



Лекц 12

МОЛЕКУЛ ФИЗИК

12.1 Зөөлтийн үзэгдэл

12.1.1 Молекулын хөдөлгөөн ба зөөлтийн үзэгдэл

Кинетик онолын үндсэн тэгшитгэлээс хийн молекулын хурдыг олж болно.

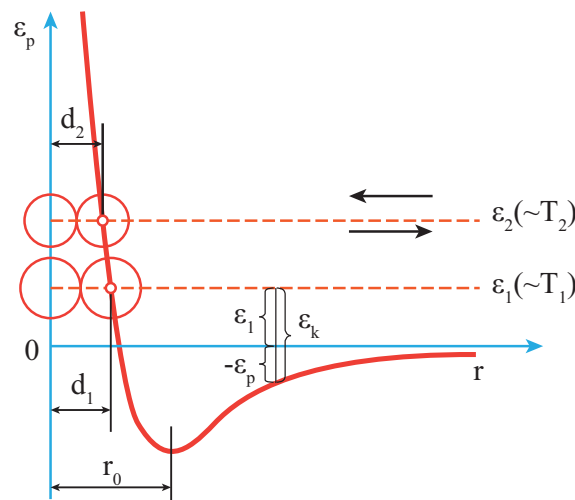
$$\frac{mv^2}{2} = \frac{3}{2}kT.$$

Тасалгааны температурт агаарын молекулын хурд ойролцоогоор 500 м/с ба устөрөгчийн молекулын хурд 1800 м/с байдаг. Энэ нь их хэмжигдэхүүн бөгөөд зарим нэг баримттай харьцуулахад зөрчилтэй мэт санагдана. Жишээлбэл, тэнцвэрийн нөхцөлд хийн температур тасалгааны бүх хэсэгт ижилхэн. Энэ нь хийн бөөмийн энерги хаана ч адилхан гэсэн үг. Хэрэв хийн нэг хэсгийг халаавал тэнцвэр алдагдана. Үүний дараа халаахыг зогсоовол хийн бүх хэсэгт дахин ижил температуртай болох буюу тэнцвэр тогтоно. Энэ нь молекулуудын тасралтгүй хөдөлгөөний үр дүн юм. Хийн халуун хэсэгт хурдан молекулын тоо олон учраас энэ молекулууд тэдгээрийн тоо бага хэсэг рүү шилжсэнээр тэдгээрийн тоо хаана ч ижил болно. Мэдээж үүнтэй зэрэгцэн халуун хэсэг рүү молекулууд шилжиж хөдөлнө. Иймээс нэгж эзлэхүүн дэх молекулын тоо аль ч хэсэгт хэвээр байна. Хийн энерги ихтэй хэсгээс энерги багатай хэсэг рүү энерги зөөгдөнө. Үүнийг **дулаан дамжуулал** гэдэг. Молекулын хурд маш их учраас температур маш хурдан тэнцэх ёстой. Туршлагаас үзэхэд дулаан дамжуулал бага байна. Өөрөөр хэлбэл, хийн температур жигд болох хугацаа нилээд их байдаг. Өөр нэг жишээ авч үзье. Саванд байгаа хийд өөр төрлийн хийг нэмэхэд нийт эзлэхүүнээр даралт ба температур ижил байхад хэсэг хугацааны дараа хольц нийт эзлэхүүнээр жигд тарах ба хийн хольц нэгэн төрөл болно. Концентраци жигд болох нь энэ молекулуудын бага концентрацитай чиглэлд молекулууд шилжсэнтэй холбоотой. Үүнийг **диффуз** гэдэг. Шилжсэн молекулын оронд өөр молекул байрлах учраас хийн даралт хэвээр байна. Энд зөвхөн хольсон хийн масс зөөгдөнө. Энэ зөөлт их хурдтай молекулын хөдөлгөөнөөр хийгдэх учраас диффуз хурдан явах ёстой. Концентраци маш хурдан тэнцвэрт орох ёстой. Гэвч туршлагаас үзэхэд ердийн даралттай үед диффуз маш удаан явагдах бөгөөд хий бүхэлдээ хөдөлгөөнгүй үед холилдох процесс хэдэн өдрөөр ч үргэлжилнэ. Эцэст нь хийн тэнцвэрийг түүний нэг хэсэгт урсгал үүсгэн алдагдуулж болно. Энэ үед хийн хурдан хөдлөх хэсгээс бага хурдтай хөдлөх хэсэг рүү импульс дамжсанаар хэсэг хугацааны дараа хийн урсгал түүний бүх хэсгүүдэд ижил болно. Энэ үзэгдлийг **дотоод үрэлт эсвэл зууралт** гэдэг. Энд хийн урсгал тэнцвэржих нь түүний бөөмийн дулааны хөдөлгөөнтэй холбоотой. Туршлагаас үзэхэд тэнцвэр тогтох процесс бас л удаан явагдах бөгөөд молекулын хөдөлгөөний хурд их байгаатай тохирохгүй байна. Эдгээр бүх жишээнд молекулууд хэдийгээр хурдан

хөдлөх боловч зөөх үзэгдлүүд удаан явагдаж байна. Үүний шалтгаан нь тэнцвэр тогтоход молекулын хөдөлгөөний хурдаас гадна тэдгээрийн хоорондын мөргөлт маш чухал үүрэгтэй. Энэ нь молекулуудын чөлөөтэй хөдөлгөөнд саад учруулна.

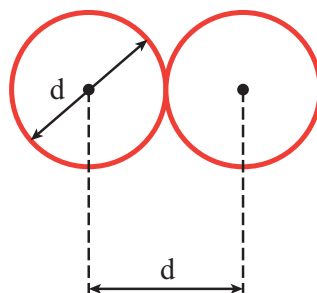
12.1.2 Чөлөөт замын дундаж урт

Дулааны хөдөлгөөний үед хийн молекулууд хоорондоо тасралтгүй мөргөлдөнө. Молекулууд мөргөлдөх гэдэг нь молекулууд харилцан үйлчлэлцсэний дүнд чөлөөтэй хөдөлгөөнийхөө чиглэлийг өөрчлөх юм. 12.1 –р зурагт 2 молекулын харилцан үйлчлэлийн потенциал энергийг тэдгээрийн төвүүдийн хоорондох зайнаас хамааруулан үзүүлсэн.



Зураг 12.1. Молекул хоорондын харилцан үйлчлэлийн потенциал

Энэ муруйгаас молекулуудын мөргөлтийг тайлбарлая. Нэг молекулын төвийг координатын эх дээр авч нөгөө молекулын төвийг r координатаар илэрхийлье. 2 –р молекул $\varepsilon_k = \varepsilon_1$ кинетик энергитэйгээр хязгааргүйгээс 1 –р молекул руу чиглэн хөдөлнө гэж үзье. 1 –р молекул руу дөхөх тусам татах хүчний үйлчлэлээр 2 –р молекулын хурд ихэснэ. Үүний дүнд ε_k кинетик энерги ихэснэ. Гэвч системийн нийт энерги $\varepsilon = \varepsilon_k + \varepsilon_n$ өөрчлөгдөхгүй ε_1 хэвээрээ байх ба ε_n потенциал энерги багасна. Молекул r_0 зайг өнгөрөхөд татах хүч түлхэх хүчээр солигдсоноор түүний хурд багасна. ε_n потенциал энерги системийн нийт энергитэй тэнцэхэд хурд нь тэг болно. Энэ үед молекулууд бие биедээ хамгийн их ойртоно. Молекулууд зогссоны дараа бүх процесс урвуу дарааллаар явна. Эхлээд молекул түлхэх хүчний үйлчлэлээр хурд нь ихсэх ба r_0 зайг өнгөрмөгц татах хүчний үйлчлэлээр удааширч хязгааргүйд анхны ε_1 кинетик энергитэй болно. 2 молекул мөргөлдөх үед тэдгээрийн ойртох минимум зайг **эффektiv диаметр** (d) гэдэг (12.2 –р зураг).



