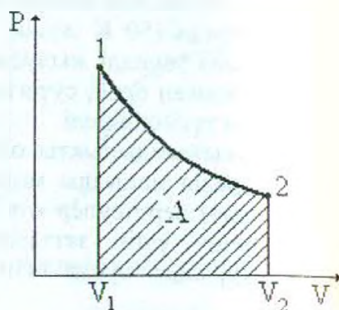
(6.39) теңдеу бір моль (1 моль) идеал газ ұлғайғанда (немесе сығыл-

ғанда) істелетін жұмысты анықтайды. Егер газдың массасы  $m$  болса, демек 1 мольге тең емес, онда (6.39) өрнек былай жазылады:

$$A = -\frac{m}{M} RT \ln \frac{V_2}{V_1}, \quad (6.40)$$

мұндағы  $m/M = \nu$  – мольдер саны,  $M$  – мольдік масса.

(6.39) және (6.40) теңдеулерден изотермдік ұлғаюдың (немесе сығылудың) жұмысы көлемдердің айырмасы емес, олардың бірінші күйден ( $V_1$ ) екінші күйге ( $V_2$ ) өтуіндегі ( $V_2/V_1$ ) көлемдерінің логарифмдік қатысына тәуелді екенін көреміз. Изотермдік процестегі жұмысты  $p = f(V)$  тәуелділік графигінен анықтауға болады (6.11-сурет). Осы 6.11-суреттегі штрихталған ( $12V_1V_21$ ) қисық сызықты трапецияның ауданы  $A$  жұмыстың сандық мәнін анықтайды. Бұл ауданды (6.40) бойынша есептейді.



6.11-сурет

Бойль-Мариотт заңы бойынша ((2.58)-ші формула)

$$p_1 V_1 = p_2 V_2,$$

онда

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{p_1}{p_2}.$$

Осы өрнектерді ескеріп, (6.39) және (6.40) теңдеулерді  $p_1/p_2$  қысымдар қатысы арқылы жазамыз:

$$A = \frac{m}{M} RT \ln \frac{p_1}{p_2}. \quad (6.41)$$

**Термодинамиканың бірінші заңы изотермдік процесс үшін.** Изотермдік процесте газдың ішкі энергиясы өзгермейді, демек  $dU = 0$ , немесе  $\Delta U = U_2 - U_1 = 0$ , себебі  $T = const$ . Онда термодинамиканың бірінші заңы бұл процесс үшін былай жазылады:

$$Q = A,$$

демек газға берілген (немесе алынған) жылу мөлшері толығымен жұмыс істеуге жұмсалады.

**Изотермдік процестегі жылусыйымдылық.** Изотермдік ұлғаюда газға берілген жылу тек сыртқы жұмыстың істелуіне жұмсалады. Керісінше, изотермдік сығылу кезінде сыртқы күштердің жұмысы қоршаған денелердің ішкі энергиясын өсіреді (қыздырады). Осы айтылған изотермдік процесте газдың жылусыйымдылығы шексіздікке тең болатынына сәйкес, яғни

$$C_T = \left( \frac{dQ}{dT} \right)_T = \infty \quad (6.42)$$

мұндағы  $dT = 0$ ,  $T = \text{const}$ .

### 6.7.2. Адиабаттық процесс

**Термодинамиканың бірінші заңы адиабаттық процесс үшін.** Адиабаттық процесте газ қоршаған денелерге жылу бермейді және сырттан жылу алмайды. Сондықтан, *адиабаттық процесс* қоршаған ортамен жылу алмасусыз өтеді,  $dQ = 0$ .

Термодинамиканың бірінші бастамасы бұл жағдайда былай жазылады:

$$dQ = pdV + C_V dT = 0; \quad -pdV = C_V dT \quad (6.43)$$

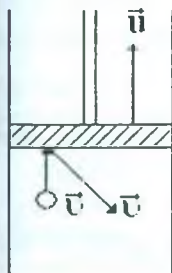
немесе

$$dA = -dU.$$

Осыдан, газдың көлемі өзгергендегі істелетін жұмыс ішкі энергияның өзгерісіне әкеледі, демек газдың температурасының өзгеруіне. (6.43)-ші тендеудегі минус таңба газдың көлемінің ұлғаюы температураның төмендеуімен, ал сығылуы – температураның көтерілуімен өтетінін көрсетеді.

Бірінші жағдайда газ жұмысты өзінің ішкі энергиясы есебінен істейді, сондықтан оның температурасы төмендейді. Онда ішкі энергиясының өзгеруі  $\Delta U < 0$ , ал істелген жұмыс  $A > 0$ . Екінші жағдайда жұмысты сыртқы күштер істейді және осы жұмыс есебінен ішкі энергиясы өседі, демек газдың температурасы көтеріледі. Бұл кезде  $\Delta U > 0$ , ал жұмыс теріс таңбалы,  $A < 0$ .

Температураның бұндай өзгерісін келесі тәжірибе бойынша түсіндіруге болады. Жылжымалы поршеньді цилиндрдің ішінде газ орналасқан делік (6.12-сурет). Поршень  $\vec{u}$  жылдамдықпен



6.12-сурет

жоғары көтерілгенде, газ ұлғаяды. Поршениің қозғалыс бағытында  $\bar{v}$  жылдамдықпен молекула ілесе қозғалады делік. Егер  $v$  молекуланың ыдыстың қабырғасына қатысты жылдамдығы болса, онда поршеньге қатысты оның жылдамдығы  $|\bar{v} - \bar{v}'|$ . Молекула поршеньмен серпіле соқтығысып, кері шағылады. Поршеньге қатысты молекуланың жылдамдығы өзгермейді, бірақ поршеньмен соқтығысқан ыдыстың қабырғасына қатысты кері қайтқан молекуланың жылдамдығы  $v - 2u$  болады. Сондықтан, қозғалыстағы поршеньмен соқтыққан барлық молекулалар одан серпімді шағылып, соқтығысу алдындағы жылдамдықтан кіші жылдамдықпен кері қайтарылады. Осы молекулалардың орташа жылдамдығының кемуі, газдың температурасының төмендеуіне әкеледі.

Сондықтан, керісінше газ сығылғанда, поршень кері қайтқанда, температура өседі.

**Пуассон теңдеуі. Адиабаттық процестегі газ күйінің теңдеуі.**

Адиабаттық процесте газдың қысымы мен көлемінің өзгерісі Бойль-Мариотт заңына бағынбайды. Бұл процесте температура өзгеріп отырады. (6.43) бойынша

$$C_V dT + p dV = 0. \quad (6.44)$$

Бұл теңдеуді шешу үшін  $dT$ -ның өзгерісін анықтау қажет. Идеал газ күйінің теңдеуін  $pV = RT$  қолданып, осы теңдеуді дифференциалдап

$$p dV + V dp = R dT,$$

температураның өзгерісі  $dT$ -ны анықтаймыз:

$$dT = \frac{p dV + V dp}{R}. \quad (6.45)$$

(6.44)-ші өрнекке  $dT$ -ның осы мәнін қойып:

$$C_V \frac{p dV + V dp}{R} + p dV = 0,$$

$R$ -дің орнына, оның  $C_P - C_V = R$  мәнін ауыстырып, келесі өрнекті аламыз:

$$C_V V dp + C_P p dV = 0. \quad (6.46)$$

Жылусыйымдылықтар қатысын

$$C_P / C_V = \gamma$$

қолданып, (6.46)-шы формуланы мына түрде жазамыз:

$$-\frac{dp}{p} + \gamma \frac{dV}{V} = 0 \quad (6.47)$$

Егер (6.47)-дегі  $\gamma$  тұрақты болса, онда осы теңдеуді былай жазуға болады:

$$\int \frac{dp}{p} + \gamma \int \frac{dV}{V} = 0$$

Бұл теңдеуді интегралдап, мына түрге келтіреміз:

$$\ln p + \gamma \ln V = \text{const} . \quad (6.48)$$

Ақырында потенциалдасақ, сонда (6.48) өрнекті былай жазуымызға болады:

$$pV^\gamma = \text{const} . \quad (6.49)$$

(6.49)-ші теңдеу адиабаттық процесс кезінде идеал газдың көлемі өзгергенде қысымымен көлемінің арасындағы тәуелділікті тағайындайды. Бұл өрнек *Пуассон теңдеуі* немесе *адиабаттық процестегі идеал газ күйінің теңдеуі* деп аталады, мұндағы  $\gamma = \frac{C_p}{C_v}$  – *адиабаттық көрсеткіш* деп аталады.

Интегралдау кезінде біз  $\gamma$ -ны тұрақты деп алдық. Шынында, нақты газдар үшін бұл дәл орындалмайды.  $C_p, C_v$  жылусыйымдылықтар нақты газда температура, қысым және көлем өзгергенде өзгеруі мүмкін. Сондықтан (6.49)-шы Пуассон теңдеуі белгілі қысым және көлем интервалында дәл орындалады. Ал (6.47)-ші дифференциалдық теңдеу әр жағдайда дәл болады.

Көлемнің адиабаттық өзгеруі кезінде қысым көлемге  $\gamma$  дәрежеде кері пропорционал өзгереді, демек  $p \sim \frac{1}{V^\gamma}$ , ал изотермдік процесте қысым көлемге кері пропорционал өзгергенде, көлемнің дәрежесі бірге тең, демек  $p \sim \frac{1}{V}$ .

Адиабаттық көрсеткіші  $\gamma$  бірден үлкен, яғни  $\gamma > 1$ ,  $C_p > C_v$ . Сондықтан, қысымның көлемге қатысты тәуелділік графигі адиабаттық процестің изотермдікіндей тең бүйірлі гипербола болмайды (6.13-сурет).  $p = f(V)$  қисығы адиабаттық процесте *адиабат* деп аталады, изотермге қарағанда күрт төмен түседі. Осы



себептен газ адиабатты ұлғайғанда  $p$  - ның  $V$  -ға байланысты тәуелділік қисығы – адиабат (6.13-сурет) изотермге қарағанда тезірек төмен түседі, демек төмен жатады.

Адиабаттық процестегі температура мен көлемнің арасындағы қатысты анықтайық. Ол үшін Менделеев-Клапейрон теңдеуінен  $p = \frac{RT}{V}$  қысымның шамасын тауып, оны (6.49)-шы формулаға қойсақ, келесі қатынас шығады:

$$pV^\gamma = \frac{RT}{V} V^\gamma = const$$

немесе

$$TV^{\gamma-1} = const. \quad (6.50)$$

Тура осылай Менделеев-Клапейрон заңынан көлемді анықтап  $V = \frac{RT}{p}$  және осы мәнді (6.49)-шы өрнекке қойып, адиабаттық процесте қысым мен температураның байланысын анықтаймыз:

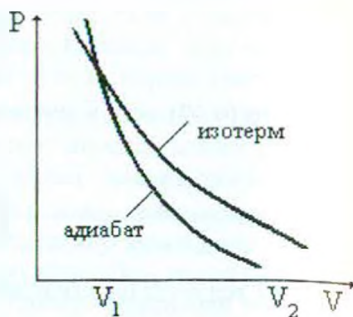
$$pV^\gamma = p \left( \frac{RT}{p} \right)^\gamma = const \text{ немесе } T^\gamma p^{1-\gamma} = const. \quad (6.51)$$

(6.51)-ді  $\frac{1}{\gamma}$  дәрежесінде алсақ, мынау шығады:

$$Tp^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} = const \quad (6.52)$$

Сонымен (6.49), (6.50) және (6.52) теңдеулер адиабаттық процестегі газдың күйінің теңдеулері болады. (6.49)-шы теңдеу адиабаттық процесте идеал газдың қысымы мен көлемінің арасындағы байланысты, (6.50)-ші газдың температурасы мен көлемінің арасындағы байланысты, ал (6.52)-ші газдың температурасы мен қысымының арасындағы байланысты тағайындайды.

**Идеал газдың көлемінің адиабаттық өзгеруіндегі жұмыс.** Пуассон теңдеуін қолданып, адиабаттық ұлғайғандағы газ істеген жұмысты немесе газ адиабаттық сығылғандағы сыртқы күштер істеген жұмысты есептейік.



6.13-сурет

Бір моль идеал газ  $V_1$  көлемнен  $V_2$ -ге дейін ұлғайды делік (6.14-сурет). Көлем  $dV$ -ға өзгергенде істелетін элементар жұмыс

$$dA = pdV.$$

Қысым мен көлемнің арасындағы байланыс адиабат теңдеуі, демек Пуассон теңдеуі бойынша анықталады:

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

Бұл теңдеуді былай жазуға болады:

$$pV^\gamma = p_1V_1^\gamma,$$

мұндағы  $p_1$  – газдың бастапқы

қысымы,  $V_1$  – бастапқы көлемі. Осыдан

$$p = \frac{p_1V_1^\gamma}{V^\gamma}.$$

Қысымның осы мәнін жұмысты анықтайтын өрнекке қоямыз, сонда

$$dA = pdV = \frac{p_1V_1^\gamma}{V^\gamma} dV. \quad (6.53)$$

Газдың көлемі  $V_1$ -ден  $V_2$ -ге дейін ұлғайғандағы істеген жұмысты, (6.53)-ші теңдеуді осы көлемдер аралығында интегралдап, табамыз:

$$A = p_1V_1^\gamma \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V^\gamma}.$$

Интегралдың оң жағы мынаған тең болады:

$$\int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V^\gamma} = \frac{1}{\gamma-1} \left( \frac{1}{V_1^{\gamma-1}} - \frac{1}{V_2^{\gamma-1}} \right).$$

Осыны  $A$  жұмысты анықтайтын өрнекке қойып, мынаны аламыз:

$$A = \frac{p_1V_1^\gamma}{\gamma-1} \left( \frac{1}{V_1^{\gamma-1}} - \frac{1}{V_2^{\gamma-1}} \right) = \frac{p_1V_1^\gamma}{\gamma-1} \cdot \frac{1}{V_1^{\gamma-1}} \left[ 1 - \left( \frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1} \right].$$

$p_1$  газдың бастапқы қысымын Менделсев-Клапейрон теңдеуінен анықтап  $p_1 = \frac{RT_1}{V_1}$ , ақырында мына өрнекке келеміз:

$$A = \frac{RT_1}{\gamma - 1} \left[ 1 - \left( \frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma - 1} \right]. \quad (6.54)$$

(6.54)-ші теңдеу бір моль идеал газдың көлемі  $V_1$  ден  $V_2$ -ге дейін адиабаттық ұлғайғанда істеген жұмысын анықтайды. Егер газдың массасы  $m$  болса, онда (6.54)-ші өрнек мына түрде жазылады:

$$A = \frac{m}{M} \frac{RT_1}{\gamma - 1} \left[ 1 - \left( \frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma - 1} \right]. \quad (6.55)$$

Егер  $T_1 V_1^{\gamma - 1} = T_2 V_2^{\gamma - 1}$  қолданатын болсақ ((6.50)-ші теңдеу), онда  $\left( \frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma - 1} = \frac{T_2}{T_1}$ . Олай болса, көлемі адиабаттық өзгергенде газдың істеген жұмысын былай анықтайды:

$$A = \frac{RT_1}{\gamma - 1} \left( 1 - \frac{T_2}{T_1} \right) = \frac{R}{\gamma - 1} (T_1 - T_2) = C_V (T_1 - T_2). \quad (6.56)$$

мұндағы  $\frac{R}{\gamma - 1} = C_V$ .

(6.55) пен (6.40) өрнектерді салыстырсақ, адиабаттық ұлғаюдағы істелетін жұмыс, газдың көлемі тура сондай шамада изотермдік ұлғаюындағы жұмыстан кіші болады.

Газдың адиабаттық ұлғаюындағы жұмысы адиабат көрсеткіші  $\gamma = \frac{C_p}{C_v}$  -ға тәуелді. Егер  $\gamma \rightarrow 1$  ұмтылса, онда адиабаттық ұлғаю жұмысы изотермдік процестің жұмысына тең болады. Осы айтылғанды газдың көлемінің өзгеру процесінің графиктік сипатынан көруге болады (6.14-сурет). Изотермдік және адиабаттық процестегі газдың бастапқы күйі бірдей, көлемінің өзгерісі  $\Delta V = V_2 - V_1$  да бірдей. Бірақ істелген изотермдік процестегі жұмыс  $12'$  изотерм қисығымен кескінделген  $12'V_2V_1I$  ауданға тең, ал адиабаттық процестегі жұмыс  $12$  адиабат қисығымен кескінделген  $12V_2V_1I$  ауданға тең, демек кіші-себебі  $S_{12'V_2V_1I} > S_{12V_2V_1I}$ .

**Адиабаттық процестегі жылусыйымдылық.** Адиабаттық процестегі газдың жылусыйымдылығы нольге тең болады, себебі  $dQ = 0$ :

$$C_{\infty} = \left( \frac{dQ}{dT} \right)_{\infty} = \frac{0}{dT} = 0. \quad (6.57)$$

### 6.7.3. Политроптық процесс

Жоғарыда қарастырған газ күйінің өзгеруін сипаттайтын изотермдік және адиабаттық процестер политроптық деп аталатын жалпы процестің дербес түрлері болады. Газ күйінің өзгеру процесін *политроптық* деп атайды, егер оның  $C$  жылусыйымдылығы тұрақты және  $\frac{dQ}{dT}$  қатысына тең болса:

$$C = \frac{dQ}{dT} \text{ немесе } dQ = CdT \quad (6.58)$$

Политроптық процестің жалпы күй теңдеуін анықтайық. Термодинамиканың бірінші бастамасы бойынша

$$dQ = CdT = C_V dT + pdV$$

немесе

$$(C - C_V) dT = pdV. \quad (6.59)$$

Температураның  $dT$  өзгерісінің орнына (6.45)-ші өрнек бойынша анықталған

$$dT = \frac{pdV + Vdp}{R} = \frac{pdV + Vdp}{C_P - C_V}$$

мәнін қойып, былай жазамыз:

$$\frac{C - C_P}{C_P - C_V} (pdV + Vdp) = pdV \quad \text{немесе} \quad \frac{dP}{P} + \frac{C - C_P}{C - C_V} \frac{dV}{V} = 0$$

Бұл теңдеу келесі қарапайым түрлендірулерден кейін

$$\left( \frac{C - C_V}{C_P - C_V} - 1 \right) pdV = - \frac{C - C_V}{C_P - C_V} V dp$$

мына түрде жазылады:

$$\frac{C - C_P}{C_P - C_V} \frac{dV}{V} = - \frac{C - C_V}{C_P - C_V} \frac{dp}{p}$$

Осы теңдеуді интегралдасак, онда былай жазылады :

$$\ln P + \frac{C - C_p}{C - C_v} \ln V = \text{const}, \quad (6.60)$$

мұндағы  $n = \frac{C - C_p}{C - C_v}$  политроп көрсеткіші деп аталады. Осыдан

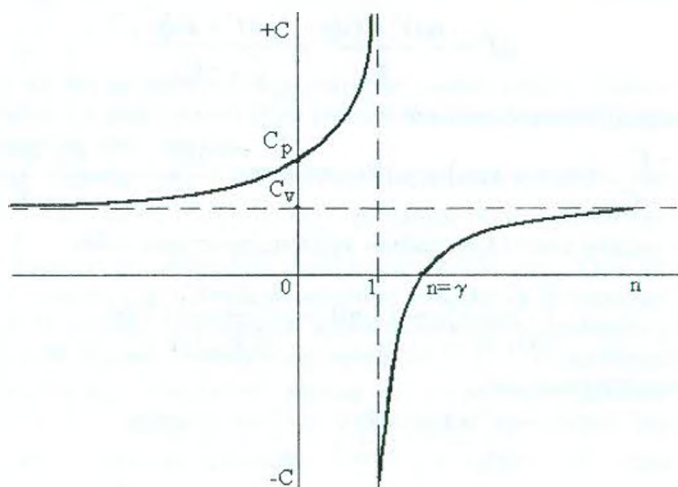
$$C = C_v \left( \frac{n - \gamma}{n - 1} \right). \quad (6.61)$$

Политроп көрсеткішін анықтайтын (6.61) қолданып, (6.60)-шы теңдеуді потенциалдап, былай жазамыз:

$$pV^n = \text{const}. \quad (6.62)$$

Осы идеал газдың қысымы мен көлемін байланыстыратын (6.62)-ші формула *политроптық процестегі газ күйінің теңдеуі* немесе *политроп теңдеуі* деп аталады. Мұндағы  $n$  политроп көрсеткіші  $(-\infty)$  –  $(+\infty)$ -ке дейінгі мәндерді қабылдай алады.

6.2-кестеде политроптық процестің біз қарастырған изопрцестердің бірімен теңбе-тең болғандағы  $n$ -нің мәні мен оған сәйкес изопрцестер келтірілген. Осы кестеден  $n$  политроп көрсеткішінің (6.61) формулаға бағынатындығын көрсетуге болады. Изобарлық процесте политроп көрсеткіші  $n = 0$ ,  $p = \text{const}$ ,  $C = C_p$ . Изотермдік процесте  $C = \pm\infty$  (өйткені  $dT = 0$ ), онда  $n = 1$ .



6.15-сурет



Адиабаттық процесте  $C = 0$  (ойткені  $dQ = 0$ ), онда (6.61)-ші формула бойынша политроп көрсеткіші  $n = C_p / C_v = \gamma$ -ға тең болады, ал изохоралық процесте  $C = C_v$ , онда  $n = \pm \infty$ . Жылу сыйымдылықтың политроп көрсеткішіне қатысты тәуелділігі әр түрлі изопроцестерде 6.15-суретте көрсетілген.

6.2-кесте

Политроп көрсеткіші, $n$	Жылу сыйымдылық, $C_x$	Күй теңдеуі, $pV^n = const$	Изопроцесс
0	$C_p$	$p = const$	Изобарлық
1	$\pm \infty$	$pV = const$	Изотермдік
$\gamma$	0	$pV^\gamma = const$	Адиабаттық
$\pm \infty$	$C_v$	$V = const$	Изохоралық

**Идеал газдың адиабаттық сығылғыштығы.** Идеал газдың изотермдік сығылғыштығы (2.59) формула бойынша былай анықталады:

$$\chi = -1/p.$$

Адиабаттық процестегі газдың сығылғыштығы бұл шамаға тең болмайды. Оның себебі, адиабаттық сығылу процесінде газдың қысымы өзгергенде көлемімен бірге температурасы да өзгереді. Сондықтан, газ сығылғанда, температурасы көтеріледі. Газдың сығылғыштығы адиабаттық процесте изотермдіктен кіші болады.

Газдың адиабаттық сығылғыштық коэффициентін  $\chi = \frac{1}{V} \left( \frac{dV}{dp} \right)_T$  (6.48)-ші теңдеу бойынша табуға болады:

$$\chi = -1/\gamma p. \quad (6.63)$$

Сонымен, газдың адиабаттық сығылғыштығы изотермдік сығылғыштықтан  $\gamma$  есе кем болады.

## 7. ТЕРМОДИНАМИКАНЫҢ ЕКІНШІ БАСТАМАСЫ

### 7.1. Кіріспе

**Қайтымсыздық және ықтималдық.** Молекулалардың жылулық қозғалысымен байланысты процестер негізінде қайтымсыз болады. Кинетикалық теория бойынша идеал газдың негізгі теңдеулерін қорытқанда, біз молекулалардың жеке қозғалысы механика заңдарына бағынады деп болжадық. Бірақ орасан көп сан молекулалар жиынтығының қозғалысы тек қайтымсыз өзгерістер тудырады, ал жеке молекула қозғалысы механика заңдарына бағынады және қайтымды. Сондықтан, неге бөлшектердің орасан көпсанды жиынтығының қозғалысы жеке молекула қозғалысындай болмайды?

Бұның себебі бөлшектердің өте көп саны және хаосты қозғалысымен байланысты.

Көлемі  $V$  ыдыс ауамен толтырылған делік. Ойша  $V$  көлемді бес  $v$  бөліктерге бөлейік және бір жағына басқа молекула кіргізейік. Ауаның бөлшектерімен бірге кіргізген молекула хаосты ретсіз қозғалып, алғашқы  $v$  көлемнен қалған ыдыстың көлемдеріне түседі.  $v$  көлемде молекуланы табу ықтималдығы  $1/5$ -ке тең болады. Бұл ықтималдық үлкен.

