

«МОЛЕКУЛАЛЫҚ ФИЗИКА» ПӘНІНЕН

ЛЕКЦИЯНЫҢ ҚЫСҚАША КОНСПЕКТІЛЕРІ

1 дәріс

Кіріспе. Материялық денелердің молекула-кинетикалық моделі. Атомдар мен молекулалар массасы. Заттың құрылымдық элементтері. Зат мөлшері - моль. Молекулалық жүйенің статистикалық және термодинамикалық зерттеу әдістері. Заттың қасиеттерінің құрылымы мен молекулаларының жылулық қозғалысымен байланысы. Газ, сұйық және қатты дене - заттың үш фазасы (агрегаттық күйлері). Термодинамикалық тепе-теңдік. Негізгі анықтамалар мен түсініктемелер. Тепе-теңдік күйлер мен процестер, оларды P - V -, P - T -, V - T - диаграммаларда көрсету. Процесс.

Атомдар және молекулалар. Заттың құрылысы молекулалық-кинетикалық теория бойынша молекулалардан тұрады (латынның “молес” – масса деген сөзінен “молекула” – кішкентай масса). Молекула деп заттың химиялық қасиеттерін сақтайтын ең кішкентай бөлішегін атайды.

Молекула атомдардан тұрады (“атомос” – бөлінбейтін деген грек сөзінен). Мысалы судың молекуласы сутегінің екі атомынан және оттегінің бір атомынан тұрады, ол мына түрде жазылады: H_2O . Қандай да бір табиғат құбылыстары кезінде молекулалар өзгеріссіз қалатын болса, онда зат өзінің химиялық қасиеттерін сақтайды. Егер де молекулалар өздерінің құрылымын өзгертетін болса, немесе жеке атомдарға ыдырайтын болса, онда физикалық және химиялық қасиеттері басқа болатын жаңа заттар түзіледі. Мысалы судың молекуласын сутегінің және оттегінің атомдарына ыдыратуға болады. Осы газдарды химиялық жолмен одан да қарапайымырақ заттарға ыдырату мүмкін емес.

Қарапайым бөліктерге тіптен ыдыратуға болмайтын заттарды химиялық элементтер деп атайды: оттегі, қорғасын, азот және т.б. Әрбір химиялық элементке атом сәйкес келеді, оның Менделеев кестесінде белгілі орны (нөмірі) болады. Атомдардың топ болып бірігуі заттың молекуласын түзеді. Бірдей молекулалардың жиынтығы заттың белгілі бір түрін береді. Заттың химиялық және физикалық қасиеттері оның молекулаларындағы атомдардың санымен және түрімен анықталады.

Зат құрылысының молекулалық-кинетикалық теориясының негізгі қағидалары:

1. барлық заттар молекулалардан тұрады;
2. кез-келген заттың молекулалары үздіксіз, тынымсыз және хаостық (бей-берекет) қозғалыста болады;
3. молекулалар (атомдар) арасында азғантай қашықтықтарда тартылыс күштері де, тебілу күштері де әсер етеді; бұл күштердің тегі электромагниттік.

Авогадро тұрақтысы және Лошмидт саны (тұрақтысы). Бізге екі газ–сутегі және азот берілген болсын делік. Ықшамдық үшін олардың молекулаларының салыстырмалық массаларын сәйкес түрде 2 және 28 деп алайық. Егер 2 г сутегі және 28 г азотты алатын болсақ, онда сутегі мен азоттың осындай массаларындағы молекулаларының саны бірдей болады. Шындығында да, бұл газдардың массаларының айырмашылығы 14 есе, азоттың бір молекуласының массасы сутегінің бір молекуласының массасынан 14 есе артық. Міне осыдан келіп, біздің жағдайымызда сутегідегі және азоттағы молекулалар саны бірдей болып шығады.

Практикалық мәселелерді шешкен кездерде заттың молекулалар саны бірдей болатын үлестерін пайдаланған көп ыңғайлы. Сондықтан да көптеген есептеулерде моль деген түсінікті пайдаланады. Моль деп грамдармен алынған массасы оның салыстырмалық молекулалық массасына ($m_{сал}$) тең болатын зат мөлшері аталады. Осы анықтамадан қайсы-бір заттың бір молінің (молдік масса) массасының

$$\mu = m_{сал} \cdot [г/моль] = m_{сал} \cdot 10^{-3} [кг/моль] \quad (9) \quad (2.2)$$

болатындығы шығады.

Жоғарыда келтірілген мысал кез-келген заттың бір моліндегі молекулалар санының бірдей болатындығын көрсетеді. *Заттың бір моліндегі молекулалар санын Авогадро саны деп атайды және ол N_A деп белгіленеді.*

Егер салыстырмалық молекулалық массасы дәлме-дәл бірге тең болатын зат болады деп алсақ, онда мұндай заттың бір молінің массасы 1 г немесе 10^{-3} кг болар еді. Мұндай заттың бір молекуласының массасы 1 м.а.б.= $1,660 \cdot 10^{-27}$ кг болатындықтан, Авогадро тұрақтысын былайша анықтауға болады:

$$N_A = \frac{10^{-3} \text{ кг / моль}}{1,660 \cdot 10^{-27} \text{ кг / молекула}} \approx 6,02 \cdot 10^{23} \text{ молекула / моль}.$$

Моль дегеніміз СИ системасындағы негізгі бірліктердің бірі болып табылады. Көп жағдайларда заттың киломоли (кмоль) деген түсінікті де пайдаланады: 1 кмоль=1000 моль.

Газ қасиеттерін тәжірибеде зерттеген кезде қалыпты жағдайларда кезкелген газдың бір молінің көлемінің $22,4 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$ немесе 22,4 л болатындығы тағайындалды. Тәжірибелердің бұл нәтижесі химиядағы Авогадро заңымен үйлесімді: бірдей қысым және бірдей температуралар кезінде түрліше газдардың бірдей көлемінде молекулалардың бірдей саны болады.

Қалыпты жағдайлардағы бірлік көлемдегі молекулалар саны Лошмидт саны (тұрақтысы) деп аталады және n_L арқылы белгіленеді. Оны табу үшін Авогадро тұрақтысын қалыпты жағдайлардағы бір молдің көлеміне бөлу керек:

$$n_L = \frac{6,02 \cdot 10^{23} \text{ молекула / моль}}{22,4 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3 / \text{молекула}} \approx 2,7 \cdot 10^{25} \text{ молекула / м}^3.$$

2 дәріс.

Газдың қысымы. Молекула-кинетикалық теорияның негізгі теңдеуі. Температура түсініктемесі. Температураның молекула-кинетикалық теория тұрғысынан мағынасы. Идеал газ молекулаларының орташа кинетикалық энергиясы. Идеал газ күйінің теңдеуі. Идеал газ заңдары.

Температура және дененің ішкі энергиясы. Дененің қызғандығының дәрежесін сипаттайтын шаманы осы дененің температурасы деп атайды. Температураны өлшеуге арналған прибор *термометр* деп аталады. Медициналық немесе ауаның температурасын өлшеуге арналған термометрлер денелердің қыздырған кезде ұлғаятындығына және салқындатылған кезде сығылатындығына негізделген. Термометрлердің басқа принциптерге сүйеніп жасалғандары да кездеседі.

Жоғарыда атап өткеніміздей, кез-келген дененің температурасы оның молекулаларының хаостық қозғалысының энергиясымен тығыз байланысты. Денені қыздыру үшін, оның молекулаларынан энергияны алу керек.

Тәжірибе көрсеткендей, температуралары түрліше болатын екі денені жанастырған кезде температурасы жоғарырақ дене салқындайды да, ал температурасы төменірек болған дененің қызатындығы белгілі. Бұл дегеніміз – осы кезде денелер арасында энергия алмасудың болатындығы және денелердің температуралары теңескен кезде энергия алмасу тоқтайды. Осындай энергия алмасу *жылуалмасу* деп аталады. Сонымен, денелердің температурасын алдын-ала өлшеу арқылы қай денелердің жылу алмасу кезінде жылу беретіндігін, ал қайсыларының – алатындығын тағайындай аламыз. Егер өлшеулер денелердің температураларының бірдей екендігін көрсетсе, онда олардың әрбіреуінің энергиясы өзгеріссіз қалады деген сөз. Температура түсінігінің бағалылығы міне осында.

Жылуалмасу процестерін зерттеген кезде дененің ішкі энергиясы неден тұрады және олардың қай бөлігі жылуалмасу кезінде өзгереді деген сауалға жауап беру керек болады.

Жоғарыда айтқанымыздай, дененің молекулаларының кинетикалық және потенциялық энергиялары болады. Молекулалардың ішіндегі атомдардың және атомдар ішіндегі

электрондардың да кинетикалық және потенциалдық энергиялары бар, оны *химиялық* энергия деп атайды. Атом ядроларының *ядролық* деп аталатын орасан зор энергиясы болады. *Дененің барлық бөлшектерінің кинетикалық және потенциалдық энергияларының қосындысы осы дененің ішкі энергиясы деп аталады.*

Дененің ішінде оның жеке бөліктерінің арасында өне бойы энергия алмасу өтіп жатады екен, бірақ сыртқы әсерлер жоқ кезде оның ішкі энергиясы өзгеріссіз қалады. Тәжірибе көрсеткендей, *дененің ішкі энергиясы тек оның күйімен ғана анықталады және де дененің осы күйге қандай жолмен келгеніне тәуелсіз болады.* Сондықтан дененің немесе денелер системасының ішкі энергиясын көбіне күй функциясы деп атайды. *Ішкі энергиясы тұрақты болып қалатын денелер системасын тұйықталған немесе оқшауланған система деп атайды.*

Молекулалық физика облысына тек молекулалары өзгеріссіз қалатын кезде өтетін құбылыстар ғана жатады. Мұндай құбылыстар кезінде дененің ішкі энергиясының өзгерісі тек оның молекулаларының кинетикалық және потенциалдық энергияларының өзгерісінің есебінен ғана жүреді. Тек осы ішкі энергияның өзгерісінің ғана практикалық маңызы бар. Сондықтан осындай кездерде *дененің ішкі энергиясы деп оның барлық молекулаларының кинетикалық энергиялары мен олардың өзара әрекеттесуінің потенциалдық энергиясының қосындысын түсінуіміз керек* немесе, қысқаша айтқанда, дененің молекулалық-кинетикалық және молекулалық-потенциалдық энергияларының қосындысын түсінеміз.

3 дәріс

Молекулалық жүйедегі кездейсоқ оқиғалар мен кездейсоқ шамалар. Броундық қозғалыс. Ықтималдық және флуктуация. Ықтималдық тығыздығы, нормалау шарты.

Заттың газ күйінің сипаттамасы. Газдың негізгі сипаттамаларының бірі оның молекулаларының хаустық қозғалысы болып табылады. Газ молекулаларының ілгерілемелі қозғалысының орташа кинетикалық энергиясы $\bar{E}_{илг}$ олардың $\Pi_{мин}$ өзара әрекеттесу энергиясынан көш үлкен болады. Өзара әрекеттесу күштері молекулаларды бірінің жанында бірін ұстап тұра алмайды, сондықтан олар газға берілген кеңістіктің барлық жерлеріне тарап кетеді. Осындай жағдайларда молекулалардың орташа аралығы газ тұрған ыдыстың мөлшерлерімен және ондағы молекулалардың санымен анықталады.

Егер молекуланы радиусы молекулалық әсер радиусына тең сферамен қоршайтын болсақ, онда осы бетпен қамтылған кеңістік *молекулалық әсер сферасы* деп аталады. Кез-келген молекуламен тек центрлері осы сфераның ішінде жататын молекулалар ғана әрекеттеседі.

Есептеулер көрсеткендей, қалыпты жағдайларда газ молекулаларының орташа аралығы шамамен 3 нм болады, ал r_m молекулалық әсер радиусына келсек, ол 1 нм шамалас болады. Демек, қайсы-бір уақыт мезетінде газ молекулаларының барлығының төңірегінде молекулалық әсер сферасын сызатын болсақ, онда осы сфералардың қосынды көлемі газдың алатын жалпы көлемінің тек бір азғантай ғана бөлігі болып шығады, молекулалардың көпшілігі басқа молекулалардың әсер ету сферасынан тысқары болып шығады. Бұл—газ молекулалары басқа молекулалармен (немесе ыдыстың қабырғасымен) соқтығысқанша бірқалыпты және түзу сызықты (инерция бойынша) қозғалады деген сөз. Соқтығысқан кезде молекуланың қозғалыс жылдамдығы модулі бойынша да, бағыты бойынша да өзгереді де, осыдан кейін молекула келесі соқтығысқанға дейін жаңа жылдамдықпен қозғалады.