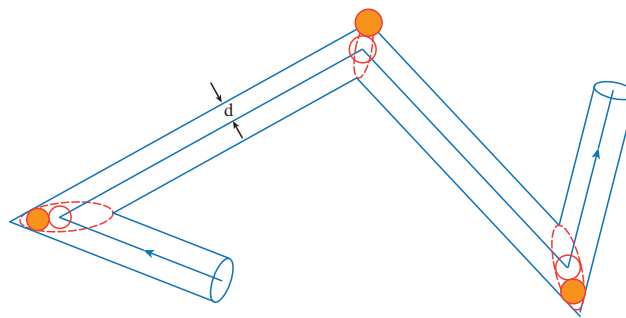
Зураг 12.2. Атом молекулын эффektiv диаметр

$$\sigma = \pi d^2 \quad (12.1)$$

Үүнийг молекулын эффектив огтлол гэнэ. Хэрвээ молекулын хязгааргүйд байсан энергийн нөөц их байсан бол тэдгээрийн ойртох зай d улам багасна (12.1 –р зурагт d_1 ба d_2 –г харьцуулж хар). Өөрөөр хэлбэл, молекулын эффектив диаметр түүний энергиас хамаарах буюу температураас хамаарна. Температур ихсэхэд молекулын эффектив диаметр багасна. Нэг секундэд молекул дунджаар $\langle v \rangle$ хурдтай тэнцүү зай явна. 1 секундэд дунджаар ν мөргөлт хийнэ гэж үзвэл чөлөөт гүйлтийн дундаж урт

$$\lambda = \frac{\langle v \rangle}{\nu} \quad (12.2)$$

болно. Мөргөлтийн тоо ν –г олохын тулд дараах аргыг хэрэглэе. Үүний тулд эхлээд тухайн авч үзэж байгаа молекулаас бусад молекулуудыг үл хөдөлнө гэж үзье. Энэ молекул үл хөдлөх нэг молекулыг мөргөх хүртлээ шулуунаар хөдөлнө (12.3 –р зураг). Мөргөлт үл хөдлөх молекулын төвөөс нисэж байгаа молекулын хөдлөх шулуун хүртлэх зай эффектив диаметртээс бага үед болно. Мөргөлтийн үр дүнд молекул хөдөлгөөний чиглэлээ өөрчилж, дараагийн мөргөлт болтол хэсэг хугацаанд шулуун замаар хөдөлнө. Дараагийн мөргөлт хийх молекулын төв нь 12.3 –р зурагт үзүүлсэн d радиустай цилиндрийн дотор байна. 1 секундэд молекул $\langle v \rangle$ зай туулна. Энэ хугацаанд үл хөдлөх



Зураг 12.3. Молекулын мөргөлдөөний эзлэхүүн

молекултай мөргөлдөх тоо төв нь $\langle v \rangle$ урттай, d радиустай нугаларсан цилиндрийн дотор байх молекулуудын тоотой тэнцүү. Мөргөлтийн тоог

$$\nu' = \pi d^2 \langle v \rangle n \quad (12.3)$$

гэж олно.

n – нэгж эзлэхүүн дэх молекулын тоо.

Бодит байдал дээр бүх молекулууд хөдлөх учраас мөргөлтийн тоо молекулуудын хоорондын харьцангуй хөдөлгөөний дундаж хурдаар тооцогдоно. Аливаа хоёр молекулын харьцангуй хурд

$$\vec{v}_{\text{харь}} = \vec{v}_2 - \vec{v}_1$$

$$v_{\text{харь}}^2 = (\vec{v}_2 - \vec{v}_1)^2 = v_2^2 + v_1^2 - 2\vec{v}_1\vec{v}_2$$

$$\langle v_{\text{харь}}^2 \rangle = \langle v_1^2 \rangle + \langle v_2^2 \rangle - 2\langle \vec{v}_1\vec{v}_2 \rangle$$

$$\langle \vec{v}_1\vec{v}_2 \rangle = \langle \vec{v}_1 \rangle \langle \vec{v}_2 \rangle$$

2 молекулын хурдууд хоорондоо хамааралгүй учраас

$$\langle \vec{v}_1 \rangle = \langle \vec{v}_2 \rangle = 0 \quad \langle v_1^2 \rangle = \langle v_2^2 \rangle = \langle v^2 \rangle$$



$$\langle v_{\text{харь}}^2 \rangle = 2 \langle v^2 \rangle \quad \langle v_{\text{харь}} \rangle = \sqrt{2} \langle v \rangle .$$

Үүнийг 12.3 –р томъёонд хэрэглэвэл

$$\nu = \sqrt{2} \pi d^2 \langle v \rangle n. \quad (12.4)$$

Чөлөөт замын дундаж урт

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2} \pi d^2 n}$$

байна.

болно. Температур тогтмол үед n нь P –д пропорциональ. Эндээс

$$\lambda \sim \frac{1}{P}.$$

Температур өсөхөд молекулын эффектив диаметр багасахыг бид мэднэ. Иймээс температур ихсэхэд чөлөөт гүйлтийн дундаж урт өснө.

12.1.3 Диффуз

Янз бүрийн бодисын хольцын үед молекулуудын дулааны хөдөлгөөнөөр бодисуудын концентраци тэнцвэрт орохыг **диффуз** гэнэ. Энэ процесс хатуу, шингэн хийн төлөвт явагдана. Хийн орчинг авч үзье. 2 хольцоос тогтсон хийн холимогт нэг бодисын концентрац n_1 , нөгөөгийнх нь концентрац n_2 байна гэж үзье. Нэгж эзлэхүүн дэх нийт молекулын тоо

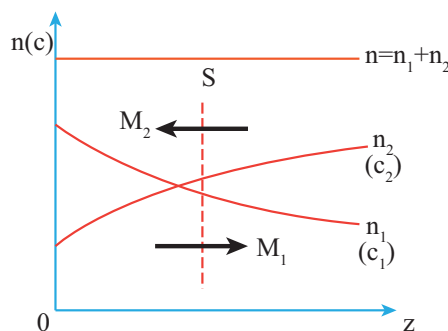
$$n = n_1 + n_2$$

байна.

