

Лекциялар

1 лекция

1 модуль. Жүйенің термодинамикалық тепе-теңдігі

Кіріспе. Термодинамиканың негізгі анықтамалары мен түсініктемелері. Термодинамикалық қасиеттердің классификациясы. Оқшауланған, жабық және ашық жүйелер. Термодинамикалық тепе-теңдік. Экстенсивті және интенсивті қасиеттер. Термдік және калориялық қасиеттер, күйлер теңдеулері. Термодинамиканың жалпылықтылығы. Концентрация. Идеал газдың қоспасы. Дальтон заңы. Амага заңы. Нақты газ. Қоспаның калориялық қасиеттері.

Түйінді сөздер: термодинамикалық жүйе, оқшауланған жүйе, жабық жүйе, ашық жүйе, тепе-теңдік, экстенсивтік қасиеттер, интенсивтік қасиеттер, күй теңдеуі, нақты газ, идеал газ.

Қысқаша мазмұны.

Термодинамикалық тепе-теңдік ұғымының механикалық тепе-теңдікпен өзгешелігі мүлде басқа сипатқа ие болады. Термодинамикалық жүйенің молекулалары (температура асқын төмен болмаса) теңдеспеген күштер әрекетінде болып жан-жақты мүмкін бағыттарда қозғалады. *Термодинамикалық жүйе* деп басқа денелермен және өзара энергия және (немесе) зат алмаса алатын бір немесе бірнеше денелер жиынтығын атайды. Мұнда тепе-теңдік ұғымды жүйені тұтас алғанда кейбір бірлескен (лат. *collectivus* – жинақтау, бірге, бірлескен, коллективтік) сипаттамаларына жатқызады, айталық, температура, қысым немесе компонент концентрациясы сияқты. Бұл сипаттамалар жүйе әрекеттерін микроскопты түрде бенелейді және *күй параметрлері* деп аталады. Жоғарыда айтылғандар негізінде келесі қорытынды жасауға болады: егер оқшауланған жүйе термодинамикалық тепе-теңдікте болса, онда жүйенің барлық бөліктерінде қысым мен температура бірдей. Осы себептен тепе-теңдікте жүйенің әртүрлі бөліктерінің арасы термодинамикалық көмескі. Сыртқы ортамен энергия және зат алмаспайтын жүйені *оқшауланған* жүйе деп атайды. Кез келген термодинамикалық жүйелерге тән қасиет ретінде температура ұғымы термодинамикада *нөлдік заң* арқылы енгізіледі. Термодинамиканың нөлдік заңының тұжырымдамасы: *егер екі А және В денелер бір-бірінен тәуелсіз және жеке-жеке үшінші С денемен жылулық тепе-теңдікте болса, онда олар бір-бірімен дәл сондай жылулық тепе-теңдікте болады; басқаша айтқанда жылулық тепе-теңдік жүйенің барлық нүктелерінде (бөліктерінде) температурасы тең болатынын анықтайды.* Экстенсивтік параметрлер – көлем, ішкі энергия, энтропия және т.б. жүйенің тұтастығын сипаттайды, мәндері термодинамикалық жүйенің массасына немесе көлеміне пропорционал, яғни экстенсивтік шамалар мәні жүйенің әр бөлігіндегі мәндерінің қосындысына тең, демек аддитивтік қасиетке ие. Интенсивтік параметрлер – қысым, температура, концентрация және т.б., жүйенің массасына тәуелсіз, тепе-теңдік күйдегі жүйенің біртекті бөліктерінде мәндері бірдей, демек аддитивтік қасиетке ие емес. Біртекті бірфазалық химиялық реакциялар жүрмейтін көпкомпонентті жүйелерді қарастырамыз. Құрамы мольдік немесе массалық үлесі, концентрациялары арқылы көрсетіледі. Идеал газ қоспасының қысымы Дальтон заңы бойынша анықталады. 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 $p = p_1 + p_2 + p_3 + \dots = \sum_{i=1}^k p_i$. Идеал газ

күйінің теңдеуі Бойль-Мариотт теңдеуі. Идеал газ қоспасының парциал көлемі таза компоненттердің бірдей қысым мен температурада алынған көлемдерінің қосындысына тең, демек $V = V_1 + V_2 + \dots + V_n$. Осы теңдеу Амага заңы, осыдан қоспаның толық көлемі компоненттердің парциал көлемдерінің қосындысына тең. Нақты газ қоспасы үшін Амага заңы орындалмайды. Бұл кезде артық функциялар пайда болады, олар нақты газ күйінің

теңдеуімен байланысты.

Өзіндік бақылау сұрақтары

1. Термодинамиканың негізгі анықтамалары мен түсініктемелері: термодинамикалық жүйе, процесс, тепе-теңдік.
2. Оқшауланған, жабық және ашық жүйелер.
3. Толық, механикалық және термодинамикалық тепе-теңдік.
4. Экстенсивтік және интенсивтік параметрлер.
5. Термдік және калориялық қасиеттер
6. Термодинамиканың жалпылықтылығы.
7. Тепе-теңдік термодинамикасының шектілігі.
8. Тепе-теңдіксіз термодинамикасы.

2 лекция

Термодинамиканың дифференциалдық теңдеулері. Жалпыланған координаталар және жалпыланған күштер. Сипаттамалық функциялар және іргелі теңдеулер. Максвелл қатынастары. Термодинамиканың негізгі дифференциалдық теңдеулері.

Түйінді сөздер: дифференциалдық теңдеу, координата, күш, сипаттамалық, функция, іргелі, теңдеу.

Қысқаша мазмұны. Термодинамикалық әдіс екі жағдайды жүзеге асырады: 1) термодинамикалық тепе-теңдік күйдегі жүйенің әр түрлі қасиеттері арасындағы байланысты тағайындайды; 2) осы термодинамикалық тепе-теңдік күйді анықтайды шарттарды тағайындайды. Бірінші мәселе термодинамиканың дифференциалдық теңдеулері көмегімен шешіледі. Онда термодинамиканың бірінші мен екінші заңының бірлестірілген теңдеуі қолданады: $dU = TdS - pdV + Y_1 dx_1 + \dots$. Осы теңдеудің дифференциал алдындағы мүшелері жалпыланған күштер, ал дифференциал астындағы жалпыланған координаттар деп аталады. Лежандр түрлендіруі арқылы I энтальпия, F еркін энергия және G термодинамикалық потенциал сипаттамалық функциялардың дифференциалдары анықталады. Дифференциалдық теңдеулер қорытылғанда сипаттамалық функциялар күй функциясы, ал олардың дифференциалдары толық дифференциал болады. $(\partial T/\partial V)_S = -(\partial p/\partial S)_V$, $(\partial T/\partial p)_S = (\partial V/\partial S)_p$, $(\partial S/\partial V)_T = (\partial p/\partial T)_V$, $(\partial S/\partial p)_T = -(\partial V/\partial T)_p$. - Максвелл қатынастары. Осы қатынастардан түрлендіру арқылы дербес мәселелерді шешу үшін басқа дифференциалдық теңдеулері қорытылады. Мысалы Максвелл қатынастарын қолданып Ван-дер-Ваальс газының ішкі энергиясының көлемге және қысымға тәуелділігі анықтайды: $u = -a/v + u_0(T)$.

Өзіндік бақылау сұрақтары

1. Термодинамиканың дифференциалдық теңдеулерін анықтау.
2. Жалпыланған координаталар және жалпыланған күштер анықтамасы.
3. Сипаттамалық функцияларды келтіріңіз және олардың дифференциалдырын табыңыз.
4. Дифференциалдық теңдеулерде толық дифференциалға не жатады?
5. Максвелл қатынастарын қорытыңыз.
6. Ван-дер-Ваальс газының күй теңдеуін жазыңыз және түсіндіріңіз.
7. Ван-дер-Ваальс газының ішкі энергиясының өрнегін қорытыңыз.
8. Ван-дер-Ваальс газының жылусыйымдылығын анықтаңыз.

3 лекция

Термодинамикалық жүйенің тепе-теңдігі. Термодинамикалық жүйенің қоршаған ортамен түйіндесуінің әр түрлі жағдайлары үшін тепе-теңдіктің жалпы шарттары. Тепе-теңдік орнықтылығының критерийлері. Таза зат фазаларының тепе-теңдігі. Химиялық потенциал және Гиббстің негізгі теңдеуі. Фазалар тепе-теңдігінің шарттары. Гиббстің фазалар ережесі.

Түйінді сөздер: қатынас, негізгі, ішкі энергия, изотермдік, процес, энергия, көлем, қысым, таза зат, фаза, химиялық потенциал, фазалар ережесі, тепе-теңдік.

