

7-ДӘРІС



Асқарұлы Қыдыр
PhD., қауымдастырылған профессор

Молекулалық физика және термодинамика

Молекулалық физика денелердің әртүрлі агрегаттық күйлердегі физикалық қасиеттерін заттардың микроскопиялық құрылысы негізінде зерттейтін физика бөлімі. Заттардың қасиеттері *молекула-кинетикалық теория* тұрғысынан *статистикалық әдіс* арқылы зерттеледі.

Термодинамикада тепе-теңдіктегі макроскопиялық жүйелердің жалпы қасиеттері мен олардың бір термодинамикалық күйден екінші күйге ауысу процестері зерттеледі. Термодинамика көптеген тәжірибе нәтижелерін қорытындылау арқылы анықталған, жүйедегі денелер табиғатына тәуелсіз орындалатын бірнеше *бастама* негізінде құрылған. Молекула-кинетикалық теория мен термодинамика бір-бірін толықтырып, біртұтас ілім құрайды.

Өте көп бөлшектерден тұратын жүйелер бірін-бірі толықтыратын екі әдіс арқылы тағайындалған: статистикалық және термодинамикалық.

Статистикалық әдісте белгілі бір зерттелетін жүйенің нұсқауларының құрылысы мен ықтималдық теориясы қолданылады. Өте көп бөлшектердің координаттары мен импульстері кез-келген уақыт мезетінде кездейсоқ шамаларға ие болады, бұл жағдайда статистикалық заңдылықтар тағайындалады.

Физикалық құбылыстарды зерттеуде қолданылатын екінші әдіс термодинамикалық (жылулық қозғалыс) деп аталады. Бұл әдісте денелердің ішкі құрылысы және оны құраушы бөлшектердің қозғалыс сипаттамалары қарастырылмайды.

7 Термодинамикалық жүйелер мен олардың параметрлері

Термодинамикалық жүйе деп бір-бірімен және сыртқы денелермен зат пен энергия алмасушы дараланған макроскопиялық денелер жүйесін айтады.

7.1 Термодинамикалық параметрлер мен процесстер

Жүйенің күйін сипаттау үшін жүйенің *термодинамикалық параметрлері* (күй параметрлері) деп аталатын физикалық шамалар енгізілген. Оларға p – қысым, V – көлем, T – температура, n – концентрация және т.б. жатады.

Қысым p – дененің бірлік бетіне нормаль бойымен әсер ететін күшке тең шама ($p = \frac{dF_n}{dS}$). Өлшем бірлігі – Па (Паскаль) ($1 \text{ Па} = \frac{1 \text{ Н}}{1 \text{ м}^2}$).

Жүйенің *температурасы* – оның бөлшектерінің жылулық қозғалыс қарқынының өлшемі. Физикада бірнеше температуралық шкала қолданылады. Мысалы, Кельвин (T) және Цельсий (t) шкалаларындағы температуралар өзара

$$T = t + 273,15 \quad (7.1)$$

өрнегімен байланысқан.

Қалыпты күйде термодинамикалық параметрлер келесі мәндерге тең болады:

$$p=1,013 \cdot 10^5 \text{ Па}, V_M=22,4 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3, T=273,15\text{К}. \quad (7.2)$$

Термодинамикалық процесс деп жүйенің кез-келген параметрінің өзгерісін айтады.

7.2 Идеал газдың күй теңдеуі

Идеал газ деп бір-бірімен әсерлесу күштері ескерілмейтін, өзара және ыдыс қабырғасымен соқтығысулары абсолют серпімді болатын ретсіз қозғалыстағы материалдық нүктелер жүйесін айтады.

Идеал газдың күй теңдеуі – термодинамикалық параметрлер арасындағы функционалдық байланыс: $f(P, V, T) = 0$. Көптеген тәжірибе нәтижелерін қорыта отырып, Менделеев (1874), бір моль идеал газ үшін келесі теңдеуді анықтады:

$$pV_M = RT . \quad (7.3)$$

Мұндағы V_M – газдың молярлық көлемі; R – универсал газ тұрақтысы

($R = 8,31 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$). Массасы m , көлемі $V = \frac{m}{M} V_M$ идеал газдың күй теңдеуі:

$$pV = \frac{m}{M} RT . \quad (7.4)$$

Бұл Менделеев – Клапейрон теңдеуі. Клапейрон теңдеуін тағы бір түрде жазуға болады: $p = \frac{RT}{V_M} = \frac{R}{N_A} \cdot \frac{N_A}{V_M} \cdot T = knT$ немесе

$$p = nkT . \quad (7.5)$$

Мұндағы: $N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$ – мөлшері 1 моль заттағы молекулалар санына тең Авогадро саны, $k = \frac{R}{N_A} = \frac{8,31 \text{ Дж моль}}{\text{моль К} \cdot 6,02 \cdot 10^{23}} = 1,38 \cdot 10^{-23} \frac{\text{Дж}}{\text{К}}$ – Больцман