$c_i = \frac{n_i}{n}$ нь i –р төрлийн бодисын харьцангуй концентрац. z тэнхлэгийн дагуу $\frac{dc_1}{dz}$ ба $\frac{dc_2}{dz}$ концентрацийн градиент үүсэх ба

$$\frac{dc_1}{dz} = -\frac{dc_2}{dz}$$

гэж үзье (12.4 –р зураг). Эндээс



Зураг 12.4. Концентрацын муруй

$$\frac{d}{dz}(c_1 + c_2) = \frac{1}{n} \frac{d}{dz}(n_1 + n_2) = 0.$$



n тогтмол учраас $P = nkT$ буюу даралт тогтмол болно. Иймээс хийн урсгал үүсэхгүй. Гэвч молекулуудын дулааны хөдөлгөөнөөр концентрац тэнцэх ба хольц бүрийн масс тэдгээрийн концентрац буурах чиглэл рүү зөөгдөнө. Туршлагаас z тэнхлэгт перпендикуляр S гадаргыг нэвтрэх i төрлийн молекулын урсгал

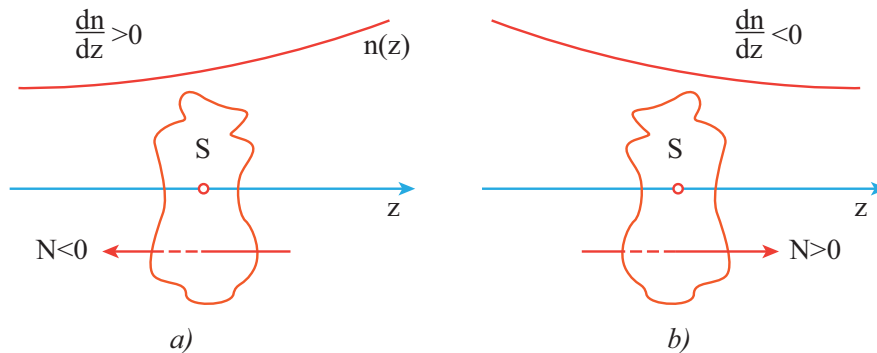
$$N_i = -D \frac{dn_i}{dz} S \quad (12.5)$$

болно.

Хэрэв $\frac{dn_i}{dz} > 0$ бол N_i сөрөг болно. Энэ нь молекулууд z тэнхлэгийн сөрөг чиглэлд зөөгдөнө гэсэн үг (12.5a –р зураг). $\frac{dn_i}{dz} < 0$ үед урсгал эерэг болох ба молекулууд z тэнхлэгийн эерэг чиглэлд зөөгдөнө (12.5b –р зураг). Иймээс 12.5 –р томьёон дахь хасах тэмдэг молекулын урсгал концентрац буурах чиглэл рүү байна гэдгийг харуулна. Тэгшитгэлийн 2 талыг i төрлийн молекулын массаар үржүүлбэл

$$M_i = -D \frac{d\rho_i}{dz} S \quad (12.6)$$

i -р хольцын массын урсгал гарна.



Зураг 12.5. Концентрацын градиентаар молекулуудын шилжилт

$\rho_i = n_i m_i$ нь i -р хольцын нягт. Үүнийг Фикийн хууль гэдэг. Энэ тэгшитгэлийг молекул кинетик онолын үүднээс гаргая. Хольцын молекулуудыг бараг ижилхэн масстай гэж үзье. $m_1 \approx m_2 \approx m$. Мөн эффектив огтлолууд тэнцүү $\pi d_1^2 = \pi d_2^2 = \sigma$ гэе. Чөлөөт замын урт

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2} \sigma n}.$$

болно.

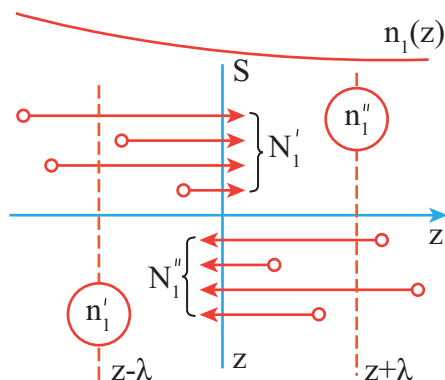
Үүнд: $n = n_1 + n_2$.

Молекулууд хурдан хөдлөх ба мөн хоорондоо цөөн мөргөлдөх тусам диффуз эрчимтэй явагдана (λ – чөлөөт замын дундаж урт). Иймээс диффузийн D коэффициент $< v > \lambda$ үржвэрт пропорциональ. z тэнхлэгийн дагуу 1 –р хольцын концентрац $n_1 = n_1(z)$ гэж өөрчлөгдөнө гэе. 1 секундэд z тэнхлэгийн дагуу S талбайг нэвтрэх молекулын тоо N'_1 ба эсрэг чиглэл нэвтрэх тоог N''_1 гэе (12.6 –р зураг). Эдгээр тоонуудын ялгавар S гадаргыг нэвтрэх 1 –р хольцын молекулын урсгал болно.

$$N_1 = N'_1 - N''_1. \quad (12.7)$$

Молекулууд 3-н чиглэлд хөдлөх учраас нэг чиглэлд нэг секундэд нэгж талбайгаар $\frac{1}{6}n < v >$ молекул нэвтрэнэ.

$$N'_1 = \frac{1}{6} n'_1 < v > S \quad N''_1 = \frac{1}{6} n''_1 < v > S. \quad (12.8)$$



Зураг 12.6. Концентрацын градиент ба молекулын зөөлт

n_1' нь 1-р хольцын S -ээс зүүн тал дахь молекулуудын эффектив концентрац.

n_1'' нь 1-р хольцын S -ээс баруун тал дахь молекулуудын эффектив концентрац.

S гадаргыг түүнээс янз бүрийн зайд сүүлчийн мөргөлтөө хийсэн молекулууд нэвтэрнэ. Энэ мөргөлт ерөнхийдөө S -ээс чөлөөт замын дундаж урттай тэнцүү зайд болно. Иймээс

$$n_1' = n_1(z - \lambda) \quad n_1'' = n_1(z + \lambda)$$

болно.

$$N_1 = \frac{1}{6} \langle v \rangle S [n_1(z - \lambda) - n_1(z + \lambda)]. \quad (12.9)$$

λ маш бага хэмжигдэхүүн учраас

$$\begin{aligned} n_1(z - \lambda) &= n_1(z) - \frac{dn_1}{dz} \lambda + \dots \\ n_1(z + \lambda) &= n_1(z) + \frac{dn_1}{dz} \lambda + \dots \\ n_1(z - \lambda) - n_1(z + \lambda) &= -\frac{dn_1}{dz} 2\lambda. \end{aligned} \quad (12.10)$$

$$N_1 = -\left(\frac{1}{3} \langle v \rangle \lambda\right) \frac{dn_1}{dz} S. \quad (12.11)$$

Эндээс

$$D = \frac{1}{3} \langle v \rangle \lambda \quad (12.12)$$

болж бидний таамаглал батлагдлаа.

12.1.4 Дулаан дамжуулал

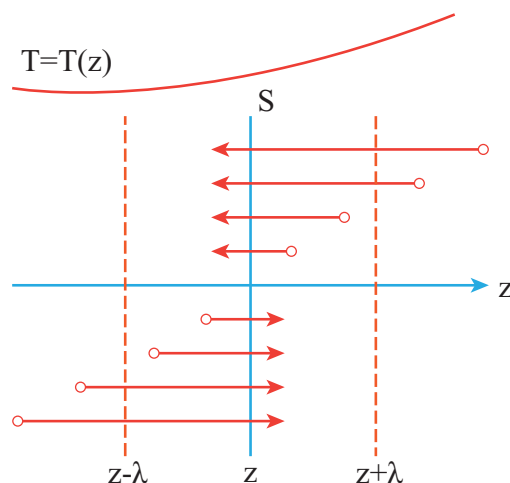
Ямар нэг орчинд z тэнхлэгийн дагуу температурын градиент үүссэн бол дулааны урсгал үүсэх ба түүний хэмжээ

$$q = -\chi \frac{dT}{dz} S \quad (12.13)$$

байна.

q нь z тэнхлэгт перпендикуляр S гадаргаар нэвтрэх дулааны урсгал юм. $\frac{dT}{dz}$ – температурын градиент. χ – дулаан дамжууллын коэффициент. Энэ нь дулаан дамжууллын хууль бөгөөд үүнийг **Фурьегийн хууль** гэдэг. Энэ хуулийг молекул кинетик онолын үүднээс баталъя. Хийн янз бүрийн хэсэгт температурыуд өөр бол энэ хэсгүүдийн молекулуудын дундаж энерги өөр өөр байна. Дулааны хөдөлгөөний үр дүнд молекулууд

энергийг зөөнө. Үүнийг хийд дулаан дамжуулах гэдэг. Дулаан дамжуулах нь молекулын дундаж хурд $\langle v \rangle$, чөлөөт гүйлтийн дундаж урт λ , хийн дулаан багтаамжаас хамаарна (12.7 –р зураг).