Қысқаша мазмұны. Термодинамикалық жүйенің қоршаған ортамен түйіндесуінің дербес түрі оқшауланған жүйе, бұл жағдайлары үшін тепе-теңдіктің жалпы критерийі $U=const, V=const$. Егер жүйе $V=const, S=const$ сипатталса, онда $dU \leq 0$; $p, S=const$, онда $dI \leq 0$; $V, T=const$, онда $dF \leq 0$; $p, T=const$, онда $dG \leq 0$. Осы төрт шарт термодинамикалық жүйенің қоршаған ортамен түйіндесуінің әр түрлі жағдайлары үшін тепе-теңдіктің жалпы шарттары, критерийлерін табудың негізі болады. Бұл теңдеулердегі теңсіздік белгісі қайтымсыз процестерге қатысты. Тепе-теңдік орнықтылығының критерийлері $(\partial p/\partial V)_T < 0$ және $C_M > 0$.

Таза зат әр түрлі агрегаттық күйлерде болады: қатты, сұйық немесе газтәріздес. Белгілі жағдайларда таза заттың әр түрлі агрегаттық күйлері және олардың әр түрлі аллотроптық модификациялары бір-бірімен тепе-теңдікте бола алады, бірыңғай термодинамикалық жүйені құрастырып. Мұндай жүйе гетерогенды, бірақ екі немесе одан көп фазалары бар жүйе көпфазалық деп аталады. Оның жеке гомогенді әр бөлігі фазалар болады. Екіфазалық жүйенің фазалар бөліну шекарасы болады, сол арқылы масса алмасуы өтеді. Сондықтан заттың әр фазасы айнымалы массасы болатын, демек ашық жүйе ретінде, біртекті біркөппонентті жүйе деп қарастырылады. Мұндай жүйелерді арнайы химиялық потенциал деген функциямен сипаттау ыңғайлы. Химиялық потенциал μ_i - басқа компоненттердің мөлшері (моль немесе бөлшектер саны) және тиісті күй параметрлері тұрақты болғанда қарастырылатын i компонент саны (моль) бойынша сипаттамалық функциялардың G (Гиббс потенциалы), F (бос энергия немесе Гельмгольц потенциалы), E (ішкі энергия) немесе H (энтальпияның) дербес туындысы. Химиялық потенциал μ_i күй функциясы. Заттың екі фазасының тепе-теңдігінің қажетті және жеткілікті шарты болып, осы фазалардың температуралары мен қысымы және химиялық потенциалдары тең болуы керек. Екіфазалық жүйенің фаза қисығы деп $p=p(T)$ функциясының графигін айтады. Гиббстің фазалар ережесі n компоненттен тұратын m фазаларда болатын жүйелер үшін тәуелсіз шамалар санын анықтайды. Осы тәуелсіз шамалар саны f жүйенің еркіндік дәрежесі деп аталады және ондағы тепе-теңдікте болатын қатар өмір сүретін барлық фазаларды белгілейді. Гиббстің фазалар ережесі бойынша $f=n-m+2$.

Өзіндік бақылау сұрақтары

1. Зат қанша агрегаттық күйде болады?
2. Фаза дегеніміз не?
3. Көпфазалық жүйе анықтамасы.
4. Термодинамикалық жүйенің қоршаған ортамен түйіндесуінің дербес түрі қандай?
5. Оқшауланған жүйенің қоршаған ортамен тепе-теңдікті түйіндесуінің критерийі.
6. Егер жүйе $V=const, S=const$ - мен сипатталса; онда жүйенің қоршаған ортамен тепе-теңдікті түйіндесуінің критерийі қандай?
7. Егер жүйе $p, S=const$ - мен сипатталса; онда жүйенің қоршаған ортамен тепе-теңдікті түйіндесуінің критерийі қандай?
8. Егер жүйе $V, T=const$ мен сипатталса; онда жүйенің қоршаған ортамен тепе-теңдікті түйіндесуінің критерийі қандай?
9. Егер жүйе $p, T=const$ мен сипатталса; онда жүйенің қоршаған ортамен тепе-теңдікті түйіндесуінің критерийі қандай?
10. Тепе-теңдік орнықтылығының критерийлері қандай?
11. Химиялық потенциал қалай анықталады?
12. Заттың екі фазасының тепе-теңдігінің қажетті және жеткілікті шарты қандай?
13. Екіфазалық жүйенің фаза қисығын сызыңыз.
14. Гиббстің фазалар ережесі нені анықтайды?

4 лекция

2 модуль. Таза бірфазалық заттың термодинамикалық қасиеттері

Нақты газдың термодинамикалық қасиеттері. Нақты газдың термдік қасиеттері. Нақты газдың изотермдері, изобарлары, изохорлары. Термдік коэффициенті. Сығылғыштық коэффициенті. Нақты газдың калориялық қасиеттері. Энтальпия. Энтропия. Жылусыйымдылық.

Түйінді сөздер: нақты, газ, калориялық қасиеттер, энтальпия, дифференциал, идеал, энтропия, жылусыйымдылық, тепе-теңдік, шарт, изобарлық, изотермдік, процесс.

Қысқаша мазмұны. Нақты газдың калориялық қасиеттерін, мысалы, энтальпияны былай анықтауға болады: $i(p, T) = i(p \rightarrow 0, T) = \int (\partial i / \partial p)_T dp$. Бұл теңдеу $p \rightarrow 0$ ұмтылғанда нақты газдың термодинамикалық функциялары оның идеал газдыкіне тең болады, демек

$i(p \rightarrow 0, T) = i_0(T)$. Онда берілген p, T кезінде калориялық шаманы анықтау үшін келесі айырымды табу қажет: $i(p, T) - i(p \rightarrow 0, T) = \Delta i(p, T) = \int (\partial i / \partial p)_T dp$. Мұндағы $\Delta i(p, T)$ – басы артық функция. Біздің мысалда артық энтальпия. Артық функциялар термодинамиканың дифференциалдық теңдеулері көмегімен термдік шамалар арқылы анықталады, демек белгілі күй теңдеулері арқылы. Энтальпияның толық дифференциалына екінші вириалдық коэффициент кіреді, сондықтан әртүрлі изотермдер үшін $\Delta i(p, T) = f(p)$ тәуелділігін талдау керек. $B-T(dB/dT) = 0$ шарты орындалатын температураны *инверсия температурасы* деп айтады. Сондықтан

$$B-T(dB/dT) \leq 0, \text{ егер } T \leq T_{инв}^0;$$

$$B-T(dB/dT) > 0, \text{ егер } T > T_{инв}^0.$$

Нақты газдың артық энтальпиясының изотермінде минимум нүктелері бар, олар инверсия нүктелері делінеді, ал осы нүктелерді қосатын қисықты инверсия қисығы дейді. Энтропияны анықтау үшін алдыңғы энтальпияны анықтау тәсілін қолданады. Әр түрлі диаграммада изобар, изохораларды сызуға дағдылану керек. Нақты газдың жылусыйымдылығы да энтальпия сияқты табылады: $c_p(p, T) - c_{p0}(T) = \Delta c_p(p, T) = \int (\partial c_p / \partial p)_T dp$.

Өзіндік бақылау сұрақтары

1. Нақты газ.
2. Нақты газдың энтальпиясы.
3. Нақты газдың артық энтальпиясы.
4. Нақты газдың артық энтальпиясының изотермдері.
5. Екінші вириалдық коэффициент.
6. Нақты газдың күй теңдеуінің вириалдық түрі.
7. Инверсия температурасын анықтау.
8. инверсия қисығы график бойынша талдаңыз.
9. Энтальпия изобарлары.
10. Нақты газдың энтропиясы.
11. Нақты газдың артық энтропиясы.
12. Нақты газдың жылусыйымдылығы.

5 лекция

3 модуль. Термодинамикалық ұқсастық әдісі

Жалпы қағидалар. Термодинамикалық ұқсастық. Сәйкестік күйлер. Өлшемсіз параметрлер. Сәйкестік күйлер заңы. Заттың термодинамикалық қасиеттерін болжау үшін сәйкестік күйлер заңын қолдану.

Түйінді сөздер: таза зат, фаза, химиялық потенциал, фазалар ережесі, тепе-теңдік.

Қысқаша мазмұны. Егер екі зат немесе заттар тобы қасиеттері әлдебір өлшемсіз параметрлер жүйесімен келтірілген бір дәл сол күй теңдеуімен бейнеленсе, олар термодинамикалық ұқсас болады. Өлшемсіз параметрлер жүйесі былай құрастырылады. Ол үшін p, V, T, ρ күй параметрлерінің қайсыбір белгіленген күйдегі сәйкес p_0, V_0, T_0, ρ_0 шамаларға қатысын қолданады. Онда өлшемсіз айнымалылар былай анықталады: $\omega = \rho / \rho_0$;

$\tau = T / T_0$ және т.б. Егер үшінші параметр ретінде сығылғыштық коэффициенті

алынса, онда термодинамикалық ұқсас заттар үшін күй теңдеуі теңбе-тең болады және былай жазылады: $z=z(\omega, \tau)$. Екі заттың немесе бірнеше заттардың күйлері бірдей ω, τ мәндерімен анықталса, ондай күйлерді сәйкестік күйлер деп атайды. Олай болса сәйкестік күйлерде термодинамикалық ұқсас заттар үшін кез келген өлшемсіз комплекстердің мәндері бірдей болады. π, φ, τ 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.