Молекулалар бір-бірімен соқтығысқан кезде олардың арасында $E_{илг}$ әнімен анықталатын тебілу күштері пайда болады: неғұрлым $E_{илг}$ көбірек болса, солғұрлым тебілу күші де көбірек болады (1-сурет). $E_{илг} \gg \Pi_{мин}$ кезінде тебілу күштері тартылу күштерінен көп үлкен болады. Сондықтан газ молекулаларының тартылыс күштерін ескермеуге болады. Зор тебілу күштерінің арқасында газ молекулалары соқтығысқаннан кейін жан-жаққа ытқып кетеді.

$\bar{E}_{илг} \gg \Pi_{мин}$ кезінде потенциалдық шұңқырдың түрі, $\Pi_{мин}$ және r_0 мәндері (бұлар газдың тегіне тәуелді болады), газ молекулаларының өзара әрекеттесуіне және хаустық қозғалысына әсер

етпейді дерлік. Қалыпты жағдайларда түрліше газдардың қасиеттерінің көбіне бір-біріне жуық болатындығы осымен түсіндіріледі.

Бірақ, газ қатты сығылған және оның молекулаларының орташа ара қашықтығы_м молекулалық әсер радиусына жуық болатын кездерде тартылыс күштерін ескермеуге болмайды. Газ күшті салқындатылып ($\bar{E}_{илз}$ кеміген кезде), $\bar{E}_{илз} \gg P_{мин}$ шарты енді орындалмайтын кездерде де молекулалардың тартылыс күштері үлкен роль атқара бастайды. Осы жағдайларда да түрліше газдардың қасиеттеріндегі ерекшеліктер біліне бастайды.

Сонымен, заттың газ күйінің негізгі ерекшелігі (онша жоғары емес қысым мен онша төмен емес температуралар кезінде) әрбір мезетте газ молекулаларының азғантай бөлігінің ғана өзара әрекеттесулерге араласатындығы және молекулалардың өзара әрекеттесуінде молекулалардың өзара тартылысын ескермеуге болатындығы болып табылады екен.

Газ молекулаларының жылулық қозғалысы тек ілгерілемелі қозғалыстан тұрады деуге болмайды. Егер газ молекулалары бірнеше атомдардан тұратын болса, онда олар соқтығысу кезінде тағы да айналмалы қозғалысқа да ие болады. Ілгерілемелі қозғалыс жылдамдығы айналмалы қозғалыс жылдамдығы тәрізді температура артқан кезде артып отырады, демек айналмалы қозғалыс та жылулық қозғалыс болып табылады. Сөйтіп, көп атомдық газдың молекулаларының жылулық қозғалысы дегеніміз ілгерілемелі және айналмалы қозғалыстар болып табылады екен.

Молекулалар ішіндегі атомдардың сонымен қатар тербелмелі қозғалыстар жасайтындығын да айта кетелік, бірақ төменгі және орташа температуралар кезінде газ молекулаларының атомдарының тербелісі онша үлкен роль атқармайды, бірақ бұл қозғалыстың жылулық қозғалыстағы үлесі өте жоғары температуралар кезінде біршама болады.

4 дәріс

Барометрлік формула. Сыртқы потенциалдық өрістегі бөлшектер үшін Больцман үлестірілуі (таралуы). Больцман заңы. Перрен тәжірибелері. Авогадро тұрақтысын анықтау.

Молекулалардың хаостық қозғалысының арқасында газ бөлшектері ыдыстың көлемінде біркелкі таралады, сөйтіп ыдыстың көлемінің әрбір бірлігінде орташа есеппен бөлшектердің бірдей саны болады.

Тепе-теңдік күйде газдың қысымы мен температурасы да көлемнің өне бойында бірдей болады. Бірақ мұндай жағдай тек сыртқы күштер әсер етпейтін кезде ғана болады. Сыртқы күштер бар кезде молекулалардың қозғалысы газға басқа сипат береді.

Ауырлық өрісінде орналасқан газды (ауаны) қарастырайық. Егер молекулалардың жылулық қозғалысы болмаған болса, он да ауырлық күшінің әсерінен олардың барлығы да Жерге құлап түсіп, ауа тек Жердің тікелей бетінде жұқа қабат түрінде орналасқан болар еді. Егер ауырлық күші болмай, тек молекулалардың жылулық қозғалысы ғана болатын болса, онда молекулалар әлемдік кеңістікке таралып кетер еді. Жердің ауа қабатты, атмосфералық осы күнгі күйінде болуы молекулалардың жылулық қозғалысының v олардың Жерге тартылуының бір мезгілде болуының арқасында. Осы кезде атмосферада молекулалардың биіктік бойынша өзгеріп отырады. Енді осы заңдылықты шығарайық.

Ауаның вертикаль бағанын қарастырайық. Жер бетінде, $x=0$ болатын жерде қысым p_0 , ал x биіктікте оның мәні p болсын. Биіктік dx шамасына өзгертін болса, онда қысым dp шамасына өзгереді. Қандай да бір биіктегі ауаның қысымының осы биіктіктегі ауданы бірге тең болатын табанның (ауданшаның) үстіндегі ауа бағанының салмағына тең болатындығы белгілі. Сондықтан, dp шамасы x және $x+dx$ биіктіктердегі бірге тең болатын ауданның үстіндегі бағандардың салмақтарының айырымына тең, яғни биіктігі dx , ауданы бірге тең ауа бағанының салмағына тең болады:

Егер қысым тең болса $p_1=p_2$ механикалық тепе – теңдік орындалады деп санаймыз.

$$pdS = (p + dp)ds + \rho g ds dx$$

pds - бірлік ауданға түсірілген салмағы

$\rho g ds dx$ - Архимед күші

Сонымен, ауаның (газдың) таңдап алынған көлем элементіне жоғары қарай p күшпен, ал төмен қарай $(p + dp)s$ күшпен әсер етіледі. Сонымен қатар P салмақ күші әсер етеді, яғни

$$p ds = (p + dp) ds + \rho g ds dx \quad (1)$$

$$(1) \Rightarrow p ds - p ds - dp ds - \rho g ds dx = 0$$

$$- dp ds = \rho g ds dx \quad (2)$$

$$dp = -\rho g dx$$

ρ - ауаның тығыздығы

g - ауырлық күшінің үдеуі

ρ - тығыздықтың молекуланың m массасының олардың бірлік көлемдегі n санына көбейтіндісіне тең болатынын анықтайды:

$$\rho = mn$$

Кинетикалық теориядан білетініміздей,

$$p = nkT \Rightarrow n = \frac{p}{kT} \text{ демек } \rho = \frac{mp}{kT} = (2)$$

$$dp = -\frac{mg}{kT} p dx \quad \text{математикалық айналымалыларды бөліп жазайық.}$$

$$\int \frac{dp}{p} = -\int \frac{mg}{kT} dx \quad \text{екі жағынан интеграл алайық.}$$

Егер температураны барлық биіктіктерде бірдей деп алатын болсақ, онда осы теңдікті интегралдап, мынаған келеміз:

$$\ln p = -\frac{mg}{kT} + \ln C$$

C – интегралдау тұрақтысы. Осыдан:

$$p = Ce^{-\frac{mg}{kT}x}$$

C тұрақты $x=0$ кезінде қысымның $p=p_0$ болатындығы шартымен анықталады:

$$C = p_0$$

Демек қысымның Жер бетінде биіктікке тәуелділігі үшін өрнек төмендегідей болады:

$$p = p_0 e^{-\frac{mg}{kT}x} \quad (3)$$

Егерде $m = \frac{M}{N_0}$ екендігін ескерсек, (мұндағы M - мольдік масса, N_0 - Авогадро саны) онда

$$p = p_0 e^{-\frac{Mg}{RT}x} \quad (4)$$

Қысымның биіктікке тәуелді түрде өшетінін көрсететін (4) барометрлік өрнек деп аталады.

Осы өрнектен көріп отырғанымыздай, газ қысымы биіктікке байланысты экспонента түрінде азаяды екен. $p = nkT$ екендігін ескеретін болсақ, онда (4) өрнек молекулалар тығыздығының биіктікке тәуелділігін көрсететін өрнекке өтеді:

$$n = n_0 e^{-\frac{mg}{kT}x}$$

Мұндағы n n_0 биіктіктерінің аралығы x болатын нүктелердегі бірлік көлемге келетін молекулалар саны.

Барометрлік формула газдың ауырлық өрісінде жататын кезіне сәйкес келеді. Формуладағы mgx - шамасы молекуланың x биіктіктегі потенциалдық энергиясы болып табылады. Сондықтан

$$n = n_0 e^{-\frac{mg}{kt}x}$$

Энергиясы 0-ге тең болған $n = n_0$, ал $\mathcal{E} = mgh$ энергиясы болатын бөлшектердің n санының болатындағын көрсетеді.

Ауырлық күшінің орнына басқа күш әсер етіп, энергияның түрі басқаша анықталатын кезде де бұл өрнектің орындалатындығы анық.

Егер газ қайсы бір күш өрісінде орналасқан болса, онда оның берілген $\mathcal{E}$ энергиясы бар бөлшектерінің саны

$$n = n_0 e^{-\frac{v}{kt}}$$

Больцман өрнегі деп аталады.

Өрнектің мағынасы: бұл өрнек жылулық тепе-теңдік жағдайында энергиясы $\mathcal{E}$ болатын бөлшектердің үлесін анықтауға мүмкіндік береді.

$$\frac{n}{n_0} = e^{-\frac{mg}{kt}x}.$$

Бұл өрнектен энергиясы $\mathcal{E}$ болатын бөлшектердің үлесін осы шамамен қатар тек температураға ғана тәуелді болатындығын көреміз.

Берілген температура кезінде қандай да бір энергиясы болатын молекулалардың үлесі мәніне тәуелді. $\mathcal{E}$ артқан кезде тез кемиді: Бұл дегеніміз-энергиясы өте үлкен болатын молекулалардың үлесі өте аз болады дегенді білдіреді. Температура неғұрлым төмендеген сайын $\frac{n}{n_0}$ қатынасы $\mathcal{E}$ артқан сайын кезде соғұрлым тез азаяды.

5 дәріс.

Молекулалардың жылдамдықтар бойынша максвеллдік үлестірілуі. Үлестірілу функциясы туралы түсінік. Максвеллдің үлестірілуі (таралуы). Молекулалық жылдамдыққа тәуелді функциялардың орташа мәндері Молекулалардың жылдамдықтар модулі бойынша үлестірілуі.

Молекулалардың жылдамдықтар бойынша таралуы. Тұрақты көлем алатын газдың қайсы-бір массасын алып және оның температурасы мен қысымы уақыт бойынша өзгермейтін болса, онда газ белгілі бір күйде тұр дейді. Егер газдың температурасы мен қысымы ол алып тұрған көлемнің барлық нүктелерінде бірдей және уақыт бойынша өзгермейтін болса, онда газ *тепе-теңдік күйде* тұр дейді. Егер сыртқы әсерлер болмаса, онда газ осы күйде ұзақ уақыт бойы қала берер еді.

Ағылшынның ұлы ғалымы Дж. Максвелл (1831–1879) тепе-теңдік күйде тұрған газдың молекулаларының хаостық қозғалысын теориялық жолмен зерттеді. Молекулалардың қозғалыс жылдамдықтары түрліше мәндерде болуы тиіс болып шықты. Ол 1850 жылы ықтималдықтар теориясының негізінде тепе-теңдік күйдегі газ молекулаларының хаостық қозғалысының жылдамдықтары бойынша таралуының математикалық өрнегін тапты (бұл біршама күрделі формула, сондықтан ол бұл жерде келтірілмейді). Осы таралудың графигін қарастырайық.

Молекулалардың жалпы санын болсын делік. Жылдамдықтары v_1 және v_2 аралықтарында жататын молекулалар санын Δn арқылы белгілейміз. Сонда $(\Delta n/n)$ қатынасы жылдамдықтары берілген интервалда жататын молекулалардың жапы санының қандай бөлігі болатындығын көрсетеді.

Мысалға, азот молекулалары үшін бірдей $\Delta v_1 = 405 - 400 \text{ м/с} = 5 \text{ м/с}$ және $\Delta v_2 = 505 - 500 \text{ м/с} = 5 \text{ м/с}$ жылдамдықтар интервалын алатын болсақ, онда осы берілген интервалдарға келетін

молекулалар саны түрліше болады, себебі берілген температура кезінде молекулалардың қозғалыс жылдамдықтарының бір мәні жиірек, екінші бір мәні сирегірек кездесетін болады.