Егер біз бір молекуланың орнына алғашқы  $v$  көлемге екі молекула кіргізсек, онда олардың бірдей  $v$ -да болу ықтималдығы  $(1/5)^2$ -ка тең, ықтималдықтарды көбейту теоремасы бойынша. Бұл ықтималдық алдыңғыдан, едәуір кіші, демек екі молекуланың  $V$ -дан  $v$ -ға өту процесінің қайтымдылығы да азаяды. Егер  $v$  көлемге 3,4,5,... молекула орналастырсақ, онда оларды алғашқы  $v$  көлемде табуымыздың ықтималдығы  $(1/5)^3$ ;  $(1/5)^4$ ;  $(1/5)^5$ ; ... болады.

Неғұрлым алғашқы  $v$  көлемге кіргізген бөлшектер саны көп болса, соғұрлым оларды алғашқы  $v$ -да табуымыздың ықтималдығы азаяды. Сондықтан, басқа бөлшектермен ауаның араласуының қайтымдылығы кемиді. Сонымен, келтірілген мысалды жалпылап, былай айтуға болады, егер  $V$  көлемнен  $v$  көлемді алсақ, ол  $v = \frac{V}{m}$  болса,

онда  $N$  бөлшектің осы көлемде болу ықтималдығы  $P = \left(\frac{1}{m}\right)^N$ -ге тең болады. Егер  $N$  үлкен болса, онда  $P$  өте аз болады.

$v$  көлемде орналасқан газ немесе  $v$  күйдегі газ барлық  $V$  көлемге орналасады. Демек  $V$  күйге өтеді делік. Газдың бірінші күйде болу ықтималдығы

$$P = \left(\frac{l}{m}\right)^N \text{ немесе } P = \left(\frac{v}{V}\right)^N, \quad (7.1)$$

мұндағы  $m = \frac{V}{v}$ .

Ал газдың  $V$  көлемде болу ықтималдығы бірге тең, себебі  $v$  көлем  $V$ -ның бөлігі, демек газ осы ыдыстан басқа көлемде болуы мүмкін емес. Егер (7.1)-де  $v = V$ , онда  $P = 1$ .

Бөлшектер саны  $N$  өте көп болғанда,  $V$  көлемнің бір бөлігінде ғана газдың орналасу ықтималдығы өте аз, тіпті  $v$  көлем  $V$ -ға жуық болса да. Мысалы, көлемі  $V = 1 \text{ см}^3$  ыдыстың  $1 \cdot 10^{-9} \text{ см}^3$  бөлігінен басқасын атмосфералық қысымда және бөлме температурасында ( $T=300\text{K}$ ) газ біркелкі толтырады делік. Онда  $\frac{V-v}{V} = 1 - \frac{v}{V} = \alpha = 10^{-9}$ .

Молекула саны  $N = \frac{P}{kT} \approx 2.4 \cdot 10^{19}$ , (7.1)-ші формула бойынша  $P$  ықтималдық мынаған тең:

$$P = \left(\frac{v}{V}\right)^N = (1 - \alpha)^N \quad (7.2)$$

Өте кіші мәнді шамалар үшін түрлендіру тәсілін қолданып

$$\lim_{\alpha \rightarrow 0} (1 - \alpha)^{-1/\alpha} = e = 10^{0.43} = 10^{0.43},$$

(7.2)-ші өрнекті мына түрге келтіреміз:

$$P = \left(\frac{v}{V}\right)^N = (1 - \alpha)^N = \frac{1}{(1 - \alpha)^{-1/\alpha N}} \approx \frac{1}{10^{0.43 \cdot 2.4 \cdot 10^{19} \cdot 10^{-9}}} \approx \frac{1}{10^{10}}.$$

Бұл қатынастың бөлімі өте үлкен сан. Сондықтан, ыдыстың бір кіші бөлігінде газдың молекулаларының шоғырлануының ықтималдығы өте аз. Табиғи өтетін процестердің қайтымсыздығының себебі осында. Егер газ өз бетінше ыдыстың көлемінде жайылатын болса, оның бір бөлігінде жинақталуы да мүмкін. Молекула қозғалысы бағынатын механика заңдары бұл екі процестің болуы мүмкін дейді, бірақ бөлшектер саны көптігінен газдың ыдыстың бір бөлігінде өздігінен шоғырлануының ықтималдығы өте аз, сондықтан бұндай процесті бақылау мүмкін емес.

Суығырақ денеден жылудың өздігінен ыстығырақ денеге берілуі немесе газ қоспасының өздігінен компоненттеріне бөлінуінің де ықти-

малдығы осы себептер бойынша өте аз. Барлық осындай ұқсас жағдайларда процестер өздігінен ықтималдығы жоғары тепе-теңдік күйге өтеді. Бірақ тепе-теңдіксіз күйге өту кері процесс ешуақытта болмайды, себебі мұндай күйдің ықтималдығы өте кіші.

Сондықтан, молекулалық жүйелердің құрамындағы әр молекула қозғалысы қайтымды, механика заңдарына бағынатынына қарамастан, осы бөлшектердің қисапсыз саны және хаосты қозғалысы процестердің қайтымсыздығына әкеледі. Егер олардың саны аз болса, жүйеде қайтымсыз процестер болмас еді.

## 7.2. Жылудың механикалық жұмысқа айналуы

Тепе-теңдік, қайтымды және қайтымсыз деген ұғымдар табиғатта өтетін барлық процестерге бірдей қатысты.

Табиғаттағы жүйелердің тепе-теңдік күйге өту кезіндегі жиі кездесетін процестің біреуі механикалық энергияның жылуға айналуы. Мысалы, денелердің үйкелісі кезінде жылудың бөлінуі. Айталық, механикалық энергия деп біз микроскоптық энергияны, демек тұтас жүйе ретінде қарастырылатын денелердің қозғалысының кинетикалық және өзара немесе сыртқы өрістермен әсерлесетін потенциалдық энергиясын айтамыз. Ал осы денелердің құрамындағы молекулалардың жылулық қозғалысының кинетикалық энергиясы мен өзара әрекеттесуінің потенциалдық энергиясын ішкі энергия дейміз. Олай болса, механикалық энергия есебінен бөлінген жылуды микроскоптық энергияның жылулық қозғалыстың микроскоптық энергиясына айналу процесі деуге болады.

XVII ғ. және XVIII ғ. жылулық қозғалтқыштар дәуірі басталды. Жылулық қозғалтқыштарды пайдалану жылу мен механикалық жұмыстың өзара айналу проблемаларын (мәселелерін) шешуін, оның теориялық негізін қалауды талап етті. Механикалық жұмысты жылу арқылы алу тәсілдері өркениеттің тарихында *термодинамика* деген ғылымның дамуына әкелді. Мысалы, ядролық энергияны жұмыс істеуге қолдану біздің дәуірдің өте маңызды белгісі. Бірақ, ядролық энергия механикалық жұмысқа тікелей ауыспайды, тек жылу арқылы жүзеге асады. Осыған байланысты механикалық жұмыс пен жылулық энергияның өзара айналу заңдарын зерттеу өте маңызды мәселелерге жатады.

Механикалық және жылулық заңдарын зерттейтін физика бөлімі ретінде термодинамика тарихта дамыды. Қазіргі заманда термодинамика жылулық энергия мен энергияның басқа түрлерімен (химиялық, электрлік, ядролық және т.б.) байланысын зерттейтін жалпы заңдарын қарастырады.

Механикалық және жылулық энергияны термодинамиканың бірінші бастамасы (энергияның сақталу заңы, 6.3 бап) байланыстырады.



Жүйеге  $dQ$  жылу мөлшерін бергенде, оның күйі өзгереді және ол  $dA$  жұмыс атқарады. Онда энергияның сақталу заңы ((6.4) формула) бойынша істелген жұмыс пен жүйенің ішкі энергиясының өзгеруінің қосындысы берілген жылу мөлшеріне тең болады:

$$dQ = dU + dA,$$

мұндағы  $dA = pdV$ .

Бұл формуланы мына түрде жазуға болады:

$$dU = dQ - dA.$$

Егер жүйенің күйі макроскоптық өзгеріске ұшыраса, онда барлық  $dQ$  мен  $dA$ -ның қосындысын алу қажет, сондықтан жүйе бірінші күйден екіншіге өткенде ішкі энергиясының өзгерісін былай есептейді:

$$\int_1^2 dU = \int_1^2 dQ - \int_1^2 dA \quad (7.3)$$

Мұнда берілген жылу мөлшері мен жүйенің істеген (немесе үстінен істелген) жұмысы жүйенің бірінші күйден екіншіге өту жолына тәуелді болады. Ал ішкі энергияның  $dU$  өзгеруі өту жолына тәуелді емес, тек бастапқы және соңғы күйлерімен анықталады. Сондықтан (7.3)-тендеуді былай жазуға болады:

$$\int_1^2 dU = U_2 - U_1 = \int_1^2 dQ - \int_1^2 dA,$$

бірақ бұл тендеуді

$$\int_1^2 dU = U_2 - U_1 = \int_1^2 dQ - \int_1^2 dA = (Q_2 - Q_1) - (A_2 - A_1)$$

деп жазуға болмайды.

Осыған орай, әр күйдегі жүйе ішкі энергияның белгілі бір мәніне ие, бірақ ол белгілі жылу мөлшері мен жұмысқа ие екен деуге болмайды. Сондықтан,  $Q$  жылу және  $A$  жұмыс жүйенің өзгеру процесінің функциясы болады, күйінің функциясы болмайды. Математикалық  $dQ$  мен  $dA$  толық дифференциал болмайтынын көрсетеді, ал  $dU$  толық дифференциал болады.

Енді кері процесті, жылудың механикалық жұмысқа айналуын қарастырайық. Температурасы жоғарғы денеден температурасы төменгі денеге берілетін энергияны, мысалы, денелердің түйіскенінде



немесе сәулеленуінде – жылу мөлшері деп аталатынын айтып кеттік. Бұлай энергияның берілуінде жұмыс атқарылмайды, себебі денелердің қозғалысы болмайды. Мұнда жылу берілген дененің тек ішкі энергиясы өседі, сонымен температуралары теңелгеннен кейін, жылу-алмасу процесі тоқталады. Бірақ жылу берілгенде дене ұлғаятын болса, онда ол жұмыс істейді. Энергияның сақталу заңы бойынша бұл жұмыс мынаған тең болады:

$$dA = dQ - dU ,$$

мұндағы  $dU$  – ішкі энергияның өзгерісі.

Жұмыстың ең үлкен мәні изотермдік процесте істеледі, сонда ғана  $dA = dQ$ . Бұдан артық жұмыстың істелуі мүмкін емес. Сондықтан, максимал жұмыс атқару үшін, ұлғаятын денемен және жылу көзінің арасында температура айырмасы болмауы керек. Егер жылу көзі мен дене арасында температура айырмасы болмаса, онда жылу берілмейтіні мәлім. Бірақ жылудың берілуі үшін температураның өте кіші, мәні шексіз аз айырымы жеткілікті, сонда ғана изотермдік шарттар сақталады. Бұндай шарттар жылу берілу процесінің шексіз баяу өтуін талап етеді, демек процесс қайтымды болады.

### 7.3. Циклдік процестер. Цикл жұмысы

Бірсыпыра күйлері өзгерістерге ұшырығаннан кейін жүйе алғашқы күйіне қайтып оралатын процестердің маңызы зор. Бұл процестерді *циклдік* немесе *дөңгелек* деп атайды, онда ішкі энергияның өзгерісі нөлге тең:

$$\oint dU = 0 .$$

Бірақ бұл  $Q$  мен  $A$ -ның ноль болатынын дәлелдемейді. Циклдік процесте дене біраз мөлшерде жылуды алып немесе беріп, жұмыс істеуі мүмкін, бірақ ішкі энергияның өзгерісі болмайды.

Бұл жағдайда термодинамиканың бірінші бастамасы былай жазылады:

$$\oint dQ = \oint dA ,$$

мұндағы  $\oint$  – түйықталған контур бойынша интегралдың белгісі.

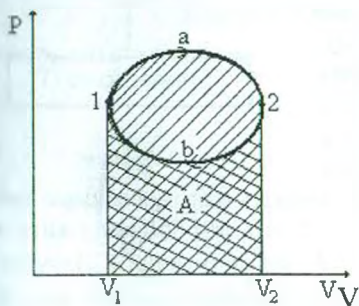
Термодинамиканың бірінші заңы тепе-теңдік және теңдіксіз процестерге бірдей қолданылады. Бірақ термодинамиканың бірінші бастамасы жүйенің күйінің өзгеру процесінің бағытын анықтамайды. Бірінші бастаманың көзқарасы бойынша, мысалы, жылу ыстығырақ денеден суығы-

ракка да, суық денеден ыстыққа да оздігінен (сыртқы әсерсіз) берілуі мүмкін. Әйтеуір, бір денеден алынып екіншіге берілген жылу мөлшері бір-біріне тең болса болды. Сондықтан, термодинамиканың бірінші бастамасынан табиғаттағы процестердің қайтымсыздығы анықталмайды.

Жоғарыда айтылғандардан жылудың механикалық жұмысқа айналуы жұмыс істейтін денеге жылудың бір қайтара берілуінде орындалуы мүмкін. Бірақ, техникалық қолдануға бұлай жылуды механикалық жұмысқа айналдыру тәсілі жарамайды. Жылуды жұмысқа айналдыратын нақты қондырғылар циклді істеуі қажет, себебі ондағы жылу беру және оны жұмысқа түрлендірілуі периодты қайталанады. Бұл үшін жұмыс атқаратын дене, жылу алғаннан кейін, алғашқы күйіне қайтып, қайтадан процесті бастауы керек. Демек, ол *дөңгелек процес*тер жасауы қажет.

Нәтижесінде бірсыпыра өзгерістерге ұшырағаннан кейін алғашқы күйі қайталанатын, жүйенің күйінің өзгерістерінің жиынтығы *цикл* деп аталады.

$p - V$  – диаграммада дөңгелек процесс (цикл) түйықталған  $1a2b1$  қисықпен кескінделген (7.1-сурет). Циклдің  $1a2$  бөлігіндегі жұмыс оң және сан жағынан алғанда осы қисықтың астындағы  $1a2V_2V_1$  ауданға (оң жаққа көлбей штрихталған) тең болады. Циклдің  $1b2$  бөлігіндегі жұмыс теріс және сан жағынан алғанда осы қисықтың астындағы  $2b1V_1V_2$  ауданға (сол жаққа көлбей штрихталған) тең. Демек толық циклде істелген жұмыс сан жағынан  $1a2b1$  қисықпен қоршалған ауданға тең болады.



7.1-сурет

Оте маңызды сұрақ: жылу көзінен алынған жылу мөлшеріне тең жұмыс циклдік процесте істеле ме? Бір қарағанда бұл сұраққа “ия” деп жауап беруге болатындай. Себебі, цикл нәтижесінде жұмыс істеген дене алғашқы күйіне қайтып оралады, оның ішкі энергиясы өзгермейді және жұмысы жұтылған жылуға тең болуы керек. Шындығында, көптеген тәжірибелер нәтижесі бұған теріс жауап бергізеді.

Осыған жауапты 1854 жылы В.Томсон (Кельвин) мына түрде берді. “*Басқа денеден немесе денелерде қандай да бір өзгерістер болмай, жалғыз-ақ нәтижесі кез келген денеден алынған жылуды толығынан механикалық жұмысқа айналдыратын циклдік процесті жүзеге асыру мүмкін емес*”. Бұл жауапты Кельвин принципі дейді.

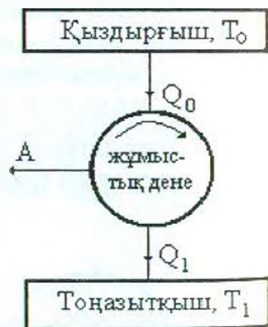
Олай болса, циклдік процесте жылу қорынан алынған жылу мөлшерінің жұмысқа айналуының міндетті шарты, осы айналу кезінде төңірегіндегі басқа денелердің күйінің өзгеруі болады. Мұнсыз жылу жұмысқа айналуы мүмкін емес екен. Ендеше, жылуды жұмысқа айналдыратын процесте жылу қоры мен жұмыс істейтін денеден басқа үшінші дененің де қатысуы қажет.

Мөлшері  $Q_0$  жылуды жұмысқа айналдыру үшін, оны температурасы  $T_0$  жылу қорынан алып, одан температурасы ( $T < T_0$ ) төменгі денеге беру керек. Бірақ мұндай тікелей жылу алмасу жұмыс істетпейтінін біз білеміз. Сондықтан мұндай алмасу процесі тікелей емес, ұлғая, жол-жөнскей механикалық жұмыс істеп, қайтадан алғашқы күйіне қайтып оралатын басқа дене арқылы жүзеге асырылады. Осы денені жұмыстық дене, жылу қорын (көзін) – қыздырғыш, ал жылу берілетін температурасы төменгі денені тоңазытқыш деп атайды (7.2-сурет). Осы тоңазытқыш Кельвин принципінде айтылған “басқа дене” болады. Тоңазытқыш өзінше ешқандай жұмыс істемейді, бірақ ол өте қажетті, себебі оған жұмыстық дене  $Q$  жылу беруі керек.

Циклдік процесс бойынша жұмыс істейтін машинада температуралары әр түрлі екі дененің қатысуының қажеттігі Карно принципі деп аталады.

Циклдік, дөңгелек процесте жұмыстық дене қыздырғыштан алған жылуы есебінен ұлғайып, жұмыс істеп, алғашқы күйіне оралуы қажет. Ондай болса, жұмыстық дене ұлғая және жұмыс істеп, мысалы (7.1-сурет) бірнеше күйлерден өтеді (1a2 қисық). Бірақ оны алғашқы күйіне келтіру үшін, сығу қажет (1b2 қисық). Онда жұмыстық дененің үстінен жұмыс істелуі керек. Бірақ жұмыстық дененің ұлғайғандағы істеген жұмысынан бұл жұмыс кем болады. Сығылу кезінде жұмыстық дене 1b2 қисығы бойында жатқан күйлер арқылы өтеді, бұл күйлер  $p - V$ -диаграммада (7.1-сурет) ұлғаюымен салыстырғанда төменгі температураларға сәйкес келеді. Олай болса, сығылу алдында жұмыстық дене суытылуы қажет, демек одан біршама жылу мөлшерін алып, тоңазытқышқа беру керек. Осыдан, жылу машинасының циклдік жұмыс істеуін тек жылу қоры мен жұмыстық дене қанағаттандырмайтынын байқаймыз (7.2-сурет).

Егер тек жұмыстық дене мен жылу қоры ғана бойынша жылу машинасы істейтін болса, онда жұмыс орындалу үшін шексіз жылу қоры ретінде теңіздердің суларын, атмосфераны пайдалануға болар



7.2-сурет

еді. Қоршаған ортада қандай да бір өзгеріссіз, жалғыз-ақ нәтижесі осындай жылу қорынан алынған жылу мөлшерін толығынан механикалық жұмысқа айналдырып, жұмыс істейтін машина *екінші текті мәңгілік қозғалтқышы* (двигателі) деп аталады. Бұл машинаның жұмыс істеуі энергияның сақталу заңына қайшы болмайды, себебі жылудың есебінен жұмыс істеледі. Бірақ, тәжірибеден белгілі, мұндай машинаны жасау мүмкін емес. Циклдік жылу машинасы жұмыс істеу үшін міндетті түрде тоңазытқыш қажет, демек қыздырғыштан температурасы төменгі дене болуы керек.

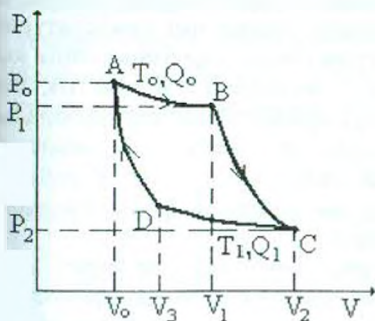
## 7.4. Карно циклі. Карно циклінің пайдалы әсер коэффициенті

Денеден алынған жылудың ең үлкен мөлшерін жұмысқа айналдыратын дөңгелек процесті қарастырайық. Мұндай процесті жүзеге асыру үшін үш дене (7.2-сурет) қажет:

- 1) жылу қоры одан (қыздырғыш) жылу алынады;
- 2) тоңазытқыш, суық дене, оған жылу беріледі;
- 3) жұмыстық дене, оның көмегімен жылу беріліп және жұмыс істеледі. Қыздырғыш пен тоңазытқыштың жылу сыйымдылықтары соншалықты үлкен, олардың біреуінен алынған, екіншісі қабылдаған жылу температураларын өзгертпейді.

### 7.4.1. Карно циклі

$P_0$  қысымға дейін сығылған жұмыстық дене қыздырғышпен түйістірілген, демек оның температурасы қыздырғыштыкімен бірдей  $T_0$  (7.3-сурет). Жылуөткізгіштік процесі байқалмайды, себебі температура айырмасы жоқ.



7.3-сурет

Жұмыстық дене ұлғайып, (6.1-сурет) мысалы поршеньді ығыстырады, қыздырғышпен контактісі үзілмейді, демек температурасы тұрақты  $T_0$ . Сондықтан, ұлғаю процесі изотермдік ( $AB$  қисығы 7.3-суретте). Бұл кезде қыздырғыштан алынған жылу есебінен жұмыс істелді, бірақ қыздырғыш өзінің жылу сыйымдылығы үлкен болғандықтан температурасын өзгертпейді.

Енді жұмыстық дене алған жылуды тоңазытқышқа беруі керек.



Изотермдік ұлғайған жұмыстық дененің  $T_0$  температурасы тоңазытқыштың  $T_1$  температурасынан жоғары, демек  $T_0 > T_1$ , тікелей оларды түйістіруге болмайды, себебі бұл кезде берілген жылудың пайдалы жұмысы болмайды. Сондықтан жұмыстық денені алдымен тоңазытқыштың  $T_1$  температурасына дейін суытып, содан кейін оларды түйістіру керек (7.2-сурет). Ол үшін жұмыстық денені қыздырғыштан ажыратып, оған адиабаттық ұлғаюына мүмкіндік жасау қажет. Сонда адиабаттық ұлғайғанда, оның температурасы төмендеп, тоңазытқыштың  $T_1$  температурасымен теңеледі ( $BC$  қисығы 7.3-суретте). Адиабаттық ұлғайған дене суйтыны бізге белгілі.

Бұл кезде жұмыстық дене ұлғайып, мысалы, поршеньді жылжытып, қосымша механикалық жұмыс істейді (7.3-сурет). Осылай суытылған жұмыстық денені тоңазытқышпен түйістіреді. Осымен циклдің бірінші жартысы аяқталады, мұнда қыздырғыштан алынған жылудың есебінен жұмыстық дене тиімді жұмыс атқарды.

Енді жұмыстық дене алғашқы күйіне қайтып оралуы қажет, демек бастапқы қысымы мен температурасын қалпына келтіру керек. Сонда жұмыстық дене сығылып, қайтадан қыздырғышпен түйісе алады. Мұндай контакт тікелей жүзеге асырылмайды, себебі жұмыстық дененің температурасы қыздырғыштан төмен. Сондықтан жұмыстық дененің алғашқы күйіне оралуы да екі сатымен өтеді. Алдымен жұмыстық денені тоңазытқыштан ажыратпай сығады, демек сығылу процесі изотермдік ( $CD$  қисығы 7.3-суретте). Содан кейін оны тоңазытқыштан ажыратып, температурасын қыздырғыштың температурасына жеткізгенге дейін қосымша адиабаттық сығады ( $DA$  қисығы 7.3-суретте).

Адиабаттық сығылуда дененің температурасы көтерілетінін білеміз (6.7.2 бап). Бұл кезде дененің үстінен істелген сыртқы жұмыстың әсерінен, ол қызады. Адиабаттық сығылу процесінің температурасы жұмыстық дененің алғашқы температурасымен теңелгенде, оны қыздырғышпен түйістіреді, сонымен цикл аяқталады. Жұмыстық дене өзінің алғашқы күйіне оралады, яғни бұл процесті қайталауға болады.

Осы сипатталған дөңгелек процесс екі изотермдік және екі адиабаттық ұлғаю мен сығылу процестерінен құралады. Ұлғайғанда жұмыстық дене тиімді жұмыс істейді, ал үстінен сыртқы күштердің істеген жұмысы оның сығылуына әкеледі.