Таза зат үшін ұқсастықтың сүйеніш нүктесі ретінде критикалық нүктені алады. Практикалық есептеулерде тәуелсіз параметрлер ретінде қысым мен температураны алады. Сәйкестік күйлер заңын қолданып, ұқсас заттардың қасиеттері зерттеледі. Мысалы инерт газдарының сығылғыштық диаграммалары, артық энтальпия, энтропия диаграммалары және т.б. зерттелген. Критикалық аймақтағы таза заттың термодинамикалық қасиеттері ерекше болады. Критикалық нүктенің маңайында гравитациялық гидростатикалық эффект байқалады, ол заттың біртексіздігін тудырады. Гравитациялық күштердің өрісінің әсері критикалық нүктеден алыс күйлерде байқалмайды, ал маңайында сұйықтың немесе газдың меншікті көлемінің өзгерісі заттың сығылғыштық коэффициентіне тура пропорционал болады. Бұл гравитациялық эффект критикалық нүктенің маңайында заттың жылуфизикалық қасиеттерін экспериментальды зерттегенде қиыншылықтар тудырады. Мәселен критикалық күйдегі заттың тепе-теңдік күйінің орнауының уақытының ұзақтығы. Осыған қоса критикалық нүктенің маңайында заттың меншікті көлемі, энтальпиясы, жылусыйымдылығы күрт өзгеріске ұшырайды, қысым мен температураның өте әлсіз ауытқулары өлшеніп отырған қасиеттердің дәл мәнінен едәуір үлкен ауытқуларға әкеледі. Тәжірибелер қорытындысы бойынша критикалық күйдің критерийлері былай анықталады:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = 0 \quad \text{және} \quad \left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}\right)_T = 0.$$

Осы шарттар бойынша нақты газ күйінің теңдеуінен *критикалық параметрлерді* анықтайды. Критикалық нүктеге жақындағанда, изобарлық жылусыйымдылық, изотермдік сығылғыштық коэффициент шексіздікке ұмтылады. Изохоралық жылусыйымдылық эксперимент нәтижелері бойынша критикалық нүктенің жанында шексіз өседі. Критикалық қысым мен температураны эксперименттен табуға болады. Бірақ критикалық көлемді өлшеу өте қиын, оны графоаналитикалық әдіс арқылы салыстырмалы түрде табады. Ал кинетикалық коэффициенттерді зерттеу зор қиыншылықтар тудырады. Менің кандидаттық диссертациядаға зерттеулерім осы критикалық аймағында өзара диффузиялық коэффициенттің қысым мен температураға тәуелділігін эксперименттік анықтаумен байланысты болған. Сондықтан критикалық аймақтағы заттың термодинамикалық қасиеттері маған өте мәлім.

Өзіндік бақылау сұрақтары

1. Қандай заттар термодинамикалық ұқсас болады?
2. Өлшемсіз параметрлер жүйесі қалай құрастырылады?
3. Сәйкестік күйлер қалай анықталады?
4. Сәйкестік күйлер заңын тұжырымдаңыз.
5. Ұқсастықтың сүйеніш нүктесі ретінде қандай параметрлер алынады?
6. Келтірілген параметр деп қандай параметрлерді айтады?
7. Ван-дер-Ваальс теңдеуінің келтірілген түрін жазыңыз.
8. Вириалдық күй теңдеуінің келтірілген түрін жазыңыз.
9. Өлшемсіз параметрлер қалай анықталады?.
10. Таза газдар мен сұйықтардың қысымы, көлемі және температурасы арасындағы қатынастар.
11. Екіпараметрлік корреляциялар.\Критикалық күйдің критерийлері.

12. Критикалық нүктенің маңайында гравитациялық гидростатикалық эффекті түсіндіріңіз.

6 лекция

4 модуль. Көпкомпоненттік бірфазалық жүйелердің термодинамикалық қасиеттері

Күй теңдеулері. Күй теңдеулерінің жалпы түрі. Идеал газ күйінің теңдеуі. Нақты газ күйінің теңдеуі. Ван-дер-Ваальс теңдеуі. Газ күйінің теңдеуінің вириалдық түрі.

Түйінді сөздер: таза, бірфазалық, зат, нақты газ, термдік қасиеттер, изотермдер, изобарлар, изохоралар, коэффициент, сығылғыштық.

Қысқаша мазмұны. Біртекті бірфазалық химиялық реакциялар жүрмейтін көпкомпонентті жүйелерді қарастырамыз. Құрамы мольдік немесе массалық үлесі, концентрациялары арқылы көрсетіледі.

Идеал газдың эмпирикалық заңдары: $pV=f(T)$ -Бойль заңы $(\partial u/\partial v)_T$ – Джоуль заңы. Осы теңдеулерден идеал газ күйінің теңдеуі қорытылады, одан термдік қасиеттері: изотермдері, изобарлары, изохоралары және термдік коэффициенттері анықталады. Термдік коэффициенттері: көлемдік ұлғаю коэффициенті $\beta=1/T$; изотермдік сығылғыштық коэффициенті $\alpha_T=-1/p$; қысымның термдік коэффициенті $\gamma=1/T$. Идеал газдың калориялық қасиеттері ішкі энергия, энтальпия, жылу сыйымдылық қысымға немесе көлемге тәуелсіз, тек температураға тәуелді. Нақты газдың молекулаларының көлемін және олардың әрекеттесуі идеалдықтан қасиеттерінің ауытқуын түсіндіреді. XX ғасырдың 30-40 ж.ж. нақты газ күйінің теңдеуінің *вириалдық түрі* ұсынылды: $pV=RT(1+B/v + C/v^2 + \dots)$, мұндағы $B(T)$, $C(T)$ – екінші және үшінші вириалдық коэффициент деп аталады. Егер газдың молекулааралық әрекеттесу потенциалы белгілі болса, онда статистикалық физикада бұл коэффициенттерді есептеу формуласы қорытылады. Бойль температурсы деп екінші вириалдық коэффициент $B(T)=0$ болғандағы температураны айтады. Нақты газдың изотермдерін, изобарларын, изохораларын p - V , p - T - диаграммада сызу керек. Нақты газдың сығылғыштық коэффициенті $z=pV/RT$, идеал газда $z=0$. Нақты газдың термдік қасиеттері қасиеттері идеал газдықінен едәуір айырылады, өйткені күй теңдеуі күрделі, Күй теңдеулері өте күрделі. Мысалы Бенедикт-Вебб-Рубин теңдеуі.

Өзіндік бақылау сұрақтары

1. Идеал газ күйінің теңдеуі.
2. Нақты газ күйінің теңдеуі. Күй теңдеуінің вириалдық түрі.
3. Идеал газдың термдік қасиеттері: изотермдері, изобарлары, изохоралары (графиктері) және термдік коэффициенттері.
4. Нақты газдың термдік қасиеттері: изотермдері, изобарлары, изохоралары (графиктері) және термдік коэффициенттері.
5. Бойль температурасы.
6. Мольдік концентрация анықтамасы.
7. Массалық концентрация анықтамасы.
8. Дальтон заңы.
9. Парциал қысымы.
10. Амага заңы.
11. Бойль-Мариотт теңдеуі.

7 лекция

Нақты газдың қоспасы. Нақты газ қоспасының парциалдық қысымы және көлемі. Идеал емес газдың қоспаларының термодинамикалық функциялары.

Түйінді сөздер: көпкомпоненттік, бірфазалық, жүйе, нақты, газ, қоспа, парциал, қысым, көлем, вириалдық, коэффициент, бинарлық.