Зураг 12.7. Температурын градиент

Температурын градиент z тэнхлэгийн дагуу үүсэх ба түүнд перпендикуляр S гадаргыг авч үзье. S гадаргыг нэг чиглэлд нэвтрэх молекулын тоо

$$N = \frac{1}{6}n \langle v \rangle S. \quad (12.14)$$

Даралт тогтмол үед n температураас хамаарах ба $\langle v \rangle$ бас температураас хамаарна. S талбайг зүүнээс баруун тийш нэвтрэх молекулын тоог олохдоо n ба $\langle v \rangle$ –ийн утгыг нэг температурын утганд бичих ба S талбайг баруунаас зүүн тийш нэвтрэх молекулын тоонд харгалзах n ба $\langle v \rangle$ –ийн утга нь өөр нэг температурт харгалзана. S талбайг эсрэг зүгт нэвтрэх молекулуудын тоо тэнцүү байна. Хэрэв өөр бол нэг байрлалаас нөгөө байрлал руу хий шилжинэ. Хийд зөвхөн дулаан шилжих процессийг л авч үзье. Иймээс 12.14 –р томъёон дахь n ба $\langle v \rangle$ –ийн утгыг авахдаа S огтлол дээр авна.

$$n = \frac{P}{kT} \sim \frac{P}{T}$$

байдаг.

$\langle v \rangle \sim \sqrt{T}$ учраас $n \langle v \rangle = \text{const} \rightarrow \frac{P}{T} \sqrt{T} = \frac{P}{\sqrt{T}} = \text{const}$. Эндээс температурын градиент үүссэн үед молекулын урсгал үүсэхгүй байхын тулд даралт z тэнхлэгийн дагуу \sqrt{T} –д пропорционалиар өөрчлөгдөх шаардлагатай. Молекул бүр $\varepsilon = \frac{1}{2}kT$ энергитэй ба энэ байрлал дээр өөр молекултай сүүлчийн мөргөлтөө хийсэн гэж үзье. Энэ мөргөлт S хавтгайгаас чөлөөт замын дундаж урт λ –тай тэнцүү зай болно. Иймээс z тэнхлэгийн дагуу ирэх молекулд $T_1 = T(z - \lambda)$ температурт харгалзах энерги харгалзана. z тэнхлэгийн эсрэг чиглэлд нэвтрэх молекулын энергид $T_2 = T(z + \lambda)$ температур харгалзана. S талбайгаар z тэнхлэгийн эерэг чиглэлд нэвтрэх дулааны урсгал

$$\begin{aligned} q &= N(\langle \varepsilon_1 \rangle - \langle \varepsilon_2 \rangle) = \frac{1}{6}n \langle v \rangle S \left(\frac{1}{2}kT_1 - \frac{1}{2}kT_2 \right) = \\ &= \frac{1}{6}n \langle v \rangle S \frac{1}{2}k(T_1 - T_2). \end{aligned} \quad (12.15)$$

$$T_1 - T_2 = T(z - \lambda) - T(z + \lambda) =$$



$$= T(z) - \frac{dT}{dz} \lambda - T(z) - \frac{dT}{dz} \lambda = -\frac{dT}{dz} 2\lambda$$

болно.

$$q = -\frac{1}{6}n < v > S \frac{i}{2}k \frac{dT}{dz} 2\lambda = -\frac{1}{3} < v > \lambda \left(\frac{i}{2}kn \right) \frac{dT}{dz} S. \quad (12.16)$$

12.13 –р томъёоноос

$$\chi = \frac{1}{3} < v > \lambda \left(\frac{i}{2}kn \right)$$

$\frac{i}{2}R = \frac{i}{2}kN_A = C_V$ – тогтмол эзлэхүүнтэй үеийн 1 моль хийн дулаан багтаамж.

$$\frac{i}{2}kn = \frac{i}{2}k \frac{nm_0}{m_0} = \frac{i}{2}k \frac{\rho}{m_0} = \frac{i}{2} \frac{R}{N_A} \frac{\rho}{m_0} = \frac{i}{2} \frac{R\rho}{M} = \frac{C_V}{M} \rho = c_V \rho. \quad (12.17)$$

c_V – тогтмол эзлэхүүнтэй үеийн хувийн дулаан багтаамж. Тэгвэл хийн дулаан дамжууллын коэффициент

$$\chi = \frac{1}{3} < v > \lambda \rho c_V \quad (12.18)$$

болно.

12.1.5 Дотоод үрэлт

Шингэн эсвэл хийн 2 үеийн хоорондох үрэлтийн хүч

$$F = \eta \left| \frac{du}{dz} \right| S \quad (12.19)$$

байдаг. η – зуурамтгайн коэффициент.

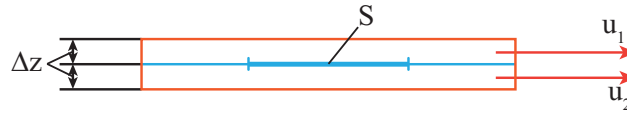
$\frac{du}{dz}$ – хий ба шингэний хурд үеүдийн хөдөлгөөний чиглэлд перпендикуляр z тэнхлэгийн дагуу яаж өөрчлөгдөхийг харуулна. Энэ нь туршлагын хууль болно. Ньютоны II хуулиар 2 үеийн хоорондын F хүч нь нэг үеэс нөгөө үе рүү нэгж хугацаанд шилжих импульс болно.

$$K = -\eta \frac{du}{dz} S. \quad (12.20)$$

K нь нэг үеэс нөгөө үед нэгж хугацаанд S талбайгаар шилжих импульс буюу S гадаргаар нэвтрэх импульсийн урсгал. Хасах тэмдэг нь импульс u хурд буурах чиглэл рүү урсаж байгааг илтгэнэ. Дотоод үрэлтийн хүч үүсэх шалтгааныг олохын тулд хийн Δz зузаантай шүргэлцэх 2 үеийг авч үзье. 2 үе u_1 ба u_2 хурдуудтай хөдөлнө гэж үзье. Молекул бүр нэгэн зэрэг 2 хөдөлгөөн хийнэ. Дундаж хурд нь $< v >$ дулааны хаос хөдөлгөөн, үүнээс олон дахин бага хэмжээтэй u хурдтай эмх цэгцтэй хөдөлгөөн. Үеүдийн импульсыг K_1 ба K_2 гэж үзье. Дулааны хөдөлгөөнөөр молекулууд нэг үеэс нөгөө үе рүү тасралтгүй шилжих учраас импульсууд өөрчлөгдөнө. Нэг секундэд нэг үеэс нөгөө үед S гадаргаар шилжих молекулын тоо