Жылдамдықтары Δv азғантай интервалға келетін молекулалардың салыстырмалы саны осы интервалға пропорционал болады және осы интервал таңдап алынған облыстың жылдамдығына тәуелді болады:

$$(\Delta n)/n = y \Delta v, \quad (6) \quad (2.8)$$

мұндағы y — молекулалардың хаостық қозғалысының жылдамдығына тәуелді, яғни $y = f(v)$. Жылдамдықтар қайсы-бір функциясы болып табылады: $y = f(v)$.

Сонымен

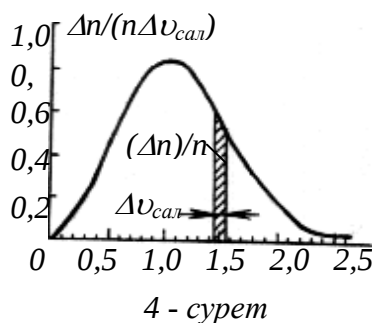
$$(\Delta n)/n = f(v) \Delta v, \quad (7) \quad (2.9)$$

$$f(v) = (\Delta n)/(n \Delta v) \quad (7a) \quad (2.9a)$$

функция молекулалардың хаостық қозғалыс жылдамдықтары бойынша таралу функциясы немесе Максвелл функциясы деп аталады.

Бұл функцияның графигі

4-суретте келтірілген. Максвелл функциясының максимумына сәйкес келетін жылдамдықты ең ықтимал жылдамдық деп атайды және $v_{\text{ср}}$ деп белгілейді. 4-суретте жылдамдықтар салыстырмалық $v_{\text{ср}} = v/v_{\text{ср}}$ бірліктермен берілген, сонда оны, графигі, түрліше



4 - сурет

температуралар мен түрліше газдар үшін қолдануға болады.

Егер $\Delta v_{\text{ср}}$ жылдамдықтар интервалын беретін болсақ, онда жылдамдықтары осы интервалға келетін молекулалардың салыстырмалық саны 4-суреттегі штрихталан ауданмен беріледі. Максвелл функциясының графигімен және абсциссалар осімен шектелетін аудан молекулалардың жалпы санын береді.

6 дәріс

Молекулалардың орташа жылдамдықтары: орташа арифметикалық жылдамдығы; ең ықтимал жылдамдық. Максвеллдің формуласының өлшемсіз түрі.

Клапейрон-Менделеев теңдеуі. N дегеніміздің газдың массасындағы молекулалар саны, ал N_A дегеніміздің бір молдегі молекулалар саны екендігі ескере отырып,

$$N = \nu N_A$$

деп жазуға болады, мұндағы ν — газдың массасындағы молдер саны. Сондықтан

$$pV/T = \nu N_A k.$$

Егер $N_A k = R$, ал ишамасының газдың бір молінің μ массасына бөлінген m газ массасына тең екендігін ескерсек, онда

$$pV/T = (m/\mu)R, \text{ немесе } pV = \left(\frac{m}{\mu}\right)RT. \quad (31) \quad (2.31)$$

(2.31) қатынасы Клапейрон-Менделеев теңдеуі немесе идеал газдың кез-келген массасы үшін күй теңдеуі деп аталады. Идеал газдың бір молі үшін Клапейрон-Менделеев теңдеуі

$$pV_{\text{моль}} = RT \quad (32) \quad (2.32)$$

түрінде жазылады.

(2.31) формуланың көмегімен газдың тығыздығының қандай шамалар арқылы анықталатындығын тағайындауға болады. $\rho = m/V$ болатындықтан, (2.31) теңдеуден

$$\rho = p\mu/RT \quad (33) \quad (2.33)$$

екендігі шығады.

Газ молекулаларының орташа квадраттық жылдамдығының температураға тәуелділігі. Енді газ молекулаларының орташа квадраттық жылдамдығын есептеулер арқылы табуға болатындығына тоқталайық. Газ молекулаларының ілгерілемелі қозғалысының орташа кинетикалық энергиясы $\bar{E}_{i,az} = (3/2)kT$ болатындықтан, $mv_{o,k}^2/2 = 3/2kT$ деп жазуға болады, осыдан

$$v_{o,k} = \sqrt{3kT / m} . \quad (34) \quad (2.34)$$

(2.34) формуладағы m деп отырғанымыз килограмдармен алынған бір молекуланың массасы. $k=R/N_A$ болатындықтан $v_{o,k} = \sqrt{3kT / mN_A}$ болады. mN_A дегеніміз газдың бір молінің μ массасы болатындықтан,

$$v_{o,k} = \sqrt{3RT / \mu} \quad (35) \quad (2.35)$$

болады, ақыры (2.33)-дан $RT / \mu = \frac{P}{\rho}$ екендігі шығады, сондықтан

$$v_{o,k} = \sqrt{3P / \rho} . \quad (36) \quad (2.36)$$

Орташа квадраттық жылдамдықты (2.34)-(2.36) формулалардың кез-келгенінен табуға болады.

Максвелл функциясынан орташа арифметикалық жылдамдықты және ең ықтимал жылдамдықты да табуға болады. Орташа арифметикалық жылдамдық

$$v = \sqrt{8kT / \pi\mu} = \sqrt{8RT / \pi\mu} = \sqrt{8P / \pi\zeta} . \quad (37) \quad (2.37)$$

Ақыры, **ең ықтимал жылдамдықты** былайша есептейді:

$$v_{ык} = \sqrt{2kT / m} = \sqrt{2RT / \mu} = \sqrt{2P / \rho} .$$

7 дәріс

Термодинамиканың бірінші бастамасы. Термодинамиканың негізгі заңдары (бастамалары) – энергия түрленуімен өтетін құбылыстарды тәжірибелік қорытындылау нәтижесі. Қайтымды және қайтымсыз жылулық процестер. Термодинамиканың нөлдік бастамасы. Термодинамиканың бірінші бастамасы және оның физикалық мағынасы. Термодинамиканың бірінші бастамасының бірінші текті мәңгілік қозғалтқыш жасауға тиым салуы.

Термодинамикалық жүйелердің қоршаған денелермен жанасқан кезде энергия алмасу жүреді. Жүйеден сыртқы денелерге энергия алмасудың екі түрлі әдісі болуы мүмкін:

- а) жүйенің сыртқы макроскопиялық параметрлерінің өзгеруі;
- б) осы параметрлердің өзгеруінсіз сыртқы макроскопиялық параметрлердің өзгеруімен жүйеден сыртқы денелерге энергия беру жұмыс деп аталады.

Сыртқы параметрлердің өзгеруінсіз жүйеден сыртқы денелерге энергия беру, бірақ жаңа термодинамикалық параметрдің энтропия өзгеруімен байланысты энергия беру жылу алмасу деп аталады. Жұмсалған жұмыс A энергияның кезкелген түрін арттыруға кетеді, сонда жылу мөлшері Q (жылуалмасу кезінде берілген энергия шамасы) тікелей тек жүйенің ішкі энергиясын арттыруға кетеді. Жұмыс пен жылу мөлшері энергияның өлшем бірлігімен сипатталады, бірақ олар энергия түрлері болып табылмайды, олар энергия берудің екі әдісі болып табылады. Жұмыс A оң болып саналады, егер ол жүйемен сыртқы денелерге атқарылса, ал жылу мөлшері Q – оң шама болады, егер энергия жүйеге берілсе.

Негізінен, сыртқы қысым күшке қарсы жүйемен атқарылатын V жүйенің көлемін ұлғайтуын қамтамасыз ететін ұлғаю жұмысты қарастырамыз. Жүйенің көлемін шексіз аз dV шамаға өзгерген кездегі жүйенің атқарған элементар жұмысы мынаған тең болады:

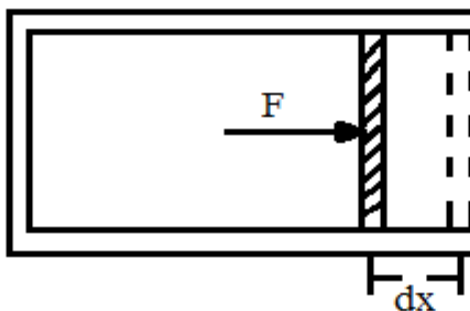
$$\delta A = p dV \quad (1)$$

мұндағы p – ыдыстағы газдың қысымы.

(1) өрнекті оңай алуға болады. Поршень бар цилиндрдегі газдың ұлғаюын қарастырамыз. Поршень цилиндрде үйкеліссіз қозғалады.

$$\delta A = F dx = p S dx = p dV$$

мұндағы p – ыдыстағы газ қысымы, яғни сыртқы қысым p – ға тең. S – поршень ауданы. δA – шамасы (тура δQ элементар жылу мөлшерімен дәл бірдей) шексіз аз шама, бірақ толық дифференциал болып табылмайды, яғни A жүйенің бастапқы V соңғы күйімен берілмейді. $\int_1^2 \delta A \neq A_2 - A_1$ ол жүйе атқарған процесспен анықталады.



Маңызды роль атқаратын жылулық процесстер жүйесі үшін энергияның сақталу заңы термодинамиканың бірінші бастамасы деп аталады. Ол былай жазылады:

$$\delta Q = dU + \delta A \text{ немесе } \delta Q = dU + p dV \quad (2)$$

мұндағы δU – жүйенің ішкі энергияның шексіз аз өзгерісі. δU шамасы толық дифференциал болып табылады, себебі U жүйенің күй параметрі.

Термодинамиканың бірінші бастамасының тұжырымдамасы.

Жүйеге берілген жылу мөлшері жүйенің ішкі энергиясын өзгертуге V жүйенің сыртқы денелерге жұмыс атқаруына кетеді.

Термодинамиканың бірінші бастамасынан: Егер жүйе термодинамиканың цикл түрінде болса, яғни бастапқы күйіне қайтып келсе, онда осы цикл аралығында жүйеге берілген толық жылу мөлшері $\Delta Q = \oint \delta Q$ оның атқарған жұмысына $\Delta A = \oint \delta Q$ тең болады, себебі циклда күй параметр болып табылатын ішкі энергия өзгермейді $\oint dU = 0$. Сонымен, цикл үшін (дөңгелек процесстер)

$$\Delta Q = \Delta A$$

Бірінші бастаманың келтірілген тұжырымдамасы бірінші реттік мәңгі двигательдің мүмкін еместігі туралы ұйғарыммен бірдей болып келеді, яғни сырттан энергия қолданбай, өте ұзақ жұмыс атқаратын двигатель болмайды.

Идеал газдың ішкі энергиясы.

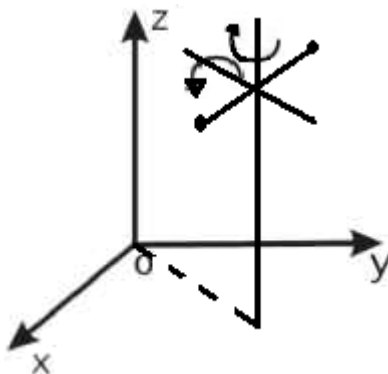
Жүйе бөлшектерінің ішкі қозғалыстары V олардың өзара әрекеттесуімен байланысты энергия жүйенің ішкі энергиясы деп аталады. Ішкі энергияға жүйенің тұтасы ретінде кинетикалық V потенциалдық энергияның қатысы жоқ. Идеал газ молекулалары қашықтықтарда өзара әрекеттеспейді. Идеал газ күйі өзгерген кезде тек молекулалардың хаостық (жылулық) қозғалысының энергиясы өзгереді. Сондықтан идеал газдың ішкі энергиясы деп молекулалардың хаостық қозғалысының энергиясы деп түсіну қажет.

Термодинамикалық жүйенің ішкі энергиясын еркін дәрежелер санын біле отырып есептеуге болады. Еркін дәрежелер саны дегеніміз материалдық объектің бір-біріне байланыссыз

қозғалысы, яғни осының арқасында объект энергияға ие болады немесе кеңістікте осы объекттің орнын анықтауға мүмкін беретін байланыссыз координаттар саны.

Мысалдар қарастырайық.

1. Материалды нүкте үш еркіндік дәрежеге ие болады, өйткені оның орнын үш x, y, z координаттарымен анықталады. Идеал газ моделінде атомды материалды нүкте ретінде қабылдайды, яғни біратомды газдың атомына x, y, z осьтерінің бойымен қозғалатын үш қатыссыз қозғалысқа сәйкес келетін үш еркіндік дәреже береді.
2. Екі атомды газдың қатаң байланысқан молекулалары 5 еркіндік дәрежеге ие болады. Үшеуі – ілгерімелі, екеуі – айналмалы.
3. Үш немесе одан көп қатаң байланысқан нүктелерді абсолютті қатты денеге ұқсатуға болады. Мұндай дененің 6 еркіндік дәрежесі бар. Үшеуі – үш координаттарға сәйкес келеді. Келесі үшеуі – координаттар осьтеріне қатысты дененің бағдарын анықтайтын үш бұрышқа сәйкес келеді, яғни 3 – ілгерімелі, 3 – айналмалы.