Қысқаша мазмұны. Нақты газ қоспасының жалпы p қысымы қоспаның компоненттерінің парциал қысымдарының қосындысына тең болмайды, демек Дальтон

заңы орындалмайды, онда $p = p_1 + p_2 + p_3 + \dots \neq \sum_{i=1}^k p_i$. және $p_i \neq p x_i$. Нақты газ қоспасы

үшін Амага заңы да орындалмайды. Бұл кезде артық функциялар пайда болады, олар нақты газ күнінің теңдеуімен байланысты. Идеал емес газдар жалпы көлемде араласқанда, олардың температурасы мен қысымы алдындағы араласпай тұрғандағы газдардың параметрлеріне сәйкес келмейді. Сондықтан мольдік шамалар үшін бұл өрнектердің түрі былай жазылады: $v(p, T) = \sum x_i v_i(P, T) + \Delta v(p, T, x_1, x_2 \dots)$, мұндағы v – мольдік көлем, x_1, x_2 – қоспаның компоненттерінің мольдік концентрациясы, $\Delta v(p, T, x_1, x_2 \dots)$ – мольдік көлемнің идеалдықтан ауытқуын ескеретін түзетулер. Мысалы, вириалдық коэффициенттер температура мен заттың концентрациясына тәуелді. Бинарлық қоспа үшін екінші вириалдық коэффициент былай анықталады: $B_{қоспа} = B_{21} x_1^2 + 2B_{12} x_1 x_2 + B_{22} x_2^2$. Энтропия және басқа термодинамикалық функцияларда осы мольдік көлем сияқты ұқсас өрнектермен анықталады. Мысалы, басы артық энтропияның қасиетін нақты газ қоспасы үшін былай есептеуге болады:

$$\Delta s(p, T, x_1, x_2 \dots) = - \int (\partial \Delta v / \partial T)_{p, x} dp.$$

Өзіндік бақылау сұрақтары.

1. Мольдік концентрация анықтамасы.
2. Массалық концентрация анықтамасы.
3. Нақты газ қоспасының қысымы, көлемі.
4. Парциал қысымы. Дальтон заңы.
5. Амага заңы.
6. Бойль-Мариотт теңдеуі.
7. Басы артық функциялар деп нені айтады?
8. Екінші вириалдық коэффициенттің температураға заттың концентрациясына тәуелділігі.
9. Екінші вириалдық коэффициенттің заттың концентрациясына тәуелділігі.
10. Бенедикт-Вебб-Рубин теңдеуі.

Ұсынылған әдебиет тізімі

8 лекция

Фазалық тепе-теңдік. Бірінші текті фазалық ауысулар және осы ауысулар кезіндегі жылулық эффектiлер. Екінші текті фазалық ауысулар. Клапейрон-Клаузиус теңдеуі. Таза заттың үш фазасының тепе-теңдігі.

Түйінді сөздер: сұйық, газ тәріздес, фаза, бу сызықтары, критикалық, температура, көпкомпонентті, жүйе, тепе-теңдік, бинарлық, қатты дене, балқу, қатаю, қорытпа, ерітінді, бу.

Қысқаша мазмұны. Егер бинарлық жүйеде екі фаза тепе-теңдікте қатар өмір сүрсе, онда Гиббстің фазалар ережесі бойынша бұндай жүйе екі еркіндік дәрежеге ие. Олай болса мұндай жүйенің күйін сипаттайтын p, T, x_1, x_2 төрт шаманың екеуі тәуелсіз болады да, қалған екеуі солардың функциясы болады. Әдетте, екі айнымалыларды қарастырмау үшін, бір тәуелсіз шаманы тұрақты деп, белгілейді, содан кейін тәуелді айнымалылар мен бір тәуелсіз шаманың арасындағы байланыстарды іздестіреді. Сондықтан сұйық - бу тепе-теңдігін бинарлық жүйеде зерттегенде келесі тәуелділіктерді анықтайды: $p_s(T)_{x_1}, p_s(T)_{x_2}, p_s(x_1)_T, p_s(x_2)_T, T_s(x_1)_p, T_s(x_2)_p, x_1(x_2)_p, x_1(x_2)_p$.

Концентрациясы x_2 кебу қаныққан будан dN_1 заттың молі сұйыққа изобарлық-изотермдік ауысқанда, Δs_{2-1} энтропия мен Δv_{2-1} – көлемнің өзгерісінің 1 мольге қатынасы былай анықталады: $(\partial p / \partial T)_{x_2} = \Delta s_{2-1} / \Delta v_{2-1}$. Осы теңдеудегі энтропия өзгерісін энтальпияға ауыстыруға болады. P - T диаграммада $x = \text{const}$ кезінде қаныққан будың температураға тәуелділігін көрсету керек. Тұрақты температурада қаныққан ерітіндінің қысымымен (фазалық тепе-теңдікте p қысым қанығу қысымы p_s бір) сұйық ерітіндінің концентрациясы арасындағы байланыс былай анықталады: $p_{s1} (1-x_1) + p_{s2} x_1 = p$, демек p_{s1}, p_{s2} тұрақты. Осы өрнектен $T = \text{const}$ болғанда, x_1 шығарып, p мен x_2 арасындағы байланысты табады:

$1/p = 1/p_1(1-x_2) + 1/p_2 x_2$. Бұл байланысты бинарлық ерітінді үшін Р-х диаграммасында суреттейді. Тұрақты температурада x_1 мен x_2 арасындағы байланыс мынаған тең:

$x_2 = x_1 / \beta(1-x_1) + x_1$, мұндағы $\beta = p_{s1}(T) / p_{s2}(T)$. $T = \text{const}$ болғанда, осы қатыстар бинарлық екіфазалық жүйенің параметрлері арасындағы байланыстарды толығымен қамтиды. $p = \text{const}$ болғанда, n қолданады. Онда буды идеал газ, ал булану жылуы температураға тәуелді емес деп Клапейрон-Клаузиус теңдеуі, келесі қатысты табады: $\ln p_s = -r/RT + C$.

Идеал бинарлық сұйық - бу екіфазалық жүйенің тепе-теңдігі және фазалық ауысуы үшін негізгі ерекшеліктер мынадай болады. 1) Фазалық тепе-теңдікте фазалар температурасы мен қысымы бірдей, ал жалпы жағдайда концентрациялары әр түрлі. 2) Фазалық ауысу жабық жүйеде (зат мөлшері тұрақты) немесе қысым тұрақты немесе температура тұрақты жағдайда өтеді. Осы кезде басқа параметрфазалық ауысудың басынан аяғына дейін ақырлы шамаға өзгереді. Оны Т-х диаграммасынан көруге болады. 3) Тұрақты температура мен тұрақты қысым кезінде x_2 және x_1 байланысы әр түрлі.

Қатты дене-сұйық тепе-теңдігін зерттегенде, алдымен қатты қорытпаның балқу температурасын немесе ерітіндісінің қатаю температурасын білу қажет, егер олардың концентрациялары белгілі болса. Егер қатты фазаны (1) деп, ал сұйықты (2) деп белгілесек, онда бинарлық жүйедегі қатты дене-сұйық тепе-теңдігі қысым жоғары болмаса, былай жазылады: $\varphi_{11}(T, x_1) = \varphi_{12}(T, x_2)$; $\varphi_{21}(T, x_1) = \varphi_{22}(T, x_2)$. Егер қорытпа мен ерітінді идеал болса, онда қойылған сұрақтардың шешілуі қарапайым. Қатты дене-сұйық тепе-теңдігінің шарттары былай анықталады:

$$\left(\frac{T}{T_{1\text{балқу}}}\right)^{L_1/RT} (1-x_1) + \left(\frac{T}{T_2 \text{ балқу}}\right)^{L_2/RT} x_1 = 1; \left(\frac{T}{T_{1\text{балқу}}}\right)^{-L_1/RT} (1-x_2) + \left(\frac{T}{T_2 \text{ балқу}}\right)^{-L_2/RT} x_2 = 1.$$

Осы теңдеулердің Т-х – графигінде екі қисық бар: 1 қисық –солидус қорытпалардың балқуының басталуын көрсетеді, 2 қисық - ликвидус қатаюдың басталуын көрсетеді. Кәдімгі булану сияқты; диаграммадағы 1 қисықтың асты-қатты фаза, 2 қисықтың үсті – сұйық, ал олардың арасы екіфазалық жүйе: қатты+сұйық. Сонымен балқу немесе қатаю Т-х – графигі арқылы талданады. Идеал емес қатты дене-сұйық жүйесінде заттың қатты фазасы жарым-жартылай араласады немесе толық араласпайды. Сондықтан Т-х-диаграммада қатты фазаның араласпайтын аймағының шекарасы белгіленеді; онда эвтектік температурасы анықталады.