Қарастырған дөңгелек процесте температуралары әр түрлі денелер түйістірілмейді, демек қайтымсыз жылуөткізгіштік процестерге мүмкіндік болмайды. Сондықтан, цикл түгелімен қайтымды жолмен өткізілуі керек, ондағы өзгерістер жылдамдығы тіпті шексіз аз болуы қажет, процестер өте баяу өтуі керек, сонда бұл процестерді квазистатикалық деуге болады.



Осы айтылған циклді 1824 ж. француз ғалымы Саади Карно идеал жылу машинасының жұмыс істеуін қарастырғанда қолданған. Сондықтан бұл циклді *Карно циклі* деп атайды. Жұмыстық дене ретінде бұл машинада идеал газ пайдаланған. Мұндай машинада жылудың қоршаған ортаға таралып, жойылуы мүлдем жоқ деп есептеледі.

Карно цикліндегі қыздырғыштан алынған жылудың қандай үлесі жұмысқа айналатынын есептейік. Жұмыстық дене ретінде 1 моль идеал газды аламыз және оның  $A$  нүктесіндегі (7.3-сурет) алғашқы күйі  $P_0$  қысым және  $V_0$  көлеммен сипатталады. Газдың  $T_0 = P_0 V_0 / R$  температурасы шарт бойынша қыздырғыштыкімен бірдей. Тоңазытқыштың температурасын  $T_1$  деп белгілейміз. Сонымен,  $T_0 > T_1$ .

Алғашқы күйде жұмыстық дене қыздырғышпен түйістірілген. Дөңгелек процестің бірінші кезеңінде идеал газ изотермдік  $V_1$  көлемге дейін ұлғаяды. Онда оның қысымы  $p_1$  мәніне дейін төмендейді (7.3-суреттегі  $B$  нүктесі), оң таңбалы  $A_1$  жұмыс істеледі:

$$A_1 = RT_0 \ln \frac{V_1}{V_0} = Q_0, \quad (7.4)$$

мұндағы  $Q_0$  – жұмыстық дененің, демек идеал газдың қыздырғыштан алған жылу мөлшері.

Осы  $Q_0$  жылу есебінен  $A_1$  жұмыс істелді.

Циклдің екінші кезеңінде газ қыздырғыштан ажыратылады және оның одан әрі ұлғаюы адиабатты өтеді, бұл кезде газ суыйды. Газдың температурасы тоңазытқыштыкіне жеткенде, демек  $T_1$ -ге тең болғанда, адиабаттық ұлғайтуды тоқтатады. Адиабаттық ұлғаюындағы газдың көлемін (6.50)-ші теңдеуді қолданып табамыз:

$$T_0 V_1^{\gamma-1} = T_1 V_2^{\gamma-1}, \quad (7.5)$$

осыдан мына қатынас шығады:

$$\left( \frac{V_2}{V_1} \right)^{\gamma-1} = \frac{T_0}{T_1}. \quad (7.6)$$

Адиабаттың бойымен қысым  $p_2$ -дейін өзгереді ( $C$  нүктесі, 7.3-сурет). Осы екінші кезеңде істелген жұмыс (6.56) өрнек бойынша анықталады:

$$A_2 = \frac{RT}{\gamma - 1} \left[ 1 - \left( \frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma - 1} \right] = \frac{R(T_0 - T_1)}{\gamma - 1}. \quad (7.7)$$

Циклдік процестің үшінші кезеңінде газ сыртқы күштердің әсерінен тоңазытқыштың  $T_1$  температурасында изотермдік  $V_2$  көлемнен  $V_3$ -ке дейін сығылады. Бұл кезде газдың үстінен істелген жұмыс мынаған тең болады:

$$A_3 = RT_1 \ln \frac{V_3}{V_2} = -RT_2 \ln \frac{V_2}{V_3} = Q_1. \quad (7.8)$$

Газдың осы 2 күйден 3 күйге ауысқандағы үстінен істелген  $A_3$  жұмысы есебінен  $Q_1$  жылу бөлініп, түйістірілген тоңазытқышқа беріледі.

Алғашқы күйіне оралу үшін газдың өтетін ең соңғы кезеңі адиабаттық сығылу, онда газ 3 күйден алғашқы көлемі  $V_0$ , қысымы  $P_0$ , температурасы  $T_0$ -ге жетуі қажет. Үшінші кезеңде газ  $V_3$  көлемге дейін сығылған, онда мына шарт орындалады:

$$\left( \frac{V_3}{V_0} \right)^{\gamma - 1} = \frac{T_0}{T_1}, \quad (7.9)$$

себебі  $T_1 V_3^{\gamma - 1} = T_0 V_0^{\gamma - 1}$ .

Циклдің соңғы адиабаттық сығылу кезеңіндегі істелген жұмысы

$$A_4 = \frac{R(T_1 - T_0)}{\gamma - 1} = -\frac{R(T_0 - T_1)}{\gamma - 1}. \quad (7.10)$$

Сонымен газ өзінің алғашқы күйіне оралады, Карно циклі аяқталады, енді процесс қайталуына дайын.

Циклдің нәтижесі қандай? Жылуды механикалық жұмысқа айналдыру мақсаты орындалды ма?

Ақырында газдың өзі істеген және үстінен істелген жұмыстары мынаған тең:

$$A = A_1 + A_2 + A_3 + A_4.$$

Осы теңдеуді (7.4), (7.7), (7.8) және (7.10) өрнектердегі мәндерін қойып, түрлендіреміз:

$$A = RT_0 \ln \frac{V_1}{V_0} + \frac{R(T_0 - T_1)}{\gamma - 1} - RT_2 \ln \frac{V_2}{V_3} - \frac{R(T_0 - T_1)}{\gamma - 1} =$$

$$= RT_0 \ln \frac{V_1}{V_0} - RT_2 \ln \frac{V_2}{V_3}$$

(7.6) және (7.9)-шы теңдеулерден

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_0} \text{ немесе } \frac{V_1}{V_0} = \frac{V_2}{V_3} \text{ кереміз.}$$

Онда

$$\ln \frac{V_1}{V_0} = \ln \frac{V_2}{V_3} = \ln r, \quad (7.11)$$

мұндағы  $V_1 > V_0$  және  $V_2 > V_3$ , демек  $\ln r > 0$ .

Сондықтан, цикл бойынша істелетін жұмыс мынаған тең болады:

$$A = R(T_0 - T_1) \ln r, \quad (7.12)$$

мұндағы  $T_0 > T_1$ , демек  $A > 0$ .

Сонымен, газдың ұлғаюындағы істеген жұмысы, оның сығылуына жұмсалған сыртқы күштердің жұмысынан үлкен (артық). Қыздырғыштан алған жылудың есебінен жұмыстық дене (идеал газ) тиімді жұмыс істеді. Бірақ бұл жұмыс қыздырғыштан алған  $Q_0$  жылу мөлшеріне тең болмайды.

Қыздырғыштын

$$Q_0 = RT_0 \ln \frac{V_1}{V_0}$$

$Q_0$  жылу мөлшерінен алынған  $Q_1$  бөлігіне тең жылу

$$Q_1 = RT_1 \ln \frac{V_3}{V_2},$$

газдың  $V_2$  көлемнен  $V_3$ -ке дейін изотермдік сығылғанда тоңазытқышқа беріледі. Сондықтан пайдалы жұмысқа жылудың тек бір бөлігі ғана түрлендіріледі, ол мынаған тең:

$$Q_0 - Q_1 = R(T_0 - T_1) \ln r = A \quad (7.13)$$

АВСДА қисықтың ауданы (7.3-сурет) осы А жұмыстың сандық мәнін графиктік түрде анықтайды.

Жылудың жұмысқа түрлендірілуінің жұмыстың жылуға айналу процесінен айырмасы бар. Механикалық жұмыс белгілі бір жағдайларда толығымен жылуға айналуы мүмкін. Ал жылудың тек бір бөлігі ғана жұмысқа айналады.

(7.4) және (7.8) өрнектерді былай жазуға болады:

$$\frac{Q_0}{T_0} = R \ln \frac{V_1}{V_0}, \quad -\frac{Q_1}{T_1} = R \ln \frac{V_2}{V_3}$$

Осы теңдеулерді қосып және (7.11)-ді ескеріп, келесі қатынасты табуға болады:

$$\frac{Q_0}{T_0} - \frac{Q_1}{T_1} = 0,$$

осыдан

$$\frac{Q_0}{T_0} = \frac{Q_1}{T_1}, \quad (7.14)$$

демек термодинамикада *оте маңызды* қатынас алынады.

#### 7.4.2. Карно циклінің пайдалы әсер коэффициенті

Карно цикліндегі процестерді талдау негізінде қыздырғыштан алынған жылуды толығымен механикалық жұмысқа айналдыра алмайтыны дәлелденеді. Бұл жылу бөлігі міндетті түрде тоңазытқышқа берілуі қажет, демек қыздырғыштан температурасы төмен денеге.

Егер қыздырғыштан жұмыстық дененің алған жылуы  $Q_0$ , ал жұмысқа осы жылудың  $Q_0 - Q_1$  бөлігі айналса, онда

$$\eta = \frac{Q_0 - Q_1}{Q_0} \quad (7.15)$$

қатынас циклдік процестің немесе осы процесс бойынша жұмыс істейтін машинаның *пайдалы әсер коэффициенті* болады. Карно циклінің пайдалы әсер коэффициенті (7.14)-ші формуланы ескерсек, былай анықталады:

$$\eta = \frac{Q_0 - Q_1}{Q_0} = 1 - \frac{Q_1}{Q_0} = 1 - \frac{T_0}{T_1}. \quad (7.16)$$

Осыдан пайдалы әсер коэффициенті ( $n.ә.к$ ) әрқашан бірден кіші ( $\eta < 1$ ) және қыздырғыш пен тоңазытқыштың температураларының қатынасына тәуелді.

(7.16)-шы теңдеу бойынша анықталатын  $n.ә.к$ -нен жоғарыны алу мүмкін емес. Себебі Карно циклінде температуралары әр түрлі денелер бір-бірімен ешқашанда түйістірілмейді, демек қайтымсыз жылу-өткізгіштік процестеріне мүмкіндік болғызбайды. Жұмыстық дененің көлемінің өзгеруі қайтымды жолдармен өтеді. Бұл жолдарда максимум жұмыс істеледі, демек жылулық энергияның пайдалануының ең тиімді шарттары орындалады.

### 7.4.3. Карно теоремалары

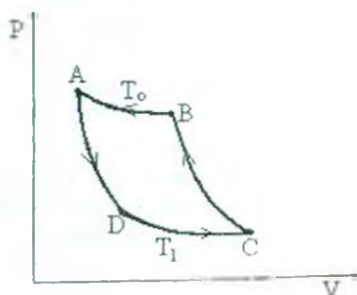
(7.16)-шы формуладан байқағанымыз, *Карно циклінің пайдалы әсер коэффициенті ( $n.ә.к$ ) жұмыстық дененің тегіне тәуелді емес, ол тек қана қыздырғыш пен тоңазытқыштың температураларына тәуелді*. Бұл тұжырымды С.Карно 1824 ж. дәлелдеген. Осы айтылғанды кейбірде Карноның бірінші теоремасы дейді.

*Қыздырғыш және тоңазытқыштың белгілі температуралар мәндерінде жұмыс істейтін жылулық машинаның пайдалы әсер коэффициенті ( $n.ә.к.-ті$ ), сондай жағдайларда істейтін қайтымды Карно циклі бойынша машинаның  $n.ә.к.-нен$  әрқашан кіші болады*. Бұны да Карноның теоремасы деп атайды.

Біз жұмыстық дене ретінде идеал газды алдық, себебі оның күйінің теңдеуі белгілі. Карно циклі бойынша жұмыс істейтін машинаның пайдалы әсер коэффициенті максимал, демек ең жоғарғы мәнде болады, себебі Карноның циклдік процесі қайтымды, сондықтан  $\eta_{\text{қайтымсыз}} < \eta_{\text{қайтымды}}$ .

### 7.4.4. Тоңазытқыш машинасы

Егер қайтымды процесті кері бағытта өткізетін болса, онда осы процеске қатысқан дене, тура сол алдында өткен күйлерді басып өтеді, бірақ кері бағытта. Қайтымды Карно цикліне қатысты бұл айтылған бойынша, жылу қыздырғыштан тоңазытқышқа емес, керісінше тоңазытқыштан қыздырғышқа берілуі керек. Онда кері бағытта өтетін Карно цикліндегі  $A$  күйдегі жұмыстық дене  $D$  нүкте



7.4-сурет



анықтайтын күйге дейін адиабаттық ұлғаяды (7.4-сурет). Тура циклде процесс изотермдік ұлғаюдан басталады (7.3-сурет). Содан кейін газдың изотермдік ұлғаю  $C$  нүктеде тоқтайды. Циклдің осы алғашқы кезеңінде жұмыстық дене ұлғайып, жұмыс істейді. Циклдің екінші жартысында  $CB$  адиабат және  $BA$  изотерм бойымен жұмыстық дене сығылады. Бұл кезде дененің үстінен сыртқы күштер әсерінен сығылу жұмысы атқарылады. Циклдің бірінші жартысында дененің өзі істеген жұмысынан бұл сығылу жұмысы үлкен. Сондықтан Карноның кері циклінің нәтижесі болып, сырттан істелген пайдалы жұмыс емес, тоназытқыштан қыздырғышқа жылудың берілісі болады, демек жылу суығырақ денеден ыстығырақ денеге беріледі.

Егер тура Карно циклі бойынша істейтін қондырғы жылуды механикалық жұмысқа айналдыратын болса, онда Карноның кері циклі бойынша істейтін машина жылуды суығырақ денеден ыстығырақ денеге береді. Бұндай машина *тоназытқыш* деп аталады. Осы тоназытқыш машинаның көмегімен сыртқы механикалық жұмыс есебінен жылу суығырақ денеден алынып, температурасы жоғарғы денеге беріледі.

#### 7.4.5. Еркін энергия

Карно циклінің бірінші жартысында жұмыстық дене алдымен изотермдік, содан кейін адиабаттық ұлғайып жұмыс істейді.

Адиабаттық процесте жұмыс ішкі энергияның есебінен істеледі және бұл жұмыс ішкі энергияның кемуіне тең, демек  $dA = -dU$ .

Изотермдік процесте жұмыстық дененің температурасы өзгермейді, сондықтан молекулалық қозғалыстың кинетикалық энергиясымен байланысты ішкі энергияның бөлігі механикалық жұмысқа айналмайды. Осы жағдай дененің жалпы энергиясын жұмысқа айнала алатын бөлігінен ажыратуды талап етеді.

Мысалы, *изотермдік қайтымды сығылу және ұлғаю* процестері өтетін газды қарастырайық. Ол үшін газды термостатқа орналастырайық, демек оны жылу сыйымдылығы үлкен температурасы тұрақты денемен түйістірейік. Газ ұлғайып, жұмыс істей алады, онда термостат пен газдан құралған жүйе энергияға ие. Белгілі жағдайларда механикалық жұмысқа айналдыруға болатын жүйенің энергиясының бөлігін *еркін энергия* деп атайды.

Олай болса, жүйе еркін энергиясынан артық жұмыс істей алмайды.

Механикада дененің энергиясы потенциалдық және кинетикалық энергияның қосындысына тең болады. Макроскоптық денелердің энергиясының осы екі түрі толығымен механикалық жұмысқа айналуы мүмкін. Ал молекулалық жүйенің ішкі энергиясы толығымен жұмысқа айналмайды.

Сондықтан изотермдік процестегі істелетін жұмысты ішкі энергия сипаттамайды. Егер адиабаттық процесте жүйенің жұмыс істеуге қабілеттілігін білуіміз керек болса, онда оның ішкі энергиясын анықтаймыз. Себебі *адиабаттық* процесте істелген жұмыс ішкі энергияның өзгеруіне тең болады. Еркін энергия жүйенің *изотермдік* күйі өзгергендегі жұмысқа қабілеттілігін сипаттайды.

Өзі орныққан күйден қайтымды біз қалап алған алғашқы күйге дейін жүйе изотермді күйін өзгерткенде істелген жұмысымен еркін энергиясы өлшенеді. Жүйенің алғашқы күйінде еркін энергия нольге тең деп алынған (санақ басы).

Егер жүйенің еркін энергиясын  $F$  деп белгілесек, онда қайтымды изотермдік процесте жүйенің істеген  $dA$  жұмысы

$$dA = -dF. \quad (7.17)$$

Жүйенің изотермдік ұлғаюындағы істеген жұмысы оң болғанда, оның еркін энергиясы кемитінін мұндағы (-) минус таңба белгілейді. Керісінше, күштердің әсерінен дене сығылғында (жұмыс теріс), еркін энергиясы өседі. Мысалы, идеал газ  $V_1$  көлемнен изотермді  $V_2$ -ге дейін ұлғайса, онда бір моль газдың істеген жұмысы мынаған тең:

$$A = RT \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (7.18)$$

(7.17)-нің оң жағы бір моль идеал газ изотермді ұлғайғанда еркін энергияның кемуін анықтайды. Неғұрлым газ қатты сығылған, демек соғұрлым оның көлемі кіші, газдың белгілі массасының еркін энергиясы жоғары.

Идеал газдың ішкі энергиясы алып тұрған көлеміне тәуелді емес, бірдей температурада баллондағы сығылған газдың ішкі энергиясы, тура сондай сығылмаған газдікіне тең болады. Бірақ сығылған газдың еркін энергиясы жоғары, себебі ол изотермдік ұлғайғанда көбірек жұмыс істей алады.

Егер көлемнің изотермдік өзгеруі қайтымсыз болса, ондағы істелген жұмысы қайтымды процеспен салыстырғанда кіші болады, еркін энергияның өзгерісі істелген жұмыстан үлкен, сондықтан (7.18)-шы өрнекті былай жазады:

$$dA \leq dF,$$

мұндағы теңсіздік белгісі қайтымсыз, ал теңдік белгісі қайтымды процеске қатысты.

Еркін энергияның өзгеруі жұмыстың істелуімен байланыссыз жағдайларда да кездеседі.

Мысалы, идеал газ бос қуысқа (вакуумға) кеңітін болса, онда ешқандай жұмыс істелмейді. Газдың температурасы мен ішкі энергиясы өзгермейді. Бірақ еркін энергиясы кемиді, газ істей алатын жұмыста кемиді. Бұның себебі бос қуысқа ұлғайған газдың процесі изотермдік болғанымен, ол толығымен қайтымсыз.

Еркін энергия дененің күйін сипаттайтынын айтқанбыз. Демек дене бір күйден екіншіге қайтымды изотермдік өткенде, оның еркін энергиясының өзгерісі өту жолына тәуелді емес, тек бастапқы және соңғы күйлеріндегі мәндерімен анықталады. Бұл изотермдік қайтымды процесте жұмыс нольге тең болатынын көрсетеді.

Шынында, дене 1 күйден 2 күйге әр түрлі жолдармен изотермді өтуі мүмкін, бірінші жолда  $A_1$ , екінші жолда  $A_2$  жұмыс істеп. Бұл жағдайда біз денені 1 күйден 2-шіге бір жолмен өткізіп, дөңгелек процесс жасап, басқа жолмен қайтып келуімізге болады. Мұндағы істелген жалпы жұмыс  $A_1 - A_2 = 0$ , сондықтан

$$A_1 = A_2.$$

Олай болса, дененің істеген жұмысы тек оның бастапқы және соңғы күйлеріне тәуелді. Сондықтан, еркін энергия *күй функциясы* болады.

## 7.5. Энтропия. Термодинамиканың екінші бастамасы

### 7.5.1. Энтропия. Энтропия күй функциясы

Дөңгелек Карно процесіндегі жұмыстық дененің күйінің өзгерісін қарастырайық.  $P_0$  қысым және  $T_0$  температурамен сипатталатын жұмыстық денені алғашқы  $A$  күйінен алдымен изотермдік, содан кейін адиабаттық ұлғайтып,  $C$  күйге өткіздік. Осы  $C$  күйде оның температурасы тоңазытқыштыкімен теңелді. Жұмыстық дененің  $C$  күйден кері  $A$  күйге оралуы, бірінші соңынан бірі өткізілген екі изотермдік және адиабаттық сығылу арқылы жүзеге асырылды. Алғашқы күйіне қайту кезінде жұмыстық дененің шығарған жылуы  $Q_1$  қыздырғыштан алған  $Q_0$ -дан кіші, демек  $Q_1 < Q_0$ . Сондықтан дененің  $A$  күйден  $C$  күйге тура өтуіндегі жұтылған, оның  $C$  күйден  $A$ -ға қайтуындағы шығарған жылу мөлшерлері тең болмайды. Бұл екі процестің әр түрлі жолдармен (7.3-сурет) өтуіне байланысты: бірінші кезеңдегі ( $A$ -дан  $C$ -ға) ұлғаю процесі екінші кезеңдегі сығылу процесінің ( $C$ -дан  $A$ -ға) қысымынан жоғары жағдайда өтеді.

Осыдан өте маңызды қорытынды шығады.

Бір күйден екінші күйге өту кезінде денеге берілген немесе одан

алынған жылу мөлшері олардың бастапқы және соңғы күйлеріне емес, сол өту жолдарының тәсілдеріне байланысты болады. Басқаша айтқанда,  $Q$  жылу мөлшері ішкі энергия немесе еркін энергия сияқты дененің күйінің функциясы болмайды. Бұл теродинамиканың бірінші бастамасынан белгілі. Онда  $dQ = dU + dA$ , себебі дененің  $dA$  жұмысы қандай жолмен атқарғанына байланысты, ал  $dU$  ішкі энергиясы оның күйі қалай өзгеретініне тәуелсіз болады.

Бұл айтылғаннан  $T_0$  температурада жұмыстық денеге берілген  $Q_0$  жылу мөлшері, оның  $T_1$  температурада тоңазытқышқа берген  $Q_1$  жылуына тең болмаса да ((7.13) формула), осы жылулардың жұтылу немесе берілу температураларына қатысы сан жағынан бір-біріне тең ((7.14) формула), бірақ таңбалары әр түрлі (қарама-қарсы), яғни:

$$\left| \frac{Q_0}{T_0} \right| = \left| \frac{Q_1}{T_1} \right|. \quad (7.19)$$

Мұндағы  $\frac{Q}{T}$  – қатынасын *келтірілген жылу* деп атайды. Онда

дөңгелек процесте жұмыстық дененің қабылдаған және одан берілген келтірілген жылулары тең болады ((7.19) формула).

Бұл жылуудың ерекшелігі физикада өте маңызды іргелі – *энтропия* деген шаманы анықтауға мүмкіндік береді. Осы шама барлық табиғатта өтетін процестерде, әсіресе жылу жұмысқа айналу процесінде ерекше роль атқарады. Энтропия (гректің  $\epsilon\eta\tau\rho\pi\acute{\alpha}$  – түрлендіру, айналу) деген ұғымды алғашқы ұсынған Рудольф Клаузиус. 1865 ж. осы ерекше күй функциясын атауға ұсынған.

Шарт бойынша  $dQ$  жылу оң таңбалы, егер ол жұтылса, және теріс таңбалы, егер жүйеден ол шығарылса. Егер жүйе күйінің өзгеру нәтижесінде  $A$  күйден  $B$  күйге қайтымды жолмен өтетін болса, онда келтірілген жылу мөлшерлерінің қосындысы, демек

$$\int_A^B \frac{dQ}{T}$$

$A$ -дан  $B$ -ға өту жолына тәуелді болмайды.

Дөңгелек процестің бастапқы және соңғы күйлері бірдей, сондықтан бұл интеграл нөлге тең болады:

$$\oint \frac{dQ}{T} = 0. \quad (7.20)$$



Кез келген дөңгелек процесте осы

$$\oint \frac{dQ}{T} \quad (7.21)$$

интеграл оң таңбалы шама болмайтынын дәлелдейік.

Күйінің өзгеру нәтижесінде  $G$  дене дөңгелек процесс атқарады делік. Процесс кезінде дене жылуды берді және өзі қабылдады, демек жұтты.  $G$  дененің шығарған жылуы жылусыйымдылығы өте үлкен температурасы  $T_0$  жылу резервуарына берілді делік. Бұл процесті қайтымды жолмен өткізуге болады, мысалы дөңгелек Карно циклін атқаратын қосымша дене арқылы. Онда  $G$  дене қосымша денеге қыздырғыш ретінде, ал резервуар – тоңазытқыш болады.