Максвелл хаостық қозғалысының энергиясын еркін дәрежелер бойынша бірқалыпты үлестіру теоремасын дәлелдеді. Әр ілгерімелі V айналмалы еркіндік дәрежеге хаостық қозғалысының орташа $\frac{\kappa T}{2}$ энергиясы сәйкес келеді.

Бір молекуланың хаосты жылулық қозғалысының орташа энергиясы:

$$\langle \varepsilon \rangle = \frac{l}{2} \kappa T \quad (3)$$

Мұндағы l - еркіндік дәреженің ілгерімелі санының V айналмалы санының қосындысы.

Идеал газ бір молінің ішкі энергиясы бір молекуланың орташа энергиясы $\langle \varepsilon \rangle$ Авогадро санына N_0 көбейткішке тең.

$$\mathcal{G}_\mu = \langle \varepsilon \rangle N_0 = \frac{l}{\kappa T} N_0 = \frac{l}{2} RT \quad (4)$$

Идеал газ массасы үшін ішкі энергия:

$$\mathcal{G} = \frac{m}{\mu} \mathcal{G}_\mu = \frac{m}{\mu} \frac{l}{2} RT \quad (5)$$

Мұндағы m – газ массасы; μ - газ мольдік массасы. (5) өрнектен көрініп тұрғандай ішкі энергия газ температурасына байланысты екен, және де оның көлеміне байланыссыз.

8 дәріс

Идеал газдың ішкі энергиясы. Жылу мөлшері. Газдың көлемі өзгергендегі жұмыс. Идеал газдың жылу сыйымдылығы. Изопроцестер. Еркіндік дәрежелер саны. Газдардың

жылуsыйымдылығы арасындағы қатынастар және оларды молекулалардың еркіндік дәрежелер саны арқылы бейнелеу. Энергияның тең үлестірілу заңы. Идеал газдың жылуsыйымдылығының молекула-кинетикалық теориясы және оның шектелуі.

Идеал газдың ішкі энергиясы. Идеал газ молекулаларының арасында өзара әрекеттесу күштері болмайтындықтан, идеал газда молекулалық-потенциялық энергия болмайды. Соныменқатар идеал газ атомдары дегеніміз материалдық нүктелер болып табылатындықтан, атом ішіндегі бөлшектердің өзара әрекеттесулері және қозғалыстары себебінен туатын энергиялар да болмайды. Сөйтіп, *идеал газдың ішкі энергиясы дегеніміз оның барлық молекулаларының хаостық қозғалысының кинетикалық энергияларының мәндерінің қосындысы болып табылады:*

$$U = \sum E_i.$$

Материалдық нүктеде айналмалы қозғалыстың болмайтындығы себептен, бір атомдық газдардың (олардың молекулалары бір атомнан тұрады) молекулаларының тек ілгерілемелі қозғалысы ғана болады. Молекулалардың ілгерілемелі қозғалысының орташа кинетикалық энергиясы (2.22) $\bar{E}_{i,лз} = (3/2)kT$ қатынасымен анықталатын болғандықтан, онда бір атомдық идеал газдың бір молінің ішкі энергиясы $U_{моль} = (3/2)N_A kT$ формуласымен беріледі, мұндағы N_A —Авогадро тұрақтысы. Егер $N_A \rho k = R$ екендігін ескерсек, онда

$$U_{моль} = \frac{3}{2} RT. \quad (45) \quad (2.45)$$

Бір атомдық газдың кез-келген массасы үшін

$$U_1 = \frac{3}{2} \frac{m}{\mu} RT \quad (46) \quad (2.46)$$

болады.

Егер газ молекулалары қатқыл байланысқан екі атомнан тұратын болса (екі атомдық газ), онда молекулалар хаостық қозғалыс кезінде тағы да, өзара перпендикуляр екі оске қатысты айналмалы қозғалысқа да ие бола алады. Сондықтан бірдей температура кезінде екі атомдық молекулалардан тұратын газдың ішкі энергиясы бір атомдық газдың ішкі энергиясынан артық болады және мына формуламен беріледі:

$$U_2 = \frac{5}{2} \frac{m}{\mu} RT. \quad (47) \quad (2.47)$$

Ақыры, көп атомдық газдың ішкі энергиясы (молекулаларында үш немесе одан да артық атомдар болады) дәл осы температурадағы бір атомдық газдың ішкі энергиясынан екі есе артық болады:

$$U_M = 3 \frac{m}{\mu} RT, \quad (48) \quad (2.48)$$

өйткені молекуланың өзара перпендикуляр үш оске қатысты айналмалы қозғалысы жылулық қозғалыстың энергиясына молекуланың өзара перпендикуляр бағыттардағы ілгерілемелі қозғалысының энергиясындай үлес қосады.

Дененің ішкі энергиясы. Молекулалық физикада тек молекулалары өзгеріссіз қалатын құбылыстар ғана қарастырылады, сондықтан бұл құбылыстар кезінде тек молекулалық-кинетикалық және молекулалық-потенциялық энрегиялар ғана өзгереді деуге болады. Осындай ықшамдылық көптеген есептеулерді жеңілдетеді.

Энергияның сақталу заңы негізінде дененің *ішкі энергиясының өзгерісі әрқашанда оның басқа денелермен және қоршаған ортамен өзара әрекеттесуінен деуге болады.* Кейбір жағдайларда осы дененің өзара әрекеттесуі кезінде қанша энергия жоғалтқаны немесе қабылдағаны бойынша дененің ішкі энергиясының өзгерісін анықтайды. Басқа жағдайларда, керісінше, дененің ішкі энергиясының өзгерісі бойынша қоршаған ортаның және басқа да өзара әрекеттесетін денелердің қанша энергия алғанын анықтайды.

Денелер мен қоршаған ортаның арасындағы энергия алмасудың аса маңызды түрлерінің бірі жылу алмасу болып табылады.

Жылу алмасу. Денелер мен қоршаған ортаның арасындағы немесе дененің бөліктерінің арасындағы механикалық жұмыс атқарусыз өтетін энергия алмасу, жылу алмасу деп аталады.

Жылу алмасу кезіндегі энергия алмасудың молекулалардың арасында өтіп жатқан жеке-дара соқтығысулардың нәтижесінде болатындығы анық. Осындай жылу алмасу кезінде тәжірибе көрсеткендей, ыстығырақ дененің температурасы төмендеп, ал температурасы төмен дене қызады. Ақыры жылу алмасуға қатысты денелердің температуралары теңесіп, жылу алмасу тоқтайды.

Жылу алмасу кезіндегі дененің ішкі энергиясының өзгерісін денеге берілген немесе денеден алынған *жылу мөлшерін* Q деп атайды. Егер жылу алмасу кезінде дененің ішкі энергиясы ΔU шамасына артқан болса, онда дене Q жылу мөлшерін алды дейді. Ал егер осы процесс кезінде дененің ішкі энергиясы ΔU шамасына кеміген болса, онда дене Q жылу мөлшерін берді дейді. Демек, Q шамасы жылу алмасу процесі кезінде дененің алған немесе берген энергиясының сандық мөлшерін сипаттайды. Бұл дегеніміздің Q жылу мөлшерінің энергия және жұмыс тәрізді энергия бірліктерімен өлшенуі қажет дегенді білдіреді. СИ системасында жылу мөлшерінің өлшем бірлігі джоуль (Дж) болып табылады.

Жылу мөлшері дегеніміз жылу алмасу кезіндегі дененің ішкі энергиясының өзгерісінің мөлшері болып табылады және ол процесінің түріне тәуелді болады. Бұл дегеніміз жылу мөлшері жайлы тек қайсы-бір процеске қатысты ғана әңгімелеуге болады деген сөз. Дене белгілі бір күйде тұрған кезде тек оның ішкі энергиясы жайлы ғана айтуға болады.

Жылу алмасудың түрлері. Табиғатта жылу алмасу *жылуөткізгіштіктің, конвекцияның және сәуле шығарудың* (жұтылу және шығару) көмегімен өтеді.

Жоғарыда қарастырылған процестер жылуөткізгіштіктің мысалдары бола алады. Тағы бір мысал келтірейік. Металл стерженді алып, оның бір ұшын қыздыра бастасак, онда оның осы беттегі молекулалары тезірек қозғала бастайды, яғни осы жақ шетінің энергиясы артады. Стерженнің екінші ұшындағы молекулалар баяуырақ қозғалатын болғандықтан, стерженнің ішінде молекулалар мен электрондардың хаостық қозғалысының арқасында ішкі энергияның ыстық шеттен салқын шетке қарай берілуі басталады. *Ішкі энергияның заттың молекулаларының және басқа да бөлшектерінің хаостық қозғалысының арқасында заттың бір бөлігінен екінші бөлігіне берілуі жылу өткізгіштік деп аталады.*

Түрліше заттардың ішінде металдардың жылу өткізгіштігі ең жоғары болады. Оның себебі олардың ішінде еркін электрондардың болатындығында. Заттың қатты күйдегі жылуөткізгіштігі сұйық күйге қарағанда жоғары, ал сұйық күйдегі жылуөткізгіштігі газ күйдегіге қарағанда жоғары болады.

Енді конвекцияны қарастырайық. Судың жылуды нашар өткізетіндігін көрсету үшін оны жоғары жағынан қыздырады, осы кезде су бет жақта қайнағанмен, ыдыстың төменгі жағындағы су сол салқын күйінде қала береді. Ал егер су құйылған ыдысты төменгі жағынан қыздыра бастасак, онда су түгел көлем бойында біркелкі қызады. Мұның себебі мынады: су қызған кезде ұлғайып, оның көлемі артады да, ал тығыздығы төмендейді. Егер қыздырылған сұйық төменде болатын болса, онда тығызырақ болатын жоғары қабаттағы сұйық ауырлық күшінің әсерінен төмен түсіп, жылы сұйықты жоғары қарай ығыстырады. Судың осылайша араласуы су қайнағанға дейін созылады. *Сұйықтың немесе газдың біркелкі қызбаған қабаттарының ауырлық күшінің әсерінен араласуы кезінде өтетін жылу алмасу конвекция деп аталады.*

Күн мен Жердің арасындағы жылу алмасу электромагниттік сәуле шығару арқылы іске асырылады. Электромагниттік сәулелер электр зарядтарының қозғалысы кезінде пайда болады және температура артқан кезде күрт артады. *Тек дененің температурасымен ғана анықталатын сәуле шығару жылулық сәуле шығару деп аталады.*

Сәуле шығару процесі дененің ішкі энергиясының есебінен өтеді. Шығарылған сәулені басқа бір дене жұтқан кезде осы дененің ішкі энергиясы жұтылған сәуленің энергиясының есебінен артады. Осылайша сәуле шығару арқылы қызыңқы денеден салқынырақ денеге энергияның берілуі болады. Мұндай алмасу денелердің арасында ешқандай зат жоқ кезде де өтеді.

9 дәріс

Термодинамиканың бірінші бастамасы мен идеал газ күйінің теңдеуін изопараметрлік процестерді сипаттау үшін қолдану. Изотермдік процесс. Адиабаттық процесс. Политроптық процесс.

Енді термодинамиканың бірінші бастамасын кейбір қарапайым процестерге қолданайық. Бұдан бұрын біз изотермиялық процесті тұрақты температура кезінде өтетін, изобаралық процесті тұрақты қысым кезінде, ал изохоралық процесті тұрақты көлем кезінде өтетін процестер ретінде анықтадық. Біз сонымен қатар, осы процестердің әрбіреуінде атқарылатын жұмысты да есептеп шығардық.

1-Мысал. $T_1 = 300\text{ K}$ температура кезіндегі көлемі $V_1 = 3,5\text{ м}^3$ болатын идеал газдың 2 молін $T_2 = 300\text{ K}$ температура кезіндегі $V_2 = 7\text{ м}^3$ көлемге дейін ұлғайтады. Бұл процесс әуелі а) изотермиялық, содан кейін б) 71-суреттегі abc сызығы бойымен өтеді, яғни әуелі тұрақты көлем кезінде қысым түседі, сосын тұрақты қысым кезінде көлем артады. Әрбір а) және б) жағдайлар үшін газдың атқарған жұмысын, газға берілген жылу мөлшерін және газдың ішкі энергиясының өзгерісін анықтау керек.

