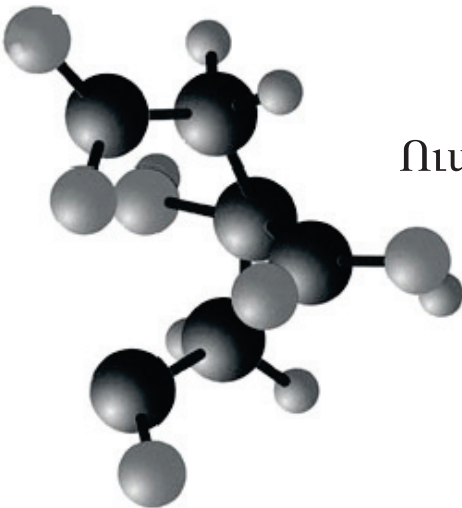


Վ. Բարխուդարյան

ՄՈԼԵԿՈՒԼԱՅԻՆ

ՖԻԶԻԿԱ



Ուսումնական ձեռնարկ

Երկրորդ վերամշակված
հրատարակություն

Երևան-2014

ԵՐԵՎԱՆԻ ՊԵՏԱԿԱՆ ՀԱՄԱԼՍԱՐԱՆ

Վ. ԲԱՐԽՈՒԴԱՐՅԱՆ

Մոլեկուլային ֆիզիկա

ՈՒՍՈՒՄՆԱԿԱՆ ՁԵՌՆԱՐԿ

Երկրորդ վերամշակված հրատարակություն

ԵՐԵՎԱՆ

ԵՊՀ ՀՐԱՏԱՐԱԿՉՈՒԹՅՈՒՆ

2014

ՀՏԴ 539.19(07)
ԳՄԴ 22.36 ց7
Բ 358

*Տպագրության է երաշխավորվել ԵՊՀ
ֆիզիկայի և ռադիոֆիզիկայի ֆակուլտետ-
ների խորհուրդների կողմից*

ԲԱՐԽՈՒԴԱՐՅԱՆ Վ. Գ.
Բ 358 Մոլեկուլային ֆիզիկա: Ուսումնական ձեռնարկ/ Վ.
Բարխուդարյան; - Երկրորդ վերամշակված
հրատարակություն.- Եր.: ԵՊՀ հրատ., 2014.- 332 էջ:

Ձեռնարկում հիմնականում շարադրված են մոլեկուլային ֆիզիկա-
յի այն հարցերը, որոնք նախատեսված են ԵՊՀ ֆիզիկայի և ռադիոֆի-
զիկայի ֆակուլտետներում այդ դասընթացի դասավանդման ավանդա-
կան ծրագրերում:

Ձեռնարկի կառուցվածքը թույլ է տալիս այն օգտագործել մաս
ԵՊՀ այլ բնագիտական ֆակուլտետներում և հանրապետության մյուս
բուհերում:

ՀՏԴ 539.19(07)
ԳՄԴ 22.36 ց7

ISBN 978-5-8084-1847-9

© ԵՊՀ հրատարակչություն, 2014
© Բարխուդարյան Վ., 2014

Բ Ո Վ Ա Ն Դ Ա Կ ՈՒ Թ Յ ՈՒ Ն

ՆԵՐԱԾՈՒԹՅՈՒՆ.

**ՍՈՒԵԿՈՒԼԱՅԻՆ ՀԱՄԱԿԱՐԳԵՐԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՍԱՆ ՅՈՒՐԱ-
ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ7**

**Գլուխ 1. ՀԱՄԱՈՈՏ ՏԵՂԵԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԴԱՍԸՆԹԱՑՈՒՄ
ԿԻՐԱՌՎՈՂ ՄԱԹԵՄԱՏԻԿԱԿԱՆ ԱՊԱՐԱՏԻ ՎԵՐԱԲԵՐՅԱԼ 14**

1.1. Հավանականություն: Հավանականության խտություն:
Հավանականության նորմավորման պայմանը:
Հավանականությունների տեսության թեորեմները:
Միջին արժեք: Դիսպերսիա 14

Խնդիրների լուծման օրինակներ 23

1.2. Պուասոնի ինտեգրալը..... 27
1.3. Կոմբինատորիկայի տարրերը 31
1.4. Ստիվլինգի բանաձևը 32
1.5. Լրիվ դիֆերենցիալ..... 33

**Գլուխ 2. ՍՈՒԵԿՈՒԼՆԵՐ: ԴՐԱՆՑ ԿԱՌՈՒՑՎԱԾՋԸ:
ՄԻՋՍՈՒԵԿՈՒԼԱՅԻՆ ՓՈՒՆԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ:
ՆՅՈՒԹԻ ՖԻԶԻԿԱԿԱՆ ՎԻՃԱԿՆԵՐ 36**

2.1. Մոլեկուլների կառուցվածքը 38
2.2. Ատոմների և մոլեկուլների զանգվածները: Նյութի քանակ 45

Խնդիրների լուծման օրինակներ..... 48

2.3. Միջմոլեկուլային փոխազդեցություններ 49
2.4. Նյութի ագրեգատային և փուլային վիճակները 60

**Գլուխ 3. ՍՈՒԵԿՈՒԼԱՅԻՆ ՀԱՄԱԿԱՐԳԻ ՄԻԿՐՈՍԿՈՊԱԿԱՆ
ԵՎ ՄԱԿՐՈՍԿՈՊԱԿԱՆ ՎԻՃԱԿՆԵՐԸ:
ԿԱՊԸ ԴՐԱՆՑ ՄԻՋԵՎ: ԷՆՏՐՈՊԻԱ 65**

3.1. Մոլեկուլային համակարգ: Իդեալական գազը որպես
պարզագույն մոլեկուլային համակարգ 65
3.2. Կապը մոլեկուլային համակարգի մակրո- և միկրովիճակների
միջև: Ջերմադինամիկական հավանականություն: Էնտրոպիա 68