Карно циклін (7.3-сурет) қарастырғанда, біз айтып кеткенбіз  $T_0$  температурада  $G$  денеден алынған  $dQ_0$  жылу мөлшері және резервуарға  $T_1$  температурада берілген  $dQ_1$  жылу мөлшері бір-біріне тең болмайды, бірақ олардың сәйкес температураға қатынастары тең, демек

$$\frac{Q_0}{T_0} = \frac{Q_1}{T_1}.$$

Сондықтан

$$dQ_1 = \frac{T_1}{T_0} dQ_0. \quad (7.22)$$

Егер  $T_1 < T_0$ , резервуар тоңазытқыштың ролін атқарады, ал  $G$  дене - қыздырғыштың. Егер  $T_1 > T_0$  болса, онда резервуар мен  $G$  дененің ролдері ауысады.

$G$  дене дөңгелек процесті аяқтағанда, оның жоғалтқан жылу мөлшері (7.22)-ші өрнек бойынша былай анықталады:

$$\oint_{T_1} \frac{dQ_0}{T_0}.$$

Бірақ резервуардың жылу сыйымдылығы өте үлкен, сондықтан оның температурасы өзгермейді, демек  $T_1$ -ді интегралдың сыртына шығаруға болады:

$$T_1 \oint \frac{dQ_0}{T_0}.$$



Өткен процесс дөңгелек, сондықтан соңында ешқандай өзгерістер байқалмайды. Аралық денеде де дөңгелек процесс өтті, сондықтан онда да ешқандай өзгерістер болмайды.

Егер (7.21)-ші интеграл оң таңбалы болса, онда дененің жоғалтқан  $T_1 \oint \frac{dQ_0}{T_0}$  жылу мөлшері толығымен жұмысқа айналатын еді. Бірақ не  $G$  дене, не аралық дене өздерінің күйлерін өзгертпеді. Бұл жоғарыда айтылған Кельвиннің принципі бойынша мүмкін емес. Онда,  $\oint \frac{dQ_0}{T_0} > 0$  деген болжам да мүмкін болмайды.

(7.21)-ші интеграл терісте бола алмайды. Шынында, барлық өзгерістерді кері өткізсек, онда әр жылу мөлшері өзінің таңбасын өзгертеді. Егер тура процесте  $\oint \frac{dQ}{T} < 0$ , онда кері процесті бұл интеграл оң таңбалы болады, бірақ, біз айтып кеткендей, бұл мүмкін емес. Сондықтан, бұл интеграл *теріс таңбалы* бола алмайды. Егер интеграл не оң, не теріс бола алмаса, онда біз қарастырған *қайтымды дөңгелек процестер* үшін ол *нольге тең* болады, яғни

$$\oint \frac{dQ}{T} < 0. \quad (7.23)$$

Осыдан кез келген қайтымды дөңгелек емес процесте  $\int \frac{dQ}{T}$  интегралдың мәні процестің өту жолына тәуелді болмайды.

Онда процесті сипаттайтын *күй функциясы* болатын бір шама бар екен, оны  $S$  әрпімен белгілейік. Жүйе  $A$  күйден  $B$  күйге қайтымды өткенде, осы күй функциясының өзгерісі былай анықталады:

$$S_B - S_A = \int_A^B \frac{dQ}{T}. \quad (7.24)$$

(7.24)-ші теңдеу бойынша тек осы функцияның өзгерісін бір күйден екіншіге өткенде ғана анықтауға болады. Абсолюттік мәні анықталмайды. Бірақ бір күйді белгілеп, ондағы  $S$  функциясының мәнін *нольге тең* деп, сонымен жүйенің басқа күйлерін салыстыруға болады. Сондықтан, осы айтылғанды ескере отырып, (7.21)-ші формула бойынша анықталатын интегралға  $S$  функция тең дейміз, демек

$$S = \int \frac{dQ}{T}. \quad (7.25)$$

Осылай анықталған  $S$  шаманы *энтропия* деп атайды.

Практикада  $S$  шаманың өзін анықтамайды, тек жүйенің күйі өзгергенде энтропияның өзгерісін есептейді. Сонымен, энтропияның нолдік мәнін кез келген жүйенің күйі арқылы тағайындауға болады. Температураның абсолюттік нолі мәнінде энтропия нолге тең деп алынады.

Жүйеге шексіз аз  $dQ$  жылу берілгенде, оның энтропиясының өзгерісі былай анықталады:

$$dS = \frac{dQ}{T}. \quad (7.26)$$

Осы тендеудегі процестің функциясы болатын, толық дифференциал бола алмайтын  $dQ$  жылу мөлшерінің температураға қатысы, *толық дифференциалға* айналады. Сондықтан,  $1/T$  шама  $dQ$  үшін *интегралдаушы* көбейтінді болады. Тіпті температураның кері мәнін формальді түрде  $dQ$  жылу мөлшерінің интегралдаушы көбейтіндісі деуге де болады.

### 7.5.2. Термодинамиканың екінші бастамасы. Клаузиус теңсіздігі

(7.26)-шы тендеуді қолданып термодинамиканың бірінші бастамасының ((6.4) формула) бірлестірілген түрін былай жазуға болады:

$$TdS = dU + dA. \quad (7.27)$$

Осы тендеуді *термодинамикалық теңбе-теңдік* деп атайды. Бұл тендеуді *қайтымды процестер* үшін *термодинамиканың екінші бастамасы* деп те жиі айтады.

Қайтымды процестер өтетін жүйенің *энтропия* деген күй функциясымен сипатталуын да *термодинамиканың екінші бастамасы* деп айтады.

Егер жүйе өтетін дөңгелек процесс *қайтымсыз* болса, онда

$$\oint \frac{dQ}{T} < 0. \quad (7.28)$$

Осы теңсіздік *Клаузиус теңсіздігі* деп аталады.

Қайтымсыз Карно циклі үшін келтірілген жылулар қосындысы былай жазылады:

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} < 0$$

Кез келген жүйеге қатысты осы Карно циклі бойынша процестерді талдау нәтижесінің қорытындысы (7.28) теңсіздік болады.

## 7.6. Термодинамиканың дифференциалдық теңдеулері

Заттың қасиеттерін термодинамикалық заңдарды пайдаланып зерттеуге болады. Бұл термодинамикалық өдіс, біріншіден, термодинамикалық тепе-теңдік күйдегі жүйенің қасиеттерінің арасындағы байланысты табуға және, екіншіден, осы тепе-теңдік күйін анықтайтын шарттарды тағайындауға мүмкіндік береді. Осы алдыңғы мәселені шешу үшін *термодинамиканың дифференциалдық теңдеулерін* қолданады. Бұл теңдеулер термодинамиканың бірінші және екінші заңын бірлестіру негізіндегі алынған (7.27)-ші теңдеудің көмегімен шешіледі. Осы (7.27)-ші өрнекті тепе-теңдік процесс үшін былай жазамыз:

$$dU = TdS - pdV, \quad (7.29)$$

мұндағы  $dA = pdV$ .

(7.29)-дың оң жағындағы дифференциалдардың алдындағы шамаларды *жалтыланған күштер*, ал дифференциал белгісі астындағы шамаларды – *жалтыланған координаттар* деп айтады.

Жүйенің күйін сипаттайтын  $T, S, P$  және  $V$  күй параметрлері болатыны және онда олардың дифференциалдары толық дифференциал екені ескеріліп, термодинамиканың дифференциалдық теңдеулері қорытылады. Сондықтан осы  $T, S, P$  және  $V$  шамалардың кез келген екеуін тәуелсіз айнымалылар деп, қалғанын солар арқылы табуға болады.

Егер екі  $x$  және  $y$  тәуелсіз айнымалылар болса, демек  $U(x, y)$ , онда оның толық дифференциалы былай анықталады:

$$dU = \left( \frac{\partial U}{\partial x} \right)_y dx + \left( \frac{\partial U}{\partial y} \right)_x dy$$

және

$$\frac{\partial^2 U}{\partial x \partial y} = \frac{\partial^2 U}{\partial y \partial x}.$$

(7.29)-ды екі рет дифференциалдайық, онда келесі қатынас шығады:

$$\left( \frac{\partial T}{\partial x} \right)_y \left( \frac{\partial S}{\partial y} \right)_x - \left( \frac{\partial T}{\partial y} \right)_x \left( \frac{\partial S}{\partial x} \right)_y = \left( \frac{\partial p}{\partial x} \right)_y \left( \frac{\partial V}{\partial y} \right)_x - \left( \frac{\partial p}{\partial y} \right)_x \left( \frac{\partial V}{\partial x} \right)_y, \quad (7.30)$$

Осы теңдеуге  $T, S, P$  және  $V$  төрт шаманың орнына кез келген скеуін қоюға болады. Мысалы, көлемнің  $dV$  -ға және температураның  $dT$  -ға өзгеруімен жүйенің күйінің өзгеруі байланысты делік. Осы процесс энтропияның  $dS$  -қа өзгеруіне әкеледі, соны есептейік.

Онда (7.30)-ші теңдеуге  $x, y$ -тің орнына  $x = V$  және  $y = T$  деп қоюымыз керек, демек

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V - \left(\frac{\partial T}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial V}\right)_T. \quad (7.31)$$

Мұнда  $V$  және  $T$  тәуелсіз айнымалы шамалар, демек  $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_T = 0$ . Сондықтан

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V. \quad (7.32)$$

Энтропияның  $S(V, T)$  толық дифференциалы

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV \quad (7.33)$$

тең болады.

Осы соңғы теңдеуден энтропияның толық өзгеруі, оның температура және көлем бойынша өсуінің қосындысына тең болады. (7.32)-шіні ескеріп, (7.33)-ші өрнекті былай жазамыз:

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V dV. \quad (7.34)$$

(7.34)-тің бірінші мүшесі көлем тұрақты кезінде ( $dV = 0$ ) тек температураның өзгерісі себебін болған энтропияның  $(dS)_V$  өзгерісін анықтайды.

(7.26)-шы анықтама бойынша, онда  $(dS)_V = \frac{(dQ)_V}{T}$ , мұндағы  $(dQ)_V$  - жылу мөлшері тұрақты көлемде денеге күйін өзгерту үшін берілген. Онда

$$(dQ)_V = C_V dT,$$

мұндағы  $C_V$  - дененің жылусыйымдылығы тұрақты көлем кезіндегі.

Сондықтан,

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT = \frac{C_V}{T} dT.$$

Сонымен (7.34)-ші өрнек мына түрде жазылады:

$$dS = \frac{C_V}{T} dT + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V dV. \quad (7.35)$$

Осы теңдеудегі  $p$ ,  $V$ ,  $T$  және  $C_V$  шамаларды тәжірибеден анықтап, энтропияның  $dS$  өзгерісін анықтауға болады.

Егер тәуелсіз айнымалы шамалар ретінде  $p$  және  $T$ -ны алсақ, онда  $dS$  энтропияның өзгерісін  $dT$  және  $dp$  өзгерістері арқылы табуға болады. Ол үшін (7.30)-ші өрнекте  $x$  және  $y$ -тің орнына  $p$  және  $T$ -ны қою қажет. Сонда

$$\left(\frac{\partial T}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T - \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T - \left(\frac{\partial p}{\partial p}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

шығады. Бірақ  $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_T = 0$ , себебі  $T$  және  $p$  тәуелсіз айнымалы шамалар. Түрлендіру нәтижесінде (7.32)-ге ұқсас қатыс шығады. Яғни

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \quad (7.36)$$

және (7.35) сияқты  $dS$  энтропияның өзгерісі  $dT$  және  $dp$  арқылы былай табылады:

$$dS = \frac{C_p}{T} dT - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dp. \quad (7.37)$$

(7.35) және (7.37)-ні интегралдап, заттың белгілі массасының, мысалы бір мольдің  $S(V, T)$  немесе  $S(p, T)$  энтропиясын  $V$  және  $T$  немесе  $T$  және  $P$  шамалардың белгілі мәндері үшін анықтауға болады. Мұндай есептеулер жүргізу үшін энтропияның  $p_0, T_0$  және  $V_0, T_0$  параметрлеріне сәйкес  $S(p_0, T_0)$  және  $S(V_0, T_0)$  мәндері белгілі



болуы қажет. Олай болса

$$S(V, T) - S(V_0, T_0) = \int_{T_0, V_0}^{T, V} \frac{C_V dT}{T} + \int_{T_0, V_0}^{T, V} \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V dV$$

және

$$S(P, T) - S(P_0, T_0) = \int_{T_0, P_0}^{T, P} \frac{C_P dT}{T} + \int_{P_0, V_0}^{P, V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dV.$$

Идеал газдың бір молі үшін, мысалы:

$$\int_{T_0}^T C_V \frac{dT}{T} = C_V \ln \frac{T}{T_0},$$

$$\int_{V_0}^V \left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)_V dV = \int_{V_0}^V R \frac{dV}{V} = R \ln \frac{V}{V_0}, \text{ себебі } \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = \frac{R}{T}.$$

Сонымен энтропияның өзгерісі мынаған тең:

$$\Delta S = S(V, T) - S(V_0, T_0) = C_V \ln \frac{T}{T_0} + R \ln \frac{V}{V_0}. \quad (7.38)$$

Осы соңғы теңдеуден газдың көлемі және температурасы өскенде энтропияның өсетіні көрінеді. Егер идеал газ изотермдік ұлғайса демек  $T = T_0$ , онда энтропияның өзгерісі былай анықталады:

$$\Delta S = R \ln \frac{V}{V_0}. \quad (7.39)$$

### 7.7. Термодинамиканың дифференциалдық теңдеулерін қолдану мысалдары

Термодинамиканың дифференциалдық теңдеулері заттың қасиеттері арасындағы байланыстарды тағайындайды, мысалы  $p, V, T$  (термдік қасиеттері) және  $S, U, F, I, C_v, C_p$  (калориялық қасиеттері) арасындағы байланыстарды анықтайды.

Термодинамиканың дифференциалдық теңдеулерін қолдану мысалдарын қарастырайық.

### 7.7.1. Ішкі энергияның көлемге тәуелділігі. Ван-дер-Ваальс газының ішкі энергиясы

Нақты газдардың ішкі энергиясы  $U$  газдың температурасы  $T$  және  $V$  көлеміне байланысты өзгереді, демек

$$U = U(T, V) \quad (7.40)$$

Термодинамиканың дифференциалдық теңдеулерін қолданып, ішкі энергияның көлемге тәуелділігін анықтайық. Ішкі энергияның толық дифференциалы былай жазылады:

$$dU = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV. \quad (7.41)$$

Осы (7.41)-ден нақты газдың ішкі энергиясының толық өзгеруі екі қосындыдан тұрады: біріншісін  $\left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT$  температураның өзгеруі, екіншісін  $\left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV$  көлемнің өзгеруі тудырады.

Термодинамикалық теңбе-теңдік ((7.27)формула) бойынша осы процестегі энтропияның өзгерісі былай анықталады:

$$dS = \frac{dU + pdV}{T} = \frac{1}{T} dU + \frac{1}{T} pdV. \quad (7.42)$$

Осы (7.42)-ші формулаға  $dU$  -дың (7.41) анықтайтын мәнін қойсақ, онда энтропияның өзгерісі мынаған тең болады:

$$dS = \frac{1}{T} \left[ \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] dV + \frac{1}{T} \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT.$$

Енді осы теңдеуді жоғарыда табылған (7.34)-ші өрнекпен салыстырайық:

$$dS = \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V dV + \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V dT$$

Екі теңдеудегі  $dV$  -ның коэффициенттері бір-біріне тең, демек

$$\left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = \frac{1}{T} \left[ \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right]. \quad (7.43)$$

Осыдан  $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$  шаманы анықтаймыз, ол мыныған тең болады:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P. \quad (7.44)$$

Идеал газ үшін (7.44)-тің оң жағындағы бірінші мүшені Менделеев-Клапейрон теңдеуін дифференциалдап табамыз:

$$pV = RT, \quad pdV + Vdp = RdT.$$

Осыдан  $V = \text{const}$  болғанда

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{R}{V}, \quad \text{онда} \quad T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = p.$$

Сондықтан,

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0, \quad (7.45)$$

демек идеал газдың ішкі энергиясы көлемге тәуелсіз.

Бұл айтылған нақты газдарда орындалмайды. Күйі

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}.$$

Ван-дер-Ваальстің теңдеуімен ((5.23-ші формула) анықталатын нақты газдың ішкі энергиясын есептейік. Тағы да (7.44)-ші формуланы пайдаланамыз. Ван-дер-Ваальстің теңдеуін дифференциалдап, келесі қатынастарды аламыз:

$$T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{RT}{V-b},$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \frac{a}{V^2}.$$

Осы шамаларды (7.41)-ші өрнекке қойып, ішкі энергияның толық дифференциалын анықтаймыз:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV = C_V dT + \frac{a}{V^2} dV.$$

Осы соңғы теңдеуді интегралдап, нақты Ван-дер-Ваальс газының ішкі энергиясын табамыз:

$$U = \int C_V dT + \int \frac{a}{V^2} dV = C_V T - \frac{a}{V} + B,$$

мұндағы  $B$  – интегралдау тұрақтысы. Бұның мәнін  $V \rightarrow \infty$  шарттан табуға болады, бұл жағдайда газ шексіз сиретілген, сондықтан қасиеті идеал газдікіндей, демек

$$U = C_V T = \frac{i}{2} RT,$$

мұндағы  $i$  – газ молекуласының еркіндік дәрежелер саны. Онда

$$B = 0.$$

Сойтіп, Ван-дер-Ваальс газының ішкі энергиясы мынаған тең болады:

$$U = C_V T - \frac{a}{V}. \quad (7.46)$$

Сонымен, нақты газдың ішкі энергиясы молекулалардың кинетикалық энергиясы ( $C_V T$ ) және молекулааралық күштердің потенциалдық энергиясының  $\left(-\frac{a}{V}\right)$  қосындысына тең болады. Потенциалдық энергияның сандық мәні молекулалар арақашықтығы өскенде, кемиді, демек газдың көлемі үдғайғанда молекулааралық күштер әлсірейді.

### 7.7.2. Нақты газдардың жылусыйымдылығы

Идеал газдың мольдік жылусыйымдылығы газдың не температура-сына, не көлеміне тәуелді емес. Бұның себебі, идеал газдың ішкі энергиясы  $U$  алып тұрған көлеміне, демек тығыздығына тәуелді болмайды, тек температурасымен анықталады. Бірақ идеал емес газдардың, тіпті кез келген нақты дененің  $U$  ішкі энергиясы оның температурасы мен көлеміне тәуелді болады. Нақты газдардың ішкі энергиясы молекулаларының кинетикалық энергиясы және тығыздығына тәуелді потенциалдық энергиясының қосындысымен анықталады (7.46 өрнек). Сондықтан идеал емес газдардың ішкі энергиясы  $T$  температура және  $V$  көлемінің функциясы болады, яғни  $U = U(T, V)$ .

Газдың мольдік жылусыйымдылығы бұл жағдайда

$$C = \frac{dQ}{dT} \quad (7.47)$$

карапайым (6.25), (6.26) немесе (6.36), (6.37) теңдеулер бойынша анықталмайды.

Идеал емес газдың жылуsыйымдылығын анықтайық. Термодинамиканың бірінші бастамасын

$$dQ = dU + dA = dU + pdV$$

қолданып, (7.47)-ші өрнекті мына түрде жазамыз:

$$C = \frac{dU + pdV}{dT}.$$

Ішкі энергияның толық өзгерісі ((7.41) өрнек) екі бөліктен қосылады: 1) көлем тұрақты кезінде тек температура өзгерісімен байланысты бөлігі  $(dU)_V$  және 2) тұрақты температурада тек көлем өзгерісіне тәуелді бөлігі  $(dU)_T$ .

$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$  – ішкі энергияның тұрақты көлемдегі өзгерісі температураның бірлік мәнге өзгеруіне сәйкес ( $dT=1$ ); тура солай тұрақты температурада көлемнің бірлік өзгеруіне ( $dV=1$ ) сәйкес ішкі энергия  $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$ .

Осыдан  $C$  жылуsыйымдылық былай анықталады:

$$C = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right] \frac{dV}{dT}. \quad (7.48)$$

(7.48)-ші өрнек барлық изотроптық денелердің жылуsыйымдылығын анықтауға қолданатын жалпы теңдеу болады. Идеал газдың жылуsыйымдылығын анықтайтын теңдеуден айырмашылығы, бұл өрнекте

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \frac{dV}{dT}$$

қосынды бар. Идеал газ үшін ол нольге тең, яғни  $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$ . Тұрақты көлемдегі газдың жылуsыйымдылығы үшін (7.48)-ші теңдеуден белгілі өрнек шығады, егер  $dV = 0$ , онда:

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V. \quad (7.49)$$



Тұрақты қысымдағы газдың жылусыйымдылығы (7.48)-ден былай анықталады:

$$C_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V + \left[ p + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = C_V + \left[ p + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P. \quad (7.50)$$

(7.50)-ші теңдеудің оң жағындағы  $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$  шамадан басқаларын тәжірибеден анықтауға болады.

$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$  шама (7.44)-шы өрнек бойынша анықталады:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P.$$

Осы шаманы (7.50)-ге қойып,  $C_p$ -ны анықтаймыз:

$$C_p = C_V + T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P.$$

осыдан

$$C_p - C_V = T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P. \quad (7.51)$$

Идеал газ үшін

$$T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = R.$$

Бұл  $pV = RT$  күй теңдеуінен шығады. Идеал емес газдарға  $C_p - C_V$  универсал газ тұрақтысына тең болмайды.

Термодинамиканың дифференциалдық теңдеулері бойынша нақты газдың жылусыйымдылықтары былай анықталады:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T &= T \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_V; \\ c_p - c_v &= -T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P^2 \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T. \end{aligned} \quad (7.52)$$

## 7.8. Энтропияның қасиеттері

### 7.8.1. Қайтымды процестер өтетін адиабатты оқшауланған жүйенің энтропиясы

Адиабаттық процесс (6.7.2 бап) қоршаған ортамен жылу алмасусыз өтеді ( $\delta Q = 0$ ). Мұндай жүйені адиабатты оқшауланған жүйе дейді. Егер осындай жүйенің күйін өзгертетін процесс қайтымды болса, онда энтропияның өзгерісі нөлге тең, себебі

$$dS = \frac{dQ}{T},$$

тендеуінде  $dQ$ -дің шамасы ноль болады. *Адиабатты оқшауланған жүйедегі қайтымды процестердің энтропиясы өзгермейді.*

Бұл жүйенің үстінен оған қатысты сыртқы денелер жұмыс істей алады және жүйенің өзі де сыртқы денелерге қатысты жұмыс істейді. Осыған орай, жүйе оқшауланбаған. Сонымен, *адиабатты оқшауланған жүйенің кез келген күйінің қайтымды өзгерісінде энтропиясы өзгермейді.*

Осының дәлелдеуін келесі мысал бойынша қарастырамыз. Шынында, ұлғаятын немесе сығылатын дене жылу қорымен жылумен алмасады. Қордың біреуінен жылуды алады немесе басқаларына береді. Мәселен, дененің үстінен жұмыс істеледі немесе дененің өзі жұмыс істейді. Жұмыс істейтін немесе үстінен жұмыс істететін денелерді жұмыстың көзі деп айталық. Дене, жылу және жұмыс көзінен құралған адиабатты оқшауланған жүйені қарастырайық.

Дененің күйі қайтымды өзгереді, себебі жылу көзімен жылу алмасу нәтижесінде ол жұмыс істейді немесе оның үстінен жұмыс істеледі. Жұмыстың істелуі энтропияның өзгерісіне әкелмейді. Дене және жылу көзі жылу алмасуында ғана энтропия өзгереді. Егер, мысалы, жылу қорынан дене  $dQ_{\text{дене}}$  жылу алса, онда оның энтропиясы

$\frac{dQ_{\text{дене}}}{T}$  шамаға өзгереді, мұндағы  $T$  – дененің температурасы.