тұрақтысы, $\frac{N_A}{V_M} = n$ – молекулалар концентрациясы (бірлік көлемдегі газ

бөлшектерінің саны). Тұрақты температурада газ қысымы молекулалардың концентрациясына пропорционал болады.

7.3 Идеал газдардың молекула-кинетикалық теориясы

Идеал газ үшін молекула-кинетикалық теорияның негізгі теңдеуі

Үздіксіз бейберекет ретсіз қозғалыстағы газ молекулаларының өзара және ыдыс қабырғасымен соқтығысуы абсолют серпімді болады. Молекулалардың соқтығысулары арқылы олардың арасында жылдамдық пен энергия алмасулары жүреді. Молекулалардың қабырғамен соқтығысуынан газ қысымы пайда болады.

Идеал газ үшін молекула-кинетикалық теорияның негізгі теңдеуі жүйенің тәжірибеде өлшенетін p макроскопиялық параметрі мен бөлшектің микроскопиялық параметрін байланыстырады (m_0, n, v):

$$p = \frac{1}{3} m_0 n \langle v^2 \rangle , \quad (7.6)$$

мұндағы m_0 –молекула массы, n –молекулалар концентрациясы; $\langle v^2 \rangle$ – газ молекулаларының ілгерілемелі қозғалысының орташа квадраттық жылдамдығы (көп жағдайда $v_{\text{кв}}$ түрінде белгіленеді).

7.4 Газ молекулаларының ілгерілемелі қозғалысының орташа кинетикалық энергиясы

Идеал газдың молекула-кинетикалық теориясының негізгі теңдеуін (7.6) келесі түрде жазуға болады:

$$p = \frac{2}{3} n \frac{m_0 \langle v^2 \rangle}{2} = \frac{2}{3} n \langle E_{к0} \rangle. \quad (7.7)$$

Қысым бірлік көлемдегі молекулалардың ілгерілемелі қозғалысының орташа кинетикалық энергиясының $2/3$ -не тең болады. Олай болса, қысым күштік сипаттама ғана емес, энергетикалық сипаттама да болып та табылады.

Жоғарыдағы (7.6), (7.7) және (7.3) өрнектерден келесі шамаларды келтіріп шығаруға болады:

$$v_{кв} = \sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{\frac{3RT}{M}} = \sqrt{\frac{3kT}{m_0}}. \quad (7.8)$$

Бұдан идеал газдың бір молекуласының орташа кинетикалық энергиясы тек T термодинамикалық температураға ғана тәуелді екенін көреміз:

$$\langle E_{к0} \rangle = \frac{m_0 \langle v^2 \rangle}{2} = \frac{3}{2} kT. \quad (7.9)$$

Соңғы өрнек идеал газ молекуласының термодинамикалық орташа кинетикалық энергиясы ($T \gg 0\text{K}$) температураға пропорционал болатынын көрсетеді.

7.5 Статистикалық таралу

Молекулалық физикада зерттелетін құбылыстар өте көп бөлшектердің біріккен әсерінің нәтижесі. Өте көп бөлшектер жүйесі статистикалық заңдылықтарға бағынатындықтан, оларды зерттеуге *статистикалық әдіс* қолданылады.

7.5.1 Энергияның еркіндік дәрежелер бойынша бірқалыпты таралу заңы

Дененің еркіндік дәрежесі (i) деп оның кеңістіктегі орнын толық анықтауға қажет тәуелсіз координаталардың ең аз санын айтады.

Идеал газдың қатаң байланысқан молекулалары үшін i мәні 7.1-кестеде берілген.