Сұйық-бу фазалық ауысуын қарастыру әдісі барлық басқа ауысуларға да жарамды. Алдымен Т-х-фазалық диаграммада идеал жүйені қарастырамыз. Осы кезде алынған барлық нәтижелер сапалы түрде идеал емес жүйелерде де орындалады. Қаныққан күйде сұйық бар делік. Т-х-фазалық диаграммада 1 нүкте. Егер $p = \text{const}$ жағдайда сұйыққа жылу беріп, оны толығымен буға айналдыруға болады (2 нүкте). 2 нүкте температура 1 нүктеден жоғары. Заттың бір моліне (немесе 1 кг) 1 күйден 2 күйге ауысу үшін $p = \text{const}$ кезінде берілген q_p жылу мөлшерін *буланудың интегралдық жылуы* деп атайды. Керісінше *конденсацияланудың интегралдық жылуы* (2күйден 1 күйге ауысу) буланудың жылу мөлшеріне тең, бірақ таңбасы оған қарама-қарсы. Егер булану $T = \text{const}$ өтсе, онда жылу берілуі қысымның өзгерісімен өтеді және ол тұрақты температурадағы q_T буланудың интегралдық жылуы делінеді. Бұл шамалардың мәндері әр түрлі. Практика жүзінде өте жиі өтетін процестерде сұйығымен тепе-теңдіктегі будың аз мөлшері қажет болады (3 нүкте). Осы жағдайда тұрақты қысымда 1 моль (немесе 1кг) алынған буға жұмсалған жылуды $q_{p\text{бу}}^{\text{диф}}$ *буланудың дифференциалдық жылуы* деп атайды. Осыған ұқсас $T = \text{const}$ кезінде $q_{T\text{бу}}^{\text{диф}}$ *буланудың*

дифференциалдық жылуы анықтаалды. Осылай $p = \text{const}$ және $T = \text{const}$ кезінде *конденсацияланудың дифференциалдық жылулары* табылады. Сонымен таза затқа қарағанда бинарлық ерітінділерді сипаттайтын жылулық эффектілер көп. Тіпті идеал жүйелер үшін бұл жылулық эффектілерді аналитикалық түрде анықтау күрделі, ал идеал емес ерітінділер, қорытпалар үшін анықтау мүмкін емес. Сондықтан бинарлық

ерітінділердегі фазалық ауысу кезіндегі жылулық эффектер мәселелері диаграммалар көмегімен есептеледі.

Өзіндік бақылау сұрақтары

1. Қандай жүйелер көпкомпонентті?
2. Бинарлық жүйеде фазалар саны қанша?
3. Қаныққан бу қысымының температураға тәуелділігі (өрнегі).
4. Қаныққан бу қысымының температураға тәуелділігі (P - T диаграмма).
5. Тұрақты температурада қаныққан ерітіндінің p , p_s және сұйық ерітіндінің концентрациясы арасындағы байланыс.
6. $T=\text{const}$ болғандағы p мен x_2 арасындағы байланыс.
7. Бинарлық ерітінді үшін P - x диаграммасын сызыңыз.
8. Тұрақты температурада x_1 мен x_2 арасындағы байланыс.
9. Клапейрон-Клаузиус теңдеуі
10. $p=\text{const}$ болғандағы T мен x арасындағы байланыс.
11. Идеал бинарлық сұйық - бу екіфазалық жүйенің тепе-теңдігі және фазалық ауысуындағы негізгі ерекшеліктер.

9лекция

5 модуль. Заттардың тепе-теңдіксіз қасиеттері. Қайтымсыз процестер. Тепе-теңдіксіз қайтымсыз процестердің негізгі түсініктемелері. Диссипация құбылысы. Локалдық тепе-теңдік. Ағындар және қайнар көздері туралы ұғым. Тепе-теңдікті термодинамиканың заңдарының жалпылықтылығы. Тепе-теңдікті термодинамиканың шектелуі.

Түйінді сөздер: қайтымды, қайтымсыз процесстер, оқшауланған жүйе,, жабық жүйе,, ашық жүйе, тепе-теңсіздік, толық тепе-теңдік, механикалық тепе-теңдік, термодинамикалық тепе-теңдік, ағын, ағын көздері, локалдық, флуктуация, физикалық элементар көлем, кернеулік тензоры.

Қысқаша мазмұны. Термодинамикалық тепе-теңдік ұғымының механикалық тепе-теңдікпен өзгешелігі мүлде басқа сипатқа ие болады. Термодинамикалық жүйенің молекулалары (температура асқын төмен болмаса) теңдеспеген күштер әрекетінде болып жан-жақты мүмкін бағыттарда қозғалады. *Термодинамикалық жүйе* деп басқа денелермен және өзара энергия және (немесе) зат алмаса алатын бір немесе бірнеше денелер жиынтығын атайды. Мұнда тепе-теңдік ұғымды жүйені тұтас алғанда кейбір бірлескен (лат. *collectivus* – жинақтау, бірге, бірлескен, коллективтік) сипаттамаларына жатқызады, айталық, температура, қысым немесе компонент концентрациясы сияқты. Бұл сипаттамалар жүйе әрекеттерін макроскопты түрде бенелейді және *күй параметрлері* деп аталады. Егер алмасуға жауапты X_i және сыртқы ортаның X_e сипаттамаларының мәндері жүйе мен сыртқы ортада бірдей болса, онда жүйе термодинамикалық тепе-теңдік күйде болады.. Сыртқы ортамен энергия және зат алмаспайтын жүйені *оқшауланған жүйе* деп атайды. Егер оқшауланған жүйелерде энергия диссипациясы болса, онда жүйенің энтропиясы өседі. Энергияның диссипациясы (лат *dissipatio* – шашырау) деген реттелген процестердің (қозғалыстағы дененің кинетикалық энергиясы, электр тогының энергиясы және т.б.) бөлігінің энергиясы реттелмеген процестердің энергиясына өтуі, ең ақырында - жылуға. Энергияның диссипациясы байқалатын жүйелер *диссипативтік жүйелер* деп аталады, олар динамикалық жүйелер болады. Мысалы, механикада қозғалыстағы дененің толық энергиясы үздіксіз кеміп (шашырайды), энергияның механикалық емес басқа түрлеріне (мысалы, жылуға) өтеді.

Энтропия dS өсімшесінің екі құраушысын ажырату қажет: біріншісі $d_e S$ жүйе шекарасынан энтропия тасымалдауын (сыртқы ортамен әсерлесуден туындайтын энтропия ағынын) суреттейді; екіншісі $d_i S$ жүйеде өндірілген (жүйедегі ішкі өзгерістермен байланысты энтропия бөлігі) энтропияны белгілейді, сондықтан dS тең болады:

$$dS = d_e S + d_i S$$

Энтропия өндірісіне тек қана қайтымсыз процестер үлес қосады. Бұндай процестерге химиялық реакциялар, диффузия, жылуөткізгіштік, тұтқырлық тағы да басқа процестерді жатқызуға болады. Термодинамиканың екінші бастамасынан тағы да *уақыттың бір бағыттылығы* шығады; уақыттың оң бағытын екінші бастама энтропия өсуімен байланыстырады.

Берілген бет арқылы бірлік уақытта массаның тасымалдауын *J* *масса ағыны* деп атайды. Көпкомпоненттік жүйе үшін жеке J_i компоненттің ағын шамаларын білу керек. Масса ағыны *белгіленген бет* арқылы заттың тасымалдауын сипаттайды, ал бет елес, жалған (фиктивті) да түрінде болуы мүмкін. Импульс векторлық шама болғандықтан, берілген бет арқылы импульстің P_x, P_y, P_z үш бағытта ағыны болады, осылардың әрбірі берілген бет арқылы бірлік уақытта өтетін импульс проекциясының шамасын көрсетеді. Онда импульстың 3 меншікті ағыны π_x, π_y, π_z бар, оның әрбіреуі элементар dS ауданның бағытталуына тәуелді. Егер dS аудан x, y, z осьтеріне перпендикуляр бағытталған болса, онда әрбір π_i -де үш $\pi_{ix}, \pi_{iy}, \pi_{iz}$ компоненттерге ие болады. Сөйтіп, импульс ағыны 9 компонентті (9 бағытты) шама, демек осы жиынтығы импульстың меншікті ағын тензорының құрастырады. Ағындарды макроскопты және микроскопты деңгейде суреттеуге болады. *Макроскоптық моделде* газ континуум (латынша continuum - үзіліссіз) ретінде қарастырылады және тиісті суреттеуі макроскоптық жылдамдық, тығыздық, қысым және температураның координаттар мен уақыттан тәуелділігі арқылы беріледі. *Микроскоптық немесе молекулалық модель* газдың құрылымын сансыз дискретті молекулалар жиынтығы ретінде қарап, кез келген уақыт мезетінде барлық молекулалардың орны және жылдамдығы туралы мәліметтерді қамтамасыз етеді.

Оқшауланған жүйеде энтропия ағыны $d_e S$ нөлге тең, сондықтан:

$$dS = d_i S \geq 0, \quad d_e S = 0.$$

Бұл өрнек энтропия ешқашан кемімейді деген термодинамиканың екінші бастамасының классикалық тұжырымдамасына сай және оның бұл қасиеті қайтымсыз процестер байқалуын анықтайтын *критерийін* береді. Болжау бойынша орташалағанда ұсақ масштабты флуктуациялар жойылған кеңістік және уақыт интервалдарын \vec{r} және t бейнелейді. \vec{r} бейнелейтін локалды аймақ *элементар физикалық көлем (ЭФК)* деп аталады. Осындай кеңістік координаттар және уақыт жүйесін енгізуді *кеңістік пен уақытты ірітүйірлі тегістеу* деп атайды.