Шығарылуы. а) Газдың тұрақты температурада ұлғаю кезінде атқаратын жұмысы:

$$A = \nu RT \ln(V_2 / V_1) = 3460\text{ Дж.}$$

Системаға берілген жылу мөлшерін тікелей табу мүмкін емес, себебі тұрақты температура кезіндегі жылусыйымдылық анықталмаған, сондықтан әуелі системаның ішкі энергиясының өзгерісін анықтап, сосын барып термодинамиканың бірінші бастамасынан жылу мөлшерін анықтауға болады. Идеал газдың ішкі энергиясы тек температураға ғана тәуелді болады, ал біздің жағдайымызда температура өзгеріссіз қалатын болғандықтан, ішкі энергия да өзгеріссіз қалады; демек, изотермиялық процесс үшін

$$\Delta U = 0.$$

Сонда термодинамиканың бірінші бастамасынан:

$$Q = \Delta U + A = 3460\text{ Дж.}$$

б) Қарастырылып отырған процесс екі бөліктен тұрады (71-сурет). ab учаскесі тұрақты көлем кезіндегі процеске сәйкес келсе, bc учаскесі – тұрақты қысым кезіндегі процеске сәйкес келеді. ab учаскедегі A_{ab} жұмыс нөлге тең, себебі көлем өзгеріссіз қалады, bc учаскедегі атқарылған жұмыс

$$A = \nu RT_2(1 - V_1 / V_2) = 2490\text{ Дж.}$$

Сонымен, abc учаскеде атқарылған толық жұмыс

$$A = 0 + 2490\text{ Дж} = 2490\text{ Дж}$$

болады екен. Температура бастапқы және акырғы күйлерде бірдей болатындықтан, ішкі энергияның өзгерісі нөлге тең болады: $\Delta U = 0$. Демек,

$$Q = \Delta U + A = 2490\text{ Дж.}$$

2- Мысал. 1 кг су қайнап, 100° C температурада толық буға айналып кететін кезде а) атқарылатын жұмысты, б) ішкі энергияның өзгерісін анықтайық. Қысымды 1 атм және тұрақты деп алайық.

Шығарылуы. Массасы 1 кг судың 100° C температурадағы көлемі $1 \cdot 10^{-3}\text{ м}^3$ болады. Тұрақты қысым кезінде 100° C температурадағы су буының көлемін Клапейрон-Менделеев теңдеуінен табамыз: $V_2 = (m / M)(RT / p) = 1,72\text{ м}^3$. Демек, атқарылатын жұмыс

$$A = p(V_2 - V_1) = 1,73 \cdot 10^5\text{ Дж.}$$

б) 1 кг суды буға айналдыру үшін оған $22,6 \cdot 10^5\text{ Дж}$ булану жылуын беру керек. Термодинамиканың бірінші бастамасынан

$$\Delta U = Q - A = 22,6 \cdot 10^5\text{ Дж} - 1,7 \cdot 10^5\text{ Дж} = 20,9 \cdot 10^5\text{ Дж.}$$

Сонымен, суға берілген жылу мөлшерінің тек 8%-і ғана жұмыс атқаруға кетеді де, қалған 92%-і судың ішкі энергиясын өзгертуге кетеді екен.

Адиабаттық процесс деп системаға жылу берілмейтін немесе одан жылу алынбайтын процесс аталады, яғни $Q = 0$. Мұндай процесс өту үшін система өте жақсы қымталған, немесе процесс өте тез өтіп, жылу системадан шығып та, не беріліп те үлгермейтіндей болу керек (жылу алмасу өте баяу өтеді). Адиабаттық процеске жуық келетін процестің мысалы ретінде іштен жанатын двигателдердегі газдың ұлғаюын келтіруге болады. Идеал газдың адиабаттық ұлғаюы pV диаграммадағы 72-суреттегі АС қисығына ұқсас болады. $Q = 0$ болатындықтан, (2.108) өрнектен $\Delta U = -A$ екендігі шығады. Басқаша айтқанда, ішкі энергия азаяды, осының арқасында температура төмендейді. Мұны 72-суреттен де көруге болады, онда $pV (= \nu RT)$ көбейтіндісі С нүктеде В нүктедегі мәннен кем болады (АВ қисығы изотермиялық процеске сәйкес келеді, ол үшін $\Delta U = 0$ және $\Delta T = 0$). Адиабаттық сығылу кезінде газға жұмыс атқарылады; демек, ішкі энергия артады және температура көтеріледі. Дизель двигателдерінде газ өте тез 15 және одан да артық есе адиабаттық сығылады да, осы кезде газ қатты қызып, жанармай бүркілген кезде, ол бірден өздігінен тұтанады.

10 дәріс

Термодинамиканың екінші бастамасы. Циклдік процестер. Карно циклі. Карно циклінің пайдалы әсер коэффициенті. Карно теоремалары. Келтірілген жылу. Энтропия. Энтропия - күй функциясы. Клаузиус теңсіздігі. Энтропияның қасиеттері. Энтропияның өсу заңы. Қайтымсыз процестердегі энтропияның өсу заңын дәлелдейтін мысалдар. Термодинамиканың екінші бастамасының статистикалық сипаты, күй ықтималдығымен байланысы.

Термодинамиканың екінші бастамасының қажеттілігі Термодинамиканың бірінші бастамсы бойынша энергия сақталады. Энергияның сақталу заңы орындалатын, бірақ табиғатта бақыланбайтын көптеген процестерді кездестіруге болады. Мысалы, ыстық денені салқын денемен жанастырсақ, онда жылу әрқашанда ыстық денеден салқын денеге өтеді, керісінше ешуақытта да болмайды. Егер де жылу салқын денеден ыстық денеге өткен жағдайда да энергия сақталған болар еді, бірақ мұндай процесс тіптен мүмкін емес. Енді лақтырылған тасты қарастырайық. Ол Жер бетіне құлап түседі. Тас түсіп келе жатқан кезде оның бастапқыдағы потенциалдық энергиясы бірте-бірте кинетикалық энергияға айналып отырады. Ал тас Жер бетіне жеткен кезде, оның кинетикалық энергиясы тас пен Жердің ішкі энергиясына айналады (бұл дегеніміз осы денелердің молекулалары жеделірек қозғала бастайды, ал олардың температурасы сәл-пәл көтеріледі дегенді білдіреді). Бірақ ешкім күні бүгінге дейін тастың молекулаларының жылулық қозғалысы энергиясының оның кинетикалық энергиясына айналуының арқасында қайтадан көкке көтерілгенін көре алған емес. Мұндай процесс кезінде де энергия сақталар еді, бірақ процесс табиғатта кездеспейді. Табиғатта бола алатын, бірақ оларға кері процесстер табиғатта мүмкін болмайтын басқа да талай мысалдарды келтіруге болады.

Келтірілген мысалдардағы кері процестер де өтетін болса, олар энергияның сақталу заңына ешқандай залал келтіре алмас еді, энергияның сақталу заңы орындалған болар еді, яғни термодинамиканың бірінші бастамасы орындалар еді. Процестердің қайтымсыздығын түсіндіру үшін ғалымдар өткен ғасырдың екінші жартысында **термодинамиканың екінші бастамасы** деп аталатын жаңа заңды тұжырымдады. Бұл заң бойынша табиғатта қандай процестердің мүмкін, ал қандай процестердің мүмкін болмайтындығын айтып беруге болады. Термодинамиканың екінші бастамасын бірнеше түрде тұжырымдауға болады, олардың барлығы да өзара эквивалентті, тең баламалы. Ондай тұжырымдамалардың біреуін Р. Ю. Э. Клаузиус (1822-1888) берді: *табиғи жағдайларда жылу ыстық денеден салқын денеге өтеді, ал салқын денеден ыстық денеге жылу өз бетімен берілмейді*. Бұл айтылған тоқтам тек белгілі түрдегі процеске ғана жататын болғандықтан, оны басқа түрдегі процестерге қалай қолдану керек екендігі түсініксіз. Басқа түрдегі процестерді де қамти алатын жалпыламайрақ тұжырымдама қажет болды.

14.2. Жылу машиналары. Карно циклі Тарихи тұрғыдан алған кезде термодинамиканың екінші бастамасының жылпылама тұжырымдамасын тағайындау жылу двигателдерін (немесе, ескі атымен атасақ, жылу машиналарын) зерттеу үстінде жүрді. Жылу машинасы дегеніміз жылу энергиясын механикалық жұмысқа айналдыратын қондырғы.

Кезкелген жылу машинасының негізінде, егер де жылуға температурасы жоғары болатын жерден температурасы төменірек болатын жерге өтуге мүмкіндік берілсе, онда механикалық энергия алуға болады деген идея жатыр, әрі осы процесс кезінде жылудың бір мөлшерін механикалық жұмысқа айналдыруға болады. Бұл жағдай жобаламалық түрде 75-суретте көрсетілген. Жоғарғы T_1 және төменгі T_2 температураларды жылу машинасының *жұмыс температуралары* деп атайды; бұл температураларды тұрақты T_1 және T_2 температураларда болатын екі термостат қамтамасыз етеді деп санаймыз. Біз тек жұмыс циклдерін периодтық түрде қайталап отыратын жылу машиналарын ғана қарастыратын боламыз (яғни, система түгелдей периодты түрде бастапқы күйге қайтып оралып отырады), демек, олар үздіксіз жұмыс атқаратын болады. Машинаның жұмыс атқаруы процесі кезінде қыздырылатын және салқындатылатын зат **жұмысшы дене** деп аталады. Температурасы T_1 болатын және жылу мөлшерін беріп отыратын термостатты **қыздырғыш**, ал температурасы T_2 болатын және жылудың белгілі мөлшерін қабылдап отыратын термостатты **суытқыш** деп атайды.

Егер дененің (системаның) күйі оның қысымы мен көлемі арқылы сипатталатын болса, онда оның күйі pV диаграммадағы графикте нүкте түрінде өрнектеледі. Мұндай диаграммада күйдің өзгерісі сызық түрінде, мысалға, 76-суреттегі АаВ сызығы тәрізді, өрнектеледі. Дөңгелек процесс мұндай диаграммада тұйық сызықпен (мысалға, АаВвА сызығы) беріледі. Цикл ішінде атқарылатын жұмыс осы тұйық сызық қамтитын ауданға тең болады.

14.3. Кельвин принципі. Мынандай сұрақ тууы мүмкін; циклдік процесс кезінде жылу көзінен алынған жылу мөлшеріне тең жұмыс атқаруға бола ма? Ойланбастан, неге болмасын дегін келетін секілді. Циклдің нәтижесінде жұмыс атқаратын дене өзінің бастапқы күйіне қайтып оралады, оның ішкі энергиясы өзгеріссіз қалады және атқарылған жұмыс пайдаланылған жылу мөлшеріне тең болу керек секілді. Бірақта, тәжірибе деректері қойылған сұраққа жоқ, болмайды деп жауап беруге итермелейді. Өткен ғасырда (1854 ж) В. Томсон (Кельвин) мынандай жалпылама принципті тұжырымдаған боатын:

Жалғыз ғана нәтижесі қайсы-бір денеден алынған жылуды, басқа денеде немесе денелерде ешқандай өзгерістерсіз, механикалық жұмысқа айналдыру болып табылатын циклдік процесті өткізу мүмкін емес.

Осы принцип бойынша (жылу машиналарына қатысты көптеген тәжірибелік деректерге сүйенетін) жылу көзінен алынған жылуды циклдік процесс кезінде жұмысқа айналдыру үшін осымен қатар басқа бір дененің немесе денелердің күйі де өзгеруі қажет. Демек, жылудың жұмысқа айналуы кезінде жылу беретін жылу көзімен және жылу беріліп, жұмыс атқаратын денемен қатар, процеске тағы үшінші бір дене араласуы қажет. Міне осы үшінші дене ролін температурасы қыздырғыштың (жылу көзінің) температурасынан төменірек болатын суытқыш атқарады.

Циклдік машинада жұмыс атқару үшін түрліше температурадағы екі дене қажет болады деген тоқтам **Карно принципі** деп аталады.

Циклдік дөңгелек процесс кезінде жұмысшы дене қыздырғыштан алынған жылудың есебінен ұлғайып, жұмыс атқарып, енді өзінің бастапқы күйіне қайтып оралуы тиіс. Егер жұмысшы дене, мысалға, ұлғайып, жұмыс атқара отырып, АаВ сызығы бойымен бірқатар күйлерді өткен болса (76-сурет), ал енді ол өзінің бастапқы күйіне қайтып оралу үшін, оны сығу керек. Бұл үшін жұмысшы денеге жұмыс атқару керек. Ал бұл жұмыс жұмысшы дененің ұлғаю кезінде атқарған жұмысынан аз болу керек. Олай болмаса біз босқа арамтер болған болып шығамыз. Сығылу кезіндегі жұмыс ұлғаю кезіндегі жұмыстан аз болу үшін жұмысшы дене сығылу кезінде ұлғаю қисығның астында жататын қисық бойымен, мысалға, 76-суреттегі ВвА қисығы бойымен бірқатар күйлерді өтуі тиіс. Ал диаграммадағы төменірек қисық төменірек температураға сәйкес келеді ғой. Демек, жұмысшы дене сығылар алдында салқындауы тиіс, яғни одан қайсы-бір жылу

мөлшерін алып, оны суытқышқа беру керек. Міне, сондықтанда ешбір жылу машинасы тек қыздырғыш және жұмысшы дене екеуінің ғана көмегімен шектеле алмайды.