Бірақ, бұл кезде жылу көзі осыған тең жылу мөлшерін жоғалтады. Егер осы жоғалтқан жылу мөлшерін  $dQ_{\text{корм}}$  деп белгілесек, онда

$$dQ_{\text{дене}} = -dQ_{\text{корм}}.$$

Осы кезде жылу көзінің энтропиясы ( $-\frac{dQ_{\text{корм}}}{T}$ ) шамаға өзгереді, мұндағы  $T$  – жылу көзінің температурасы.

Жылу алмасу процесі қайтымды болғандықтан, дененің температурасы жылу көзінің температурасымен бірдей. Әйтпесе, екеуінің арасында қайтымсыз жылуөткізгіштік процесі басталады. Сондықтан

$$dQ_{\text{дене}}/T = -dQ_{\text{кору}}/T$$

немесе

$$dS_{\text{дене}} = -dS_{\text{кору}}.$$

Осыдан оқшауланған жүйенің энтропиясының жалпы өзгерісі нөлге тең болады, демек

$$dS = dS_{\text{дене}} + dS_{\text{кору}} = 0. \quad (7.53)$$

Сондықтан, кез келген қайтымды процестер өтетін адиабатты оқшауланған жүйенің энтропиясы өзгермейді.

### 7.8.2. Қайтымсыз процестер өтетін оқшауланған жүйенің энтропиясы. Энтропияның осу заңы

Қайтымсыз процестер өтетін оқшауланған жүйенің энтропиясының өзгерісі өте ерекше болады. Дөңгелек қайтымсыз процестерде

$$\oint \frac{dQ}{T} < 0$$

қатынас орын алатынын (7.28)-ші өрнек тағайындайды. Бұл мына дербес теңдеудің



7.5-сурет

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} < 0$$

жалпылауынан шығады. Бұның өзі Карноның бірінші теоремасының салдары болады. Мысалы, дене 1-ші тепе-теңдік күйден 2-ші тепе-теңдік күйге қайтымсыз өтетін тепе-теңдік процесі қарастырайық (7.5-сурет, тұтас сызық). Ауысудың қайтымсыздығы аралық күйлердің тепе-теңдік-

сіз болатынын көрсетеді. Осы қайтымсыз ауысуда жүйенің энтропиясы қалай өзгереді? Сұраққа жауап беру үшін, жүйені бастапқы күйіне басқа қайтымды жолмен (7.5-суретте пунктир сызық) қайтарайық.

Бұл дөңгелек процесс қайтымсыз, себебі оның бір бөлігі қайтымсыз болады. Сондықтан, (7.28)-ші өрнек орын табады:

$$\oint \frac{dQ}{T} < 0.$$

Бірақ бұл интеграл қарастырып отырған дөңгелек процеске былай жазылады:

$$\oint \frac{dQ}{T} = \int_1^2 \frac{dQ}{T} + \int_2^1 \frac{dQ}{T}. \quad (7.54)$$

Бұл өрнектің оң жағындағы екінші мүше қайтымды процеске қатысты, демек

$$\int_2^1 \frac{dQ}{T} = S_1 - S_2. \quad (7.55)$$

Сондықтан, (7.54)-ші теңдеуді (7.55)-ті ескеріп, мына түрде жазамыз:

$$\int_1^2 \frac{dQ}{T} + S_1 - S_2 < 0$$

немесе

$$S_2 - S_1 > \int_1^2 \frac{dQ}{T}. \quad (7.56)$$

Егер жүйе адиабатты оқшауланған болса, демек жылу көзінен оқшауланған, онда

$$dQ = 0$$

және

$$S_2 - S_1 > 0,$$

немесе

$$S_2 > S_1. \quad (7.57)$$

Осыдан, қайтымсыз процестер өтетін адиабатты оқшауланған жүйенің *энтропиясы өседі*.

Сонымен, оқшауланған жүйенің энтропиясы немесе тұрақты, немесе өседі.

Энтропияның ең маңызды ерекшеліктерінің біреуі болып – қайтымсыз процестердегі *энтропияның өсу заңы* болады. Қайтымды про-

цесс деген идеал процестің ұғымы болады. Қайтымды процестің кез келген кезеңінде жүйе тепе-теңдік күйде болуы қажет. Тепе-теңдік орнығуға уақыт керек, сондықтан процесс қайтымды болу үшін, ол өте баяу, тіпті шексіз баяу өтуі қажет, мұндайды нақты жағдайда жүзеге асыру мүмкін емес.

Оқшауланған жүйелердегі қайтымсыз процестің энтропиясы ылғи өсетінін тәжірибелік және теориялық зерттеулер нәтижелері дәлелдейді. Энтропияның бұл қасиеті энергияның оқшауланған жүйелердегі кез келген процестерде сақталатын заңы сияқты.

Оқшауланған жүйелердегі энергияның сақталу қасиеті процестердің қандай бағытта өтетінін көрсететін функциясы бола алмайды. Жүйенің кез келген өзгерісінде процестің басында және сонында энергиясы бірдей, сондықтан ол бастапқы және соңғы күйлерді бірінен-бірін ажырата алмайды. Табиғи процестерде энтропия ылғи өседі, сондықтан процестің қандай бағытта өтуі мүмкін, қандай бағыты мүмкін емес, қай күйі алғашқы, қайсысы соңғы болатынын көрсете алады.

Егер әр түрлі температурадағы суды араластырсақ, онда араласу алдындағы судың екі массасының энтропиясының қосындысы аралық температурадағы араласқан судың энтропиясынан кіші болады. Араласу процесі өздігінен өтуі мүмкін, бірақ араласқан массалардың бөлінуі, демек кері процесс мүмкін емес, себебі, онда энтропия кемиді.

Кез келген *қайтымсыз* процесте энтропияның өсуі шексіз емес, ол тек сол жүйеге қатысты белгілі максимал мәніне дейін жетеді. Энтропияның осы *максимал мәні жүйенің тепе-теңдік күйіне* сәйкес келеді. Қалай жүйе тепе-теңдік күйіне жетеді, солай күйінің барлық өзгерістері сыртқы әсерсіз тоқталады.

Сондықтан, *күй функциясы* ретінде энтропияның энергиядан маңызды айырмасы бар. Энергия жасалмайды, жойылмайды, энтропия барлық тепе-теңдікке өтетін процестерде үздіксіз пайда болады. Бірақ, пайда болған энтропия еш уақытта жойылмайды: энтропияның кемуімен өтетін кері процесс жүрмейді.

*Қайтымсыз процестердегі энтропияның өсу заңын термодинамиканың екінші бастамасы* деп атайды.

Осы заңды дәлелдейтін мысалдар келтірейік.

## 7.9. Қайтымсыз процестердегі энтропияның өсу заңын дәлелдейтін мысалдар

### 7.9.1. Жылу берілісіндегі энтропияның өсуі

Егер температуралары әр түрлі екі  $A$  және  $B$  денелерді түйістірсек, онда температурасы жоғарғы денеден суығырақ денеге  $dQ$  жылу беріледі. Осы процестің нәтижесінде денелердің температуралары теңеледі.



$T_A > T_B$ -дан үлкен делік. Осы қайтымсыз процестің энтропиясының өзгеруін есептейік.  $(-dQ)$  жылу мөлшерін жоғалту себебінен  $A$  дененің күйі өзгереді. Осыған орай,  $dQ$  жылуды қабылдаған  $B$  дененің күйі де өзгереді.

Екі  $A$  және  $B$  денелерден құралған жүйенің энтропиясының өзгерісін табу үшін, алдымен осы жүйенің күйінің өзгерісіне әкелетін бір қайтымды процестің  $dS = \frac{dQ}{T}$  шамасын есептейік. Осындай қайтымды процесс ретінде  $A$ -дан  $B$  денеге жылуды үшінші бір жұмыстық дененің көмегімен бере аламыз. Мұндай тәсіл қайтымды Карно циклінде қолданған. Онда  $A$  және  $B$  денелердің энтропиясының өзгерісін былай анықтаймыз:

$$dS_A = -\frac{dQ}{T_A}, \quad dS_B = \frac{dQ}{T_B}.$$

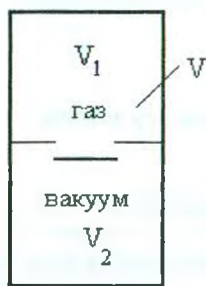
Екі денелердің энтропиясының жалпы өзгерісі онда мынаған тең болады:

$$dS = dS_A + dS_B = \left( \frac{1}{T_B} - \frac{1}{T_A} \right) dQ, \quad (7.58)$$

мұндағы  $T_A > T_B$ , сондықтан  $dS > 0$ , демек *жүйенің энтропиясы өседі*.

Осы мысалдағы энтропияның өсуі жылудың  $A$ -дан  $B$  денеге қандай тәсілдермен берілгеніне тәуелсіз екенін көреміз. тек денелердің температуралары әр түрлі болуы қажет.

### 7.9.2. Идеал газдың бос кеңістікке адиабаттық ұлғайғандағы энтропиясының өсуі



7.6-сурет

Газдың бос кеңістікке ұлғаюы қайтымсыз болады. Осы процесс кезінде энтропияның өсуін дәлелдейік.

Қабырғалары жылу өткізбейтін екі бөліктен тұратын көлемі  $V$  ыдысты қарастырайық. Ыдыстың  $V_1$  және  $V_2$  бөліктері тесігі бар қалқамен жабылған (7.6-сурет). Ыдыстың  $V_1$  көлемі бір моль идеал газбен толтырылған, екінші бөлігі  $V_2$  бос, демек онда вакуум. Егер қалқаның тесігін ашсақ, онда газ адиабатты ұлғайып ыдыстың барлық

$V$  ( $V = V_1 + V_2$ ) көлеміне жайылады. Бұл кезде газдың температурасы өзгермейді (Джоульдің тәжірибесі).

Бір қарағанда бұл процесте энтропия өзгермейтін сияқты, себебі жылу берілмейді немесе газдан алынбайды. Бірақ олай болмайды. Бұл процесс қайтымсыз, сондықтан оған  $dS = \frac{dQ}{T}$  қатысын қолдануға

болмайды. Қайтымсыз процесте  $\frac{dQ}{T}$  шама күй функциясының толық дифференциалы болмайды.

Интеграл  $\int \frac{dQ}{T}$  энтропияның өзгерісіне тең емес. Шынында, бос кеңістікке газ адиабаттық ұлғайғанда, оның энтропиясы өзгереді. Осы өзгерісті табу үшін, алдымен тура осындай күйінің өзгерісіне әкелетін қайтымды процесті қарастыруымыз керек. Мұндай процесс ретінде, мысалы, тура сондай температурада газдың қайтымды изотермдік ұлғаюын алуға болады. Бос кеңістікке қайтымды изотермдік ұлғайғандағы бір моль газдың энтропиясының өзгерісі ((7.39) формула) мынаған тең:

$$\Delta S = R \ln \frac{V}{V_1}.$$

Мұндағы  $V > V_1$ , онда  $\Delta S > 0$ , демек газ ұлғайғанда энтропия өседі.

### 7.9.3. Газдардың өзара диффузиясы кезіндегі энтропияның өсуі

Екі әр түрлі газдар сыртқы әсерсіз молекулалардың жылулық қозғалысы себебінен бір-бірімен араласады. Өзара диффузия процесі кезінде пайда болған газдың қоспасы өздігінен қайтадан бөлінбейді. Газдардың диффузиялық араласуы қайтымсыз процесс, онда энтропияның өсуі байқалуы керек.

Көлемдері  $V_1$  және  $V_2$  екі ыдыс (колбалар) капиллярмен жалғасқан әр түрлі бір моль идеал газбен толтырылған. Осы екі көлемді жалғастыратын капиллярды ашсақ, газдар араласып, қоспасы  $V = V_1 + V_2$  көлемге жайылады. Бұл процесті әр газдың тұрақты температурада ұлғаюы деп қарастыруға болады: бірінші  $V_1$  көлемнен  $V_2$ -ге дейін, ал екіншіні  $V_2$ -ден  $V_1$ -ге дейін. Осы кезде бірінші газдың

энтропиясы  $R \ln \frac{V}{V_1}$  шамаға дейін, ал екіншіні  $R \ln \frac{V}{V_2}$  өзгереді. Онда энтропияның жалпы өзгерісі  $\Delta S$  тең болады:

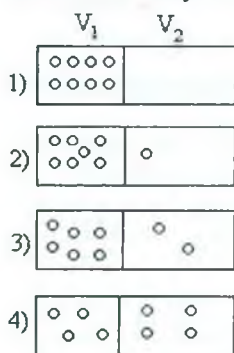
$$\Delta S = R \left( \ln \frac{V}{V_1} + \ln \frac{V}{V_2} \right), \quad (7.59)$$

мұндағы  $V_1 < V$  және  $V_2 < V$ , демек  $\Delta S > 0$ , жүйенің энтропиясы өсті.

### 7.10. Термодинамиканың екінші бастамасының статистикалық сипаты. Энтропияның физикалық мағынасы

Термодинамиканың екінші бастамасы қайтымсыз процестерде энтропия өсіп, жүйенің тепе-теңдік күйіне сәйкес максимал мәніне жететінін тағайындайды. Энтропияның өсуі жылулық процестің өтуімен байланысты. Мұнда шашыраған энергия ешқашан қайтарылмайды, бұл энергияның шашырауының қайтымсыздығы макроскоптық деңгейдегі тәжірибенің нәтижесі.

Дененің жылулық энергиясы оның құрамындағы молекулалардың ретсіз, хаосты қозғалысының энергиясымен анықталады. Олай болса, термодинамиканың екінші заңына бағынатын макроскоптық деңгейдегі энергияның өзгерісінің қайтымсыздығы, микроскоптық деңгейде толығымен молекулалардың қайтымды әрекеттесуімен сипатталады. Сонымен, жылулық энергияның механикалыққа айналуы хаосты жылу-



7.7-сурет

лық қозғалысты ретті қозғалысқа айналдырады. Керісінше, механикалық энергияны жылулыққа айналдыру деген реттік энергияны ретсіздік энергияға айналдыру деп айтуға болады.

Осы мәселенің шешімін тапқан атақты физик Людвиг Больцман. Ол энтропияның физикалық мағынасын ашып және энтропия мен ықтималдықтың байланысын анықтады. Больцманның тағайындауы бойынша, энтропияның қарапайым статистикалық түсініктемесі болады. Больцман энтропияны молекулалық деңгейде зерттеу үшін қарапайым ойша келесі эксперимент ұсынды.

Мысалы, бізде екі тең бөлікке қалқалмен бөлінген ыдыс және сегіз әр түрлі молекула бар делік. Молекулалар бильярд шарлары тәріздес, бірден сегізге дейін нөмірлеп, белгіленген. Ыдыстың оң және сол жақ бөліктерінде молекулалардың таралу тәсілдерінің санын есептейік (7.7-сурет).

Алдымен барлық сегіз бөлшек сол жақтағы ыдыстың бөлігінде делік. Бұл күйді тек бір тәсілмен жүзеге асыруға болады. Егер біз жеті бөлшекті солға, ал біреуін оңға орналастырсақ, онда сегіз тәсілмен бұл күйді жүзеге асыра аламыз. Молекулалар әр түрлі, сондықтан осы сегіз тәсілдер әр түрлі комбинациялар Больцман бойынша құрайды. Бұл тәсілдер санын Больцман комплексия деп атаған. Ықтималдықтар теориясы бойынша (3 бөлім) бұл тәсілдер саны былай анықталады:

$$C_N = \frac{N!}{n!(N-n)!} \quad (7.60)$$

мұндағы  $N$  – молекулалар саны,  $N=8$ ;  $n$  – бір бөлігіндегі молекула саны.

Мысалы, 1) барлық  $N=8$  молекулалар сол жақтағы бөлікте (7.7-сурет), ал оң жақта  $n=0$ , онда (7.60) бойынша бұл күйі тек бір тәсілмен жүзеге асырылады;

2) сол жақта –7, ал оң жақта 1 молекула орналасты делік, онда 8 тәсілдер жүзеге асырылады;

Осындай есептеулер жүргізгенде, оң мен сол жақтағы молекулалар санының айырмасы азайған сайын, тәсілдер комбинациясы өсіп, екі жақтағы молекулалар саны теңелгенде максимумға жетеді. Біздің мысалда оң және сол жақта молекулалар саны теңеліп, төрттен болғанда, тәсілдер комплексия саны 70-ке тең болады.

Больцман бойынша неғұрлым комплексия саны кіші, солғұрлым реттілік (тәртіптік) жоғары болады. Біздің мысалда сегіз бөлшек бір жаққа орналасқанда жүйенің күйі ең жоғарғы реттілікке сәйкес, ал тең төрттен орналасқан бөлшектер күйі ең максимал ретсіздікті анықтайды.

Айта кетейік, Больцманның реттілік концепциясы *термодинамикалық*, себебі молекулалар үздіксіз қозғалыста болады, ал біздің тәжірибе елес, ойша болжам. Термодинамикалық көзқарас механикадағы реттілік туралы қатаң көзқарастан ерекше. Тағы өзіміздің өмірден бір мысал келтірейік. Қапшықты екі түсті (ақ және қара) күммен толтырайық. Төменгі жартысы – қара күм, жоғарғы жартысы – ақ күм болсын. Бұл біздің жүйенің алғашқы күйі өте жоғары реттілікке ие, себебі бір ғана комплексия мүмкін болады. Енді қапшықты сілкіп жіберсек, ақ және қара күм араласа бастайды. Осы араласу процесі күм (жүйе) бірқалыпты сұр түсті қоспа болғанда тоқталады, сонымен тепе-теңдік күй орын алады, демек максимал ретсіздік орналасады.

Осындай ойша талдаулар нәтижесінде Больцман өз еркіне жіберілген оқшауланған жүйенің ықтималдығы кем күйден ықтималдығы артық күйге көшеді деп болжаған. Олай болса, жүйенің *реттіліктен реттсіздікке* көшуі, Больцман бойынша, *ықтималдығы кем күйден*



ықтималдығы артық күйге көшуі деген. Неғұрлым молекулалар саны қисапсыз көп, солғұрлым жүйенің реттіліктен ретсіздікке көшу ықтималдығы жоғары және ең ықтималды күйге түскен жүйе, сол күйде шектеусіз ұзақ уақыт қала береді, демек бұл ықтималдық практикада нақты қасиеттің ақиқаттығын белгілейтін болады.

Сөйтіп, окшауланған жүйенің *энтропиясы* мен *ықтималдығының* қасиеті бірдей: олар не арта (өсе) алады, не өзгеріссіз қала береді өтетін процестерге байланысты.

Келтірілген нәтижелер окшауланған жүйенің энтропиясы мен ықтималдығының арасында нақты қатынасты тағайындауға мүмкіндік берді. Больцман бойынша бұл қатыстың түрі мынадай болады:

$$S = k \ln W, \quad (7.61)$$

мұндағы  $W$  – термодинамикалық ықтималдық макроскоптық күйдің статистикалық салмағымен анықталады,  $W \geq 1$ ;  $k$  – Больцман тұрақтысы.

Сонымен энтропияның физикалық мағынасы термодинамикалық ықтималдықтың логарифмінің байланысы арқылы анықталады. Себебі термодинамикалық ықтималдықпен энтропия тікелей байланысты: екеуіде тепе-теңдік күйде максимал мәндеріне жетеді және кез келген нақты жүйенің тепе-теңдікке өтуі энтропияның да және термодинамикалық ықтималдықтың өсуіне әкеледі, демек процестің өту бағытына сәйкес.

Термодинамикалық ықтималдық  $W$  математикалықпен  $P$  байланысты, бірақ  $P$  әрқашанда *бірден кіші*, ал  $W$  *өте үлкен сандармен* анықталады. Біздің ойша өткізген тәжірибеміздегі (7.7-сурет)  $N$  бөлшектен құралған газдың ыдыстың  $v$  бөлігінде орналасу ықтималдығы (7.1) бойынша мынаған тең:

$$P = \left( \frac{v}{V} \right)^N.$$

Термодинамикалық ықтималдық  $W$  осыған кері шамамен анықталады:

$$W = \frac{1}{P} = \left( \frac{V}{v} \right)^N. \quad (7.62)$$

Сонымен, газдың бүкіл  $V$  көлемге таралу процесінің қайтымсыздығы, оған *кері процестің ықтималдығының кіші* болуынан екен.

Осыған орай, *термодинамиканың екінші заңы* барлық табиғаттағы өтетін процестерде жүйе термодинамикалық ықтималдығы жоғары күйлерге ауысып отыратынын тағайындайды.



Қорытындылай келе, энтропияның қасиеттерін тағы да ескерте кетейік:

$$dS = d_e S + d_i S, \quad (7.63)$$

$$d_i S \geq 0,$$

мұндағы теңдік белгісі тепе-теңдік күйге қатысты;  $i$  – ішкі,  $e$  – сыртқы параметрлер белгісі;

$$d_i S = 0 \text{ (қайтымды процестер),}$$

$$d_i S > 0 \text{ (қайтымсыз процестер).}$$

Егер (7.63)-тегі өрнекте

$$d_e S = 0,$$

онда

$$dS \geq 0$$

*термодинамиканың екінші заңының бір түрі.*

Қоршаған ортамен тек энергиямен алмасатын жабық жүйелер үшін Карно-Клаузиус теоремасы бойынша:

$$d_e S = \frac{dQ}{T},$$

мұндағы  $dQ$  – жүйеге сырттан берілетін жылу,  $T$  – температура.

Сонымен, оқшауланған жүйелер үшін

$$dS \geq \frac{dQ}{T} \quad (7.64)$$

*термодинамиканың екінші заңының белгілі түрі.*

Энтропияның максимал мәні жүйенің тепе-теңдік күйіне сәйкес келеді, демек  $S = S_{max}$  энтропия жүйенің ретсіздігінің өлшеуіші болады.

Қайтымсыз процесте энтропияның өсуі жүйенің энергиясының механикалық жұмысқа айналуының қолайсыздау жақтарын белгілейді. Тепе-теңдік күйдегі жүйенің энергиясы, энтропия максимал мәніне жеткенде, тіпті жұмысқа айналдырылмайды.

## 8. ТАСЫМАЛДАУ ПРОЦЕСТЕРІ

### 8.1. Кіріспе. Тасымалдау құбылыстары

Диффузия, тұтқырлық және жылуоткізгіштік құбылыстары бір-бірімен ұқсас, себебі газ немесе сұйық арқылы бұндай процестер кезінде кейбір физикалық шамалардың тасымалдауы байқалады. *Концентрация градиенті* бар болуы себебінен жүйенің бір бөлігінен екіншісіне *массаның* тасымалдауы *диффузия* деп аталады; *ағын жылдамдықтарының градиенті* бар болуы себебінен газ немесе сұйық арқылы жүйенің бір бөлігінен екіншісіне *импульстің* тасымалдауы *тұтқырлық* деп аталады; *температура градиенті* болу нәтижесінде жылулық *энергияның* жүйенің бір бөлігінен екіншісіне тасымалдауы *жылуоткізгіштік* деп аталады. Жалпы осы үш процесті *тасымалдау процестері* дейді.

Тасымалдау процестерінде заттың, жылулық энергияның және импульстің кеңістік және уақыт бойынша бөлінуі байқалады. Бұл бөлінулер заттың тұтас жүйе (дене) ретінде «таза» механикалық (гидродинамикалық) қозғалысымен де және заттың құрамындағы молекулалардың *жылулық қозғалысымен* де байланысты болуы мүмкін. Тасымалдаудың «таза түрі» осы екінші – молекулалардың жылулық қозғалысымен анықталады.

Сондықтан, *заттың құрамындағы молекулалардың жылулық қозғалысы нәтижесінде кеңістік және уақыт бойынша массаның (заттың) бөлінуі немесе тасымалдануы диффузия* деп аталады. Осылай молекулалардың жылулық қозғалысында *импульстің тасымалдауы тұтқырлық* деп аталады, бұл процесс ортаның (газдың, сұйықтың) деформациялануына әкеледі, нәтижесінде деформациялану жылдамдықтарына тәуелді кернеулер пайда болады. Молекулалардың жылулық қозғалысы нәтижесінде *энергияның тасымалдануы* (энергиясы жоғарғы бөлшек энергиясы төменгімен бөліседі) *жылуоткізгіштік* деп аталады.

Тәжірибеден белгілі, бұл процестер *қайтымсыз*. Олардың қайтымсыздығы молекулалардың жылулық қозғалысының ерекшеліктерімен байланысты.