Өзіндік бақылау сұрақтары

- 1 Оқшауланған, жабық, ашық жүйелер.
- 2 Толық тепе-теңдік.
- 3 Механикалық және термодинамикалық тепе-теңдік.
- 4 Тепе-теңдік термодинамиканың жалпылықтылығы
- 5 Тепе-теңдік термодинамиканың шектелуі.
- 6 Локалды квазитепе-теңдік шарты.
- 7 Масса ағыны.
- 8 Массаның меншікті ағыны.
- 9 Импульстің меншікті ағыны.
- 10 Қайтымды процестер, қайтымсыз процестер.
- 11 Кеңістік пен уақытты ірітүйірлі тегістеу

10 лекция

Энтропияның баланс теңдеуі. Термодинамиканың екінші заңының локалды тұжырымдамасы. Гиббстің жалпыланған теңдеуі. Макроскоптық қайтымсыз процестер термодинамикасының негізгі теңдеуі. Онзагердің өзара ара қатыстары.

Түйінді сөздер: сақталу заңы, баланс теңдеуі, масса, қасиет, қасиет тығыздығының ағыны, тығыздық, жылдамдық, қайнар көзі, үзіліссіздік теңдеуі, жылдамдық, масса центрі, концентрация, диффузия.

Қысқаша мазмұны. Қайсыбір қасиетінің кеңістіктік біртектілігі болатын жүйелер үшін сақталу заңдарын *баланс теңдеулері* деп атайды. Массаның, зарядтың, толық энергияның, импульстың және т.б. сақталу заңдары болады. Көлемнің \vec{r} нүктесінің төңірегінде $d\vec{r}$ ЭФК-де t уақыт мезетінде қандай да бір $Q(t, \vec{r})$ экстенсивтік қасиеттерінің кез келгенін қарастырайық. Осы $Q(t, \vec{r})$ қасиеттің тығыздығын $G(t, \vec{r})$ деп белгілейік, ол мынадай қатынас бойынша анықталады:

$$G = \frac{Q}{V},$$

Мұндағы $Q(t, \vec{r})$ жүйенің V еркін (қалай болса солай) алынған толық көлемінің бөлігіндегі қасиет мөлшері. Онда V көлемдегі қасиеттің мөлшері мынаған тең болады:

$$Q = \int_V G(t, \vec{r}) d\vec{r}$$

мұндағы $d\vec{r} = dx dy dz$ - элементар физикалық көлемі (ЭФК).

ЭФК нің Ω беті арқылы қасиеттің «ағып келуі» немесе «ағып кетуі» есебінен $Q(t, \vec{r})$ өзгеруі мүмкін, бұл жағдай $Q(t, \vec{r})$ қасиет мөлшерінің dQ/dt ағынын тудырады. V көлемде қайнар көздері мен ағу көздері жоқта, $G(t, \vec{r})$ қасиет тығыздығының *сақталу заңының дифференциалдық түрі* былай жазылады:

$$\frac{\partial G}{\partial t} = -\text{div} \vec{J}_G$$

Сақталу заңының өрнектерінде $G(t, \vec{r})$ қасиеттің орнына ЭФК-де заттың тығыздығын және массасын қарастыпайық. Онда баланс теңдеуі тап осы көлемдегі массаның өзгеру жылдамдығы үшін мына түрде жазылады:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -\text{div} \vec{J}$$

мұндағы $\rho(t, \vec{r})$ - массаның толық тығыздығы, демек бірлік көлемнің массасы.

Қайнар көздері немесе ағу көздері болатын n компоненттен тұратын көпкомпонентті жүйені қарастырайық. Онда i -компонент үшін массаның баланс теңдеуінің түрі:

$$\frac{\partial \rho_i}{\partial t} = -\text{div} \vec{J}_i + \sigma_i$$

болатындығы анық, мұндағы σ_i - i -компоненттің массасының қайнар көзінің тығыздығы (i -компоненттің массасының өндірісі), $\vec{J}_i = \rho_i \vec{u}_i$ - i -компоненттің ағынының тығыздығы, \vec{u}_i - i -компоненттің орташа жылдамдығы. $J_i, \rho_i, \sigma_i, u_i$ шамалар уақыт және кеңістік координаттар функциялары болады.

Массаның \vec{J}_i ағыны тығыздығын келесі екі бөлікке жіктейік:

$$\vec{J}_i = \vec{J}_i' + \vec{J}_k'$$

мұндағы

$$\vec{J}_i' = \rho_i \vec{u}_i = \rho_i (\vec{u}_i - \vec{u}_0) + \rho_i \vec{u}_0.$$

Мұндағы $\vec{J}_i = \rho_i \vec{u}_0$ - конвективтік ағын, яғни i -компоненттің заттың тұтас түрінде қозғалысына қосатын үлесі. Тікелей бөлшектердің жылу қозғалысымен

байланысты, демек диффузия процесімен байланысты, масса центрінің қозғалысына қатысты диффузиялық ағын мынаған тең:

$$\vec{J}'_i = \rho_i(\vec{u}_i - \vec{u}_0)$$

Әрі қарай түрлендірулер үшін бізге массаның сақталу заңы мен және уақыт бойынша толық туындының

$$\rho \frac{\partial A}{\partial t} = \rho \frac{\partial A}{\partial t} + \rho \vec{u} \text{grad} A$$

салдары болатын бірқатар маңызды теңдеулер қажет.

Қоршаған ортамен жылу-масса алмасу $d_e S$ және жүйенің өзінде ішкі процестер $d_i S$ себебінен болатын жүйе энтропиясы өсімшесінің жылдамдығы үшін теңдеуді жазайық:

$$\frac{d_e S}{dt} = - \int \vec{J}_{s, \text{полн}} \cdot d\vec{\Omega},$$

$$\frac{d_i S}{dt} = \int_V \sigma dV,$$

мұнда $\vec{J}_{s, \text{полн}}$ - бет бірлігінен уақыт бірлігінде өтетін толық энтропия, σ - энтропия көзінің қарқындылығы, немесе көлемнің бірлігінде уақыт бірлігіндегі энтропия өндірісінің тығыздығы, $d\vec{\Omega} = d\Omega \vec{n}$ \vec{n} – абсолют мәні $d\Omega$ бетке нормальды бағытталған вектор.

$$\frac{d\rho\sigma}{dt} = -\text{div} \vec{J}_{s, \text{полн}} + \sigma,$$

$$\sigma \geq 0.$$

Бұл екі өрнек энтропия өндірісі σ болғандағы энтропия тығыздығы $\rho\sigma$ баланс теңдеуін өрнектейді.

Әрбір физикалық элементар көлемде уақыттың кез келген мезетінде жалпылама Гибсс теңдеуі орындалады:

$$dE = TdS - PdV + \sum_{i=1}^n \mu_i dm_i = 0,$$

мұндағы E , S – тиісінше көлемі V жүйенің толық энергиясы және толық энтропиясы; p – тепе-теңділік қысымы; T – температура; m_i – i компоненттің толық массасы; μ_i – i компоненттің химиялық потенциалы, ол жүйенің интенсивті функциясы. Әрбір компоненттің химиялық потенциалы μ_i басқа компоненттердің мөлшері (моль немесе бөлшектер саны) және тиісті күй параметрлері тұрақты болғанда қарастырылатын i компонент саны (моль) бойынша сипаттамалық функциялар G (Гибсс потенциалы), F (бос энергия немесе Гельмгольц потенциалы), E (ішкі энергия) немесе H (энтальпияның) дербес туындысы деп анықтауға болады. Осы көзқарасқа сәйкес меншікті s энтропияның толық дифференциалы Гибсс қатынасы арқылы анықталады:

$$Tds = d\varepsilon + pdv - \sum_{i=1}^n \mu_i dc_i,$$

мұндағы $c_i = \rho_i/\rho$ – i компоненттің салыстырмалы массалық концентрациясы немесе массалық үлесі (бөлігі), $v = 1/\rho$.

