

2.8 Термодинамика негіздері

Еркіндік дәрежесі туралы ұғым. Энергияның еркіндік дәреже бойынша бөлініп таралу заңы
Молекулалардың ілгерілемелі қозғалысының орташа кинетикалық энергиясы

$$\langle E_r \rangle = \frac{3kT}{2} \quad (2.58)$$

Идеал газ молекулаларының ретсіз қозғалысының кинетикалық энергиясы оның ішкі энергиясын құрайды. Себебі идеал газдың молекулаларының әсерлері тек бір-біріне соқтыққанда ғана көрінеді. Ал нақты газдың ішкі энергиясын молекулалардың қозғалысының кинетикалық энергиясы мен олардың бір-бірімен әсерлесуінің потенциалдық энергиясы құрайды. Газ молекулаларының қозғалысының кинетикалық энергиясы олардың ілгерілемелі, айналмалы және тербелмелі қозғалыстарының кинетикалық энергияларынан тұрады.

Молекулалардың қозғалысының әр түріне келетін энергияларды білу үшін еркіндік дәрежесі туралы ұғым енгізу керек.

Еркіндік дәрежесі деп дененің кеңістіктегі орнын анықтайтын тәуелсіз координаталардың санын айтады.

Мысал үшін, кеңістікте қозғалған материялық нүктенің үш еркіндік дәрежесі бар. Өйткені оның кеңістіктегі орнын анықтау үшін үш координата x, y, z керек.

Газдың әрбір молекуласының белгілі еркіндік дәрежесі бар. Оның үшеуі ілгерілемелі қозғалысқа сәйкес келеді. Молекулалар қозғалысының ретсіздігі оның ілгерілемелі қозғалысына ғана емес, сонымен бірге айналмалы, тербелмелі қозғалысына да қатысты.

Молекулалардың еркіндік дәрежесіне энергия бірдей мөлшерде бөлінеді. Ендеше бір еркіндік дәрежеге келетін энергияны шығарып алу оңай. (2.58) формуласы молекуланың ілгерілемелі қозғалысын анықтаса

және ілгерілемелі қозғалыс үшін еркіндік дәреже саны үшеу болса, бір еркіндік дәрежеге келетін энергия $\langle E_0 \rangle = \frac{1}{2} kT$ болады. Егер еркіндік дәреже саны i – ге тең болса, бір молекуланың барлық қозғалыс үшін кинетикалық энергиясы

$$\langle E \rangle = \frac{ikT}{2} \quad (2.59)$$

болады.

$k = \frac{R}{N}$ екендігін ескеріп бір мөл идеал газдың ішкі энергиясы үшін

$$U_0 = \frac{iRT}{2} \quad (2.60)$$

Кез келген массалы идеал газ үшін ішкі энергия

$$U = \frac{m}{\mu} \frac{i \cdot RT}{2} \quad (2.61)$$

Бір атомды газ молекуласын шар деп алып және ол айналмайды десек, оның еркіндік дәреже саны үшеу болды.

Екі атомды газ үшін олар шар тәрізді және бір-бірімен арасы өзгермейтін байланыста десек, онда еркіндік дәреже саны бесеу болады (үшеуі ілгерілемелі қозғалыс, екеуі айналмалы қозғалыс үшін).

Термодинамиканың бірінші заңы

Термодинамикада көптеген тәжірибелер нәтижесінде анықталған ақиқаттардың ең сенімділері таңдалып алынады да логикалық қорытындылар арқылы дербес заңдар белгіленеді. Термодинамика дербес ғылым ретінде өзінің екі заңы анықталғаннан кейін пайда болды.

1-ші заңы: энергияның пайда болуы және жойылуы мүмкін емес.

2-ші заңы: нәтижесі тек жылудың жұмысқа айналуы болатын периодты процесс болмайды.

Жүйенің сырқы ортадан қабылдаған δQ жылуы сыртық күштерге қарсы істелінген жұмысқа және жүйенің ішкі энергиясын өсіруге жұмсалады

$$\delta Q = dU + dA \quad (2.62)$$

мұндағы δQ – жүйеге берілетін жылу, dU – ішкі энергияның өзгерісі, dA – жүйенің істейтін жұмысы.

Егер жүйеге δQ жылу берілсе және сыртық күштер жұмыс істесе, онда термодинамиканың бірінше заңы дәл былай жазылады

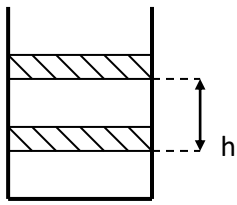
$$\delta Q + \delta A' = dU \quad (2.63)$$

$\delta A'$ – сыртық күштердің жүйеге қарсы істейтін жұмысы.