Сақталу заңдары мен макроскоптық шамалардың градиенттері мен массаның, импульстің және энергияның тасымалдауы арасындағы байланыстарды сипаттайтын эмпирикалық қатынастар тәжірибе нәтижелері негізінде тағайындалған. Мысалы, бұл *Ньютонның тұтқыр үйкеліс заңы*, *Фурьенің жылуоткізгіштік заңы*, диффузия үшін *Фиктің бірінші заңы*. Осы заңдарға кіретін тасымалдау коэффициенттері, мысалы, тұтқырлық, жылуоткізгіштік және диффузия коэффициенттері молекулааралық өзара әрекеттесу күштерімен байланысты. Бұл заңдардың жылулық құбылыстарды зерттегенде маңызы өте зор.

Газ молекулалары бейберекет қозғала отырып, өзара ретсіз соқтығысады және осы газ орналасқан кеңістікті өз бетімен шарлап жүреді. Кеңістіктің бір жерінен екіншісіне ауысқанда молекулалар өзімен бірге әр түрлі физикалық қасиеттерді (молекулалық белгісін), мысалы, массаны, импульсті және энергияны ала кетеді. Егер кеңістікте қандай да бір физикалық қасиеттің таралуы біртекті болмаса, онда молекулалар бейберекет қозғалысымен осы қасиетті көп жерінен аз жеріне тасиды. Бұл қасиетті тасу процесі, оның кеңістікте таралуы біркелкі болғанша тиырмайды.

Кеңістіктің бір жерінен екіншісіне қандай болса да физикалық қасиеттің молекулалардың жылулық қозғалысымен тасылуы ғылымда *тасымалдау құбылыстары* деп аталады. Айта кету керек, физикалық қасиеттердің (масса, импульс, энергия) мұндай тасымалдануы сырттан ешқандай әрекетсіз, тек қана молекулалардың жылулық қозғалысымен байланысты өздігінен өтеді. Осы тасымалдау құбылыстарының белгілі физикалық қасиетінің тасымалдауының механизмі біреу, ол – молекулалардың жылулық хаосты қозғалысы. Осыған байланысты бұл үш құбылысқа тән жалпы қасиеттер мол.

## 8.2. Молекулалардың соқтығысулары

### 8.2.1. Бірлік уақыттағы молекулалардың соқтығысу саны

Газ молекулалары бейберекет қозғалып, өзара және ыдыстың қабырғасымен соқтығысады. Ыдыстың қабырғасымен соқтыққан молекулалар санын 4.6-бапта Максвеллдің үлестірілуін қолданып, анықтадық. Молекулалардың өзара соқтығысуының жиілігін масса центріндегі екі молекуланың соқтығысуының геометриясын талдап, үлестірілу функциясы көмегімен есептейді. Бұл арнайы курстар бөлімінде толық қарастырылады. Ал қазір элементар кинетикалық теориясы бойынша сиретілген газдағы молекулалардың соқтығысу санын анықтаймыз.

Нақты газдың молекулалары барлық бағыттарда үздіксіз қозғалады және олардың жылдамдықтарының мөндері өте кең диапазонда жатады. Екі молекула бір-біріне жақындасқанда күрделі әрекеттесу байқалады. Молекулалардың әрекеттесуі күрделі бола тұрса да, тасымалдау құбылыстарының сипаттамаларын газдың қарапайым моделі арқылы анықтауға болады. Бұл модель бойынша: а) газдың молекулалары диаметрлері  $\sigma$  қатты сфералар (бильярд шарлары тәріздес), олар бір-біріне тартылмайды; б) барлық молекулалар барлық бағытта бірдей жылдамдықпен қозғалады, бұл орташа арифметикалық жылдамдық  $\bar{v} = (8kT/\pi m_0)^{1/2}$ ; с) молекулалардың  $1/6$  бөлігі (+x) бағытта, ал  $1/6$  (-x) бағытта, тағы да  $1/6$  бөлігі (-y) бағытта және т.б. қозғалады.

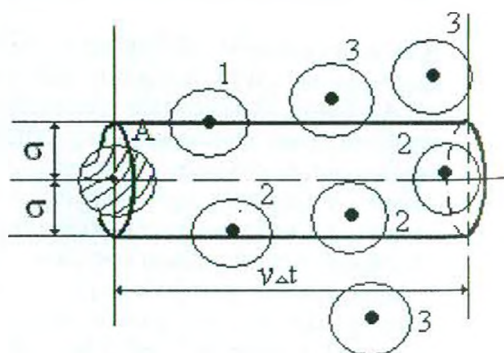
Молекулалардың соқтығысулары хаосты болады. Осы соқтығысулар нәтижесінде газ молекулаларының траекториясы 8.1-суреттегідей сынық сызық түрінде болады. Бірдей уақыт аралығындағы молекуланың бірізді орындары 8.1-суретте нүктелермен көрсетілген. Соқтыққан молекулалар өзара энергия және импульспен алмасады. Бір молекуланың басқаларымен бірлік уақытта соқтығысуының орташа санын есептелік. Есептеуді екі бөліп жүргіземіз. Бірінші кезеңде бір молекуладан басқасы қозғалмайды деп санаймыз, онда бір ғана молекула қозғалады. Екінші есептеуде барлық молекула қозғалады деп есептейміз.



8.1-сурет

$A$  молекула түзу сызықтың бойымен қозғалады, ал қалғандары қозғалмайды деп болжаймыз. Өз қозғалысында  $A$  молекуласы центрі диаметрден қашық емес молекулалармен кездеседі. 8.2-суретте бұл молекулалар 1 және 2 сандарымен белгіленген. 3-пен белгіленген молекуламен соқтығысу болмайды, себебі олардың ортасы  $A$  молекуласынан  $\sigma$ -дан үлкен қашықтықта орналасқан. Сол себепті радиусы молекула диаметрі  $\sigma$ -ға, ал ұзындығы сан жағынан

молекуланың орташа  $\bar{v}$  жылдамдығына тең ( $\Delta t = l$ ) цилиндрдің ішіндегі немесе ортасы бүйір жақ бетінде орналасқан молекуламен  $A$  молекуласы бірлік уақытта соқтығысады (8.2-сурет).



8.2-сурет

Ондағы  $z'$  соқтығысу саны бірлік көлемдегі  $n = N/V$  молекула санын цилиндрдің көлеміне көбейткенге тең болады, демек,

$$z' = \pi \sigma^2 \bar{v} n, \quad (8.1)$$

мұндағы  $\pi \sigma^2 \bar{v}$  – цилиндрдің көлемі.



Егер барлық молекула қозғалады және қозғалысы әр түрлі жылдамдықпен өтеді десек, онда (8.1) теңдеуді  $\sqrt{2}$  коэффициентіне көбейту керек (дәлелдеусіз береміз). Сонымен тек осы  $A$  молекуласымен ғана бірлік уақытта соқтығысатын молекулалардың орташа саны:

$$z = \sqrt{2} \pi \sigma^2 \bar{v} n. \quad (8.2)$$

Бірлік уақытта молекуланың соқтығысуының орташа саны *соқтығысу жиілігі* деп аталады.

Енді бірлік көлемдегі барлық молекулалардың өзара соқтығысуының орташа саны  $Z_v$ -ні анықтайық. Ол үшін  $Z_v$ -ні бірлік көлемдегі молекула санына көбейтеміз. Әрбір соқтығысуға екі молекула қатысатынын ескеріп, көбейтудің нәтижесін екіге бөлуіміз керек (екі молекула бір соқтығысуды береді). Үш немесе одан көп молекулалар соқтығысуының ықтималдығы өте аз, сондықтан олар есепке алынбайды. Осы айтқаннан газдың бірлік көлемінде бірлік уақыттағы соқтығысу саны:

$$Z_v = \frac{n}{2} z = \frac{\sqrt{2}}{2} \pi \sigma^2 \bar{v} n^2. \quad (8.3)$$

Егер массалары  $m_{01}$  және  $m_{02}$  екі молекулалар арасында соқтығысу болса, онда газдың бірлік көлемінде бірлік уақыттағы олардың барлық соқтығысу саны үлестірілу функциясы арқылы есептелген, мынаған тең болады (дәлелдеусіз береміз):

$$z_{12} = 2n_1 n_2 \sigma_{12}^2 \left( \frac{2\pi kT(m_{01} + m_{02})}{m_{01} m_{02}} \right)^{1/2} \quad (8.4)$$

мұндағы  $\sigma_{12} = \frac{\sigma_1 + \sigma_2}{2}$ ,  $\sigma_1, \sigma_2$  – молекулалар диаметрі;  $n_1, n_2$  – сандық тығыздықтары.

Егер  $i$  және  $j$  сорт молекулалар арасындағы бірлік уақытта бірлік көлемде соқтығысу саны  $z_{ij}$  болса, онда  $i$  молекулалардың соқтығысу жиілігі  $\nu_i$  былай анықталады:

$$\nu_i = \frac{\sum_j z_{ij}}{n_i}. \quad (8.5)$$



Сондықтан еркін жүру жолының орташа уақыты, демек екі ізінше соқтығысу аралығының уақыты  $\tau_i$  мынаған тең болады:

$$\tau_i = v_i^{-1} . \quad (8.6)$$

### 8.2.2. Еркін жүру жолының орташа ұзындығы мен уақыты

Молекула өзінің ізінше екі соқтығысуы аралығында ұзындығы әр түрлі жол жүреді. Еркін жүру жолының орташа ұзындығы  $\lambda$  (лямбда) бірлік уақыттағы жолға тең. Оны сан жағынан орташа жылдамдықты осы жолда болған орташа соқтығысу санына бөлу арқылы анықтауға болады:

$$\lambda = \frac{\bar{v}}{z} = \frac{\bar{v}}{\sqrt{2}\pi\sigma^2 n \bar{v}} = \frac{1}{\sqrt{2}\pi\sigma^2 n} \quad (8.7)$$

Бірақ ізінше екі соқтығысу аралығындағы молекуланың жүру жолы еркін бола ма деген сұрақ шығады. Нақты газ молекулалары арасында өзара әрекеттесу күштері бар екендігі бізге белгілі. Ізінше екі соқтығысу аралығындағы молекуланың жүрген жолы өзінің диаметрінен жүздеген есе үлкен. Молекулааралық әрекеттесу күштері арақашықтықтың өсуіне байланысты өте тез кемиді. Сол себепті 2-3 диаметрге тең қашықтықта әрекеттесу күштері нөлге тең деп алуға болады. Сондықтан тек 2-3 диаметрге тең қашықтықта ғана молекулалар өзара әрекеттеседі деп есептеледі. Одан арғы жолда молекулалар әрекеттесусіз өтеді. Молекулалардың өзара әрекеттесулері өтетін жолдан бұл жол мыңдаған есе үлкен. (Еркін жүру жолының ұзындығы және уақыты деп айту осыған байланысты.)

Механикадағы анықтама бойынша жүрілген жолды ( $\lambda$ -ны) жылдамдыққа бөлу арқылы, еркін жүру жолының уақыты  $\tau$  (тау) табылады:

$$\tau = \frac{\lambda}{\bar{v}} = \frac{1}{\sqrt{2}\pi\sigma^2 n \bar{v}} . \quad (8.8)$$

Еркін жүру жолы уақытының мәні өте аз. Мысалы, қалыпты жағдайларда ( $p = 1 \text{ атм}, T = 273,2 \text{ К}, \sigma = 3,8 \cdot 10^{-10} \text{ м}$ ) азот молекулалары үшін ол мынаған тең:

$$\tau \approx 1,33 \cdot 10^{-10} \text{ с} .$$

### 8.2.3. Еркін жүру жолы ұзындығының қысым мен температураға тәуелділігі

Еркін жүру жолы ұзындығының немесе орташа еркін жүру жолының қысымға тәуелділігі қандай екен деген сұраққа жауап беру үшін, (8.7) теңдеуге енетін шамалардың қысыммен байланысын талдау қажет. Қолданып отырған үлгі бойынша молекуланың диаметрі қысымға да, температураға да байланыссыз. Тек қана молекулалардың  $n$  сандық тығыздығы  $p$  қысымға тәуелді.  $p$  қысымның  $n$ -мен байланысы мына формуламен өрнектелетінін көрсеткенбіз:

$$p = nkT. \quad (8.9)$$

Температура тұрақты деп есептегенде, (8.9) өрнектен молекулалардың сандық тығыздығының қысымға тәуелділігі тура пропорционал болады. Осыған байланысты молекулалардың еркін жүру жолының орташа ұзындығы қысымға кері пропорционал, демек:

$$\lambda \sim \frac{1}{p}. \quad (8.10)$$

Қысымдардың тек белгілі бір аралығында ғана (8.10) тәуелділік орындалады. Төменгі қысымдарда ыдыстағы молекулалар өзара соқтығыспайды, олар ыдыстың қабырғасымен ғана соқтығысады. Бұл жағдайда еркін жүру жолының орташа ұзындығы ізінше екі соқтығысудың орташа аралығы сияқты ыдыстың өлшемдерімен (биіктігі, ені) және пішінімен анықталады, бірақ ол ыдыстағы молекулалар санына, (молекулалардың сандық тығыздығына) тәуелді болмайды. Газдың мұндай күйін *аса сиретілген* деп айтады. Айта кететін нәрсе – аса сиретілген газ дегенді, осы газ өте төменгі қысымда екен деп түсінуге болмайды. Мысалы, тастардың өте ұсақ жарықшақтарындағы (өлшемдері  $\sim 10^{-6}$  см) газ атмосфералық қысымда аса сиретілген болады. Аса сиретілген газдың күйін анықтағанда, ең бастысы (8.7) формула бойынша есептелетін ыдыстың өлшемдері мен еркін жүру жолының орташа ұзындығына қатынасы бірден үлкен болса, онда газ аса сиретілген болады.

Молекулалары қатты шарлар деп алынған газда жоғары қысымдарда үш және одан да көп молекулалардың өзара соқтығысуы мүмкін болады. Бұл жағдайда бір молекуланың басқа молекуламен соқтығысу санын (8.2) теңдеумен анықтауға болмайды, сондықтан еркін жүру жолының орташа ұзындығын анықтайтын (8.7) формула дәл болмайды.

Тығыздығы тұрақты газдың орташа еркін жүру жолы температураға тәуелді емес, ал тұрақты қысымда ол температураға тура пропор-

ционал болатыны тәжірибеден байқалады. Бұны былай түсіндіруге болады.

Еркін жүру жолының орташа ұзындығын анықтайтын формуладағы  $\pi\sigma^2$  шаманы *соқтығысудың эффективтік қимасы* немесе қатты сфералық молекуланың *көлденең газкинетикалық қимасы* деп атайды. Барлық тасымалдау коэффициенттерін анықтайтын формулаға осы шама кіреді. Бұл шама ішіне басқа молекуланың центрлері түсуі мүмкін емес, молекуланы қоршаған елес сфераның қимасы. Екі сфералық молекулалар соқтыққанда, олардың центрлерінің арақашықтығы шарлардың екі еселенген радиусына тең болады (8.2-сурет). Осы қашықта молекулааралық күштер молекулалардың қозғалыс бағытын өзгертеді.

Сол себептен молекуланың көлденең қимасы, олардың жылдамдығына (энергиясына) тәуелді. Молекулалар жылдамдығы өскенде, демек газдың температурасы көтерілгенде, молекуланың көлденең қимасы кемиді. Молекуланың еркін жүру жолының орташа ұзындығы температура көтерілгенде өседі.

Сонымен молекуланың еркін жүру жолының орташа ұзындығын өлшеудің маңызы зор, себебі  $\lambda$  молекулалардың эффективтік размерлерімен (өлшемдерімен) байланысты, демек олардың өзара әрекеттесу күштерімен.

*1 мысал.* Егер азот молекуласының диаметрі  $3,22 \cdot 10^{-8}$  см болса, онда  $27^\circ\text{C}$  температурада және  $0,1$  Мпа қысымда  $1$  с ішінде болатын осы молекулалардың соқтығысу санын табыңыз.

Молекулалардың сандық тығыздығы мен қысымның байланысын пайдаланып,  $n$ -ді табамыз:  $n = N_A \cdot p / RT$ . Осыны және молекулалар-

дың  $\bar{v} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}$  орташа жылдамдығын (8.2)-ші теңдеуге қойып, мынаны аламыз:

$$z = \frac{4\sqrt{\pi} N_A \sigma^2 \cdot p}{\sqrt{RTM}}$$

Осы теңдеуге берілген шамалардың сан мәндерін қойсақ, онда:

$$z = \frac{4\sqrt{3,14} \cdot 6,02 \cdot 10^{23} \cdot (3,22)^2 \cdot 10^{-20} \cdot 1 \cdot 10^5}{\sqrt{8,31 \cdot 300 \cdot 0,028}} = 5,3 \cdot 10^9 \text{ с}^{-1}$$

Азоттың бір молекуласы бір секундта азоттың басқа молекулаларымен  $5 \cdot 10^9$  миллион рет соқтығысатынын осы есептеу нәтижесінен көреміз.

2 мысал. Алдыңғы мысалдың берілгендерін ескере отырып бір текше сантиметрдегі барлық молекулалардың бір секундта соқтығысу санын есептеңіз.

Бірлік көлемдегі молекулалардың соқтығысуының жалпы саны (8.3) теңдеу бойынша осы көлемдегі молекулалар санының жартысын бірлік уақыттағы соқтығысу санына көбейткенге тең.

Бірлік көлемдегі (бір текше метрдегі) молекулалар саны мынаған тең:

$$n = p/kT.$$

Сонымен

$$z_v = \frac{n}{2} z = \frac{pz}{2kT} = 6,36 \cdot 10^{28} \text{ см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}.$$

Атмосфералық қысымда және 27°C температурада бірлік уақытта азоттың бір текше сантиметрінде осындай  $\sim 10^{28}$  саны қисапсыз соқтығысу өтеді.

Элементар кинетикалық теориясында диффузия, тұтқырлық және жылуөткізгіштікті еркін жүру жолының орташа ұзындығымен байланысты құбылыстар деп айтады.

Молекулалардың еркін жүру жолының орташа ұзындығы газдың қысымы төмендегенде (жеткілікті сиретілген, қысымы төмен) ыдыстың  $d$  сызықтық өлшемінен артық болуы мүмкін. Мысалы,  $p \approx 10^{-6}$  мм сын. бағанасына жуық болғанда, молекулалардың еркін жүру жолының орташа ұзындығы оншақты метрге жетуі мүмкін ( $d \sim 25 \text{ см}$ ,  $P = 10^{-7}$  атм,  $\lambda \sim 25 \text{ см}$ ). Егер ыдыстың өлшемі оншақты сантиметр болса, онда мұндай қысымда газдың молекулалары бір-бірімен соқтығыспайды. Соқтығысу тек ыдыстың қабырғасымен ғана болады.

Молекулалардың еркін жүру жолының орташа ұзындығы газ орналасқан ыдыстың өлшемдерінен артық болған жағдайды *вакуум* (латынның *vacuum* – бостық) деп атайды. Вакуум деген ортаның қысымы атмосфералық қысымнан елеулі төмен болады. Газ молекулаларының  $\lambda$  еркін жүру жолының орташа ұзындығының ыдыстың  $d$  сызықтық өлшеміне қатысы  $\lambda/d$  вакуумның сипаттамасы ретінде пайдаланады. Мысалы, газ орналасқан ыдыстың екі қабырғасының арақашықтығы, электрвакуумдық аспаптың электродтарының арақашығы сызықтық өлшемдер болады.

$\lambda/d$  қатысының мәні бойынша вакуум түрлері ажыратылады:  $\lambda/d \ll 1$  – төменгі вакуум;  $\lambda/d \approx 1$  – орта вакуум,  $\lambda/d \gg 1$  – жоғар-

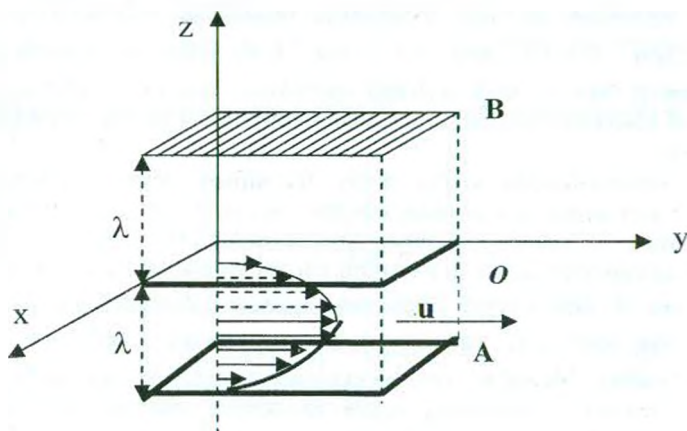


ғы вакуум. Төменгі вакуумда газдың қасиеттеріне молекулаларының өз ара жиі соқтығысулары кезінде энергиямен алмасуы әсер етеді. Сондықтан газдың төменгі қысымда ағыны тұтқырлы, ал тасымалдау құбылыстары тасымалданатын шаманың градиентімен сипатталады. Жоғарғы вакуумда газдың қасиеттері оның молекулаларының ыдыстың қабырғасымен соқтығысуына байланысты. Сиретілген газдардағы физикалық құбылыстарды арнайы курста қарастырамыз.

### 8.3. Тасымалдаудың жалпы теңдеуі

Теңдіксіз күйдегі газда жүйенің макроскоптық физикалық қасиеттерін сипаттайтын шамалардың градиенттері байқалуы мүмкін: концентрация градиенті, орташа массалық жылдамдықтың және температураның градиенттері. Барлық үш жағдайда бірлік уақытта белгілі бет арқылы өтетін градиенттер қоздырған ағынның тығыздығының векторларының бағыты градиенттеріне қарсы болады.

Газдағы молекулалық  $m_{0i}$  массаның,  $m_{0i}v_i$  импульстің және  $1/2 m_{0i}v_i^2$  кинетикалық энергияның тасымалдауының себебі аталған градиенттердің бар болуынан шығады. Қозғалыстағы молекулалар өзімен бірге әр түрлі физикалық қасиеттерін, өзінің молекулалық белгісін (шамаларын), мысалы, массасын, импульсін және энергиясын ала келеді. Осы бір молекулаға қатысты шаманы  $G$  деп белгілейміз. Әр молекулалық шамалардың тасымалдау механизмі бірыңғай көзқарас бойынша қарастырылуы мүмкін.



8.3-сурет



$G$  деп белгіленген шаманың (демек молекулалар саны,  $Y$  бағытта импульсі немесе энергиясы)  $O$  жазықтық арқылы ( $+Z$ ) бағытта өтетін ағынының тығыздығын қарастырайық.  $OZ$  осі ыдыстың ішіндегі газдағы байқалған градиентпен бағыттас және  $A$ ,  $O$  мен  $B$  жазықтықтардың ауданына перпендикуляр делік (8.3-сурет).

Орташа есеппен алғанда молекулалар соңғы соқтығысуларын  $O$  жазықтықтан орташа еркін жүру жолы  $\lambda$ -ға тең қашықтықта өтеді. Сондықтан,  $A$  жазықтықтан шыққан молекулалардың ағынының тығыздығы  $G_A$ . Осыған сәйкес  $B$  жазықтықтан шығып,  $O$ -ны қиып өтетін ағын тығыздығы  $G_B$ . Егер  $O$ -дағы  $G$ -ның мәні  $G_0$  болса, онда былай жазуымызға болады:

$$G_A = G_0 - \lambda \frac{dG}{dz}; G_B = G_0 + \lambda \frac{dG}{dz}. \quad (8.11)$$

Мұнда біз орташа еркін жүру жолы  $\lambda$ -ға тең қашықтықта  $G$ -ның градиенті тұрақты деп болжадық.