Գլուխ 4. ՄՈԼԵԿՈՒԼԱՅԻՆ-ԿԻՆԵՏԻԿ ՏԵՍՈՒԹՅԱՆ ՀԻՄՈՒՆՔՆԵՐԸ.....	76
4.1. Գազի ճնշումը մոլեկուլային-կինետիկ տեսության տեսանկյունով.....	77
4.2. Ջերմաստիճան	81
4.3. Էներգիայի բաշխումն ըստ ազատության աստիճանների	89
4.4. Իդեալական գազի օրենքները.....	93
<i>Խնդիրների լուծման օրինակներ.....</i>	<i>97</i>
4.5. Գազի մոլեկուլների բաշխումն ըստ արագությունների: Մաքսվելի բաշխումը	100
<i>Խնդիրների լուծման օրինակներ</i>	<i>113</i>
4.7. Իդեալական գազի մոլեկուլների բաշխումն ըստ բարձրության համասեռ գրավիտացիոն դաշտում: Բոլցմանի բաշխումը.....	115
4.8. Բրոունյան շարժում	121
Գլուխ 5. ՋԵՐՄԱԴԻՆԱՄԻԱ.....	127
5.1. Աշխատանքը ջերմադինամիկայում	131
5.2. Ջերմադինամիկայի առաջին սկզբունքը	135
5.3. Ջերմունակություն.....	138
5.4. Կապը իդեալական գազերի ջերմունակությունների միջև: Մայերի հավասարումը: Իդեալական գազի ջերմունակությունը	140
5.5. Պրոցեսներն իդեալական գազերում	144
<i>Խնդիրների լուծման օրինակներ.....</i>	<i>150</i>
5.6. Գազերի ջերմունակությունների հարաբերության փորձնական որոշումը	151
5.7. Իդեալական գազի էնտրոպիան: Էնտրոպիայի փոփոխությունն իդեալական գազի զանազան պրոցեսներում	152
<i>Խնդիրների լուծման օրինակներ</i>	<i>157</i>

5.8. Ցիկլիկ պրոցեսներ: Ջերմային մեքենաներ: Ջերմադինամիկայի երկրորդ սկզբունքը	162
5.9. Կառնոյի ցիկլը: Կառնոյի ցիկլի ՕԳԳ-ն	171
<i>Խնդիրների լուծման օրինակներ</i>	174
5.10. Իրական ջերմային մեքենայի օգտակար գործողության գործակիցը	178
5.11. Կառնոյի թեորեմը	179
5.12. Ջերմաստիճանի ջերմադինամիկական սանդղակ	182
5.13. Բացասական ջերմադինամիկական ջերմաստիճաններ	184
5.14. Կառնոյի երկրորդ թեորեմը: Կլաուզիուսի անհավասարությունը: Էնտրոպիա: Ջերմադինամիկայի երկրորդ սկզբունքը	186
5.15. Ջերմադինամիկական պոտենցիալներ	194
5.16. Ջերմադինամիկական հավասարակշռության պայմանները	198
Գլուխ 6. ՎԱՆ-ԴԵՐ-ՎԱԱԼՄԻ ԳԱՋ	201
6.1. Անցումը գազայինից հեղուկ վիճակի: Փորձարարական իզոթերմներ	202
6.2. Կլապեյրոնի-Կլաուզիուսի հավասարումը: Փուլային դիագրամ	210
6.3. Վան-դեր-Վաալսի հավասարումը	213
6.4. Վան-դեր-Վաալսի հավասարման իզոթերմները: Մետաստաբիլ վիճակներ: Կրիտիկական պարամետրերի որոշումը	218
<i>Խնդիրների լուծման օրինակներ</i>	223
6.5. Համապատասխան վիճակների օրենքը	227
6.6. Վան-դեր-Վաալսի հավասարման համեմատումը փորձնական տվյալների հետ	228
6.7. Վան-դեր-Վաալսի գազի ներքին էներգիան	229
6.8. Ջոուլի-Թոմսոնի էֆեկտը	230
6.9. Գազերի հեղուկացումը	238
6.10. Ջերմադինամիկայի երրորդ սկզբունքը	240
Գլուխ 7. ՀԵՂՈՒԿՆԵՐ	242
7.1. Մակերևութային լարվածություն	242
7.2. Հավասարակշռության պայմանը հեղուկ-հեղուկ և հեղուկ-պինդ մարմին բաժանման սահմանում: Թրջող և չթրջող հեղուկներ	246

7.3. Ծնշումը հեղուկի կոր մակերևույթի տակ: Լապլասի բանաձևը: Մազանոթային երևույթներ	248
7.4. Հեղուկների գոլորշիացումը և եռումը	251
7.5. Հեղուկ լուծույթներ	255
7.6. Հեղուկ լուծույթների եռումը	261
7.7. Օսմոտիկ ճնշում	264
7.8. Հեղուկների կառուցվածքը: Հեղուկ բյուրեղներ	266
Գլուխ 8. ՊԻՆԴ ՄԱՐՄԻՆՆԵՐ	274
8.1. Բյուրեղների կառուցվածքը	274
8.2. Բյուրեղների համաչափությունը	277
8.3. Պինդ մարմինների մեխանիկական հատկությունները	282
8.4. Պինդ մարմնի ջերմունակությունը	285
8.5. Բյուրեղացում և հալում	290
8.6. Պոլիմերներ	294
Գլուխ 9. ՓՈԽԱՆՑՄԱՆ ԵՐԵՎՈՒՅԹՆԵՐ	311
9.1. Փոխանցման պրոցեսների տեսակները	311
9.2. Մոլեկուլային շարժման կինեմատիկական բնութագրերը	312
<i>Խնդիրների լուծման օրինակներ</i>	319
9.3. Փոխանցման երևույթները գազերում	320
9.4. Դիֆուզիան տարբեր մոլեկուլները բաղկացած գազերում	325
9.5. Փոխանցման երևույթները պինդ մարմիններում	328
9.6. Փոխանցման երևույթները հեղուկներում	329
Օգտագործված գրականության ցանկ	331

Ն Ե Ր Ա Ծ ՈՒ Թ Յ ՈՒ Ն

ՄՈՒԵԿՈՒՐԱՅԻՆ ՀԱՄԱԿԱՐԳԵՐԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐ ՄԱՆ ՅՈՒՐԱՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Ֆիզիկայի «մեխանիկա» բաժնում ուսումնասիրվում են այնպիսի նյութական մարմինների մեխանիկական շարժումները, որոնք կարող են մոդելավորվել *նյութական կետ* և *բացարձակ պինդ մարմին* հասկացությունների միջոցով: Դա նշանակում է, որ առաջին դեպքում հաշվի չեն առնվում մարմնի ներքին կառուցվածքը և չափերը, իսկ երկրորդ դեպքում՝ դրանց հաշվառումը հանգեցնում է սոսկ նյութական մարմնի խտության հաշվառմանը մասնավոր դեպքի համար, երբ այն հաստատուն է: Հետևաբար՝ երկրորդ դեպքում ևս հաշվի չի առնվում նյութական մարմնի ներքին կառուցվածքը:

Այսինքն՝ մարմինների մեխանիկական շարժումն ուսումնասիրելիս կարելի է անտեսել նրանց ներքին կառուցվածքը և լիովին բավարարվել միայն այն հանգամանքով, որ դրանք օժտված են որոշակի զանգվածով և չափերով: Մինչդեռ բնության շատ երևույթների պարզաբանման համար էական է նյութի ներքին կառուցվածքը:

Ներկա դասընթացում կպարզաբանվեն նյութի կառուցվածքի վերաբերյալ որոշ հարցեր, որոնք ավելի են խորացվում ֆիզիկայի հետագա բաժինների ուսումնասիրության ժամանակ:

Մոլեկուլային ֆիզիկայի հիմնական խնդիրն է շարժման մոլեկուլային ձևի վերաբերյալ պատկերացումների հիման վրա մեկնաբանել՝

- *նյութի ֆիզիկական հատկությունները զազային, հեղուկ և պինդ վիճակներում,*
- *այդ վիճակներից մեկից մյուսին անցնելու օրինաչափությունները,*
- *արտաքին գործոնների ազդեցությամբ նյութում տեղի ունեցող ֆիզիկական պրոցեսները:*

Այդ ընթացքում պետք է յուրացվեն այնպիսի մեթոդներ, որոնք

հնարավորություն են ընձեռում հետագոտել մեծ թվով մարմիններից բաղկացած համակարգերը և դրանց համապատասխան հատկությունները:

Մոլեկուլային ֆիզիկայում նյութի հատկություններն ուսումնասիրվում են նյութի կառույցի մոլեկուլային-կիմետիկական տեսության հիման վրա, որի հիմնական դրույթները երեքն են՝

- *բոլոր նյութերը բաղկացած են փոքրագույն մասնիկներից, որոնք միմյանցից բաժանված են միջմոլեկուլային հեռավորություններով,*
- *նյութի բաղադրիչ մասնիկները գտնվում են անընդհատ քառսային շարժման վիճակում, որի ինտենսիվությունը կախված է նյութի ջերմաստիճանից,*
- *մասնիկները փոխազդում են էլեկտրամագնիսական բնույթի ձգողական և վանողական ուժերով:*

Հետազոտությունները կիրականացվեն **նյութական մարմին** մոդելի օգտագործմամբ: Այն իրենից ներկայացնում է ատոմների և մոլեկուլների համախումբ, որոնք անընդհատ շարժվում և փոխազդում են միմյանց հետ որոշակի օրինաչափություններով: Հայտնի են ատոմների և մոլեկուլների հատկությունները ևս՝ ժամանակակից քվանտային մեխանիկական հնարավորություն է ընձեռում լիովին պարզաբանել դրանք: Կախված դիտարկվող խնդրի պահանջներից, ատոմներն ու մոլեկուլները ևս կարող են մոդելավորվել զանազան ձևերով՝ մի դեպքում որպես նյութական կետեր, այլ դեպքում՝ որպես բացարձակ պինդ մարմիններ, երրորդում կարող է կարիք առաջանալ հաշվի առնել նրանց ներքին կառուցվածքը ևս:

Սկզբունքորեն ատոմների և մոլեկուլների փոխազդեցությունները և շարժման օրինաչափությունները ևս հայտնի են: Մի դեպքում այդ շարժումները դիտվում են դասական ձևով՝ որպես նյութական կետերի և պինդ մարմինների շարժումներ, այլ դեպքերում կարիք է լինում հաշվի առնել միկրոմասնիկների շարժման համար բնորոշ քվանտային

յուրահատկությունները: Այսպիսով՝

***նյութական մարմին կհամարենք ատոմների և մոլեկուլների այն-
պիսի համախումբը, որի հատկությունները, ինչպես նաև շարժման
և փոխազդեցության օրենքները հայտնի են:***

Մոլեկուլային համակարգերի ուսումնասիրման համար մենք առայժմ տիրապետում ենք մի մեթոդի՝ այն, ինչ կիրառել ենք մեխանիկայում, և որն իրավամբ անվանվում է **դինամիկական**: Վերջինիս էությունն այն է, որ որոշվում են մեխանիկական շարժում կատարող մարմնի դիրքը և արագությունը ժամանակի ցանկացած պահին: Իհարկե, մոլեկուլային համակարգի ամենաբովանդակալից նկարագրման արդյունքը կլինի այն, որ որոշեն յուրաքանչյուր մասնիկի դիրքը և արագությունը ժամանակի ցանկացած պահին: Սակայն մման տեղեկատվություն ստանալու հնարավորությունը, նույնիսկ ժամանակի որևէ պահի համար միայն, գերազանցում է ժամանակակից տեխնիկական միջոցների հնարավորությունները:

Իրոք, 1սմ^3 օդում, օրինակ, նորմալ պայմաններում պարունակվում է մոտավորապես $2,7 \times 10^{19}$ մոլեկուլ: Ժամանակի որևէ պահի համար դրանց դիրքի և արագության ամրագրման համար կպահանջվի գրել և լուծել $6 \times 2,7 \times 10^{19}$ հավասարում (յուրաքանչյուր մոլեկուլի համար՝ 3 կոորդինատ և արագության 3 բաղադրիչ): Եթե որևէ սարքավորում ամրագրի դրանք նույնիսկ $\sim 10^6$ թիվ/վ արագությամբ, ապա դրա համար կպահանջվի $6 \times 2,7 \times 10^{13}$ վ $\approx 6 \times 10^6$ տարի: Եթե հաշվի առնենք նաև, որ նորմալ պայմաններում օդի յուրաքանչյուր մոլեկուլ ամեն վայրկյանում այլ մասնիկների հետ բախվում է $\sim 10^{19}$ անգամ, ապա միանգամայն սկնհայտ կլինի նյութական մարմինների հետազոտման դինամիկական մեթոդի կիրառման աննպատակահարմարությունը մոլեկուլային ֆիզիկայի խնդիրների լուծման համար: Հիշատակենք միայն, որ ժամանակակից համակարգչային տեխնիկան հնարավորություն է ընձեռում ոչ մեծաքանակ մոլեկուլային համակարգերի դինամիկական հետազոտման եղանակով, այսպես կոչված՝ «մոլեկուլային