$$N = \frac{1}{6}n < v > S \quad (12.21)$$

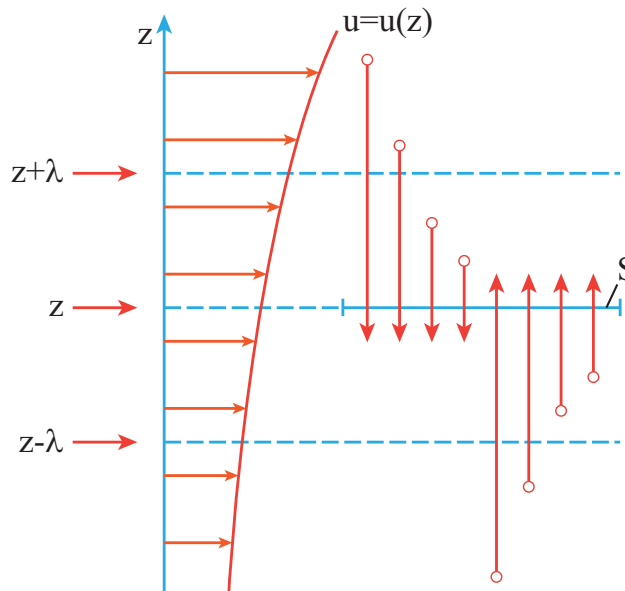
болно. Молекул нөгөө үе рүү шилжсэнээр энэ үеийн молекулуудтай мөргөлдөж нэг бол илүүдэл импульсээ шилжүүлэх эсвэл өөрийн импульсээ нэмэгдүүлнэ. Үүний дүнд хурдтай хөдлөх үеийн импульс багасч, удаан хөдөлж байгаа үеийн импульс өснө. Ингэж их хурдтай үед тоормозлох хүч, бага хурдтай үед хурдасгах хүч үйлчилнэ. 12.8 –р зурагт үзүүлсэн S гадаргаар нэгж хугацаанд 1 –р үеэс 2 –р үед $K = N(mu_1 - mu_2)$ импульс зөөгдөнө.



Зураг 12.8. Шингэний урсгалын үед хоорондын харьцалт

$$K = \frac{1}{6}n < v > Sm(u_1 - u_2). \quad (12.22)$$

Хийн бодит урсгалын үед хурд 2 үеийн зааг дээр огцом өөрчлөгдөхгүй аажмаар $u = u(z)$ хуулиар өөрчлөгдөнө (12.9-р зураг). S гадаргыг нэвтрэх молекул бүр mu импульстэй бөгөөд сүүлчийн мөргөлтөө хийсэн гэж үзье. Энэ мөргөлтөө S -ээс ерөнхийдөө чөлөөт замын дундаж λ -тэй тэнцүү зайд хийсэн гэе. Иймээс z тэнхлэгийн дагуу хөдлөх молекулуудын хурд $u_1 = u(z - \lambda)$ ба эсрэг зүгт хөдлөх молекулуудын хурд $u_2 = u(z + \lambda)$ болно.



Зураг 12.9. Хурдны координатын хамаарал

z тэнхлэгийн дагуу импульсын урсгал

$$\begin{aligned} K &= \frac{1}{6}n < v > Sm \left[u(z - \lambda) - u(z + \lambda) \right] = \\ &= -\frac{1}{6}n < v > Sm \frac{du}{dz} 2\lambda = -\left(\frac{1}{3} < v > \lambda \rho \right) \frac{du}{dz} S \end{aligned}$$

болох ба 12.20-той харьцуулбал $\eta = \frac{1}{3} < v > \lambda \rho$ нь зуурамтгайн коэффициент болно.



12.2 Бодит хий

12.2.1 Бодит хийн шинж чанар

Клапейроны тэгшитгэл нь ойролцоолсон тэгшитгэл болно. Энэ нь хангалттай бага даралтад тохирох ба даралт бага байх тусам сайн биелнэ. Даралт ихсэхэд хийн хуулиудаас (Бойль – Мариот, Гей – Люссак) зөрнө. 12.1 –р хүснэгтэд 1 моль N_2 азотын хувьд $0^\circ C$ температурт эзлэхүүн V болон pV үржвэрийг хэмжин тооцсон үр дүнг харуулсан. Хүснэгтээс харахад 100 атм даралтын үед эзлэхүүний утга онолын утгаас 7% зөрнө. Цааш даралтыг нэмэгдүүлэхэд хийн эзлэхүүний утга онолын утгаас илүү их зөрөх ба 1000 атм үед онолын утгаас 2 дахин их байна (12.1 –р хүснэгт). Энэ үр дүнгээс үзэхэд хангалттай их даралтад бодит хий идеал хийн төлөвийн үндсэн тэгшитгэлээс олсон гадны хүчээс нилээд бага хүчээр шахагдана. Туршлагаас үзэхэд бодит хий идеал хийгээс нилээд ялгаатай. Учир нь идеал хийн төлөвийн тэгшитгэлийг гаргахад зарим нөхцлийг тооцсон. Идеал хийд молекулууд харилцан үйлчлэлцэхгүй бөгөөд молекулуудыг материал цэг гэж үзсэнээр тэдгээрийн хэмжээ буюу эзлэхүүнийг тооцоогүй. Молекулуудын хоорондын харилцан үйлчлэлийг тооцоогүй нь мөргөлтийн хооронд тэдгээрт ямар ч хүч үйлчлэхгүй ба чөлөөтэй хөдөлнө гэсэн үг. Мөргөлдөх үед молекулууд хурдаа өөрчилж байгаа нь тэдгээрийн хооронд хүч үйлчилж байгааг харуулна. Иймээс молекулын хоорондын харилцан үйлчлэлийн хүч байх бөгөөд молекулууд мөргөлдөх буюу тэдгээрийн хоорондын зай маш бага болох үед энэ нь эрс өснө.

Хүснэгт 12.1: Бодит хийн P , V -н хамаарал

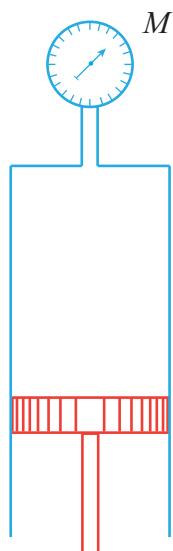
p , атм	$V \cdot 10^4$, м ³	$p \cdot V$, атм · м ³	p , атм	$V \cdot 10^4$, м ³	$p \cdot V$, атм · м ³
1	224	224	700	0.532	372
100	2.4	240	900	0.483	437
300	0.85	255	1000	0.460	461
500	0.625	322			

Молекулын эзлэхүүнийг тооцохгүй бол төлөвийн тэгшитгэлд байгаа савны эзлэхүүн V нь молекулын хүрч болох орон зай болно. Молекулууд мөргөлдөх процессийн үр дүнгээс бид энэ ойлголтоос татгалзах хэрэгтэй болсон. Өөрөөр хэлбэл, молекулууд тодорхой хэмжээтэй. Туршлагаас энэ хэмжээ нь 10^{-10} м орчим эрэмбэтэй байдаг. Иймээс идеал хийн онол нь ойролцоолсон онол болно. Ердийн атмосферын даралтын үед молекулуудын хоорондын дундаж зай тэдгээрийн хувийн хэмжээнээс 10 дахин их байна. Молекулуудын эзлэх нийт эзлэхүүн хийн эзлэх эзлэхүүнээс 2000 дахин бага байна. Энэ нөхцөлд (түүнээс ч бага даралтад) молекулын эзлэхүүн, тэдгээрийн хоорондын харилцан үйлчлэлийг тооцохгүй байж болно. Гэвч 100 атм даралттай үед молекулуудын хувийн хэмжээнээс 2 дахин их байх зайтай болох учраас молекулуудын эзлэх эзлэхүүн хийн эзлэхүүнээс 20 дахин бага болно. Энэ үед молекулуудын эзлэхүүнийг тооцохгүй байж болохгүй бөгөөд харилцан үйлчлэлийг зөвхөн мөргөлдөх үед явагдана гэж үзэхгүй.