Жылу және жұмыс – энергияның берілу түрі – процесс, ал ішкі энергия күй функциясы болып табылады. dU – толық дифференциал, ал δQ мен δA толық дифференциал емес.

Көлемі өзгергенде газдың істейтін жұмысы

Цилиндрде поршень астында газ бар болсын (2.15-сурет).



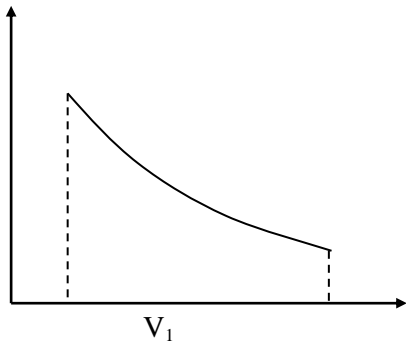
2.15-сурет – Газдың ұлғаю жұмысы

Егер газ ұлғая отырып поршенді dh биіктікте көтерсе, онда газдың істейтін жұмысы

$$dA = Fdh = PSdh = PdV$$

$$A = \int_{V_1}^{V_2} PdV \quad (2.64)$$

болады, $Sdh = dV$ – газ көлемінің өзгерісі, S – поршеннің табанының ауданы.
Осы кездегі газдың істейтін толық жұмысы мынадай



2.16-сурет – Изотермиялық процесс кезіндегі жұмыс

Газ жұмысының графигі (2. 16) – суретте берілген. Жұмыс $(1 - 2 - V_1 - V_2)$ фигурасының ауданы арқылы анықталады.

Газдардың жылу сыйымдылығы. Майер теңдеуі

Заттың жылу сыйымдылығы деп сол заттың температурасын бір градусқа көтеруге қажетті жылу мөлшерін айтады

$$C = \frac{dQ}{dT} \quad (2.65)$$

Заттардың меншікті жылу сыйымдылығы деп 1 кг заттың температурасын 1 градусқа көтеруге керекті жылу мөлшерін айтады

$$C_m = \frac{dQ}{m dT} \quad (2.66)$$

Молярлық жылу сыйымдылық деп 1 моль газдың температурасын бір градусқа көтеруге кеткен жылу мөлшерін айтады

$$C_\mu = \frac{dQ}{\nu dT} \quad (2.67)$$

мұндағы $\nu = \frac{m}{\mu}$ – мөл саны, m – газ массасы, μ – молярлық масса. Молярлық жылу сыйымдылықтың

өлшем бірлігі: $C_\mu = \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$.

Молярлық жылу сыйымдылық пен меншікті жылу сыйымдылықтың байланысы төмендегідей

$$C_\mu = C_m \mu \quad (2.68)$$

Газдардың жылу сыйымдылығы тұрақты қысымдағы жылу сыйымдылық және тұрақты көлемдегі жылу сыйымдылық болып бөлінеді.

Газды тұрақты көлемде қыздырған жағдайда

$$dQ = dU + PdV = dU$$

жүйеге берілген жылу түгелдей ішкі энергияны арттыруға жұмсалады.

Бір моль газ үшін тұрақты көлемдегі молярлық жылу сыйымдылық

$$C_v = \frac{dU_0}{dT} \quad (2.69)$$

болады.

$$dU_0 = \frac{iR}{2} dT,$$

ендеше

$$C_v = \frac{iR}{2} \quad (2.70)$$

болады.

Газды тұрақты қысымда қыздырған жағдайда бір моль газ үшін термодинамиканың бірінші заңы

$$dQ = dU_0 + PdV_0$$

мұндағы V_0 - 1 моль газдың көлемі.

Ал тұрақты қысымдағы молярлық жылу сыйымдылық

$$C_p = \frac{dQ}{dT} = \frac{dU_0 + PdV_0}{dT} = \frac{dU_0}{dT} + \frac{PdV_0}{dT} \quad (2.71)$$

болады.

Менделеев – Клапейрон теңдеуін қолданып

$$PdV_0 = RdT$$

немесе бұл формуланы төмендегідей жазуға болады

$$R = \frac{PdV_0}{dT} \quad (2.72)$$

$$C_p = C_v + R \quad (2.73)$$

Бұл Майер теңдеуі делінеді

$$C_p = \frac{iR}{2} + R = \frac{i+2}{2} R \quad (2.74)$$

шығады.