Келесі теңдеуді түрлендіріп, жазайық

$$\rho \frac{ds}{dt} = \frac{\rho d\varepsilon}{T dt} + \frac{p}{T} \rho \frac{dv}{dt} - \frac{\rho}{T} \sum_{i=1}^n \mu_i \frac{dc_i}{dt}.$$

Егер қысым тензоры $P_{\beta\alpha} = P\delta_{\alpha\beta} + \Pi_{\alpha\beta}^{(1)} + \Pi_{\alpha\beta}^{(2)}$ құраушыларын ескерсек, онда теңдеу мына түрде жазылады:

$$\rho \frac{ds}{dt} = -\frac{\text{div}\vec{J}_q}{T} - \frac{1}{T} \sum_{\alpha=1}^3 \sum_{\beta=1}^3 \Pi_{\alpha\beta}^{(1)} \frac{\partial u_{0\beta}}{\partial x_\alpha} - \frac{\Pi_{\alpha\beta}^{(2)}}{T} \sum_{\alpha=1}^3 \sum_{\beta=1}^3 \frac{\partial u_{0\beta}}{\partial x_\alpha}.$$

Сонымен химиялық реакциялар болмаған жағдай үшін *біркомпонентті жүйенің энтропия балансы теңдеуінің* тағы да бір түрін таптық. Жалпы айтқанда осы өрнек) байқататыны – изотропты ортада энтропия туындау жылдамдығына екі тұтқырлық коэффициенті: әртүрлі жылдамдықпен қозғалатын тізбектелген жазықтың қабаттарда ығысулық тұтқырлық және ортаның кеңею процестерінде көлемдік тұтқырлық маңызды роль атқарады.

Жалпы *n-компонентті жүйе* үшін анықтамаларға сәйкес, энтропия балансы теңдеуінің нақты түрін жаза аламыз:

$$\rho \frac{ds}{dt} = -\text{div} \left\{ \frac{\vec{J}_q - \sum_{i=1}^n \mu_i \vec{J}_i'}{T} \right\} + \vec{J}_q \text{grad} \left(\frac{1}{T} \right) - \sum_{i=1}^n \vec{J}_i' \text{grad} \left(\frac{\mu_i}{T} \right) - \frac{1}{T} \sum_{\alpha=1}^3 \sum_{\beta=1}^3 \Pi_{\alpha\beta}^{(1)} \frac{\partial u_{0\alpha}}{\partial x_\alpha} - \frac{\Pi_{\alpha\beta}^{(2)}}{T} \text{div} \vec{u}_0$$

Өзіндік бақылау сұрақтары.

1. Термодинамиканың екінші заңының локалды тұжырымдамасы.
2. Сақталу заңының жалпы интегралдық түрі.
3. $G(t, \vec{r})$ қасиеттің J_G ағын тығыздығының өлшем бірлігі..
4. Үзіліссіздік теңдеуінің жалпы түрі..
5. Масса центрі жылдамдығы..
6. Энтропияның баланс теңдеуі (жалпы түрі).
7. Энтропия ағыны.
8. Энтропия өндірісі.
9. Біркомпонентті жүйе үшін химиялық реакциялар жоқ жағдайдағы энтропия өзгерісінің жылдамдығы.
10. Көпкомпонентті жүйе үшін химиялық реакциялар жоқ жағдайдағы энтропияның баланс теңдеуі..

11 лекция

Тұтас ортаның модельдері, феноменологтық қасиеттері: тығыздық, деформациялануы, тұтқырлық, жылу- және электрөткізгіштік, массатасымалдау және т.б. Тасымалдау құбылыстары. Тасымалдау құбылыстарының молекулалардың еркін жүру жолының орташа ұзындығымен байланысы. Молекулалық шамалардың ағындары.

Түйінді сөздер: тұтас орта, тығыздық, деформациялану, тұтқырлық, жылу- және электрөткізгіштік, массатасымалдау, диффузия, тұтқырлық, жылуөткізгіштік, градиент, тасымалдау, соқтығысу, еркін жүру жолының орташа ұзындығы.

Қысқаша мазмұны. Тұтас орта – заттардың макроскоптық моделі: сұйық пен газдар - қозғалысы мен күйін анықтайтын физикалық шамалары үздіксіз үлестірілген (таралған) деформацияланатын ағысты тұтас орта; абсолютті қатты дене –тұтас орта моделі болады.

Диффузия, тұтқырлық және жылуөткізгіштік 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 *жылуөткізгіштік* деп аталады. Жалпы осы үш процесті *тасымалдау процестері* дейді. Бірлік уақытта молекуланың соқтығысуының орташа саны *соқтығысу жиілігі* деп аталады. Молекула өзінің ізінше екі соқтығысуы аралығында ұзындығы әр түрлі жол жүреді. Еркін жүру жолының орташа ұзындығы λ (лямбда) бірлік уақыттағы жолға тең. Диффузия коэффициенті сан жағынан 1с уақытта бірлік аудан арқылы градиенті бірге тең болғанда Ұтетін диффузия ағынына тең. *Тұтқырлық коэффициентінің* сандық мені жылдамдық градиенті бірге тең болғанда, бірлік ауданға есер ететін к%ошке тең. Осы қарастырған %ош тасымалдау кҒбылыстарды сипаттайтын D, η, χ (жылуөткізгіштік) коэффициенттерін салыстырсақ, арасында байланыстар бар екендігін кҰреміз:

$$D = \frac{1}{3} \langle v \rangle \lambda = \frac{\chi m_0}{\rho c_v},$$

$$\eta = \frac{1}{3} n m_0 \langle v \rangle \lambda = \rho D,$$

$$\chi = \frac{1}{3} n m_0 \langle v \rangle c_v \lambda = \frac{c_v \eta}{m_0},$$

мҒндағы $\rho = m_0 n = \frac{p m_0}{kT}$ – газдың тығыздығы.

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 қатыса-тынын 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):

$$z_{12} = 2 n_1 n_2 \sigma_{12}^2 \left(\frac{2 \pi k T (m_{01} + m_{02})}{m_{01} m_{02}} \right)^{1/2} \quad (8.4)$$

мұндағы $\sigma_{12} = \frac{\sigma_1 + \sigma_2}{2}$, σ_1, σ_2 – молекулалар диаметрі; n_1, n_2 – сандық тығыздықтары.

12 лекция

Тұтқырлық. Ортаның деформациялану кезінде энергия диссипациясын анықтайтын тасымалдау құбылысы. Сандық сипаты, Ньютон заңы. Элементар кинетикалық және катаң кинетикалық теориясы. Сұйықтың тұтқырлығы. Газдардың және сұйықтың тұтқырлығының температура мен қысымға тәуелділігі.

Түйінді сөздер: тұтас орта, тығыздық, деформациялану, тұтқырлық, массатасымалдау, тұтқырлық, градиент, тасымалдау, соқтығысу, еркін жүру жолының орташа ұзындығы.

Қысқаша мазмұны. Ортаның деформациялану кезінде энергия диссипациясын анықтайтын тасымалдау құбылысы тұтқырлық дейді. Бұндай ағыста газдың ортасындағы жоғары қабаттан, жылдамдығы кіші, баяу қозғалатын қабаттарға импульстің тасымалдауы байқалады. Газ ағынының $\bar{u}(z)$ жылдамдығының қабаттан қабатқа өзгеруі, du/dz жылдамдықтың градиентінің пайда болуына әкеледі. Сондықтан, қатар жатқан газдың әр түрлі u_1, u_2 жылдамдықпен қозғалатын екі қабатының арасындағы шекарада *ішкі үйкеліс күші* есер ететін болады, оның шамасы төмендегідей эмпирикалық формуламен анықталады:

$$F = -\eta \frac{du}{dz},$$

мұндағы F – газдың қатар көршілес жатқан қабаттарын бөлетін жазықтықтық бірлік ауданына түсірілген күш; η – *тұтқырлық коэффициенті* немесе *ішкі үйкеліс коэффициенті* деп аталады.

Бұл текдеуді И.Ньютон тағайындаған, егер η деформациялану жылдамдығына тәуелсіз болса, дел орындалады. Газдық (сұйықтық) ер түрлі қабаттарының $\bar{u}(z)$ жылдамдығы осы тұтқырлық (немесе ішкі үйкеліс) деген қасиетінің арқасында теңеледі. Сонық 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 $\text{кг}/\text{м} \cdot \text{с}$.

Қатаң кинетикалық теорияның бірінші жуықтағы бойынша таза газ үшін тұтқырлық коэффициенті мынаған тең:

$$[\eta]_1 \cdot 10^7 = 266,93 \frac{\sqrt{MT}}{\sigma^2 \Omega^{(2,2)*}(T^*)},$$

Мұндағы η – тұтқырлық, г/см с; T – температура, К; $T^* = kT/\varepsilon$ – келтірілген температура; σ – соқтығысу диаметрі, өзара әрекеттесу молекулааралық потенциалдық функцияның параметрі; M – молекулалық салмақ.

Газдардың бинарлық қоспасы үшін тұтқырлық коэффициенті былай есептеледі:

$$[\eta]_1 \cdot 10^7 = 266,93 \frac{\sqrt{2M_1M_2T/(M_1 + M_2)}}{\sigma_{12}^2 \Omega_{12}^{(2,2)*}(T_{12}^*)},$$

Мұндағы T – температура, К; $T_{12}^* = kT/\varepsilon_{12}$ – келтірілген температура; M_1, M_2 – 1, 2 компоненттердің молекулалық салмақтары; σ_{12} (ангстрем), ε_{12}/k – өзара әрекеттесу молекулааралық потенциалдық функцияның параметрлері; Тасымалдау коэффициенттері $\Omega^{(l,s)}$ – соқтығысу интегралы, молекулааралық күштердің заңдылықтарын сипаттайды.