Хийг шингэрүүлэх

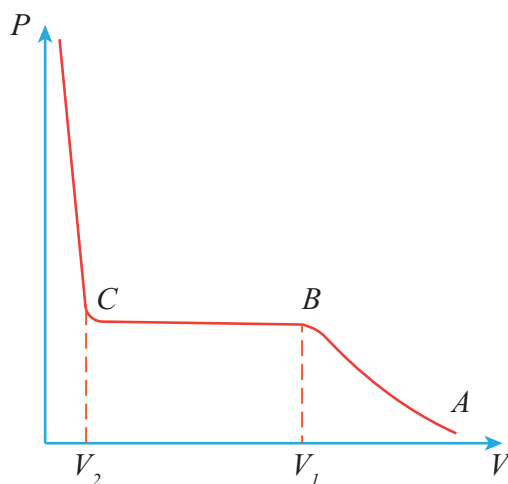
Даралт ба температурын тодорхой утганд хий конденсацлана. Өөрөөр хэлбэл, шингэн төлөвт шилжинэ. Энэ үзэгдэл идеал хийн төлөвийн тэгшитгэлээс гарахгүй. Туршилт хийж үзье. 12.10 –р зурагт үзүүлснээр хийг хөдлөгч бүлүүр бүхий саванд байна гэж үзье. Температурыг тогтмол байлгана. Бүлүүрийг дээш хөдөлгөхөд хийн эзлэхүүн багасч даралт нь ихэснэ.

Бүлүүр дээшлэх тутам хийн эзлэхүүн багасч эхэндээ даралт эзлэхүүнд урвуу пропорционалиар өсөх ба дараа нь удаан өснө. Эцэст нь даралт хязгаарын тодорхой утганд



Зураг 12.10. Бүлүүрт цилиндр

хүрмэгц бүлүүр цаашдаа өргөгдсөн ч даралт өөрчлөгдөхгүй болно. Энэ үед бүлүүрийн гадарга болон савны хананд шингэний дусал үүснэ. Цаашид бүлүүрийг дээш хөдөлгөхөд бүлүүр дээрх шингэний хэмжээ ихэсч шингэн дээрх хийн хэмжээ багасна. Даралт өөрчлөгдөхгүй байгааг манометр үзүүлнэ. Энэ нь бүлүүр ба савны ханын хоорондох эзлэхүүн шингэнээр бүрэн дүүртэл үргэлжилнэ. Үүний дараа бүлүүрийг өргөхөд шингэнийг шахах бөгөөд эзлэхүүнийг бага хэмжээгээр багасгахад их даралт шаардагдана. Учир нь шингэний шахагдах чанар бага байдаг. Хийг шахах энэ процессийг изотермийн графикаар үзүүлье. Ординат тэнхлэгийн дагуу даралт, абцисс тэнхлэгийн дагуу молийн эзлэхүүн буюу 1 моль бодисын эзлэхүүнийг авъя. 12.11 –р зурагт үүнийг үзүүлэв. Хийн хувийн эзлэхүүн хангалттай их үед (бага нягттай) эзлэхүүн багасахад даралт ихэснэ (Муруйн AB хэсэг). Энэ нь эзлэхүүн V_1 болтол үргэлжилнэ. Эзлэхүүнийг цааш V_2 хүртэл багасгахад даралт өөрчлөгдөхгүй. V_2 эзлэхүүнээс эхлэн эзлэхүүнийг багасгахад даралт эрс өснө. V_1 эзлэхүүнд харгалзах B цэгт конденсац эхлэх ба эзлэхүүн V_2 болоход бүх хий шингэн төлөвт шилжинэ. Эцэст нь V_2 –оос цааш эзлэхүүнийг багасгахад даралт эрс өсч байгаа нь шингэнийг шахаж байгааг харуулна.



Зураг 12.11. Бодит хийн изотерм

BC хэсэгт харгалзах даралт ба эзлэхүүний утгуудад савны нэг хэсэг нь шингэнээр



, нэг хэсэг нь хийгээр дүүргэгдэх бөгөөд үүнийг ханасан уур гэнэ. BC хэсгийн ординат нь ханасан уурын даралт болно. $20^\circ C$ температурт усны ханасан уурын даралт 17.5 мм.м.у.б. Усны уурын молийн эзлэхүүнийг идеал хийн төлөвийн тэгшитгэлээс олж болно.

$$pV = RT \quad V = \frac{RT}{p} = \frac{8.31 \cdot 293}{17.5 \cdot 1.33 \cdot 10^2} = 1.04 \text{ м}^3/\text{моль}.$$

Усны молийн эзлэхүүн $1.8 \times 10^{-5} \text{ м}^3$. Иймээс уурын молийн эзлэхүүнийг усны молийн эзлэхүүнд харьцуулсан харьцаа $\frac{V_1}{V_2} \approx 60000$. Иймээс 12.11 –р зургийн $20^\circ C$ температурын изотермийг усны хувьд харуулах нь масштабын хувьд хүндрэлтэй. Илүү өндөр температурт $\frac{V_1}{V_2}$ харьцаа багасах боловч $100^\circ C$ температурт 1700 байна. Илүү өндөр температурт V_1 ба V_2 ялгаа улам багасна. Энэ нь ханасан уурын нягт $\frac{\mu}{V_1}$ температур өсөхөд ихэсч, шингэний нягт $\frac{\mu}{V_2}$ багасч байгааг харуулна. 12.2 –р хүснэгтээс харахад $647.3 K$ –д усны

Хүснэгт 12.2: Янз бүрийн даралт, температур дахь ус ба усны ханасан уурын нягт

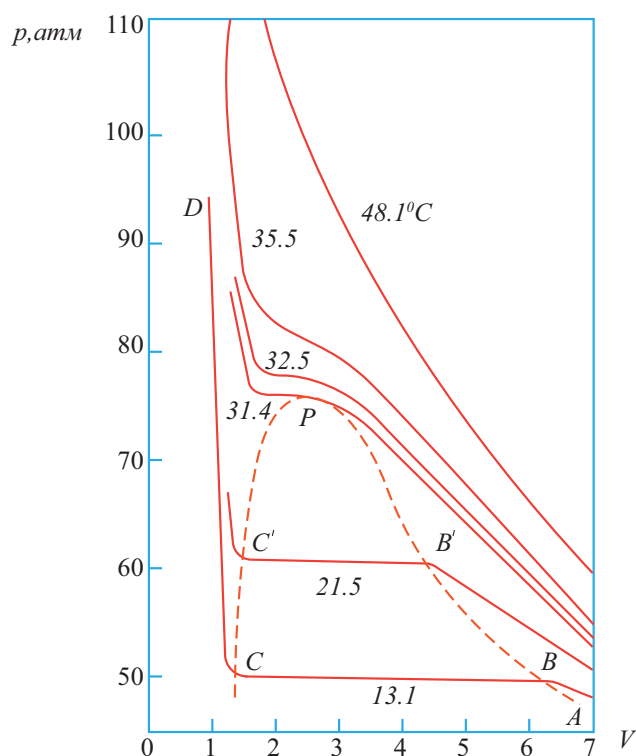
Температур, К	Даралт, бар	Уурын нягт, кг/м ³	Усны нягт, кг/м ³
273.15	0.006	$4 \cdot 10^{-3}$	999.9
323.15	0.122	$8.3 \cdot 10^{-2}$	988.0
373.15	1.013	0.6	958.0
423.15	4.750	2.5	917.0
473.15	15.54	8.0	863.0
523.15	39.76	19.9	799.0
573.15	85.88	46.2	712.0
623.15	165.34	113.6	575.0
647.25	217.72	329.0	329.0

нягт ба ханасан уурын нягт адилхан болж байна. Энэ температурт шингэн ба түүний ханасан уурын ялгаа арилна. $647.3 K$ –ээс дээш температурт ус ердийн хийтэй адил болох ба даралт ихсэхэд эзлэхүүн багасна. Нэгэн зэрэг орших хий ба шингэн төлөвийн оронд хийн төлөв үүсэх ба өндөр даралтанд нягт нь шингэний нягттай ижил буюу түүнээс ч их байна. Энэ нь зөвхөн усанд биш бүх бодист хамаарна. Бодис бүрт хий ба шингэний ялгаа арилах температур байдаг бөгөөд үүнээс цааш яаж ч шахсан бодис нэгэн төрөл байна. Энэ температурыг **критик температур** гэнэ.