7.1–кесте

Еркіндік дәрежесінің саны	Біратомды газ	Екіатомды газ	Көпатомды газ
Ілгерілемелі	3	3	3
Айналмалы	0	2	3
Барлығы	3	5	6

Кестеден молекула үшін ілгерілемелі қозғалыстың еркіндік дәрежесі әрқашан үшке тең болатынын көреміз. Ілгерілемелі қозғалыстың әр еркіндік дәрежесіне бір атомды молекуланың орташа кинетикалық энергиясының үштен біріне ($1/3$) сәйкес келеді:

$$\langle \varepsilon \rangle = \frac{\langle E_{k0} \rangle}{3} = \frac{3kT}{2 \cdot 3} = \frac{1}{2} kT. \quad (7.10)$$

Сондықтан, молекуланың еркіндік дәрежесі i болса, онда оның орташа кинетикалық энергиясы мына шамаға тең болады:

$$\langle E_{k0} \rangle = \frac{i}{2} kT. \quad (7.11)$$

Мөлшері 1 моль және массасы m кез-келген газдың ішкі энергиясы келесі өрнектермен анықталады:

$$U_M = \langle E_{k0} \rangle N_A = \frac{i}{2} kTN_A = \frac{i}{2} RT \quad \text{және} \quad U = \frac{m}{M} \frac{i}{2} RT \quad (7.12)$$

7.5.2 Сыртқы күш өрісіндегі бөлшектер үшін Больцман таралуы

Сыртқы күш өрісі әсер етпейтін идеал газда молекулалар жылулық қозғалыс әсерінен бүкіл көлемге бірдей таралады. Сыртқы күш өрісіндегі газ молекулаларының көлем бойынша таралуы біртекті болмайды.

Біртекті ауырлық күші өрісіндегі идеал газ қысымының биіктікке байланысты өзгеруі *барометрлік формуламен* анықталады:

$$p = p_0 \exp\left(-\frac{Mgh}{RT}\right), \quad (7.13)$$

мұндағы: p мен p_0 – газдың h және $h = 0$ биіктіктердегі қысымы, M – газдың мольдік массасы. Осы өрнек пен күй теңдеуі $p = nkT$ бойынша *Больцман таралуы* деп аталатын концентрацияның сыртқы потенциалдық өрісте биіктікке байланысты өзгеру заңын алуға болады:

$$n = n_0 \exp\left(-\frac{Mgh}{RT}\right) \text{ немесе } n = n_0 \exp\left(-\frac{m_0gh}{kT}\right) = n_0 \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right), \quad (7.14)$$

мұндағы n мен n_0 – газдың h және $h = 0$ биіктіктердегі концентрациясы, m_0 – молекула массасы, E_n - бөлшектің потенциалдық энергиясы.

Барометрлік өрнек бойынша қысым арқылы (7.13) биіктікті анықтауға болады:

$$h = \frac{RT}{Mg} \ln \frac{p_0}{p}. \quad (7.15)$$

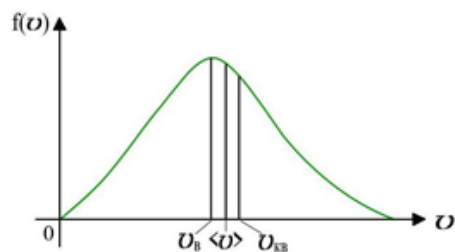
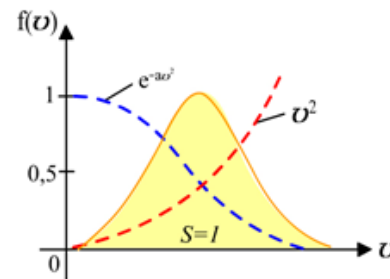
7.5.3 Газ молекулаларының жылдамдықтар бойынша таралу заңы (Максвелл заңы)

Газ молекулалары ретсіз қозғалып, бір-бірімен үздіксіз соқтығыста болатындықтан, молекулалардың жылдамдықтары да әртүрлі болып, олар жылдамдық бойынша қандай да бір заңдылық бойынша таралады. Молекулалардың қозғалысына ретсіздік, ал олардың соқтығысуларына ықтималдылық тән болатынына қарамастан, теория мен тәжірибе олардың жылдамдықтар бойынша таралуы бір ғана мүмкін заңдылық бойынша біркәнді анықталатынын көрсетті. Ықтималдылық теориясын қолдана отырып, 1860 жылы Максвелл *идеал газ молекулаларының жылдамдықтар бойынша таралу заңын анықтады*:

$$f(v) = 4\pi \left(\frac{m_0}{2\pi kT}\right)^{3/2} v^2 \exp\left(-\frac{m_0 v^2}{2kT}\right) \quad (7.16)$$

мұндағы $f(v)$ - таралу функциясы.