Олай болса,  $O$  жазықтықтың бірлік ауданын томеннен жоғары қарай бірлік уақытта қиып өтетін  $G$ -ның мөлшері, демек осы молекулалық шаманың ағыны  $1/6n\langle v \rangle G_A$ -ға тең болады. Мұндағы  $\langle v \rangle$  - газдың молекулаларының орташа жылдамдығы, ал  $n$  - көлем бірлігіндегі молекулалар саны, демек концентрациясы. Әр молекуламен  $O$  жазықтықтың  $ds$  ауданы арқылы  $G$  молекулалық шамалар тасылады.  $\frac{1}{6}$  - коэффициент, жоғарыда айтып кеткенбіз (4.1-

бап) хаосты қозғалыстың салдары, барлық молекулалар координаттар осіне параллель бағытта қозғалатынын, атап айтқанда,  $1/6$  бөлігі ( $+x$ ) бағытта, енді бір  $1/6$  бөлігі  $-(-x)$  бағытта, ал тағы да  $1/6$  бөлігі ( $+z$ ) бағытта және т.б. көрсетеді. Жоғарыдан томен қарай ( $-z$ ) бағытта  $G$ -ның ағыны осыған ұқсас  $1/6n\langle v \rangle G_B$ -ға тең болады. Сондықтан, ( $+z$ ) бағытта  $O$  жазықтықтың бірлік ауданын бірлік уақытта қиып өтетін  $G$ -ның қорытқы  $\Psi_G$  ағынның тығыздығын (8.11)-ді ескеріп, былай анықтаймыз:

$$\Psi_G = \frac{1}{6} n \langle v \rangle (G_A - G_B) = -\frac{1}{3} n \langle v \rangle \lambda \left( \frac{dG}{dz} \right). \quad (8.12)$$

Осы (8.12)-ші өрнек *тасымалдаудың жалпы теңдеуі* деп аталады. Бұл теңдеуде

$$\bar{j}^n = n\bar{v} \quad (8.13)$$

бірлік ауданнан бірлік уақытта өтетін молекула ағынының тығыздығы. Онда бірлік аудан арқылы бірлік уақытта  $n$  молекулалар алып өтетін  $G$  қасиеттің ағынының тығыздығы мынаған тең болады:

$$\bar{j}_e^n = n\bar{v}G. \quad (8.14)$$

(8.12) теңдеудегі “-” таңбасы  $G$  шаманың градиенті қасиеттің кемітін бағытында тасымалданатынын көрсетеді.

#### 8.4. Диффузия

Диффузия процесінде  $G$  шама  $n_i$ -ге немесе  $m_{oi}$ -ге тең, демек  $i$  сорт молекулаларының концентрациясына немесе молекула массасына тең болады. А, О және В жазықтықтардың әрқайсысында  $n_i$  немесе  $m_{oi}$  әр түрлі, сондықтан массаның тасымалдауы байқалады. Егер 8.3 - суреттегі жазықтықтар орналасқан көлемнің барлық жерінде қысым бірдей, температура тұрақты болса, онда  $i$  сорт молекулалардың ағынының тығыздығы үшін (8.12)-ші теңдеуді мына түрде жазамыз:

$$\Psi_{ni} = j_{iz} = -\frac{1}{3}\langle v_i \rangle \lambda \frac{dn_i}{dz} \quad (8.15)$$

немесе

$$j_i = -\frac{1}{3}\langle v_i \rangle \lambda \frac{dm_{oi}n_i}{dz} = -\frac{1}{3}\langle v_i \rangle \lambda \frac{d\rho_i}{dz}. \quad (8.16)$$

Мұндағы  $j_{iz}$  -  $i$  сорт молекулалардың сандық ағынының тығыздығы;  $j_i$ - $i$  сорт молекулалардың массалық ағынының тығыздығы;  $\rho_i = m_{oi}n_i$  - газ қоспасының  $i$  компонентінің тығыздығы;  $\langle v_i \rangle$  -  $i$  сорт (компонентінің) молекулалардың орташа арифметикалық жылдамдығы;  $dn_i/dz$  - сандық көлемдік концентрацияның градиенті;  $d\rho_i/dz$  - массалық тығыздықтың градиенті.

Егер (8.15) және (8.16)-шы теңдеулердегі  $dn_i/dz$  және  $d\rho_i/dz$  градиенттері бірге тең болса, онда осы градиенттердің алдындағы пропорционалдық коэффициенттің сандық мәні  $i$  сорт молекулалардың ағынының тығыздығына тең, демек:

$$D = \frac{1}{3} \langle v \rangle \lambda, \quad (8.17)$$

мұндағы  $D$  – *диффузия коэффициенті* деп аталады. (8.17)-ден  $D$  өлшем бірлігі  $\text{м}^2/\text{с}$ -қа тең болатыны шығады.

Осы (8.17)-ні қолданып (8.15) және (8.16)-шы теңдеулерді мына түрде жазамыз:

$$j_z^n = -D_i \frac{dn_i}{dz}, \quad (8.18)$$

$$j_z^m = -D_i \frac{d\rho_i}{dz}. \quad (8.19)$$

Сонымен газ қоспасындағы диффузиялық ағын  $\nabla n$  немесе  $\nabla \rho$ , немесе  $\nabla C$  концентрация градиентіне тура пропорционал және оған қарсы бағытта өтеді:

$$\begin{aligned} j_i^n &= -D_i \text{grad} n_i, \\ j_i^m &= -D_i \text{grad} \rho_i, \end{aligned} \quad (8.20)$$

$$j_i = -\rho D_i \text{grad} c_i,$$

мұндағы  $c_i = \rho_i / \rho$  –  $i$  компоненттің салыстырмалы концентрациясы;  $\rho_i$  –  $i$  компоненттің парциалдық тығыздығы;  $D_i$  –  $i$  компоненттің парциалдық диффузия коэффициенті.

Диффузиялық ағын векторлық шама, сондықтан былай анықталады:

$$\vec{j}^m = -D \text{grad} \rho, \quad (8.21)$$

мұндағы  $\vec{j}^m = \frac{dm}{ds \bar{n} d\tau}$  – масса ағынының тығыздығы,  $\rho$  – газдың массалық тығыздығы,  $D$  – диффузия коэффициенті.

Диффузия коэффициенті сан жағынан 1с уақытта бірлік аудан арқылы градиенті бірге тең болғанда өтетін диффузия ағынына тең.

(8.18)-(8.21) өрнектерді *Фиктің бірінші заңы* деп атайды. Бұл заңды А.Фик 1855 ж. ашқан.

(8.17)-ші формулада белгілі температурада  $\langle v \rangle$  тұрақты.  $\langle v \rangle \sim \sqrt{T}$ , ал  $\lambda \sim 1/\rho$ . Сондықтан, тұрақты температурада диффузия коэффициенті

$$D \sim \frac{l}{\rho}, \quad (8.22)$$

демек қысымға кері пропорционал өзгереді. Екінші жағынан, белгілі қысымда  $\lambda \sim T$ , ал  $\langle v \rangle \sim \sqrt{T}$ . Олай болса, тұрақты қысымда диффузия коэффициентінің температураға тәуелділігі

$$D \sim T^{3/2} \quad (8.23)$$

түрінде анықталады.

Осы қорытындылар эксперименттік зерттелді. Диффузия коэффициентінің температураға тәуелділігінің дәрежесі ((8.23) формула) бірсыпыра газдар үшін эксперимент бойынша  $3/2$  жоғары болады. Ал тығыз газдарда диффузия коэффициентінің қысымға кері пропорционалдығы орындалмайды.

### 8.5. Тұтқырлық

Барлық нақты газ бен сұйықтарға тән қасиет оның *тұтқыр* болуы немесе *ішкі үйкелістің* болуы. Егер А және О немесе О және В жазықтықтармен шектелген аралықта газ (сұйық) ағысы  $Y$  бағытта байқалса, онда газ ағынының жылдамдығы қабаттарды бөліп тұрған бетке перпендикуляр  $Z$  бағытында қабаттан қабатқа өзгеріп отырады, демек  $\vec{u} = \vec{u}(z)$  (8.3-сурет). Мұндай құбылысты әр түрлі қабаттағы сұйықтың бөлшектерінің жылдамдығын зерттегенде түсінуге болады. Жазықтықтарға тікелей жанасқан бөлшектер, оларға жабысып қалғандай болады, егер жазықтықтар қозғалмаса, онда “жабысқан” бөлшектер қозғалысқа ұшырамайды, ал керісінше қозғалыста болса – жазықтықтардың жылдамдығындай жылдамдыққа ие болады. Ең үлкен жылдамдықтың мәні осы жазықтықтар арасында орналасқан сұйықтың (газдың) ортасында байқалады; негүрлым жазықтықтар бетіне жақындаған сайын жылдамдық кішірейе береді, тікелей беттік қабаттағы “жабысқан” бөлшектер қозғалмайды.

Мысалы, 8.3-суреттегі қабаттар дөңгелек түтіктің ойша алынған кабырғаларының беті деп есептесек, онда кез келген қабаттың радиусы бойындағы жылдамдық былай өзгерегінін көрсетуге болады:

$$u = u_0 \left( 1 - \frac{r^2}{R^2} \right), \quad (8.24)$$

мұндағы  $R$  – түтіктің радиусы,  $u_0$  – түтіктің (сұйық қабатының ортасы) ортасындағы жылдамдық,  $u$  – түтіктің ортасынан  $r$  қашықтықтағы жылдамдық. Сондықтан, 8.3-суреттегі жылдамдықтардың түтік бойымен ОА жазықтықтармен шектелген аралықта таралу кескіні парабола тәріздес, мұндағы сызықтардың тілшіктерінің ұшы газдың жылдамдықтарының векторын көрсетеді.

Бұндай ағыста газдың ортасындағы жоғары қабаттан, жылдамдығы кіші, баяу қозғалатын қабаттарға импульстің тасымалдауы байқалады. Газ ағынының  $\vec{u}(z)$  жылдамдығының қабаттан қабатқа өзгеруі,  $du/dz$  жылдамдықтың градиентінің пайда болуына әкеледі. Сондықтан, қатар жатқан газдың әр түрлі  $u, u_2$  жылдамдықпен қозғалатын екі қабатының арасындағы шекарада *ішкі үйкеліс күші* әсер ететін болады, оның шамасы төмендегідей эмпирикалық формуламен анықталады:

$$F = -\eta \frac{du}{dz}, \quad (8.25)$$

мұндағы  $F$  – газдың қатар көршілес жатқан қабаттарын бөлетін жазықтықтың бірлік ауданына түсірілген күш;  $\eta$  – *тұтқырлық коэффициенті* немесе *ішкі үйкеліс коэффициенті* деп аталады.

Бұл теңдеуді И.Ньютон тағайындаған, егер  $\eta$  деформациялану жылдамдығына тәуелсіз болса, дәл орындалады. Газдың (сұйықтың) әр түрлі қабаттарының  $\vec{u}(z)$  жылдамдығы осы тұтқырлық (немесе ішкі үйкеліс) деген қасиетінің арқасында теңеледі. Соның нәтижесінен ортаның деформациялану жылдамдығына тәуелді кернеуліктер пайда болады.

Осыдан *тұтқырлық коэффициентінің* сандық мәні жылдамдық градиенті бірге тең болғанда, бірлік ауданға әсер ететін күшке тең. Бұл коэффициенттің СИ жүйесіндегі өлшем бірлігі  $кг/м \cdot с$ .

Бұл жағдайда газдың әрбір молекуласы екі түрлі қозғалысқа қатысады: орташа жылдамдығы  $\langle v \rangle$  хаосты жылулық қозғалысқа және газдың  $\vec{u}(z)$  ағынының жылдамдығына ие болады. Сондықтан әр молекула жылдамдығы әр түрлі бір қабаттан екінші қабатқа жылулық қозғалыстың әсерінен өткенде, өзара соқтығысулар нәтижесінде импульспен алмасады. Бұл импульспен алмасу процесі газдың әр түрлі қабаттарының ағын жылдамдығын теңестіреді.

Сөйтіп, бұндай газдағы өтетін тасымалдау процесі  $G = nm_0 u_y$  импульстің  $y$  – компонентінің градиентінің шамасымен анықталады.



Сондықтан,  $(+z)$  бағытта  $O$  жазықтықтың бірлік ауданын бірлік уақытта қиып өтетін  $G$ -ның қорытқы  $\Psi_G = \Psi_{nmu}$  импульс ағынының тығыздығын (8.12)-ні ескеріп, былай анықтаймыз:

$$\Psi_{nmu} = -\frac{1}{3} \langle v \rangle \lambda n m_0 \frac{du_y}{dz}. \quad (8.26)$$

(8.26)-шы өрнекті (8.25)-пен салыстырып, тұтқырлық коэффициентін анықтайтын формуланы мына түрде жазамыз:

$$\eta = \frac{1}{3} m_0 n \langle v \rangle \lambda = \frac{1}{3} \rho \langle v \rangle \lambda. \quad (8.27)$$

мұндағы  $\rho$  – газдың тығыздығы,  $m_0$  – молекула массасы,  $\lambda$  – еркін жүру жолының орташа ұзындығы.

(8.27)-ші формула бойынша  $\langle v \rangle \sim \sqrt{T}$  болғандықтан, тұтқырлық коэффициенті температураға байланысты  $\eta \sim \sqrt{T}$  шамасына пропорционал өседі.  $\lambda \sim 1/p$ , ал  $n \sim p$ , олай болса, элементар кинетикалық теориясы бойынша тұтқырлық коэффициенті қысымға тәуелсіз болады.

## 8.6. Газдардың жылуөткізгіштігі

Газдағы жылу ағыны молекулалық-кинетикалық теория бойынша былай анықталады. 8.3-суреттегі А, О және В жазықтықтары әр түрлі температурада болады. Олай болса, О жазықтықтың бірлік ауданын төменнен жоғары қарай бірлік уақытта қиып өтетін  $n$  молекулалар өздерімен бірге

$$\Psi_G = n c_v T \quad (8.28)$$

тең энергия ала кетеді, демек тасымалдайды. Мұндағы  $c_v$  – тұрақты көлем кезіндегі газдың меншікті жылусыйымдылығы,  $n$  – бірлік көлемдегі молекулалар саны,  $T$  – температура. Бұнда молекуланың орташа кинетикалық энергиясы  $\frac{i}{2} kT$ , ал газдың меншікті жылусыйымдылығы  $i$  еркіндік дәрежелері бойынша анықталатынын

$$c_v = \frac{C_v}{M} = \frac{i}{2} R,$$

және ішкі энергияның

$$U = nm_0c_vT$$

қатынастарын ескердік (6-бабы бойынша).

Бұл жағдайда газдың әр түрлі нүктесінде температураның мәндері түрліше, онда сол нүктелердегі молекулалардың орташа энергиялары да әр түрлі болады. Сол себептен, молекулалардың жылулық қозғалысы әсерінен бір жерден екінші жерге орын ауыстыра отырып, молекулалар өздерімен бірге  $G$  қасиеттерін, демек қарастырып отырған жағдайда, энергиясын тасымалдайды. Сөйтіп,  $(+z)$  бағытында  $dT/dz$  температураның градиенті байқалады, соның себебінен  $q$  жылу ағыны пайда болады.

Онда осы  $(+z)$  бағытында бірлік ауданын бірлік уақытта қиып өтетін жылу (энергия) ағынының шамасы тәжірибеде былай анықталған:

$$q_z = -\chi \frac{dT}{dz}, \quad (8.29)$$

мұндағы  $q_z$  -  $Z$  осіне перпендикуляр орналасқан бірлік ауданнан бірлік уақытта өтетін жылу мөлшері,  $dT/dz$  – температура градиенті,  $\chi$  – ортаның қасиеттеріне тәуелді пропорционалдық коэффициент, *жылуоткізгіштік коэффициенті* деп аталады.

(8.29)-шы өрнек *жылуоткізгіштік процесінің негізгі заңы*, *Фурье заңы* деп аталады, тәжірибе бойынша тағайындалған эмпирикалық заң, жалпы жағдайда былай жазылады:

$$\vec{q} = -\chi \text{grad}T, \quad (8.30)$$

мұндағы  $\vec{q}$  – жылу (энергия) ағынының тығыздығының векторы.

Сонымен,  $(+z)$  бағытта  $O$  жазықтықтың бірлік ауданын бірлік уақытта қиып өтетін жылу (энергия) ағынының тығыздығын (8.12)-ні ескеріп, былай анықтаймыз:

$$\Psi_q = q_z = -\frac{1}{3} \langle v \rangle m_0 n c_v \lambda \frac{dT}{dz}, \quad (8.31)$$

Осыдан (8.30)-шы өрнекті (8.25)-пен салыстырып, жылуоткізгіштік коэффициентін анықтайтын формуланы мына түрде жазамыз:

$$\chi = \frac{1}{3} n m_0 \langle v \rangle \lambda c_v, \quad (8.32)$$

мұндағы  $\chi$  – жылуөткізгіштік коэффициенті,  $n$  – газдың сандық тығыздығы,  $m_0$  – молекула массасы,  $\lambda$  – еркін жүру жолының орташа ұзындығы.

(8.32)-шы өрнекті  $\rho = m_0 n$  массалық тығыздық арқылы былай жазуға болады:

$$\chi = \frac{1}{3} \rho \langle v \rangle \lambda c_v. \quad (8.33)$$

Осы (8.32) және (8.33) өрнектер бойынша жылуөткізгіштік коэффициенті температураға байланысты  $\chi \sim \sqrt{T}$  шамасына пропорционал өседі,  $\lambda \sim 1/p$ , ал  $n \sim p$ , олай болса, элементар кинетикалық теориясы бойынша жылуөткізгіштік коэффициенті қысымға тәуелсіз болады. Бірақ, сонымен қатар,  $\chi$  молекуланың еркіндік дәрежелерінің саны мен сипатына тәуелді болады. Жылуөткізгіштік коэффициенті мен тұтқырлық коэффициентінің қысым мен температураға тәуелділігі бірдей.

Осы қарастырған үш тасымалдау құбылыстарды сипаттайтын  $D, \eta, \chi$  коэффициенттері салыстырсақ, арасында байланыстар бар екендігін көреміз:

$$D = \frac{1}{3} \langle v \rangle \lambda = \frac{\chi m_0}{\rho c_v}, \quad (8.34)$$

$$\eta = \frac{1}{3} n m_0 \langle v \rangle \lambda = \rho D, \quad (8.35)$$

$$\chi = \frac{1}{3} n m_0 \langle v \rangle c_v \lambda = \frac{c_v \eta}{m_0}, \quad (8.36)$$

мұндағы  $\rho = m_0 n = \frac{p m_0}{kT}$  – газдың тығыздығы.

Бұл өрнектер элементар кинетикалық теория бойынша анықталған. Тасымалдау құбылыстарын дәл сипаттайды, егер шынында молекулалар қатты сфералар болса. Нақты газдарда молекулалардың өзара әрекеттері негізгі роль атқарады, сол себептен бұл тасымалдау коэффициенттерінің қысым және температура бойынша тәуелділіктерінде (8.34)-(8.36) теңдеулерден елеулі ауытқулар байқалады.

## ҚОЛДАНЫЛҒАН ӘДЕБИЕТТЕР

1. Штрауф Е.А. Молекулярная физика. – Л. – М.: Госиздат, Ленинград: 1949. – 576 с.
2. Фриш С.Э. және Тиморева А.В. Жалпы физика курсы. I том. Механиканың физикалық негіздері. Молекулалық физика. Тербелістер және толқындар: Орыс тілінен аударма. – Алматы: Мектеп, 1971. – 499 б.
3. Рейф Ф. Статистическая физика: Пер. с англ. – М.: Наука, 1972. – 351 с.
4. Телеснин Р.В. Молекулярная физика. – Изд. второе, доп. – М.: Высш. шк., 1973. – 360 с.
5. Кириин А.К., Кириин И.К. Молекулярная физика. – Изд. второе, переработанное. – М.: Наука, 1976. – 480 с.
6. Савельев И.В. Жалпы физика курсы. I том. Механика, тербелістер мен толқындар, молекулалық физика: Орыс тілінен аударма. – Алматы: Мектеп, 1977. – 508 б.
7. Гельфер Я.М. История и методология термодинамики и статистической физики. – М.: Высш. шк., 1981. – 536 с.
8. Матвеев А.Н. Молекулярная физика: Учеб. для физ. спец. вузов. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Высш. шк., 1987. – 360 с.
9. Баблюяц А. Молекулы, динамика и жизнь. Введение в самоорганизацию материи: Пер. с англ. – М.: Мир, 1990. – 375 с.
10. Николис Г., Пригожин И. Познание сложного. Введение: Пер. с англ. – М.: Мир, 1990. – 344 с.
11. Косов Н., (Молдабекова М.С.). Молекулалық физика. I бөлім. – Алматы: Рауан, 1993. – 104 б.
12. Молдабекова М.С. Физикадан студенттердің өз бетінше жұмыс істеулеріне арналған әдістемелік құрал. – Алматы: Қазақ университеті, 1996. – 48 б.
13. Косов Н., Сәметқызы (Молдабекова М.С.) Молекулалық физика. II бөлім. – Алматы: Рауан, 1997. – 96 б.
14. Қазақша-орысша, орысша-қазақша терминологиялық сөздік. Физика және астрономия /ҚР Үкіметі жанындағы Мемлекеттік терминология комиссиясы бекіткен //Қ.Әбдіғапаров, Қ.Бактыбаев, Р.Башарұлы, С.Исатаев, М.М.Қадыкенов, Т.С.Қожанов, А.Қ.Күсайынов, М.С.Молдабекова, М.Ізбасаров. – Алматы: Рауан, 1999. – 296 б.
15. Косов Н.Д., Корзун И.Н., Косов В.Н. Молекулярная физика в вопросах и ответах. – Алматы: Қазақ университеті, 1999. – 143 с.
16. Румер Ю.Б., Рывкин М.Ш. Термодинамика. Статистическая физика и кинетика: Учебное пособие. – Новосибирск: НГУ, 2001. – 608 с.
17. Сивухин Д.В. Общий курс физики. Термодинамика и молекулярная физика. – Изд. второе, испр. – М.: Наука, 2002. – 552 с.
18. Иродов И.Е. Задачи по общей физике. – 2-е изд., перераб. – М.: Наука, 2004. – 432 с.

## Макалалар

1. Молдабекова М.С. Термодинамика заңдарына байланысты тапсырмалар //ИФМ (Информатика-физика-математика) //Ғылыми-әдістемелік журналы. – 1998. – 1. 36-39 б.
2. Молдабекова М.С. К изучению некоторых вопросов термодинамики необратимых процессов // Вестник КазГУ. Серия физическая. – Алматы: Казак университеті, 1998. – 5. С.105-111.
3. Молдабекова М.С. Оқушылардың дүниетанымын қалыптастыру //Зденіс-Поиск/ Научное приложение международного журнала «Вестник высшей школы Казахстана». - 1998. – 1. 92-96 б.
4. Аскарова А.С., Локтионова И.В., Молдабекова М.С. Дидактические принципы построения типовых учебных программ /Университеты XXI века и мировое образовательное пространство /Материалы XXXI научно-метод. конф. ч.1. – Алматы: Казак университеті, 2001. – С. 23-25.
5. Молдабекова М.С., Аскарова А.С. Совершенствование процесса формирования научных понятий на казахском языке – необходимое условие обеспечения качественного образования. Қазак мектебі: бүгінгі жайы және даму болашағы/ Республикалық ғылыми-практикалық конференцияның материалдары (11-12 желтоқсан 2002 жыл, Астана қаласы). – Алматы: РОНД, 2002. – 347-349 б.
6. Аскарова А.С., Локтионова И.В., Михайлов Л.В., Молдабекова М.С. Стандарты образования и оптимизация процесса обучения на физическом факультете по родственным специальностям //Особый статус нац. ун-та и проблемы формирования, развития, профессионального становления личности студента/ Сб.матер. XXXII научно-метод. конф. ППС КазНУ им.аль-Фараби. – Алматы: Казак университеті, 2002. - С.216-218.
7. Аскарова А.С., Михайлов Л.В., Молдабекова М.С. Проблемы организации учебного процесса по кредитной технологии // Материалы конференции Научно-методические аспекты реализации кредитной технологии в системе высшего профессионального образования. Часть 1. Алматы: Казак университеті, 2003. – С. 67-69.
8. Аскарова А.С., Алиев Б.А., Молдабекова М.С. Подготовка специалистов: поиск путей через систему менеджмента качества (на примере физического факультета) //Качество образования – фактор цивилизации XXI века / Материалы XXXIV научно-методической конференции ППС КазНУ им. аль-Фараби. Кн.1. – Алматы: Казак университеті, 2004. – С. 19-26.