Янз бүрийн бодисууд өөр өөр критик температуртай. Ус $647.3 K$, азот $126.0 K$, хүчилтөрөгч $154.3 K$ гэх мэт. Нүүрсхүчлийн изотермийг 12.12 –р зурагт үзүүлэв. $13.1^\circ C$ температурт харгалзах изотермийг хувийн эзлэхүүн ихтэй талаас буюу баруун талыг авч үзье. Энэ хэсэгт даралтыг ихэсгэхийн тулд эзлэхүүнийг багасгах шаардлагатай (AB хэсэг). Гэхдээ Клапейроны тэгшитгэлийнхээс илүү босоо байна.

49 атм даралттай болоход нүүрсхүчлийн хийн конденсац эхэлнэ. Энэ үед даралт хэвээр байх боловч шингэн төлөвт шилжиж байгаагийн үр дүнд хийн эзлэхүүн багасна. Энэ нь изотермийн BC хэвтээ хэсэгт харгалзана. C цэгт хий бүрэн конденсацлах ба үүний дараа изотерм огцом босно. Энэ нь нүүрсхүчлийн хий биш, шингэн нүүрсний хүчил шахагдаж байгааг харуулна (бусад шингэнтэй адил $\frac{1}{V} \frac{dV}{dP}$ маш бага).

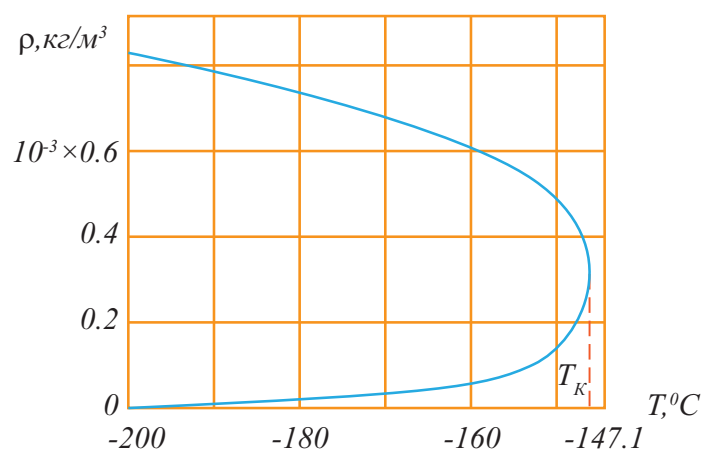
Илүү өндөр температурт харгалзах изотермүүдийн хувьд $\frac{V_1}{V_2}$ харьцаа багасна. Графикт BC хэвтээ хэсэг улам богиносно. Шингэний хувийн эзлэхүүн ба уурын хувийн эзлэхүүн хоорондоо ойртоно. Эхнийх нь температур өсөхөд ихсэх ба сүүлчийнх нь багасна. Эцэст нь $71.4^\circ C$ үед (критик температур) муруй хэвтээ хэсэг алга болно. Нугарлын P цэг дээр шингэн ба уурын хувийн эзлэхүүнүүд тэнцэнэ. Энэ температур дахь



Зураг 12.12. Нүүрс хүчлийн хийн изотерм

изотермийг **критик изотерм** гэдэг.

Критик температураас их температурт ямар ч даралтад шингэн үүсэхгүй. Даралт ихсэхэд эзлэхүүн л багасна (нягт ихэснэ). Критик температураас их температурт нүүрсний хүчлийн изотерм идеал хийгээс ялгарахгүй. Өөр нэг графикаар үүнийг бас үзүүлж болно. 12.13 –р зурагт шингэн азотын ба түүний ханасан уурын нягт ρ –г температураас хамааруулан үзүүлэв. Муруйг харахад температур ихсэхэд шингэн азотын нягт багасах ба уурын нягт ихэснэ. Критик температурт (-147.1°C) хоёр нягтын утга тэнцэнэ. Үүнд харгалзах хувийн эзлэхүүнийг критик эзлэхүүн V_k гэх ба даралтыг критик даралт гэнэ. p_k , V_k , T_k – энэ 3 параметр бодисын критик төлөвийг тодорхойлно.

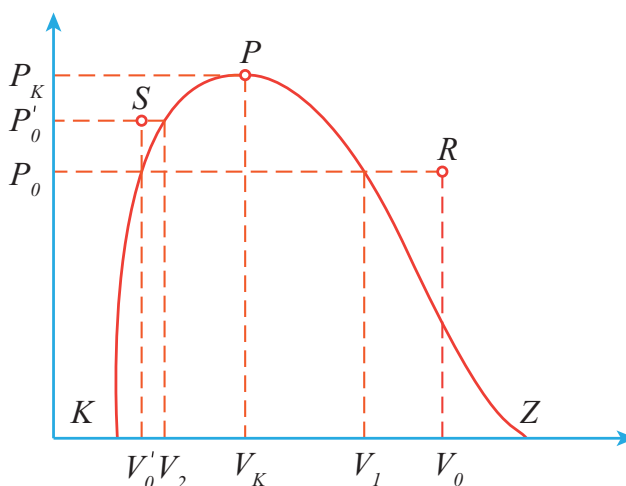


Зураг 12.13. Азотын нягт температурын хамаарал

12.2.2 Фазын шилжилт

Хий конденсацлах үед адил температур ба даралтын үед нэг бодис 2 өөр төлөвт орших боломжтой нь харагдаж байна. Төлөвүүд шинж чанараараа ялгаатай. Тухайлбал, энэ үед нягтаараа ялгаатай. Систем хоорондоо хиллэх нэгэн төрлийн хэсгүүдэд зааглагдаж байвал энэ хэсгүүдийг системийн фазууд гэдэг. Тухайн температур ба даралтанд бодисын хоёр буюу түүнээс дээш фаз зэрэгцэн орших ба фаз дахь массууд өөрчлөгдөхгүй бол **фазын тэнцвэр** гэдэг. Бодис нэг төлөвөөс (фазаас) нөгөө төлөвт шилжихийг **фазын шилжилт буюу фазын хувирал** гэдэг.