Егерде тек жұмысшы дене мен жылу көзі ғана жеткілікті болса, онда жұмыс атқару үшін теңіздер мен мұхиттардың, Жер қабығының, Жер атмосферасының жылу көздерін пайдалануға болар еді, бұл дегеніміз таусылмайтын отын қоры болар еді. Бұлай жұмыс істейтін машиналар “мәңгі двигатель” болған болар еді (мұндай “қияли” машиналар *екінші түрдегі мәңгі двигатель* деп аталады). Энергияның сақталу заңы мұндай машиналарға тоқтам салмайды - жұмыс жылу есебінен атқарылып жатыр. Бірақ, тәжірибе мұндай машинаны жасауға болмайды дейді. Циклдік жылу машинасы жұмыс атқару үшін температурасы жылу көзінің температурасынан төмен болатын дене –суытқыш қажет. Көбіне атмосфера суытқыш ролін атқарады.

11 дәріс

Газдардың қасиеттерінің идеалдықтан ауытқуы. Эндрюстің эксперименттік изотермдері. Нақты газдар изотермдерін талдау. Молекулааралық өзара әрекеттесу күштері мен потенциалдары. Молекулааралық өзара әрекеттесуінің эмпирикалық потенциалдары: қатты сфералар; жұмсақ сфералар (тебудің нүктелік центрі); Леннард-Джонс потенциалы.

Газдың қасиеттерінің идеалдықтан ауытқуы

Төменде келтірілген кестеде N_2 азоттың бір молінің алатын V көлемінің түрліше p қысымдар және 0°C температура кезіндегі тәжірибеде алынған мәндері және pV көбейтіндісінің мәндері келтірілген. Осы кестеден көріп отырғанымыздай, 100 атм қысым кезінде— pV көлемнің мәнінің теориялық мәннен 7% айырмашылығы бар екендігін көреміз. Қысым одан әрі артқан кезде газдың көлемі Клапейрон–Менделеев теңдеуі бойынша есептелген мәннен алшақтай түседі де, 1000 атм қысым кезіндегі газдың көлемі идеал газ күйі теңдеуі беретін мәннен екі есе артық болады. Клапейрон–Менделеев теңдеуі бойынша барлық қысымдар кезінде тұрақты болып қалатын pV көбейтіндісі де осындай жағдайда. Қысым жоғарылаған кезде бұл көбейтіндінің мәні де артып отырады.

Азоттың бір молінің түрліше қысымдар кезіндегі көлемі

$p, \text{ атм}$	$V, 10^4, \text{ м}^3$	$pV 10^4 \text{ атм} \cdot \text{м}^3$	$p, \text{ атм}$	$V 10^4, \text{ м}^3$	$pV 10^4 \text{ атм} \cdot \text{м}^3$
1	224	224	700	0,532	372
100	2,4	240	900	0,483	437
300	0,85	255	1000	0,460	461
500	0,625	322			

Осы келтірілген мәндерге қарайтын болсақ, жеткілікті үлкен қысымдар кезінде нақты газдардың сыртқы күштің әсерінен Клапейрон–Менделеев теңдеуінен күтетінімізге қарағанда көшазсығылатындығын көреміз.

Газ көлемінің қысымға осы келтірілген ауытқуларының сандық қана емес, сапалық тасипаттары болады екен.

Бұласа маңызды сапалық тасипаттар жеткілікті жоғары қысымдармен сәйкестемпературалар кезінде білін еді.

Әрбір газға тән белгілі бір температура болады (Бойль температурасы), осы температура кезінде pV көбейтіндісі қысымның қайсы—бір интервалында қысымға тәуелсіз болады, яғни бұл температурада газ Бойль–Мариотт заңына бағынады.

Қысымның және температураның белгілі мәндері кезінде газдар конденсацияланады, яғни сұйық күйге өтеді. Бұл құбылысты идеал газ күйінің теңдеуінен шығарып алу мүмкін емес.

Енді осы процесті тереңірек қарастырайық.

Молекулалар аралық күштер. Идеал газ заңдарынан ауытқу

1. Идеал газ заңдары – жуықталған заңдар. Олардан ауытқулардың сандық та, сапалық та сипаттары бар. Сандық ауытқуларға келсек, Менделеев-Клапейрон теңдеуі $pV = RT$ нақты газдар үшін тек жуықталып қана орындалады. Ал сапалық ауытқуларға келсек, оның сипаты тереңіректе жатыр. Нақты газдарды сұйық және қатты күйлерге өткізуге болады. Ал егер газдар Менделеев–Клапейрон теңдеуіне қатал бағынатын болса, онда бұл мүмкін болмаған болар еді.

Идеал газ заңдарынан ауытқулар газ молекулаларының арасында идеал газ теориясында ескерілмеген күштердің әсер етуімен байланысты. Бұл күштердің химиялық қосылыстардың пайда болуына әкелуі мүмкін. Бұл жағдайда олар *химиялық* немесе *валенттік күштер* деп аталады. Егер химиялық қосылыстар пайда болмайтын болса, онда молекулалардың және атомдардың арасындағы өзара әрекеттесу күштері *молекулалықкүштер* деп аталады. Біздің бұл жерде тоқталатынымыз тек нейтрал атом және молекулалар арасындағы молекулалық күштер ғана болып табылады.

2. Алыс қашықтықтарда молекулалық күштер тартылыс күштері болып табылады. Бұл тартылыс күштерін нақты газдардың молекулалық теориясының негізін қалаған голланд ғалымының есімімен *Ван-дер-Ваальс* (1837–1923) *күштері* деп атайды. Тұтастай алғанда электр нейтрал болатын, элементар зарядтардан түзілген бұл күрделі бөлшектердің арасында тартылыс күштері қалай пайда болуы мүмкін? Мұны түсіну үшін екі жағдайға назар аудару керек. Біріншіден қарама-қарсы зарядтар бөлшек ішінде бір нүктеде жинақталмаған. Осының арқасында олардың сыртқы өрісі өшпейді – кезкелген атом немесе молекуланың төңірегінде қашықтық артқан кезде жеткілікті тез өшетін электр өрісі болады. Екіншіден, сыртқы өрістің әсерінен молекула ішіндегі зарядтардың орны немесе қозғалысы оң зарядтар өріс бағытында, ал теріс зарядтар – қарсы бағытта ығысатындай болып, сәл-пәл өзгереді. Бұл құбылыс *электр поляризациясы* деп аталады. Енді бір бірінен өте азғантай қашықтықта орналасқан 1 және 2 күрделі нейтрал бөлшектерді қарастырайық; әлі де болса, бірінші бөлшектің екінші бөлшектің тұрған жерінде тудыратын E_1 өрісінің мәні назар аударалықтай болсын. Осы E_1 өрістің әсерінен 2 бөлшек *полярланады*, сөйтіп оның бірінші бөлшек тұрған жердегі E_2 электр өрісі күшейеді. E_2 өрістің әсерінен бірінші бөлшек те полярланады да, бұл да E_1 өрістің күшеюіне әкеп тірейді және т.с.с. Осылардың нәтижесінде бөлшектер бір біріне қарама-қарсы зарядталған бүйірлерімен бұрылып тұратын болады. Олар бір біріне қарама-қарсы поляустерімен қарап тұрған магниттер тәрізді тартылатын болады. Қарастырылған күштер *дисперсиялық күштер* деп аталады.

12 дәріс

Ван-дер-Ваальс теңдеуі. Ван-дер-Ваальс изотермдері. Заттың критикалық күйі. Критикалық (сындық) температура. Сәйкестік күйлер заңы. Ван-дер-Ваальстің келтірілген теңдеуі.

Жоғары қысымдар кезіндегі газдардың қасиеттерін және сұйық–газ фазалық өтуін Менделеев-Клапейрон теңдеуі сипаттай алмайды, бұл теңдеу тек төменгі қысымдар кезіндегі газдар үшін ғана орындалады екен. Бірақ бұл теңдеуді нақты газдардың кезкелген қысымдар кезіндегі сипаттарын ғана емес, сонымен қатар жеткілікті дәлдікпен сұйықтардың қасиеттерін және газ күйінен сұйық күйге фазалық өтуді де сипаттай алатын түрде түзетуге болады.

Бұл үшін газ молекулалары дегеніміз ешқандай мөлшерлері жоқ материалдық нүктелер деген көзқарастардан және молекулалар арасында ешқандай өзара әрекеттесу жоқ деген тоқтамнан бас тарту керек. Егер шындығында да молекулалар аралық күштер бар деп және молекулалардың белгілі мөлшерлері болады деп алатын болсақ және Менделеев-Клапейрон теңдеуіне қажетті түзетулерді енгізетін болсақ, онда тәжірибе нәтижелерімен жақсырақ үйлесімді болатын нақты газдардың жаңа күй теңдеуін алуға болады деп үміттенуге болады.

Молекулалардың мөлшерлері де, молекулалар арасындағы өзара әрекеттесу күштері де ескерілген жаңартылған күй теңдеуін 1873 жылы Ван–дер-Ваальс ұсынды және ол қазір оның есімімен аталады.

Айта кететін нәрсе, қарастырғалы отырған нақты газдардың күй теңдеуі де жуықталған теңдеу, себебі молекулалардың арасындағы өзара әрекеттесу күштерін дәл есептеу әлі де мүмкін болмай отыр.

Идеал газдың бір молі үшін жазылған

$$pV = RT \quad (2.61)$$

күй теңдеуінде V деп газ тұрған ыдыстың көлемін түсінеміз. Екінші жағынан онда қозғалып жүрген газ молекулаларының кезкелгенінің кезкелген жерде бола алатын көлемі, себебі идеал газдың материалдық нүкте–молекулалары үшін ыдыстың кезкелген жері бос, әр молекула үшін ыдыста одан басқа молекула жоқ тәрізді. Шындығында газда ыдыстың барлық көлемі молекулалар үшін бос емес, себебі әр молекула белгілі көлем алып тұр және ыдыстың бұл бөлігінде басқа молекулалар бола алмайды.

Бұл жағдайды ескеру үшін ыдыстың көлемінен молекулалар қозғала алмайтын, олардың өздері алып тұрған көлемін алып тастау керек. Оны b деп белгілейік. Сонда газ күйі теңдеуі мына түрде жазылады:

$$p(V - b) = RT \quad (2.62)$$

мұндағы b түзету газдың қысымды шексіз арттырған кезде (газ молекулаларын әбден тығыздаған кезде) алатын шектік көлемі. Шындығында да (2.62) теңдеуді

$$V - b = \frac{RT}{p} \quad (2.63)$$

түрінде жазып, $p = \infty$ кезінде көлемнің $V = b$ болатындығын көреміз. b мәні үшін есептеулер мынаны береді: $b = (16/3)\pi r^2 N_0$, мұндағы N_0 – Авогадро саны.

b түзетуді енгізу арқылы ескерілген молекулалардың меншікті көлемімен қатар тағы да молекулалар арасындағы тартылыс күштері де бар. Бұл күштердің әсерінен газ молекулаларының кезкелген ауданшаға, мысалға, ыдыстың қабырғасына түсіретін қысымы кезкелген бірдей жағдайларда идеал газға қарағанда азырақ болады.

Шындығында да, ыдыстың қабырғасына жуық орналасқан кезкелген молекуланың бір жағындағы “көршілері” екінші жағындағы “көршілерінен” артық болады да, оған түсірілетін басқа молекулалар тарапынан пайда болатын қорытқы тартылыс күші басы артық молекулалар саны бар жағына қарай, яғни ыдыстың ішіне қарай бағытталады. Осының арқасында ыдыстың қабырғасына түсірілетін қысым қайсы–бір Δp шамасына кем болады. Сөйтіп, қысым үшін (2.63) өрнектің орнына мынандай өрнекке келеміз:

$$p = \frac{RT}{V - b} - \Delta p, \text{ немесе } p + \Delta p = \frac{RT}{V - b}.$$

Молекулалардың арасындағы тартылыс күші оларды өзара жақындатуға тырысады. Сыртқы қысым да дәл осылай әсер етеді.

Енді осы қосымша қысымның неге тәуелді болатындығын қарастырайық.