**Ә.С. Асқарова мен М.С.Молдабекова авторлық бірлестікте  
дайындауына қатысқан Қазақстан Республикасының Мемлекеттік жалпыға  
білім беру стандарттар тізімі**

1. ҚР МЖМБС (ГОСО РК) 3.08.233-2001 (МКС 07.030 Т 30) Қазақстан Республикасының мемлекеттік жалпыға міндетті білім беру стандарты. Жоғары кәсіптік білім. Мамандығы 510430 - “Физика” // Қазақстан Республикасы Білім және Ғылым министрлігі: Астана: Ресми басылым, 2001. – 24 б. (қаз.т.); 25 б. (орыс т.) УДК 53:378: 006.354 (47+57)

2. ҚР МЖМБС (ГОСО РК) 3.07.073-2001 (МКС 17.200.10 Т 30) Қазақстан Республикасының мемлекеттік жалпыға міндетті білім беру стандарты. Жоғары кәсіптік білім. Мамандығы 110140 – “Жылу физикасы // Қазақстан Республикасы Білім және Ғылым министрлігі : Астана: Ресми басылым, 2001. – 23 б. (қаз.т.); 27 б. (орыс т.) УДК 536.4:378:006.354 (47+57)

3. ҚР МЖМБС (ГОСО РК) 3.07.076-2001 (МКС 23.020.01 Т 30) Қазақстан Республикасының мемлекеттік жалпыға міндетті білім беру стандарты. Жоғары кәсіптік білім. Мамандығы 110640 – “Гидроаэродинамика” // Қазақстан Республикасы Білім және Ғылым министрлігі : Астана: Ресми басылым, 2001. – 23 б. (қаз.т.); 27 б. (орыс т.) УДК 531.3:378:006.354 (47+57)

4. ҚР МЖМБС (ГОСО РК) 3.07.004-2001 (МКС 07.030 Т 30) Қазақстан Республикасының мемлекеттік жалпыға міндетті білім беру стандарты. Жоғары кәсіптік білім. Мамандығы «010440 - “ Физика ” // // Қазақстан Республикасы Білім және Ғылым министрлігі : Астана: Ресми басылым, 2001. – 29 б. (қаз.т.); 32 б. (орыс т.) УДК 53:378:006.354 (47+57)

5. ҚР МЖМБС (ГОСО РК) 3.09.369-2002 (МКС 07.030 Т 30) Қазақстан Республикасының мемлекеттік жалпыға міндетті білім беру стандарты. Жоғары ғылыми-педагогикалық білім. Мамандығы «510450 - “Физика” // Қазақстан Республикасы Білім және Ғылым министрлігі : Астана: Ресми басылым, 2002. – 19 б. (қаз.т.); 19 б. (орыс т.) УДК 006.01:006. 354 + 53

6. ҚР МЖМБС (ГОСО РК) 3.09.191-2004 (МКС 03.180 Т54) Государственный общеобразовательный стандарт образования РК по специальности 6N0605 - "Ядерная физика" – магистратура // Рег. номер стандарта 1045 от 21.02.2005г. Изд-во МОН РК: Астана, 2004. - 16 б. (қаз.т.); 14 б. (орыс т.). УДК 006.01:378:006.354 (47+57)

7. ҚР МЖМБС (ГОСО РК) 3.08.108-2004 (МКС 03.180 Т54) Государственный общеобразовательный стандарт образования РК по специальности 050605 - "Ядерная физика" – бакалавриат // Рег. номер стандарта 1019 от 21.02.2005г. - Изд-во МОН РК: Астана, 2004. – 30 б. (қаз.т.); 22 б. (орыс т.) УДК 53:378:006.354 (47+57)

8. ҚР МЖМБС (ГОСО РК) 3.09.190-2004 (МКС 03.180 Т50) Государственный общеобразовательный стандарт образования РК по специальности 6N0604 - "Физика"-магистратура // Рег. номер стандарта 1043. 21.02.2005. - Изд-во МОН РК: Астана, 2004. - 14 б. (қаз.т.); 19 б. (орыс т.) УДК 53:378:006.354 (47+57)

9. ҚР МЖМБС (ГОСО РК) 3.08.068-2004 (МКС 03.180 Т50) Государственный общеобразовательный стандарт образования РК по специальности 050604 - "Физика"-бакалавриат // Рег. номер стандарта 1017. 21.02.2005. - Изд-во МОН РК: Астана, 2004. - 23 б. (қаз.т.); 24 б. (орыс т.) УДК 53:378:006.354 (47+57)

10. ҚР МЖМБС (ГОСО РК) 3.08.075-2004 (МКС 03.180 Т50) Государственный общеобразовательный стандарт образования РК по специальности 050611 -

"Астрономия"- бакалавриат // Рег. номер стандарта 1018. 21.02.2005. - Изд-во МОН РК: Астана, 2004. – 23 б. (каз.т.); 26 б. (орыс т.) УДК 52/378/006.354 (574)

11. ҚР МЖМБС (ГОСО РК) 3.09.197-2004 (МКС 03.180 Т50) Государственный общеобразовательный стандарт образования РК по специальности 6N0611 - "Астрономия" - магистратура // Рег. номер стандарта 1044. 21.02.2005. - Изд-во МОН РК: Астана, 2004. – 16 б. (каз.т.); 16 б. (орыс т.) УДК 51.579:378:006.354 (47+57)

12. Государственный общеобразовательный стандарт образования РК по специальности 050723 - "Техническая физика" - бакалавриат // Рег.номер 371. 09.12.2004 Изд-во МОН РК: Астана, МЖМБС 3.08.098.-2004

13. Государственный общеобразовательный стандарт образования РК по специальности 6N0723 - "Техническая физика" - магистратура // МКС 03.180.Т50. Изд-во МОН РК: Астана, МЖМБС 3.08.098.-2004

Молекулалық физикада қолданатын СИ жүйесіндегі өлшем бірліктер

Физикалық шама		Өлшем бірлігі	
Атаулары	Өлшемділік	Негізгі белгілеуі, халықаралық	Белгіленуі
<b>Негізгі бірліктер</b>			
Ұзындық	L	l	м
Масса	M	m	кг
Уақыт	T	t	с
Ток күші	I	I	А
Температура	$\theta$	T	К
Зат мөлшері	N	v	моль
Жарық күші	J	I	кд
<b>Туынды бірліктер</b>			
Жылдамдық	$LT^{-1}$	$v, u$	м/с
Үдеу	$LT^{-2}$	a	м/с <sup>2</sup>
Күш	$LMT^{-2}$	F	Н
Қысым	$L^{-1}MT^{-2}$	p	Па
Импульс	$LMT^{-1}$	p	кг·м/с
Энергия	$L^2MT^{-2}$	W, E	Дж
Қуат	$L^2MT^{-3}$	P	Вт
Ішкі энергия Энтальпия	$L^2MT^{-2}$	U	Дж
Еркін энергия	$L^2MT^{-2}$	F	Дж
Гиббс функциясы	$L^2MT^{-2}$	G	Дж
Жылу молшері	$L^2MT^{-2}$	Q	Дж
Жұмыс	$L^2MT^{-2}$	A	Дж
Аудан	$L^2$	S	м <sup>2</sup>
Көлем	$L^3$	V	м <sup>3</sup>
Мольдік көлем	$L^3N^{-1}$	$V_m$	м <sup>3</sup> /моль
Меншікті көлем	$L^3M^{-1}$	U	м <sup>3</sup> /кг
Масса тығыздығы	$ML^{-3}$	$\rho$	кг/м <sup>3</sup>
Жылусыйымдылық	$L^2MT^{-2}\theta^{-1}$	C	Дж/К
Энтропия	$L^2MT^{-2}\theta^{-1}$	S	Дж/К
Салыстырмалы атомдық масса	өлшемсіз	A,	
Мольдік масса	$MN^{-1}$	M	кг/моль
Заттын құрылымдық бөлшектерінің саны	өлшемсіз	n, m	

Концентрация	$L^{-3}$	$n_0$	$M^{-3}$
Адиабат көрсеткіші	өлшемсіз	$\gamma$	
Политроп көрсеткіші	өлшемсіз	$n$	
Пайдалы әсер	өлшемсіз	$\eta$	
коэффициенті		$\sigma$	Н/м
Беттік керілу	$MT^{-2}$	$\mu$	Дж
Химиялық потенциал	$L^2MT^{-2}$		
Сызықтық ұлғаюдың	$\theta^1$	$\alpha$	$K^{-1}$
температуралық			
коэффициенті			
Көлемдік ұлғаюдың	$\theta^1$	$\gamma$	$K^{-1}$
температуралық			
коэффициенті			
Қысымның	$\theta^1$	$\beta$	$K^{-1}$
температуралық			
коэффициенті			
Еркін жүру жолының	$L$	$\langle l \rangle, l$	$m$
орташа ұзындығы	$T^{-1}$	$\nu$	$c^{-1}$
Соқтығысу жиілігі	$LMT^{-3}\Theta^{-1}$	$\lambda$	Вт/(м·К)
Жылуөткізгіштік			
Динамикалық тұтқырлық	$L^{-1}MT^{-1}$	$\eta$	Па·с
Диффузия коэффициенті	$L^2T^{-1}$	$D$	$m^2/c$

### Іргелі физикалық тұрақтылар

Атаулары	Белгілеуі	Сандық мәні
Вакуумдағы жарық жылдамдығы	$c$	$2,99792458 \cdot 10^8$ м/с
Еркін түсу үдеуі	$g$	$9,80665$ м/с <sup>2</sup>
Қалыпты мольдік көлем	$V_{m,n}$	$22,41383$ м <sup>3</sup> /моль
Авогадро тұрақтысы	$N_A$	$6,022045 \cdot 10^{23}$ моль <sup>-1</sup>
Планк тұрақтысы	$h$	$6,626176 \cdot 10^{-34}$ Дж·Гц <sup>-1</sup>
	$\hbar$	$1,0545887 \cdot 10^{-34}$ Дж·с
Мольдік газ тұрақтысы (универсал газ тұрақтысы)	$R$	$8,31441$ Дж/(моль·К)
Электрлік тұрақтысы	$\epsilon_0$	$8,85418782 \cdot 10^{-12}$ Ф/м
Магниттік тұрақтысы	$\mu_0$	$1,25663706144 \cdot 10^{-6}$ Гн/м
Массаның атомдық бірлігі	$m_n$	$1,6605655 \cdot 10^{-27}$ кг
	$\sigma$	$5,67032 \cdot 10^{-8}$ Вт/(м <sup>2</sup> ·К <sup>4</sup> )
Стефан-Больцман тұрақтысы	$e$	$1,6021892 \cdot 10^{-19}$ Кл
Элементар электр заряды	$m_e$	$9,109534 \cdot 10^{-31}$ кг
Электронның тыныштық массасы	$m_p$	$1,6726485 \cdot 10^{-27}$ кг
Протонның тыныштық массасы	$m_n$	$1,6749543 \cdot 10^{-27}$ кг
Гравитациялық тұрақты	$G$	$6,6720 \cdot 10^{-11}$ м <sup>3</sup> /(кг·с <sup>2</sup> )

## МАЗМУНЫ

АЛҒЫ СӨЗ.....	3
КІРІСПЕ.....	5
1. МАТЕРИАЛЫҚ ДЕНЕЛЕРДІҢ МОЛЕКУЛА-КИНЕТИКАЛЫҚ МОДЕЛІ. АТОМДАР МЕН МОЛЕКУЛА МАССАСЫ. ҚҰРЫЛЫМДЫҚ ЭЛЕМЕНТТЕРІ. ЗАТ МӨЛШЕРІ – МОЛЬ.....	7
1.1. Материялық денелердің молекула-кинетикалық моделі.....	7
1.2. Атомдар мен молекулалар массасы.....	10
1.3. Заттың құрылымдық элементтері. Зат мөлшері - моль.....	11
1.4. Молекулалық жүйенің статистикалық және термодинамикалық зерттеу әдістері. Статистикалық және динамикалық заңдылықтар.....	12
1.5. Заттың қасиеттерінің құрылымы мен молекулаларының жылулық қозғалысымен байланысы. Газ, сұйық және қатты денс - заттын үш фазасы (агрегаттық күйлері).....	14
2. ТЕПЕ-ТЕҢДІК МАКРОПАРАМЕТРЛЕРІ. ҚЫСЫМ МЕН ТЕМПЕРАТУРА.....	16
2.1. Термодинамикалық тепе-теңдік. Локалдық термодинамикалық тепе-теңдік.....	16
2.1.1. Негізгі анықтамалар мен түсініктемелер.....	16
2.1.2. Термодинамикалық тепе-теңдік.....	17
2.1.3. Локалдық тепе-теңдік.....	18
2.1.4. Процесс.....	18
2.2. Тығыздық.....	20
2.3. Концентрация.....	21
2.4. Газдың қысымы. Молекула-кинетикалық теорияның негізгі теңдеуі.....	24
2.5. Температура.....	31
2.5.1. Температура түсініктемесі. Жылулық тепе-теңдік.....	31
2.5.2. Идеал газ күйінің теңдеуі. Менделеев-Клапейрон теңдеуі.....	38
2.5.3. Қарапайым термодинамикалық жүйе ретінде идеал газдың қасиеттері. Идеал газ заңдары.....	40
2.6. Барометрлік формула.....	43
2.7. Больцман заңы.....	48
2.8. Перрен тәжірибелері. Авогадро тұрақтысын анықтау.....	51
3. СТАТИСТИКАЛЫҚ ӘДІС.....	55
3.1. Математикалық статистиканың негізгі ұғымдары. Молекулалық жүйедегі кездейсоқ оқиғалар мен кездейсоқ шамалар.....	55
3.2. Броундық қозғалыс және оны молекулалық физикада байқалатын кездейсоқ шамалар мысалы ретінде қарастыру.....	57
3.3. Кездейсоқ оқиғаның ықтималдығы. Ықтималдық тығыздығы, нормалау шарты. Ықтималдықтардың қосылуы және көбейтуі.....	58
3.3.1. Кездейсоқ оқиғаның ықтималдығы.....	58
3.3.2. Жалпы жағдайлардағы ықтималдықтарды қосу.....	59



3.3.3. Ықтималдық тығыздығы. Ықтималдық тығыздығының нормалау шарты.....	62
3.3.4. Ықтималдықтардың нормалау шарты.....	64
3.4. Статистикалық орташалар.....	65
3.5. Термодинамикалық жүйелердің статистикалық ансамблі туралы түсінік. Ансамбль мен уақыт бойынша орташалар. Эргодикалық гипотеза. Дискретті және үздіксіз кездейсоқ шамалардың орташа мәні.....	66
3.5.1. Термодинамикалық жүйелердің статистикалық ансамблі туралы түсінік.....	66
3.5.2. Ансамбль мен уақыт бойынша орташалар. Эргодикалық гипотеза.....	68
3.5.2.1. Дискреттік кездейсоқ шамалардың орташа мәні.....	69
3.5.2.2. Үздіксіз өзгеретін кездейсоқ шамалардың орташа мәні.....	69
3.5.2.3. Дисперсия.....	70
3.5.2.4. Ансамбль бойынша орташаларды есептеу.....	72
3.5.2.5. Уақыт бойынша орташаларды есептеу.....	73
3.6. Флуктуациялар.....	77
3.7. Кездейсоқ шамалар корреляциясы.....	80
3.8. Кездейсоқ шамалар және үлестірілу функциясы. Биномдық үлестірілуі. Пуассон үлестірілуі.....	81
3.8.1. Кездейсоқ шамалар және үлестірілу функциясы.....	81
3.8.2. Биномдық үлестірілуі.....	82
3.8.3. Пуассон үлестірілуі.....	84
4. МОЛЕКУЛАЛАРДЫҢ ЖЫЛДАМДЫҚТАР БОЙЫНША МАКСВЕЛЛДІК ҮЛЕСТІРІЛУІ.....	91
4.1. Идеал газ – молекулалық жүйе ретінде. Молекулалардың соқтығысуы – тепе-теңдік күйдегі газ молекулаларының жылдамдықтар бойынша максвеллдік үлестірілуін қамтамасыз ететін негізгі себеп.....	91
4.2. Үлестірілу функциясы.....	93
4.2.1. Үлестірілу функциясы туралы түсінік.....	93
4.2.2. Молекулалық жылдамдыққа тәуелді функциялардың орташа мәндері.....	96
4.3. Молекулалық жылдамдықтарының үлестірілу функциясының Максвелл бойынша қорытындысы.....	97
4.4. Максвеллдік күйдін қасиеттері.....	99
4.4.1. Молекулалардың жылдамдық компоненттері бойынша үлестірілуі.....	99
4.4.2. Молекулалардың жылдамдықтар модулі бойынша үлестірілуі.....	104
4.5. Молекулалардың орташа жылдамдықтары.....	108
4.5.1. Орташа арифметикалық жылдамдық.....	109
4.5.2. Молекулалардың орташа квадраттық жылдамдығы.....	110
4.5.3. Молекулалардың орташа кинетикалық энергиясы. Температураның анықтамасы.....	111
4.5.4. Ең ықтимал жылдамдық.....	112
4.6. Ыдыстың қабырғасымен соқтыққан молекулалар саны.....	114
4.7. Салыстырмалы жылдамдықтар үшін Максвеллдің үлестірілуі. Максвеллдің формуласының өлшемсіз түрі.....	116
4.8. Молекулалық қозғалысының орташа жылдамдығын өлшеу. Штерн тәжірибесі.....	120

5. НАҚТЫ ГАЗДАР.....	123
5.1. Газдардың қасиеттерінің иделдікпен ауытқуы.....	123
5.2. Эндкрюстің эксперименттік изотермдері. Нақты газдар изотермдерін талдау.....	126
5.3. Молекулаларалық өзара әрекеттесу күштері мен потенциалдары.....	129
5.4. Молекулаларалық өзара әрекеттесуінің эмпирикалық потенциалдары.....	131
5.4.1. Қатты сфералар.....	131
5.4.2. Жұмсақ сфералар (тебудің нүктелік центрі).....	131
5.4.3. Тік бұрышты потенциалдық шұңқыр.....	132
5.4.4. Сюзерленд потенциалы.....	132
5.4.5. Леннард-Джонс потенциалы.....	133
5.5. Ван-дер-Ваальс теңдеуі.....	133
5.6. Ван-дер-Ваальс изотермдері.....	137
5.7. Заттың критикалық күйі. Критикалық (сыңдық) температура.....	141
5.8. Сәйкестік күйлер заңы. Ван-дер-Ваальстің келтірілген теңдеуі.....	144
6. ТЕРМОДИНАМИКАНЫҢ БІРІНШІ БАСТАМАСЫ.....	146
6.1. Термодинамиканың зерттеу нәні. Термодинамиканың негізгі заңдары (термодинамика бастамалары) – энергия түрленуімен өтетін құбылыстарды тәжірибелік қорытындылау нәтижесі. Күй функциялары.....	146
6.2. Термодинамиканың нөлдік бастамасы. Температура.....	148
6.3. Термодинамиканың бірінші бастамасы және оның физикалық мағынасы. Термодинамиканың бірінші бастамасының бірінші текті мәңгілік қозғалтқыш жасауға тиым салуы.....	148
6.3.1. Идеал газдың ішкі энергиясы.....	149
6.3.2. Жылу мөлшері.....	151
6.3.3. Термодинамиканың бірінші бастамасы (заңы).....	152
6.3.4. Газдың көлемі өзгергендегі жұмыс.....	153
6.5. Идеал газдың жылу сыйымдылығы.....	157
6.5.1. Изохоралық процестегі жылу сыйымдылық.....	158
6.5.2. Біратомды газдардың жылу сыйымдылығы.....	159
6.5.3. Изобарлық процестегі жылу сыйымдылық.....	159
6.5.4. Энтальпия. Жылулық функциясы.....	161
6.6. Газдардың жылу сыйымдылығы арасындағы қатынастар және оларды молекулалардың еркіндік дәрежелер саны арқылы бейнелеу.....	162
6.6.1. Жылу сыйымдылықтың молекуланың еркіндік дәрежелер санымен байланысы және көпатомды газдардың жылу сыйымдылығы.....	162
6.6.2. Энергияның тең үлестірілу заңы.....	164
6.6.3. Жылу сыйымдылықтың классикалық теориясының жетімсіздігі. Жылу сыйымдылықтың кванттық теориясы туралы түсінік.....	168
6.7. Термодинамиканың бірінші бастамасы мен идеал газ күй теңдеуін изопараметрлік процестерді сипаттау үшін қолдану.....	169
6.7.1. Изотермдік процесс.....	169
6.7.2. Адиабаттық процесс.....	171
6.7.3. Политроптық процесс.....	177
7. ТЕРМОДИНАМИКАНЫҢ ЕКІНШІ БАСТАМАСЫ.....	180
7.1. Кіріспе.....	180

7.2. Жылудың механикалық жұмысқа айналуы .....	182
7.3. Циклдік процестер. Цикл жұмысы .....	184
7.4. Карно циклі. Карно циклінің пайдалы әсер коэффициенті .....	187
7.4.1. Карно циклі .....	187
7.4.2. Карно циклінің пайдалы әсер коэффициенті .....	192
7.4.3. Карно теоремалары .....	193
7.4.4. Тоңазытқыш машинасы .....	193
7.4.5. Еркін энергия .....	194
7.5. Энтропия. Термодинамиканың екінші бастамасы .....	196
7.5.1. Энтропия. Энтропия күй функциясы .....	196
7.5.2. Термодинамиканың екінші бастамасы. Клаузиус теңсіздігі .....	200
7.6. Термодинамиканың дифференциалдық теңдеулері .....	201
7.7. Термодинамиканың дифференциалдық теңдеулерін қолдану мысалдары .....	204
7.7.1. Ішкі энергияның көлемге тәуелділігі. Ван-дер-Ваальс газының ішкі энергиясы .....	205
7.7.2. Нақты газдардың жылуөтімділігі .....	207
7.8. Энтропияның қасиеттері .....	210
7.8.1. Қайтымды процестер өтетін адиабатты окшауланған жүйенің энтропиясы .....	210
7.8.2. Қайтымсыз процестер өтетін окшауланған жүйенің энтропиясы. Энтропияның өсу заңы .....	211
7.9. Қайтымсыз процестердегі энтропияның өсу заңын дәлелдейтін мысалдар .....	213
7.9.1. Жылу берілісіндегі энтропияның өсуі .....	213
7.9.2. Идеал газдың бос кеністікке адиабаттық ұлғайғандағы энтропиясының өсуі .....	214
7.9.3. Газдардың өзара диффузиясы кезіндегі энтропияның өсуі .....	215
7.10. Термодинамиканың екінші бастамасының статистикалық сипаты. Энтропияның физикалық мағынасы .....	216
<b>8. ТАСЫМАЛДАУ ПРОЦЕСТЕРІ .....</b>	<b>220</b>
8.1. Кіріспе. Тасымалдау құбылыстары .....	220
8.2. Молекулалардың соқтығысулары .....	221
8.2.1. Бірлік уақыттағы молекулалардың соқтығысу саны .....	221
8.2.2. Еркін жүру жолының орташа ұзындығы мен уақыты .....	224
8.2.3. Еркін жүру жолы ұзындығының қысым мен температураға тәуелділігі .....	225
8.3. Тасымалдаудың жалпы теңдеуі .....	228
8.4. Диффузия .....	230
8.5. Түтқырлық .....	232
8.6. Газдардың жылуоткізгіштігі .....	234
<b>КОЛДАНЫЛҒАН ӘДЕБИЕТТЕР .....</b>	<b>237</b>
Молекулалық физикада қолданатын СИ жүйесіндегі өлшем бірліктері .....	241

*Оқу басылымы*

АСКАРОВА Әлия Сандыбайқызы  
МОЛДАБЕКОВА Майра Сәметқызы

## **МОЛЕКУЛАЛЫҚ ФИЗИКА**

Оқулық

Шығарушы редакторы *А.Х.Шуриева*  
Компьютерде беттеген *Н.Б.Қонаева*  
Мұқабасын көркемдеген *К.Өмірбекова*

**ИБ № 3376**

Басылуға 12.09.05 жылы қол қойылды. Пішімі 60x90 1/1  
Шартты б.т. 15,4 б.т. Есепті б.т. 13,0.  
Офсетті қағаз. RISO басылыс. Тапсырыс № 3624.  
Таралымы 500 дана. Бағасы келісімді. Әл-Фараби атында  
Қазақ ұлттық университетінің «Қазақ университеті» баспа  
050038, Алматы қаласы, әл-Фараби даңғылы, 71.  
«Қазақ университеті» баспаханасында басылды.