Хийн конденсац эсвэл түүний урвуу шингэн хийд шилжих процесс (уурших) фазын шилжилтийн жишээ болно. Бодисын өөр нэг төлөв хатуу төлөв болно. Хий эсвэл шингэн хатуу төлөвт шилжих фазын шилжилтүүд байна. Шингэн – уур (эсвэл уур – шингэн)-ын фазын шилжилтийг авч үзье. Изотермийн муруйнууд дээрх (12.12 –р зураг) уур шингэнд ба шингэн ууранд шилжих B, B', \dots ба C, C', \dots цэгүүдийг холбовол максимум бүхий муруй үүснэ (12.14 –р зураг). PZ муруйн баруун талд орших P_0, V_0 координаттай



Зураг 12.14. $P-V$ диаграм дээрх фазын шилжилтийн муж

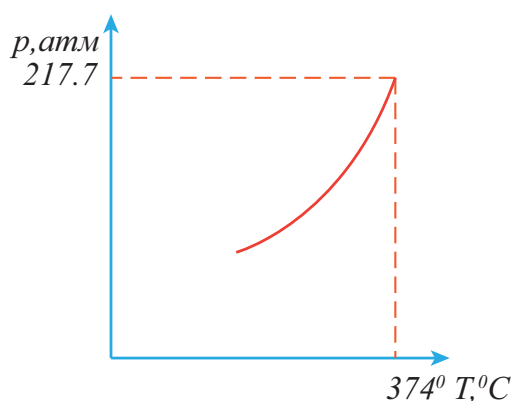
аливаа R цэг хийн төлөвт харгалзана. Учир нь V_0 хувийн эзлэхүүн энэ даралттай үед шингэнд шилжих эзлэхүүнээс их байна. Яг үүнтэй адил PK салааны зүүн талд байх аливаа P'_0, V'_0 координаттай S цэг шингэн төлөвт харгалзана. V'_0 хувийн эзлэхүүн конденсац дуусах үеийн хувийн эзлэхүүнээс бага байна. KPZ муруйн дунд байх цэгүүд 2 фаз буюу шингэн ба ханасан уур нэгэн зэрэг орших төлөвт харгалзана. P цэг критик төлөвт харгалзана. P_k ба V_k нь критик даралт, эзлэхүүн болно (12.14 –р зураг).

Бодисыг хийн төлөвөөс шингэн төлөв рүү шилжүүлэхийн тулд тухайн температурт түүний даралтыг ихэсгэдэг. Хэрэв температур нь T_k критик температураас их бол түүнийг эхлээд хөргөх шаардлагатай. Гэвч ийм шилжилтийг хоёр фазын мужийг алгасуулан хийж болно. Өөрөөр хэлбэл, хийг шингэнд шилжүүлэхэд ямар нэг агшинд хоёр фаз орших төлөв үүсэхгүй гэсэн үг. Жишээлбэл, 12.14-р зурагт хийг критик температураас дээш температуртай болтол халааж дараа нь V'_0 эзлэхүүнтэй болтол шахна. Эцэст нь тогтмол эзлэхүүнд T_0 температуртай болтол нь хөргөх ба даралт нь P_0 болно. Ингэж хийг шингэнд шилжүүлэхдээ 2 фазын төлөвийг “тойрох” буюу шингэн ба хий ялгарах төлөвгүйгээр явуулж болно.



12.2.3 Фазын диаграмм

Тодорхой даралт температурт шингэн ба түүний ханасан уурын хооронд тэнцвэр тогтоно. Аль нэг хэмжигдэхүүн нь тухайлбал температур өөрчлөгдөхөд даралт нь мөн өөрчлөгдөхийг 12.15 –р зурагт усны ханасан уурын даралтаар үзүүлэв. Энэ муруйнаас зүүн цэгт байх цэгүүд шингэн төлөвт, баруун талд байх цэгүүд хийн фазад харгалзана. Эндээс муруйгаас баруун талд байгаа цэгт харгалзах төлөвийн температурыг даралт тогтмол үед бууруулбал конденсацлана. Үүнтэй адил муруйгаас зүүн талд төлөвийн температурыг тогтмол даралтад ихэсгэвэл уур үүснэ. Муруй дээр байгаа цэгүүдэд л фазын тэнцвэр буюу шингэн ба уур нэг зэрэг оршино. Энэ муруйг фазын муруй гэдэг. Энэ муруй критик температураас цааш үргэлжлэхгүй.



Зураг 12.15. Ханасан уурын даралт температурын хамаарал

12.2.4 Ван – Дер – Ваальсын тэгшитгэл

Өндөр даралттай хийн төлөв болон хий – шингэнд шилжих фазын шилжилт Клапейроны тэгшитгэлээр тодорхойлогдохгүй. Энэ тэгшитгэлийг ямар ч даралттай үеийн бодит хийн төлөв болон хийн төлөвөөс шингэн төлөвт шилжих шилжилтийг тодорхойлж болохоор сайжруулж өөрчлөх шаардлага гарсан. Үүний тулд хийн молекулуудыг эзлэхүүнтэй гэж тооцох ба молекулуудыг хоорондоо харилцан үйлчлэлцэнэ гэж үзсэн. Ийм тэгшитгэлийг 1873 онд Ван – Дер – Ваальс бичсэн.

Молекулуудын түлхэлцлийг тооцох

$$pV = RT. \quad (12.23)$$

1 моль хийн хувьд бичсэн идеал хийн 12.23 тэгшитгэлд V нь хий байгаа савны эзлэхүүн болно. Энэ эзлэхүүний аль ч цэг дээр молекул байж болно. Идеал хийн хувьд бөөмийг цэг гэж үзэх тохиолдолд савны эзлэхүүн ба молекул байж болох эзлэхүүний хооронд ялгаа байхгүй. Учир нь молекулууд бие биедээ саад учруулахгүйгээр хөдөлнө. Бодит хийд молекул бүр тодорхой эзлэхүүнтэй учраас эзлэхүүний энэ хэсэгт бусад молекул байх боломжгүй. Үүнийг тооцохын тулд савны эзлэхүүнээс энэ эзлэгдсэн хэсгийн эзлэхүүнийг хасах хэрэгтэй. Үүнийг b хэмжээтэй гэж үзвэл

$$p(V - b) = RT \quad (12.24)$$

болно.



Молекулуудын таталцлыг тооцох

Молекулуудын хооронд түлхэлцлийн хүчнээс гадна таталцлын хүч үйлчилнэ. Энэ хүчний үйлчлэлээр савны хананд учруулах даралт идеал хийн учруулах даралтаас бага байна. Савны орчимд байгаа молекулын хувьд түүний нэг талд байгаа молекулын тоо нөгөө талын (ханын тал) молекулын тооноос их. Иймээс үр дүнгийн хүч нь хийн дотоод руу чиглэнэ. Иймээс даралт нь Δp –ээр багасна.

$$p = \frac{RT}{V-b} - \Delta p \quad \text{буюу} \quad p + \Delta p = \frac{RT}{V-b}.$$

Савны хананы гадаргын үеийн молекулуудад хийн зүгээс учруулах даралт үеийн нэгж гадаргад байгаа бүх молекулд үйлчлэх хүчтэй тэнцүү. Энэ хүч молекулын концентраци n –тэй пропорциональ. Нөгөө талаас энэ хүч үйлчлэх үеийн молекулын тоо n -д пропорциональ. Иймээс $\Delta p \approx n^2$. n нь эзлэхүүнд урвуу пропорциональ учраас $\Delta p = \frac{a}{V^2}$ болно. a – пропорционалын коэффициент. V – хийн эзлэхүүн. Иймээс молекулуудын хоорондын таталцлын хүчийг тооцсон хийн даралт

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

болно.

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V-b) = RT. \quad (12.25)$$

Үүнийг Ван – Дер – Ваальсын тэгшитгэл гэдэг. Энэ тэгшитгэл нь нэг моль хийн тэгшитгэл болно. Ямар ч хэмжээтэй хийн хувьд

$$\left(p + \nu \frac{a}{V^2}\right)(V-b) = \nu RT \quad (12.26)$$

болно.