13 лекция

Диффузия. Жүйенің энергиясының диссипациялану көзінің бір түрі, массатасымалдау құбылысы. Өзіндік және өзара диффузия. Фиктің бірінші және екінші заңдары. Элементар кинетикалық және катаң кинетикалық теориясы. Сұйық, қатты денедегі диффузия. Диффузияның басқа түрлері. Газдардың және сұйықтың диффузия коэффициенттерінің температура мен қысымға тәуелділігі.

Түйінді сөздер: тұтас орта, тығыздық, жылу- және электрөткізгіштік, массатасымалдау, диффузия, градиент, тасымалдау, соқтығысу, еркін жүру жолының орташа ұзындығы.

Қысқаша мазмұны.

Концентрация градиенті себебінен зат тасымалдануы диффузия деп аталады, таза затта (өздік) диффузиялық процессөтеді. Идеал ерітіндіде диффузиялық ағын концентрация градиентіне пропорционал, диффузия жылдамдығымен тығыздық градиенті арасындағы сызықтық қатысты көрсетеді; пропорционалдық тұрақтысы диффузия коэффициенті болады, бұны Фик заңы дейді.

i сорт молекулалардың ағынының тығыздығы үшін теңдеуін мына түрде жазамыз:

$$\Psi_{ni} = j_{iz} = -\frac{1}{3} \langle v_i \rangle \lambda \frac{dn_i}{dz}$$

немесе

$$j_i = -\frac{1}{3} \langle v_i \rangle \lambda \frac{dm_{0i} n_i}{dz} = -\frac{1}{3} \langle v_i \rangle \lambda \frac{d\rho_i}{dz}.$$

Мұндағы j_{iz} - i сорт молекулалардың сандық ағынының тығыздығы; j_i - i сорт молекулалардың массалық ағынының тығыздығы; $\rho_i = m_{0i} n_i$ – 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.

Катаң кинетикалық теорияның бірінші жуықтағы бойынша газдардың бинарлық қоспасы үшін диффузия коэффициенті былай есептеледі:

$$[D_{12}]_1 = 0,0026280 \frac{\sqrt{T^3 (M_1 + M_2) / 2M_1 M_2}}{p \sigma_{12}^2 \Omega_{12}^{(1,1)*} (T_{12}^*)},$$

Мұндағы D_{12} - өзара диффузия коэффициенті, см²/с; p – қысым, атм.

Егер осы өрнекті бір компонент үшін жазатын болсақ, онда өздік диффузия коэффициентін анықтайтын формуланы табамыз:

$$[D]_1 = 0,0026280 \frac{\sqrt{T^3 / M}}{p \sigma_{12}^2 \Omega_{12}^{(1,1)*} (T^*)}.$$

14 лекция

Жылуалмасу (немесе жылу тасымалдау) – қайтымсыз тепе-теңдіксіз процесс. Жылу тасымалдау түрлері: жылуөткізгіштік, конвекция, жылулық сәулелену. Жылуөткізгіш-

тік. Фурье заңы, жылуөткізгіштік коэффициенті. Элементар кинетикалық және катаң кинетикалық теориясы. Сұйық, қатты денедегі жылуөткізгіштік. Газдардың және сұйықтың жылуөткізгіштік коэффициенттерінің температура мен қысымға тәуелділігі.

Түйінді сөздер: тұтас орта, тығыздық, деформациялану, тұтқырлық, жылу- және электрөткізгіштік, массатасымалдау, диффузия, тұтқырлық, жылуөткізгіштік, градиент, тасымалдау,.

Қысқаша мазмұны.

Температура айырымы себепші болатын кеңістікте өздігінен жылудың таралуы *жылуалмасу* немесе *жылу тасымалдау* процесі деп аталады және бұл қайтымсыз процесс болады. Жылудың тасымалдауының үш тәсілдерін қарастыруға болады: 1) *жылуөткізгіштік* - температуралары әртүрлі бір-бірімен түйісетін денелердің (немесе дене бөліктерінің) микробөлшектерінің өзара әрекеттесу себебінен; 2) *конвекция* – заттың кеңістікте тұтастай қозғалыс нәтижесінен туындаған жылу (және т.б. қасиеттердің) тасымалдануы, қайтымсыз процесс, ағысты орталарда (газ, сұйық) байқалады, жылуөткізгіштік бірге өтеді; 3) жылулық сәулелену – электрмагниттік өрісі арқылы жылудың тасымалдауы, бұл кезде жылу өрістің энергиясына айналады және керісінше - өріс энергиясы жылуға. Температуралық өрістің $T=T(x,y,z,t)$ теңдеуі негізінде жылуөткізгіштік салдарынан заттағы жылу тасымалдаудың кез келген сипаттамаларын есептеуге болады.

Жылуөткізгіштік процесінің негізгі заңы, Фурье заңы тәжірибе бойынша тағайындалған эмпирикалық заң, жалпы жағдайда былай жазылады:

$$\vec{q} = -\chi \text{grad}T ,$$

мұндағы \vec{q} – жылу (энергия) ағынының тығыздығының векторы.

Сонымен, (+z) бағытта О жазықтықтың бірлік ауданын бірлік уақытта қиып өтетін жылу (энергия) ағынының тығыздығын былай анықтаймыз:

$$\Psi_q = q_z = -\frac{1}{3} \langle v \rangle m_0 n c_v \lambda \frac{dT}{dz} .$$

Осыдан жылуөткізгіштік коэффициентін анықтайтын формуланы мына түрде жазамыз:

$$\chi = \frac{1}{3} n m_0 \langle v \rangle \lambda c_v ,$$

мұндағы χ – жылуөткізгіштік коэффициенті, n – газдың сандық тығыздығы, m_0 – молекула массасы, λ – еркін жүру жолының орташа ұзындығы.

Қатаң кинетикалық теорияның бірінші жуықтағы бойынша таза газ үшін жылуөткізгіштік коэффициенті мынаған тең :

$$[\chi]_1 \cdot 10^7 = 1989,1 \frac{\sqrt{T/M}}{\sigma^2 \Omega_{12}^{(2,2)*}(T_{12}^*)} = \frac{15}{4} \frac{R}{M} [\eta]_1 \cdot 10^7 ,$$

Мұндағы λ - жылуөткізгіштік коэффициенті, кал/ см с К; T – температура, К; $T^* = kT/\varepsilon$ - келтірілген температура; σ – соқтығысу диаметрі, өзара әрекеттесу молекулааралық потенциалдық функцияның параметрі; M – молекулалық салмақ.

Газдардың бинарлық қоспасы үшін жылуөткізгіштік коэффициенті былай есептеледі:

$$[\chi_{12}]_1 \cdot 10^7 = 1989,1 \frac{\sqrt{T/(M_1 + M_2)/2M_1M_2}}{\sigma_{12}^2 \Omega_{12}^{(2,2)*}(T_{12}^*)} .$$

Фик заңы және Фурье заңының математикалық түрлері ұқсас; құбылыстар негізінде молекулалық тасымалдаудың бірыңғай механизмі жатады. Фик заңында – масса тасымалдауы, Фурье заңында – энергия тасымалдауы болады.

15 лекция

Айқас құбылыстар. Термодиффузия. Дюфур эффекті. Термоэлектрлік құбылыстар. Қорытынды.

Түйінді сөздер: тұтқырлық, диффузия, бародиффузия, термодиффузия (эффект Соре), жылуөткізгіштік, электрөткізгіштік, термоэффект, эффект Дюфура, градиент, тасымалдау, термоэлектрлік құбылыстар.

Қысқаша мазмұны.

Егер көпкомпонентті біртекті жүйеде концентрация, қысым және температура градиенттері болса, онда келесі тасымалдау құбылыстары пайда болады: диффузия – концентрация градиенті себебінен заттың тасымалдауы, әдеттегі (өзіне меншікті) диффузиялық процесс; жылуөткізгіштік – температура градиенті себебінен жылудың тасымалдауы. Айқас процестеріне жататын құбылыстар: бародиффузия – қысым себепші болатын процесс, демек қысым градиенті есебінен заттың тасымалдауы; термодиффузия (эффект Соре) – температура градиенті есебінен заттың тасымалдауы; термоэффект немесе термодиффузиялық бароэффект - қысым градиенті есебінен жылудың тасымалдауы; диффузиялық термоэффект (эффект Дюфура) – концентрация градиентінің бар болуы жылу ағынын тудырады. Электрөткізгіштік процестерінде Пельтье эффекті, Зеебек эффекті Томсон құбылысы және т.б. термоэлектрлік құбылыстары байқалады.