Сонда C_p –ның C_v –ға қатынасы мынаған тең:

$$\gamma = \frac{C_p}{C_v} = \frac{i+2}{2} R \cdot \frac{2}{iR} = \frac{i+2}{2} \quad (2.75)$$

Идеал газдардың жылу сыйымдылығының классикалық теориясы

Бір атомды газдар үшін еркіндік дәрежесі $i=3$ болады, сондықтан

$$C_V = \frac{3R}{2} = 12,5 \frac{\text{Дж}}{\text{мольК}}, \quad C_P = \frac{3+2}{2} R = 20,8 \frac{\text{Дж}}{\text{мольК}}, \quad \gamma = \frac{C_P}{C_V} = \frac{5}{3} = 1,67.$$

Екі атомды газдар үшін $i=5$, онда

$$C_V = \frac{5R}{2} = 20,8 \frac{\text{Дж}}{\text{мольК}}, \quad C_P = \frac{7R}{2} = 29,1 \frac{\text{Дж}}{\text{мольК}}, \quad \gamma = \frac{7}{5} = 1,40.$$

Үш атомды газдар үшін $i=6$, онда

$$C_V = \frac{6R}{2} = 25 \frac{\text{Дж}}{\text{мольК}}, \quad C_P = \frac{8R}{2} = 33,2 \frac{\text{Дж}}{\text{мольК}}, \quad \gamma = \frac{8}{6} = 1,33.$$

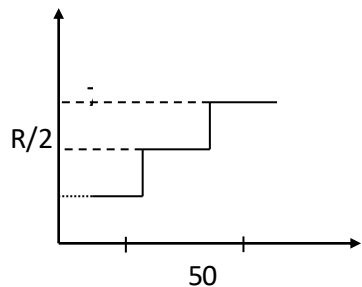
Кейбір газдар үшін C_V , C_P , γ – нің эксперименттік мәндері 3-кестеде көрсетілген.

3-кесте

Газ	C_V	C_P	γ
H ₂	12,5	20,9	1,67
O ₂	20,9	28,9	1,40
CO	21,0	39,3	1,40
Су буы	27,6	36,2	1,31

Бір және екі атомды газдар үшін эксперимент нәтижелері мен теория үйлеседі. Ал, үш атомды газдар үшін эксперимент нәтижелері мен теория арасында алшақтық бар. Күрделі молекулалардың (еркіндік

дәреже саны алтыдан көп болатын газдарда) жылу сыйымдылықтарын есептеуде классикалық теорияны пайдалануға болмайды.



2.18-сурет – Идеал газдардың молярлық жылу сыйымдылығы

Классикалық теория бойынша идеал газдардың жылу сыйымдылығы температураға байланыссыз. Ал тәжірибелер жылу сыйымдылықтың температураға байланысты екенін көрсетеді. Сутегінің жылу сыйымдылығының температураға байланыстылығы (2.18)-суретте көрсетілген.

$C_v = \frac{5R}{2}$ тек орташа температураларда ғана орындалады. Жоғарғы температураларда ($T > 2000\text{K}$) $C_v > \frac{5R}{2}$ болады. Ал төменгі температураларда ($T < 50\text{K}$) $C_v < \frac{5R}{2}$, яғни төменгі температурада екі атомды газдың жылу сыйымдылығы бір атомды газдың жылу сыйымдылығына ұмтылады

$$C_v \rightarrow \frac{3R}{2}$$

Мұндай жағдайды кванттық теория түсіндіреді. Егер атомдарды тербелуші бөлшек (осциллятор) деп қарастырсақ, онда оның энергиясы классикалық теория бойынша үздіксіз өзгереді, ал кванттық теория бойынша секірмелі түрде өзгереді.

Осциллятор энергиясы Энштейн бойынша мынадай формуламен өрнектеледі

$$\varepsilon = \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} \quad (2.76)$$

Екі атомды газдың ішкі энергиясы

$$U = \frac{5RT}{2} + N \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} \quad (2.77)$$

а) $h\nu \ll kT$ болған кезде

$$e^{\frac{h\nu}{kT}} = 1 + \frac{h\nu}{kT} + \frac{1}{2!} \left(\frac{h\nu}{kT}\right)^2 + \dots \approx 1 + \frac{h\nu}{kT} \quad (2.78)$$

онда (2.77) – тің екінші қосылғышы (2.78) – ні ескерген жағдайда

$$\frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} = \frac{h\nu}{\frac{h\nu}{kT}} = kT$$

Ал, газдың ішкі энергиясы

$$U = \frac{5RT}{2} + NkT = \frac{5RT}{2} + RT = \frac{7RT}{2}.$$

онда

$$C_v = \frac{dU}{dT} = \frac{7R}{2}$$

болады.

б) $h\nu \gg kT$ болғанда

$$\frac{N h \nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} \rightarrow 0$$

ендеше

$$U = \frac{5RT}{2}, \quad C_v = \frac{dU}{dT} = \frac{5R}{2}$$

формулалармен анықталады.

Температура әрі қарай төмендегенде молекулалардың айналмалы қозғалысының еркіндік дәрежесі болмайды, яғни $C_v \rightarrow \frac{3R}{2}$.