Ыдыс қабырғасына жуық қабатқа газ молекулалары тарапынан болатын қысымның осы қабаттың бірлік ауданына келетін барлық молекулаларға әсер ететін күшке тең болатындығы анық. Бұл күштің молекулалардың n тығыздығына тәуелді болатыны анық. Екінші жағынан, қабырғаға жуық қабаттағы тартылысқа ұшыраған молекулалар саны да n санына пропорционал болады. Демек, $\Delta p \sim n^2$, n шамасы газдың бір молінің алатын көлеміне кері пропорционал болатындықтан, $\Delta p = a/V^2$, мұндағы V газдың молдік көлемі де, ал a – пропорционалдық коэффициенті, оның сан мәні молекулалардың арасындағы тартылыс күшінің сипатына тәуелді болады.

Сонымен, газдың қысымы үшін өрнекті молекулалар арасындағы тартылыс күшін ескере отырып, былайша жазуға болады екен:

$$p + \frac{a}{V^2} = \frac{RT}{V - b}$$

осыдан

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT. \quad (2.64)$$

Газдың қысымын, көлемін және температурасын байланыстыратын бұл теңдеу *нақты газдың күй теңдеуі* болып табылады.

(2.64) теңдеу газдың молі үшін жазылған. Газдың кезкелген мөлшері үшін оны мына түрде жазуға болады:

$$\left(p + \frac{m^2}{M^2} \frac{a}{V^2}\right) \left(V - \frac{m}{M} b\right) = \frac{M}{\mu} RT. \quad (2.65)$$

Мұнда m – газдың массасы, M – оның молдік массасы, V – газдың алып тұрған көлемі. Тығызырақ газдар үшін Ван-дер-Ваальс теңдеуі сандық қатынас ретінде жарамайды. Бірақ сапалық жағынан ол мұндай газдардың да тәуір сипаттамасын береді. Сондықтан заттың сапалық сипаттамаларын зерттеу үшін Ван-дер-Ваальс теңдеуін қысымдар мен температуралардың барлық өзгеріс аумағында да қолданатын боламыз. Бұл жағдайда оны *жуықталған жартылай эмпирикалық теңдеу* деп қарастыруымыз керек. Ван-дер-Ваальс теңдеуіне толық бағынатын газдарды *Ван-дер-Ваальс газдары* деп атайды.

13 дәріс

Тасымалдау құбылыстарының жалпы сипаттамасы. Молекулалардың соқтығысуының орташа саны және еркін жүру жолының орташа ұзындығы. Релаксация уақыты. Жылуөткізгіштік, тұтқырлық (ішкі үйкеліс), диффузия - тасымалдау құбылыстарының молекула-кинетикалық теориясы. Тасымалдау коэффициенттері

Газдағы молекулалардың бірлік уақыттағы соқтығысулар саны және еркін өту жолының ұзындығы. Хаостық қозғалыстар кезінде газ молекулаларының бір-бірімен орасан зор санды соқтығысулары болып жатады. Қалыпты жағдайларда газдың әрбір молекуласы басқа молекулалармен орташа есеппен 1 с ішінде 10^9 реттей соқтығысады екен. Молекулалардың соқтығысулары дегеніміз шартты түсінік, өйткені олар бір-біріне жанасқанға дейін ешуақытта да жақындамайды, себебі олардың арасында орасан үлкен тебілу күштері пайда болады. (2.1-сурет). Молекулалардың бір-бірімен жақындасу қашықтығы олардың қозғалыс жыладамдықтарының өзара бағдарларына және олардың ілгерілемелі қозғалысының кинетикалық энергиясына, яғни температураға тәуелді болады. Демек, тәжірибеден табылған молекулалардың диаметрлері температураға тәуелді болады және де оларды шамамен ғана сипаттайды. Сондықтан осылайша анықталған молекулалардың диаметрлерінің сан мәндері *молекулалардың эффективтік диаметрлері* деп аталады.

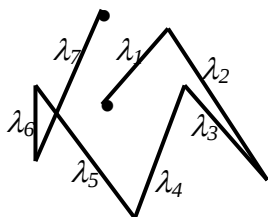
Молекуланың қатарлас екі соқтығысуының арасында жүріп өтетін жолы молекуланың еркін жүріп өту жолы деп аталады және λ әрпімен (грекше “ламбда”) белгіленеді. Молекуланың жеке соқтығысулар арасында жүріп өтетін жолдарының бір-бірінен соншалықты айырмашылығы болып шығуы мүмкін (5-сурет). Сондықтан орташа еркін өту жолының ұзындығы $\bar{\lambda}$ түсінігін пайдаланады:

$$\bar{\lambda} = (\lambda_1 + \lambda_2 + \dots + \lambda_z) / \bar{z}. \quad (10) \quad (2.10)$$

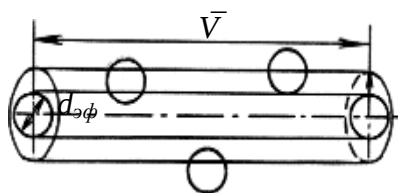
Егер $\bar{z}$ деп газ молекуласының 1 с ішіндегі орташа соқтығысулар санын белгілесек, онда (2.10) формуланың алымындағы қосынды молекуланың бір секундтегі жолын беретін болады, яғни молекуланың $\bar{v}$ орташа қозғалыс жылдамдығын береді. Сонда,

$$\bar{\lambda} = \bar{v} / \bar{z}. \quad (10 \text{ a}) \quad (2.10, \text{a})$$

Қалыпты жағдайларда ауаның молекулалары үшін $\bar{\lambda}$ шамамен 10^{-7} м немесе $0,1 \text{ мкм}$ болады. Есептеулер көрсеткендей, осындай жағдайларда ауа алатын кеңістіктің $0,04\%$ -і молекулалардың өздерінің көлеміне келеді де, ал қалған $99,96\%$ -і молекулалардан бос кеңістікке келеді екен.



5 - сурет



6 - сурет

Енді 1 с ішіндегі молекуланың соқтығысулар санын бағалап көрейік. Шартты түрде молекуланың 1 с ішінде өтетін жолын ұзындығы $\bar{v}$ болатын түзу сызық түрінде өрнектейік (6-сурет). Қоршаған ортада бірлік көлемге n_0 молекулалар келетін болсын. Сонда біздің молекула түзу бойымен қозғала отырып, центрлері, R радиусы молекуланың $d_{эф}$ эффективтік диаметріне тең болатын цилиндрдің ішінде жататын барлық молекулалармен соқтығысып шығады.

Бұл цилиндрдің көлемі $\pi R^2 \bar{v} = \pi d_{эф}^2 \bar{v}$ болатындықтан, ондағы молекулалар саны $\pi d_{эф}^2 \bar{v} n_0$ болады. Молекулалардың осындай санымен 1 с ішінде соқтығысулар болып өтеді. Сонымен $\bar{z} = \pi d_{эф}^2 \bar{v} n_0$. Дәлірек есептеулер мынаны береді:

$$\bar{z} = \sqrt{2} \pi d_{эф}^2 \bar{v} n_0. \quad (11) \quad (2.11)$$

$\bar{z}$ шамасының табылған (2.11) мәнін (2.10,а)-ға қойып, мынаған келеміз:

$$\bar{\lambda} = (\sqrt{2} \pi d_{эф}^2 \bar{v} n_0)^{-1}. \quad (12) \quad (2.12)$$

Сұйық күйіндегі зат өзінің көлемін сақтайды, ал формасын (пішінін) сақтамайды, ол өзі құйылған ыдыстың формасын қабылдайды. Мұны молекулалық-кинетикалық теория тұрғысынан қалай түсіндіруге болады?

Сұйықтың көлемін сақтауы оның молекулаларының арасында тартылыс күшінің бар екендігін көрсетеді. Демек, сұйық молекулаларының ара қашықтығы молекулалық әсер радиусынан кіші болуы тиіс. Сөйтіп, сұйықтың қайсы-бір молекуласының төңірегінде молекулалық әсер сферасын сызатын болсақ, онда осы сфераның ішінде көптеген молекулалардың центрлері қамтылып, бұл молекулалар сфера центріндегі молекуламен өзара әрекеттеседі. Осы әрекеттесу күштері сұйықтың молекуласын оның уақытша тепе-теңдік қалпында 10^{-12} - 10^{-10} с шамасында ұстап тұрады да, осыдан кейін ол өзінің диаметріндей жерге секіріп өтіп, жаңа уақытша тепе-теңдік қалпының төңірегінде тербелмелі қозғалыста болады. Бір қалыптан екінші қалыпқа өту аралығы уақыты *отырықшылық өмір уақыты* деп аталады.

Отырықшылық өмір уақыты ішінде (10^{-11} с шамалас) сұйық молекулаларының басым көпшілігі тепе-теңдік қалпында ұстап тұрылады, тек олардың азғантай бөлігі ғана осы уақыт ішінде жаңа орындарға ауысып үлгереді. Ал бұдан ұзағырақ уақыт ішінде молекулалардың басым көпшілігі жаңа орындарды қабылдап үлгереді. Сондықтан сұйық аққыш болады да, өзі тұрған ыдыстың формасын қабылдайды.

Сұйықтың молекулалары бір-біріне жанаса орналасқан деуге болады, сондықтан, біршама үлкен кинетикалық энергия алып, олар өздеріне жуық орналасқан молекулалардың тартылыс күшін жеңгенімен, басқа молекулалардың әсерімен маталып қалады да, жаңа уақытша тепе-теңдік қалыпта қалып қояды. Тек сұйықтың еркін, ашық бетінде орналасқан молекулалар ғана сұйықты тастап кете алады, кебу міне осымен түсіндіріледі.

Сөйтіп, егер сұйықтың ішінде өте кішкентай көлемді бөліп алса, онда отырықшылық уақыт ішінде онда, қатты дененің кристалдық торында орналасқан молекулалардағы тәрізді молекулалардың реттелген орналасуы болады. Сосын ол быт-шыт боп кетіп, жаңа бір орында

кайтадан түзіледі. Сөйтіп, сұйық алып тұрған түгел кеңістік кристалдық бастама – ұрықтардан тұратын секілді, бірақ олар орнықсыз, бір жерде ыдырап, екінші жерде жаңадан пайда болып жатады.

Сонымен, сұйықтың кішігірім көлемінде оның молекулаларының реттелген орналасуы бақыланатын болса, оның қалған басым көлемінде хаостық қозғалыс болады екен. Осы мағынада, *сұйықта молекулалардың орналасуында жуық тәртіп бар, ал алыс тәртіп болмайды* дейді. Сұйықтың мұндай құрылымы *квазикристалдық* (кристалдыққа ұқсас) деп аталады. Сұйықты жеткілікті қатты қыздырғанда ондағы отырықшылық өмір уақыты азайып, сұйықтардағы жуық тәртіп жоғалады дерлік.

Сұйықтың қатты денелерге ұқсас механикалық қасиеттері де болады. Егер сұйыққа әсер уақыты өте аз болса, онда оның серпімділік қасиеті білінеді. Мысалға, суды қатты ұрған кезде таяқ қолдан шығып кетеді, не болмаса таяқ сынады. Тасты су бетіне бірнеше рет шоршып түсетіндей түрде лақтыруға болады. Егер әсер уақыты жеткілікті ұзақ болса, онда сұйықтың *аққыштығы* білінеді. Сұйықтың сынғыштық, үзілуге беріктік қасиеттері де болады. Сұйықтың сығылғыштығы да азғантай болады (бірақ қатты денеге қарағанда артығырақ). Мысалы, қысымды 1 атмосфераға арттырған кезде судың көлемі 50 миллионнан бір бөлікке ғана азаяды. Механикалық әсерлерінің арқасында сұйықтарда қуыстар да пайда бола алады, бірақ олар тез жабылып қалады, яғни жоғалып кетеді. Бұл құбылыс *кавитация* деп аталады (грекше “кавитас” қуыс дегенді білдіреді).

Сонымен, сұйықтардың көптеген қасиеттері қатты денелермен ортақ болады екен. Бірақ температура жоғарылаған сайын сұйықтың қасиеттері тығыз газдың қасиеттеріне жақындай түседі, қатты дене қасиеттерінен алшақтай береді. Бұл сұйық күйдің заттың қатты және газ күйлерінің аралық күйі екендігін білдіреді.

Заттың қатты күйден сұйық күйге өтуі кезіндегі қасиеттерінің өзгерісі сұйықтан газ күйіне өту кезіндегі өзгерістерден азырақ болады. Бұл дегеніміз, *заттың сұйық күйінің қасиеттері газ күйіндегіге қарағанда қатты күйдегі зат қасиеттеріне жақынырақ* болатындығын білдіреді.