Функцияның нақты түрі газ тегіне (молекула массасы m_0) және оның температурасына байланысты. Қысым мен көлем молекулалардың жылдамдықтар бойынша таралуына әсер етпейді. Таралу функциясы максимум болатын жылдамдық *ең ықтимал жылдамдық* $v_{\text{ык}}$ деп аталады. 7.1 –сурет. Максвелл таралуы



7.2 Таралу заңынан газдың берілген күйін сипаттайтын жылдамдықтарды анықтауға болады (7.2 – сурет; 7.2 – кесте).

сурет. Таралу функциясының $f(v)$ экстремумдары

7.2 – кесте

Ең ықтимал жылдамдық $v_{\text{ык}}$	Орташа арифметикалық жылдамдық $\langle v \rangle$	Орташа квадраттық жылдамдық $v_{\text{кв}} = \sqrt{\langle v^2 \rangle}$
$v_{\text{ык}} = \sqrt{\frac{2kT}{m_0}} = \sqrt{\frac{2RT}{M}}$	$\langle v \rangle = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m_0}} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} = 1,13v_{\text{ык}}$	$v_{\text{кв}} = \sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{\frac{3RT}{M}} = \sqrt{\frac{3kT}{m_0}} = 1,22v_{\text{ык}}$

7.6 Термодинамикалық тепе-теңдіксіз жүйелердегі тасымалдау құбылыстары

Газдың қандай-да бір көлемінде біртектілік бұзылған жағдайда (газ тығыздығы, температурасы немесе оның жеке қабаттарының реттелген қозғалысының жылдамдығы) сол физикалық шаманың кеңістіктегі таралуын теңестірге бағытталған заттың, энергияның немесе бөлшектердің реттелген қозғалысының импульсінің ағындары пайда болады. Бұл құбылыстарды *тасымалдау құбылыстары* деп атайды. Тасымалдау құбылыстарына *диффузия, жылуөткізгіштік және ішкі кедергі* жатады.

7.6.1 Диффузия

Диффузия деп газ, сұйықтық, қатты дене күйіндегі екі дене өзара жанасқанда олардың бөлшектерінің араласу және бір-бірінің ішіне өту құбылыстарын айтады. Температурасы тұрақты газдағы диффузия – заттың концентрациясы көп аймақтан концентрациясы аз аймаққа *масса тасымалдану* құбылысы байқалады.

Егер концентрациясы n химиялық біртекті газ (немесе тығыздығы ρ) x осы бойынша өзгерсе, онда зат тасымалдау құбылысы *Фик заңымен* сипатталады:

$$dm = -D \frac{d\rho}{dx} dS \cdot dt, \quad (7.17)$$

мұндағы: $dm - dt$ уақытта dS аудан арқылы тасымалдану бағытында өтетін газ массасы; $\frac{d\rho}{dx}$ – x өсі бойынша тығыздық градиенті (өзгерісі); D – диффузия коэффициенті. Минус таңбасы массаның тасымалдануы ρ тығыздықтың кему бағытына қарай жүретінін көрсетеді.

Масса ағынының тығыздығы j_m , (бірлік аудан арқылы бірлік уақытта өтетін зат массасы) тең болады:

$$j_m = \frac{dm}{dS_{\perp} \cdot dt} = -D \frac{d\rho}{dx} \quad \text{немесе} \quad j_m = -D \operatorname{grad} \rho . \quad (7.18)$$

Газдардың молекула-кинетикалық теориясынан *диффузия коэффициентін* анықтауға болады:

$$D = \frac{1}{3} \langle v \rangle \langle \ell \rangle , \quad (7.19)$$

мұндағы $\langle v \rangle$ - бөлшектердің орташа арифметикалық жылдамдығы, $\langle \ell \rangle$ - молекулалардың еркін жүру жолының орташа ұзындығы.

Бақылау сұрақтары:

1. Макроскопиялық зерттеулердің термодинамикалық және статистикалық (молекула-кинетикалық) әдістерінің ерекшеліктері қандай және олар бір-бірін қалай толықтырады?
2. Қысым мен температураның молекула-кинетикалық мәні неде?
3. Тасымалдау құбылысының мағынасын түсіндіріңіз.

Назарларыңызға рахмет!!!