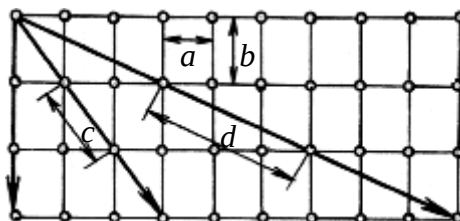
14 дәріс

Бірінші және екінші текті фазалық ауысулар. Клапейрон-Клаузиус теңдеуі. Үштік нүкте. Екінші текті фазалық ауысу. Метастабильді күйлер.

Қатты денелерді зерттеген кезде табиғатта олардың белгілі бұрыштармен орналасқан жазық беттерінің болатындығы, кей жағдайларда олардың дұрыс көпбұрыштар түрінде болатындығы анықталады. Мұндай қатты денелерді *монокристалдар* деп атайды (“моно” бір деген грек сөзінен). Көпшілігінде монокристалдардың мөлшерлері өте кішкентай болады, әйтпесе олардың арасында үлкендері де болады, мысалы тау хрусталының монокристалы адаммен теңесерліктей.

Кристалдардың ішкі құрылысын рентген сәулелерінің көмегімен зерттеулер кристалдардағы бөлшектердің (молекулалар, атомдар және иондардың) дұрыс орналасатындығын көрсетті, яғни олар *кристалдық* (кеңістіктік) тор түзеді. Кристалдық тордағы қатты дененің бөлшектерінің ең орнықты тепе-теңдік калпына сәйкес нүктелер *тордың түйіндері* деп аталады.

Тордың түйіндері дұрыс орналасады, олар кристалл ішінде периодты түрде қайталанып отырады. Бұл дегеніміз егер қайсы-бір түзу бойында жуық орналасқан түйіндердің ара қашықтығы a болатын болса (47-сурет), онда осы түзу



47- сурет

бойында осы түйіннен *пақашықтықта* кристалдық тордың n -шы түйіні болады дегенді білдіреді. Кристалдық тордағы түйіндердің орналасуы кез-келген түзу бойында қайталанып отырады. (47-

суреттегі I-IV сызықтар). Бөлшектердің кристалдық тордың түйіндерінде дұрыс орналасуы бөлшектердің орналасуындағы *алыс тәртіп* деп аталады.

Физикада қатты денелер деп кристалдық құралымы бар денелер ғана аталады. Басқаша айтқанда, қатты дененің бөлшектерінің орналасуында алыс тәртіп болу керек.

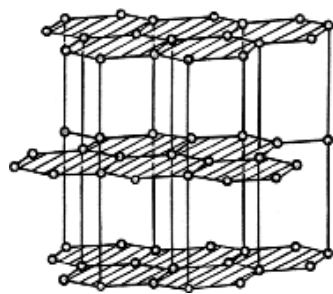
Кристалдардың анизотропиясы. Кеңістіктік тор және оның кемтіктері. Кристалдағы бөлшектердің дұрыс орналасуынан кристалдардың анизотропиясы шығады, бұл дегеніміз кристалдардың қайсы-бір қасиеттерінің бағытқа тәуелділігі.

Көптеген кристалдарда кристалдың механикалық беріктіктерінің бағытқа тәуелділігі қатты білінеді. Мысалға слюда суда қабыршықтарға жеңіл ыдырайтын болса, ал тас тұзы кубиктерге ыдырайды. Бұл тәуелділік әсіресе графитте жақсы көрінеді. Графит кристалының әрбір қабатында көміртегі атомдары дұрыс алтыбұрыштықтардың төбелерінде орналасқан, ал іргелес қабаттардың ара қашықтығы әр қабаттағы іргелес орналасқан атомдардың ара қашықтығынан 2,5 есе артық болады (48-сурет). Сондықтан графиттегі қабаттар бір-біріне қатысты жеңіл сырғып кетеді. Графиттің бұл қасиетін біз қарындашпен жазған кезде пайдаланамыз. Графиттің бұл қасиетін сонымен қатар майлағыш материал ретінде де пайдаланады (әсіресе жоғарғы температуралар кезінде). Кристалдық заттың жеңіл жарылатын жазықтықтарын *жапсарлану жазықтықтары* деп атайды.

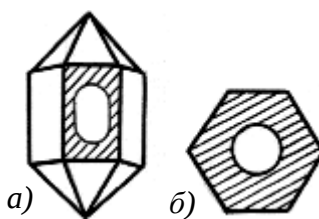
Егер кварцтың бетіне воск жағып, сосын қатты қыздырылған сымның ұшын кристалдың жағының ортасына тигізсек, онда воск эллипс түрінде балқиды (49 а-сурет). Демек, кварц кристалының жылу өткізгіштігі бағытқа тәуелді болады. Тәжірибе басқа кристалдар үшін де олардың қасиеттерінің бағытқа тәуелді болатындығын көрсетеді.

Анизотропия қасиетінің тек монокристалдарға ғана тән болатындығын тағы да айта кетелік. Қатты заттардың көпшілігінің құрылымы *поликристалдық* болады (“поли” көп деген грек сөзінен), яғни көбіне микроскоппен ғана көруге болатын өте ұсақ кристалдардың көп санды жиынтығынан тұрады. Бұл кристалликтер бір-біріне қатысты хаостық түрде орналасатын болғандықтан, қатты дене тұтастай алғанда изотропты болады, яғни жеке кристалликтердің анизотропиясы болса да,

дененің барлық бағыттардағы қасиеттері бірдей болады. Аморфтық денелер де изотропты болады, себебі олардың кристалдық торы жоқ. Поликристалдық денелер мен аморфтық денелердің айырмашылығы мынада болады: поликристалдық дененің анизотропия байқалатын өте кішкентай бөлігін бөліп алуға болады, ал аморфтық денелердің кез-келген бөлігін қарастырсақ та, ол әрқашанда изотропты болады.



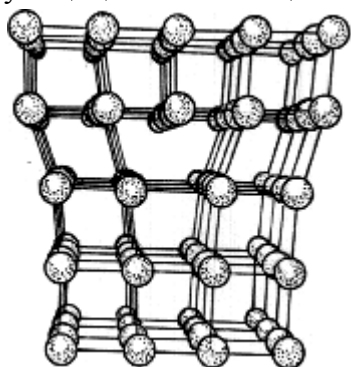
48-



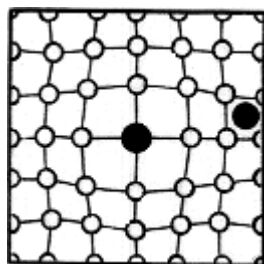
49- сурет

Тәжірибе көрсеткендей, қатты заттың бөлшектерінің орналасуында идеал алыс тәртіп ешуақытта да практикада кездеспейді екен. Кристалдағы идеал тәртіптен кез-келген ауытқуды кеңістіктік тордың *кемтіктері* деп атайды.

Тордың ең маңызды кемтіктерінің бірі кристалдағы бөлшектердің әрбір уақыт мезетінде жылулық қозғалысының әсерінен болатын бөлшектердің орналасуындағы тәртіптің бұзылуы.



50- сурет



51- сурет

Шындығында да, бөлшектер өне бойы тербеліп тұратын болғандықтан, түйіндер тек әрбір бөлшектің орташа қалпын ғана анықтайды.

Тағы бір маңызды кемтік – *дислокация* деп аталады (50-сурет). Тордың жеке түйіндерінде бөлшектің болмауы (вакансия) немесе бөлшектің түйіндер арасына ығысуы түріндегі деффектер де кездеседі. Басқа текті атомдардың тордың жеке-дара түйіндерінде орналасуы немесе түйіндердің арасына орналасуы да кристалл тордың кемтігі болып табылады (51-сурет).

Кристаллдардың торындағы кемтіктер қатты дененің көптеген қасиеттеріне, мысалға, беріктігіне, майысқыштығына, электр өткізгіштігіне және т.б. қасиеттеріне күшті әсерін тигізеді.

15 дәріс

Қатты дене. Физиканың қазіргі жағдайы және даму болашағы. Ашық жүйелер физикасы.

Балку мен қатаю процестерін зерттеулер көрсеткендей, осы процестер кезінде заттың ішкі энергиясының өзгерісі оның массасына тура пропорционал болады екен. Осы кездегі энергияның өзгерісін балку жылуы мөлшерімен анықтайтын болғандықтан:

$$Q_{бал} = \lambda m. \quad (82) \quad (2.94)$$

$Q_{бал}$ балку жылуы осымен қатар заттың тегіне және сыртқы шарттарға тәуелді болады. Осы тәуелділікті λ пропорционалдық коэффициентімен өрнектейді. *Заттың балку немесе қатаю процестері кезінде оның ішкі энергиясының заттың тегіне және сыртқы шарттарға тәуелділігін сипаттайтын λ шамасы меншікті балку жылуы деп аталады. Меншікті жылу сыйымдылығы осы заттың балку температурасында алынған бірлік массасын балқытуға қажетті жылу мөлшерімен өлшенеді:*

$$\lambda = Q_{бал}/m. \quad (82a) \quad (2.94, a)$$

λ меншікті балку жылуының СИ системасындағы өлшем бірлігін анықтайық:

$$\lambda = 1 \text{ Дж}/1 \text{ кг} = 1 \text{ Дж}/\text{кг}.$$

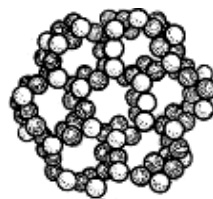
СИ системасында λ бірлігі үшін тұрақты температура кезінде 1 кг массаны балқытуға 1 Дж энергия жұмсалатын меншікті балку жылуын алады.

Меншікті балку жылуын тәжірибеде анықтайды және есептеулер кезінде оның мәнін таблицадан алады.

Балку және қатаю кезінде заттың көлемінің және тығыздығының өзгеруі. Балку кезінде қатты дененің торындағы реттеліп орналасқан бөлшектер сұйықтағы ретсіз орналасуға ауысады, сондықтан балку және қатаю кезде заттың тығыздығында, яғни көлемінде біршама өзгерістер болуы тиіс деп күтуге болады. Тәжірибе де осы болжамды дәлелдейді.

Заттардың басым көпшілігінде балқыған кезде көлемі артады да, қатаю кезінде ол азаяды екен. Осы кезде олардың тығыздығының да өзгеретіндігі сөзсіз: балқыған кезде тығыздық кемиді де, ал қатайған кезде тығыздық артады. Мұны жеп-жеңіл тәжірибеде дәлелдеуге болады. Мысалы қатты нафталиннің кристалликтері балқыған нафталинге батып кетеді. Висмут та өзінің балқымасында жүзіп жүреді. Мұз да суда жүзіп жүреді. Кейбір, висмут, мұз, галий, германий, кремний, шойын тәрізді заттар балқыған кезде сығылады, ал қатайған кезде ұлғаяды. Жалпы ережеден осы құсаған ауытқулар осы заттардың кристалдық торының құрылысының ерекшеліктерімен түсіндіріледі. Мысалға, германий мен кремнийдің кристалдық торы атомдарының онша жоғары емес тығыздығымен көзге түседі, бұл заттар балку кезінде өзінің көлемін азайтады.

65-суретте кеңістіктік торда мұз молекулаларының орналасуы көрсетілген, одан көріп отырғанымыздай, H_2O молекулалары бір-біріне тығыз орналасқан, бірақ олардың орналасуы шілте тәрізді конструкция береді де, олардың арасында бос қуыстар молынан кездеседі. Балқыған кезде іргелес орналасқан H_2O молекулаларының ара қашықтығы басқа заттардағы



● Н ○ О

65 - сурет

тәрізді артады, бірақ шілтелі конструкция күйреп, молекулалардың ішкі қуыстарды толтыруының арқасында жалпы көлем азаяды. Сондықтан су мұзға қарағанда тығызырақ болып шығады.

Зерттеулер көрсеткендей, балқығаннан кейін де суда кристалдық тордың жеке бөліктері сақталып қалады екен, ал оларда бостықтар болады. Олар суды одан әрі қыздырған кезде ғана күйрейді. Сондықтан су 4°C температураға дейін қыздырған кезде сығылады да, 4°C кезінде бостықтардың жоғалуы және молекулалардың ара қашықтықтарының артуы бір-бірін өтемелейді де, суды одан әрі қыздырған кезде ол ұлғая бастайды. Суды салқындатқан кезде осы аталған процестер кері бағытта өтеді. Сөйтіп, 4°C кезінде ғана судың тығыздығы максимум болады.

Судың мұндай қасиетінің табиғатта атқаратын ролі орасан зор. Судың қатқан кезде ұлғаюының арқасында тау жыныстары күйрейді, су қоймаларының ақырына дейін қатаюын болдырмайды.