շարժանկար» սկզբունքով, ստանալ արդյունքներ, որոնք բավականին սկնառու ձևով լուսաբանում են մոլեկուլային համակարգերի հատկությունների որոշ օրինաչափություններ:

Մոլեկուլային համակարգերը կարելի է ուսումնասիրել նաև այլ եղանակով՝ շեռտաքրքրվելով դրանց ներքին կառուցվածքով: Նման մեթոդի կիրառումն առանձնապես արդարացված է իրական գազերի հատկությունների ուսումնասիրման ժամանակ, քանի որ այս դեպքում, միջմոլեկուլային փոխազդեցությունների առկայության պատճառով, հնարավոր չէ հաշվի առնել մոլեկուլի վրա ազդող բոլոր ուժերը: Նման դեպքերում սահմանափակվում են միայն համակարգը նկարագրող ***մակրոսկոպական մեծությունների*** ուսումնասիրությամբ, մեծություններ, որոնք բնորոշում են նյութն ամբողջությամբ վերցված, սակայն իմաստ չունեն առանձին մասնիկների նկատմամբ կիրառելիս (օրինակ, անիմաստ է քննարկել առանձին մոլեկուլի ճնշումը, ջերմաստիճանը, խտությունը և այլն, դրանք իմաստալից են միայն նյութի համար): Նյութը նկարագրող վերոհիշյալ մակրոսկոպական մեծությունների միջև սովորաբար կապ է հաստատվում փորձարարական մեթոդների կիրառմամբ, իսկ համապատասխան տեսությունը, հիմնվելով որոշակի ընդհանուր օրենքների վրա, պարզաբանում է այդ կապը: Մասնիկների համակարգի ուսումնասիրման այս մեթոդը կոչվում է ***ջերմադինամիկական***:

Ակնհայտորեն, բազմամասնիկ համակարգերի նկարագրման համար օգտագործվող տեղեկատվությունը պետք է ունենա ընդհանրացված բնույթ, այսինքն՝ պետք է բնութագրի ոչ թե առանձին մասնիկը, այլ դրանց մեծաթիվ հանրույթը: Բարեբախտաբար, ժամանակակից ֆիզիկական զինված է նաև նման տեղեկատվություն ստանալու մեթոդով: Դա ***վիճակագրական*** մեթոդն է, որն, ի դեպ, ավելի լայն կիրառություն ունի ժամանակակից ֆիզիկայում, քան դինամիկական մեթոդը, քանի որ վերջինիս կիրառումը արդյունավետ է միայն սահմանափակ թվով ազատության աստիճաններ ունեցող համակարգերի համար, մինչդեռ ֆիզիկական համակարգերի մեծամասնությունն ունի հսկայական թվով ազատության աստիճաններ: Էական է նաև այն, որ քվանտամեխանիկական օրինաչափությունները ևս ունեն վիճակագրական բնույթ,

ուստի վիճակագրական մեթոդները հաճախ կիրառվում են նաև սահմանափակ թվով ազատության աստիճաններ ունեցող համակարգերի ուսումնասիրման համար, եթե դրանց վարքի համար էականը քվանտային գործոնն է: Փաստորեն, մոլեկուլային համակարգերի բազմամասնիկությունը նպաստավոր գործոն է վիճակագրական մեթոդով դրանց հատկությունները ուսումնասիրելիս այն դեպքում, երբ խոչընդոտում էր դինամիկական մեթոդի կիրառմանը նույն նպատակների համար:

Այսպիսով, վերոհիշյալ վերլուծությունը վկայում է, որ դասընթացում առաջադրված խնդիրների լուծման համար օգտվելու ենք մոլեկուլային համակարգերի հետազոտման ինչպես ջերմադինամիկական, այնպես էլ՝ վիճակագրական մեթոդներից: Մենք կհամոզվենք, որ վերոհիշյալ մեթոդները փոխադարձաբար լրացնում են միմյանց, և դրանց համատեղ կիրառումը չափազանց արդյունավետ է մոլեկուլային ֆիզիկայի խնդիրների լուծման համար:

Մի քանի խոսք մոլեկուլային համակարգերի նկարագրման եղանակների մասին:

Բանն այն է, որ կախված քննարկվող խնդրի բնույթից, մոլեկուլային համակարգը բնորոշող միևնույն ֆիզիկական մեծությունը մի դեպքում կարող է հետազոտվել միայն **որակական** տեսանկյունից, այլ դեպքում անհրաժեշտություն է առաջանում այն նկարագրել **քանակապես**: Որակական դիտարկումների դեպքում սահմանափակվում են միայն հետազոտվող ֆիզիկական մեծության վարքի գնահատումով: Սովորաբար, դրա համար պահանջվող ջանքերը մեծ չեն, մինչդեռ այդ նույն մեծության քանակական գնահատումը հաճախ հսկայական ջանքեր է պահանջում հետազոտողից: Օրինակ, եթե հետազոտվող գազերի հավասար ծավալներում միևնույն ջերմաստիճանում պարունակվում են միմյանցից զգալիորեն տարբեր քանակներով մասնիկներ, ապա, եթե մեր նպատակը սոսկ մասնիկների բախումների հաճախության գնահատումն է, որակապես կարող ենք պնդել, որ ավելի շատ մասնիկներ պարունակող ծավալում դրանց բախումների հաճախությունն ավելի մեծ է: Նույն արդյունքին կհանգեինք նաև դիտարկվող ծավալներում մասնիկների բախումների թվի քանակական գնահատման

դեպքում, որը, սակայն, ավելի աշխատատար հետազոտություններ կպահանջեր և արդարացված կլիներ միայն այն դեպքում, երբ հետազոտողից պահանջվեր մասնիկների բախումների թվի քանակական համեմատումը: Դասընթացի շարադրման ընթացքում մենք բազմաթիվ անգամներ կհանդիպենք ֆիզիկական մեծությունների և՛ որակական, և՛ քանակական նկարագրությունների օրինակների:

Մոլեկուլային ֆիզիկայում օգտագործվում են բազմաթիվ *մոդելներ*, որոնք հիմք են հանդիսանում կոնկրետ եզրահանգումների համար: Օրինակ՝ մենք գիտենք, որ ատոմները և մոլեկուլներն ունեն բարդ կառուցվածքը, սակայն մոլեկուլային համակարգերի գերակշռող հատկությունների հետազոտման համար դրանք դիտվում են որպես ներքին կառուցվածքից զուրկ մասնիկներ: Կամ՝ մեզ հավաստիորեն հայտնի է, որ մոլեկուլն ունի որոշակի չափեր, սակայն շատ խնդիրների լուծման ժամանակ այն համարում ենք նյութական կետ, ինչպես արվում էր մեխանիկայում՝ զանազան մարմինների շարժումները քննարկելիս: Գիտենք, որ մոլեկուլների միջև գործում են միջմոլեկուլային փոխազդեցության ուժեր, սակայն շատ խնդիրների լուծման ժամանակ անտեսում ենք դրանք և այլն:

Քննարկվող խնդրի բնույթի փոփոխմանը զուգընթաց կարող է փոխվել նաև վերացականացման աստիճանը: Օրինակ՝ սովորաբար մոլեկուլին վերագրվում է գնդաձևություն, սակայն երկատոմ գազի ջերմունակությունը հաշվելիս նրա մոլեկուլին վերագրվում է հանտելանման ձև:

Բացի մասնիկների մոդելներից, մոլեկուլային ֆիզիկայում լայնորեն օգտագործվում են նաև *պրոցեսների մոդելներ*: Օրինակ՝ իդեալական գազի ճնշումը հաշվարկելիս օգտագործվում է առաձգական հարվածի մոդելը, պինդ մարմնի ջերմունակությունը հաշվելիս՝ զսպանակին ամրացված գնդիկի մոդելը և այլն:

Մոդելներից օգտվում են ինչպես որակական օրնաչափություններ ստանալու կամ հաշվարկները հեշտացնելու, այնպես էլ դիտարկվող երևույթը պատկերավոր դարձնելու համար: Սակայն մոդելը նկարգրում է հետազոտվող հատկությունների մի մասը միայն: Ընդ որում, մոդելի

ընտրման ճշտությունից է կախված այն, թե որքանով դրա հատկությունները մոտ կլինեն իրական օբյեկտի հատկություններին: Ուստի անհրաժեշտություն է ծագում մոդելի համար ստացված արդյունքները համեմատել համապատասխան փորձարարական արդյունքի հետ:

Ֆիզիկական *փորձարարական* գիտություն է: Գիտափորձի արդյունքն է միայն, որ ապահովում է համապատասխան մոդելների վրա հիմնված այս կամ այն տեսության կամ վարկածի հարատևումը: Եթե գիտափորձի տվյալները չեն հաստատում տեսության արդյունքները, ապա այն անվերապահորեն մերժվում է, և սկսվում են նոր փնտրություններ համապատասխան տեսություն կառուցելու համար:

Եվ այսպես՝ մոլեկուլային ֆիզիկայում ընդունված է առաջադրվող խնդիրների լուծման *էմպիրիկ (փորձարարական)* մոտեցումը, որի էությունը այն է, որ նկարագրվում է գիտափորձի արդյունքը՝ առանց խորանալու դրան հանգեցնող պատճառների մեջ: Պատճառների բացատրումը տեսության խնդիրն է, որն այն լուծում է համապատասխան մոդելի օգտագործմամբ: Օրինակ, մեզ քաջ հայտնի է, որ իդեալական գազի օրենքները, ինչպես նաև նրանց միավորման արդյունքը հանդիսացող Մենդելեև-Կլապեյրոնի հավասարումը, սկզբում ձևակերպվել են որպես Բոյլ-Մարիոտի, Գեյ-Լյուսակի և Շառլի փորձարարական օրենքներ: Այսինքն՝ դրանց ստացման համար օգտագործվել է սահմանափակ հնարավորություններ ունեցող *երևութաբանական (ֆենոմենոլոգիական)* մոտեցումը, քանի որ դրանք ոչ մի կերպ չեն բացատրում համապատասխան օրենքների գոյության պատճառը: Սակայն դրանք հանդիսացել են այն հիմքը, որի վրա կառուցվել է վերոհիշյալ պատճառները բացահայտող գազերի մոլեկուլային-կինետիկ տեսությունը:

Այսպիսով՝ մոդելային և երևութաբանական պատկերացումները լրացնում են միմյանց: Երևութաբանական մոտեցումը գիտափորձերի բացատրությունների համար կարիք ունի համապատասխան մոդելների, իսկ մոդելը հիմնավորման և ստուգման համար կարիք ունի համապատասխան գիտափորձի:

**ՀԱՄԱՌՈՏ ՏԵՂԵԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԴԱՍԸՆԹԱՑՈՒՄ
ԿԻՐԱՌՎՈՂ ՄԱԹԵՍԱՏԻԿԱԿԱՆ ԱՊԱՐԱՏԻ
ՎԵՐԱԲԵՐՅԱԼ**

Ցանկացած մոլեկուլային համակարգում մասնիկները գտնվում են անընդհատ քառասային շարժման վիճակում, այսինքն՝ անընդհատ փոխում են իրենց կոորդինատները և արագության բաղադրիչները: Այդ մեծությունների արժեքներն անհնարին է կանխատեսել, քանի որ դրանք **պատահական մեծություններ** են: Ուստի մասնիկների համակարգին վերաբերող ցանկացած մեծություն ունի **միջին արժեքի** իմաստ: Այդպիսի մեծությունների մասին ասում են, որ դրանք ունեն **վիճակագրական բնույթ**: Նման մեծություններն ուսումնասիրվում են **հավանականությունների տեսության** միջոցով: Ուստի մեզ անհրաժեշտ է համառոտակի ծանոթանալ այդ տեսության տարրերին:

Կծանոթանանք մաս **Պուասոնի ինտեգրալին, կոմբինատորիկայի տարրերին, Ստոխոստիկական թվերին և դիֆերենցիալ հաշվի տարրերին**, որոնք լայնորեն կիրառվում են մոլեկուլային ֆիզիկայի խնդիրների լուծման ժամանակ:

**ՀԱՎԱՆԱԿԱՆՈՒԹՅՈՒՆ: ՀԱՎԱՆԱԿԱՆՈՒԹՅԱՆ
ԽՏՈՒԹՅՈՒՆ: ՀԱՎԱՆԱԿԱՆՈՒԹՅԱՆ ՆՈՐՄԱ-
ՎՈՐՄԱՆ ՊԱՅՄԱՆԸ: ՀԱՎԱՆԱԿԱՆՈՒԹՅՈՒՆՆԵ-
ՐԻ ՏԵՍՈՒԹՅԱՆ ԹԵՈՐԵՄՆԵՐԸ: ՄԻՋԻՆ ԱՐ-
ԺԵՔ: ԳԻՍՊԵՐՄԻԱ**

1.1

Դիտարկվում են հավանականությունների տեսության և պատահականության հետազոտման հիմնական տարրերը: Բննարկվում է միջին արժեքների որոշումը հավանականության միջոցով: Բերվում է դիսպերսիա հասկացությունը

Հավանականություն: Հավանականությունների տեսության մեջ **պատահականություններ** կամ **պատահարներ** կոչվում են այն երևույթները, որոնց մասին իմաստ ունի հարցադրել՝ կիրականամա՞ն դրանք, թե՞ ոչ տվյալ

վիճակագրական փորձարկման ընթացքում: **Փորձարկում** է կոչվում փորձը կամ այն պայմանների համախումբը, որոնց արդյունքում հանդես է գալիս այս կամ այն պատահույթը:

Եթե փորձարկման ընթացքում պատահույթն անպայման իրականանում է, ապա ասում են, որ այն **հավաստի** է. եթե պատահույթը չի կարող իրականանալ, ապա կոչվում է **անհնարին**, իսկ եթե այն փորձարկման ընթացքում կարող է կամ իրականանալ, կամ ոչ, ապա անվանում են **պատահական** կամ **հավանական պատահույթ**: Օրինակ՝ նետվում է կանոնավոր մետաղադրամը: Մեկ նետումը փորձարկումն է: «Զինանշանով վեր» կամ «թվով վեր» մետաղադրամի ընկնելու ելքերը հավանական պատահույթներ են:

Պատահույթների իրականանալը քանակապես որոշվում է **հավանականության** միջոցով, որը փաստորեն տվյալ **պատահույթի իրականացման հնարավորության քանակական բնութագիրն է**:

Դիցուք՝ ունենք գազ, որի զբաղեցրած V ծավալը մտովի բաժանել ենք երկու հավասար ենթածավալների, և այն գտնվում է անփոփոխ արտաքին պայմաններում: Ենթադրենք հետևում ենք որևէ մասնիկի վարքին և ուզում ենք պարզել, թե յուրաքանչյուր դիտման ընթացքում այն հայտնաբերվու՞մ է արդյոք մեզ հետաքրքրող ենթածավալում: N -ով նշանակենք դիտարկումների ընդհանուր թիվը (փորձարկումների թիվը): Դիցուք՝ դրանցից N_A դեպքերում վերահսկվող մասնիկը հայտնաբերվել է մեզ հետաքրքրող ենթածավալում (նպաստող պատահույթների թիվ): A -ով նշանակենք ինքը՝ պատահույթը: Պատահույթի հերթական իրականացման հավանականությունը սահմանվում է հետևյալ կերպ՝

$$P(A) = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{N_A}{N} : \quad (1.1)$$

Պատահույթի հավանականություն է կոչվում այն սահմանը, որին ձգտում է նպաստող պատահույթների և փորձարկումների թվի հարաբերությունը, երբ փորձարկումների թիվը ձգտում է անսահմանության:

Սահմանման մեջ շատ էական է փորձարկումների թվի

անասիման լինելը՝ $N \rightarrow \infty$: Եթե իրականացվեն բավականաչափ մեծաթիվ փորձարկումներ, ապա տվյալ պատահույթի հերթական իրականացման հավանականության որոշումը պարզապես հանգում է (1.1) սահմանի հաշվարկմանը: Սակայն այդ բանաձևի օգնությամբ հավանականության տեսական որոշումն անհնարին է, քանի որ տեսականորեն հնարավոր չէ որոշել N_A -ն: Բարեբախտաբար, նման դեպքերում շատ հաճախ օգնում են տրամաբանական դատողությունները պատահույթների իրականացման հավասարագոր հնարավորությունների վերաբերյալ: Օրինակ՝ մեր դեպքում վերահսկվող մասնիկի համար չկա ոչ մի ֆիզիկական պատճառ, որը գերադասելի դարձնի դիտարկվող ենթաժամակներից որևէ մեկում դրա գտնվելը: Ուստի բավականաչափ մեծաթիվ փորձարկումների կեսում այն կգտնվի մեր վերահսկած ենթաժամակում՝ $N_A = N/2$:

Հետևաբար՝ $P(A) = 1/2$:

Նշենք, որ $P(A)$ -ի հնարավոր արժեքների միջակայքը հետևյալն է՝

$$0 \leq P(A) \leq 1:$$

$P(A) = 1$ արժեքը համապատասխանում է **հավաստի** պատահույթին, $P(A) = 0$ -ն՝ **անհնարին** պատահույթին, իսկ միջանկյալ արժեքները՝ **հավանական**:

Հավանականության խտություն: Եթե պատահույթը բնորոշվում է անընդհատ փոփոխվող մեծություններով, ապա հավանականության վերոհիշյալ սահմանումը կորցնում է իմաստը: Օրինակ՝ անիմաստ է այն հարցադրումը, թե ինչի^օ է հավասար հավանականությունն այն բանի, որ տվյալ մոլեկուլը կունենա 500 մ/վ արագություն: Քանի որ արագությունն անընդհատ փոփոխվող մեծություն է, ուստի նրա բոլոր հնարավոր արժեքների թիվը անհնարին է որոշել՝ այն ոչ հաշվելի մեծություն է: Նման դեպքերում օգտվում են **հավանականության խտություն** հասկացությունից:

Դիցուք՝ գազով լցված անոթը գտնվում է գրավիտացիոն դաշտում՝ անփոփոխ արտաքին պայմաններում: Գազի մոլեկուլները

քառասային շարժումներ են կատարում անոթում, սակայն, գրավիտացիոն դաշտի առկայության պատճառով, անոթի ստորին մասում դրանց գտնվելու հավանականությունն ավելի մեծ է, քան վերին մասում: Մտովի անոթի ծավալը բաժանենք ΔV հավասար ենթածավալների: N փորձերի միջոցով որոշենք, թե վերահսկվող մոլեկուլը ո՞ր ΔV ծավալում է հայտնաբերվում: Դիցուք՝ N դիտարկումների ընթացքում այն N_i անգամ հայտնաբերվել է ΔV_i ծավալում: Այդ ΔV_i ծավալում նրա հերթական հայտնաբերման հավանականությունը կլինի՝

$$P(\Delta V_i) = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{N_i}{N} : \quad (1.2)$$

Քանի որ գրավիտացիոն դաշտի առկայության պատճառով բոլոր ծավալները հավասարազոր չեն, ուստի գերադասելի է օգտվել հավանականության բերված արժեքից, որը հենց կոչվում է **հավանականության խտություն**՝

$$f(x, y, z) = \lim_{\Delta V_i \rightarrow 0} \frac{P(\Delta V_i)}{\Delta V_i} = \lim_{\substack{\Delta V_i \rightarrow 0 \\ N \rightarrow \infty}} \frac{N_i}{\Delta V_i N} : \quad (1.3)$$

(x, y, z) -ն այն կետի կոորդինատներն են, որին ձգտում է անվերջ փոքր ΔV_i ծավալը:

Այստեղից հետևում է, որ եթե իրականացվել է N_0 դիտում, ապա (x, y, z) կետը պարունակող dV ծավալում մոլեկուլ հայտնաբերվելու թիվը կլինի՝

$$dN_i = N_0 f(x, y, z) dV = N_0 f(x, y, z) dx dy dz :$$

$$V_1 \text{ ծավալում մոլեկուլը կգտնվի } N(V_1) = N_0 \int_{V_1} f(x, y, z) dx dy dz$$

անգամ:

Այստեղից հետևում է, որ V_1 ծավալում մոլեկուլի հայտնաբերվելու հավանականությունը կլինի՝

$$P(V_1) = \frac{N(V_1)}{N_0} = \int_{V_1} f(x, y, z) dx dy dz :$$

Այսինքն՝ իմանալով հավանականության խտությունը, կարելի է որոշել հավանականությունը ցանկացած տիրույթի համար, որում այն որոշված է:

Եթե V_1 -ի փոխարեն վերցնենք ամբողջ տարածությունը, ապա կստանանք՝

$$P(V) = 1 = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} f(x, y, z) dx dy dz ,$$

քանի որ բարենպաստ պատահույթների թիվը հավասար է փորձարկումների թվին:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} f(x, y, z) dx dy dz = 1 \quad (1.4)$$

պայմանը կոչվում է **հավանականության խտության նորմավորման պայման**: Այն նշանակում է, որ յուրաքանչյուր փորձարկման դեպքում մասնիկը կհայտնվի տարածության որևէ կետում, այսինքն՝ ամրագրում է մասնիկի գոյության փաստը:

Նորմավորման պայմանը V ծավալով փակ անոթում գտնվող մասնիկի համար կգրվի հետևյալ տեսքով՝

$$\int_V f dV = 1:$$

Եթե չկան գործոններ, որոնք մասնիկի գտնվելու համար ոչ հավասարազոր են դարձնում V ծավալի ենթածավալները, ապա հավանականության խտությունը հաստատուն կլինի, և նրա արժեքը կորոշվի նորմավորման պայմանից՝

$$\int_V f_0 dV = f_0 \int_V dV = f_0 V = 1 \quad \Rightarrow \quad f_0 = 1/V :$$

Եթե դիտարկենք V ծավալի մասը հանդիսացող V_1 ծավալը, ապա վերահսկվող մոլեկուլը այնտեղ կհայտնվի

$$N(V_1) = N_0 \int_{V_1} f_0 dV = N_0 \frac{1}{V} \int_{V_1} dV = N_0 \frac{V_1}{V}$$

անգամ: Ուստի V_1 ծավալում մոլեկուլի հայտնվելու հավանականությունը կլինի՝

$$P(V_1) = [N(V_1)/N_0] = V_1/V : \quad (1.5)$$

Հավանականությունների գումարումը: Դիցուք ունենք երկու անհամատեղելի պատահույթներ: Օրինակ, V ծավալում առկա են երկու միմյանց հետ չհատվող V_1 և V_2 ենթածավալներ: Եթե մոլեկուլը գտնվում է V ծավալի V_1 ենթածավալում, ապա այն չի կարող գտնվել նույն ծավալի V_2 ենթածավալում՝ դրանք անհամատեղելի (միմյանց բացառող) պատահույթներ են: (1.5)-ի համաձայն՝ կամ V_1 , կամ V_2 ենթածավալներում մոլեկուլի գտնվելու հավանականությունը կլինի՝

$$P(V_1 + V_2) = \frac{V_1 + V_2}{V} = \frac{V_1}{V} + \frac{V_2}{V} = P(V_1) + P(V_2) : \quad (1.6)$$

Անհամատեղելի պատահույթների միաժամանակյա իրականացման հավանականությունը հավասար է պատահույթներից յուրաքանչյուրի իրականացման հավանականությունների գումարին:

Սա հավանականությունների գումարման թեորեմն է:

Օրինակ՝ գառը զգելու դեպքում 1, 2, 3, ... թվեր դուրս գալու պատահույթները անհամատեղելի են: Ուստի հավանականությունն այն բանի, որ դուրս կգա կամ 1, կամ 2 թիվը, կլինի՝

$$P(1 + 2) = P(1) + P(2) :$$

Այսպիսով՝ անհամատեղելի պատահույթների հավանականությունների գումարման ընդհանուր բանաձևը կլինի՝

$$P(A + B) = P(A) + P(B), \quad (1.7)$$

որտեղ $P(A+B)$ -ն հավանականությունն է այն բանի, որ տեղի է ունենում կամ A , կամ B պատահույթը: A և B պատահույթների միաժամանակյա իրականացումը բացառվում է, նրանց միաժամանակյա չիրականանալը թույլատրվում է:

Հավանականության նորմավորման պայմանը: Բոլոր միակ հնարավոր և անհամատեղելի պատահույթների հավանականությունների գումարը հավասար է մեկի՝

$$P_1 + P_2 + \dots + P_n = 1: \quad (1.7a)$$

Այս պնդումը հավանականությունների գումարման թեորեմի անմիջական հետևանքն է: Իրոք՝ քանի որ պատահույթներից յուրաքանչյուրը միակ հնարավորն է, ապա նրանցից որևէ մեկի իրականանալը (կարևոր չէ, թե որի) հավաստի պատահույթ է: Նման պատահույթի հավանականությունը հավասար է մեկի: Մյուս կողմից՝ հավանականությունների գումարման թեորեմի համաձայն նույն պատահույթի հավանականությունը կարելի է ներկայացնել նաև $P_1 + P_2 + \dots + P_n$ գումարի տեսքով: Արդյունքում ստացվում է (1.7a) արտահայտությունը, որը կոչվում է հավանականությունների նորմավորման պայման և, փաստորեն, իրենից ներկայացնում է հավաստի պատահույթի իրականացման հավանականությունը:

Վերը բերված օրինակում 1-ից 6 թվերի դուրս գալու հավանականությունը կլինի՝

$$P(1+2+3+4+5+6) = P(1) + P(2) + P(3) + P(4) + P(5) + P(6) = 1$$

Այժմ դիտարկենք այն դեպքը, երբ հնարավոր է երկու պատահույթների միաժամանակյա իրականացում: Դիցուք կատարվել է N փորձարկում, որոնցից N_A դեպքերում իրականացել է A պատահույթը, N_B դեպքերում՝ B պատահույթը, այդ թվում N_{AB} դեպքերում՝ դրանք միաժամանակ: Մնացած դեպքերում ոչ A , ոչ B պատահույթները չեն իրականացել: Քանի որ N_{AB} ելքերը հաշվի են առնվել երկու անգամ՝ մի անգամ A -ի հետ, մյուս անգամ՝ B -ի, ուստի A և B պատահույթների տեղի ունենալու թիվը՝

$$N(A + B) = N_A + N_B - N_{AB} :$$

Հավասարման երկու մասն էլ բաժանելով N -ի, կունենանք՝

$$P(A + B) = P(A) + P(B) - P(AB) \quad (1.8)$$

$P(AB) = N_{AB}/N$ -ը A և B պատահույթների միաժամանակյա իրականացման հավանականությունն է: Այն զրոյի հավասար լինելու դեպքում, այսինքն՝ անհամատեղելի պատահույթների դեպքում հանգում ենք (1.7)-ին:

A պատահույթի իրականացման հավանականությունը այն պայմանով, որ B պատահույթն արդեն իրականացել է, կոչվում է A պատահույթի **պայմանական հավանականություն** և նշանակվում է $P(A/B)$ -ով: Քանի որ փորձարկումների ելքերի թիվը, որոնց դեպքում իրականացել է B պատահույթը, հավասար է N_B -ի և նրանցից N_{AB} դեպքերում իրականացել է A պատահույթը ևս, ուստի՝

$$P(A/B) = N_{AB}/N_B :$$

Հավասարման համարիչը և հայտարարը բաժանելով N -ի, կունենանք՝

$$P(A/B) = \frac{N_{AB}/N}{N_B/N} = \frac{P(AB)}{P(B)} , \quad (1.9)$$

որտեղ $P(AB)$ -ն A և B պատահույթների համատեղ իրականացման հավանականությունն է՝

$$P(AB) = P(B)P(A/B) = P(A)P(B/A) : \quad (1.10)$$

Այս առնչությունը կոչվում է **հավանականությունների բազմապատկման բանաձև**: Անկախ պատահույթների դեպքում $P(A/B) = P(A)$, այսինքն՝ A պատահույթի իրականանալը կախված չէ այն հանգամանքից, B -ն իրականացել է, թե՞ ոչ: Ուստի անկախ պատահույթների համար հավանականությունների բազմապատկման բանաձևը կլինի՝

$$P(AB) = P(A)P(B) :$$

Պատահական մեծության միջին արժեքի որոշումը: Հավանականության միջոցով կարելի է որոշել ցանկացած մեծության միջին արժեքը, եթե այն կախված է նույն արգումենտից, ինչ որ հավանականությունը: Դիցուք ունենք N մոլեկուլների համախումբ, որոնց արագություններն ընկած են $\{0, \infty\}$ միջակայքում, և $dN(v)$ մոլեկուլներ, որոնց արագություններն ընկած են $[v, v + dv]$ միջակայքում: Հավանականությունն այն բանի, որ տվյալ մոլեկուլը կունենա նույն միջակայքում ընկած արագություն, կլինի՝ $dP(v) = dN(v) / N$:

Այստեղից՝

$$dN(v) = NdP(v):$$

Հաշվի առնելով, որ մասնիկների թիվը համակարգում N է, կարող ենք գրել՝

$$\int_0^{\infty} dN(v) = N :$$

Արագության միջին արժեքը սահմանվում է այսպես: Դիցուք զազի N մասնիկներից N_1 -ի արագությունը v_1 է, N_2 -ինը՝ v_2 , N_3 -ինը՝ v_3 և այլն: Այստեղից հետևում է, որ արագության արժեքների բանակը՝ $N = N_1 + N_2 + N_3 + \dots$: Այս դեպքում մոլեկուլների արագության միջին արժեքը կլինի՝

$$\langle v \rangle = \frac{N_1 v_1 + N_2 v_2 + N_3 v_3 + \dots}{N} = \frac{\sum_{i=1}^j N_i v_i}{\sum_{i=1}^j N_i} :$$

Այս բանաձևը ճիշտ է դիսկրետ մեծության համար: Սակայն արագությունն անընդհատ փոփոխվող մեծություն է: Ուստի նրա միջին արժեքի համար ճիշտ է

$$\langle v \rangle = \int_0^{\infty} v dP(v) = \int_0^{\infty} v f(v) dv \quad (1.11)$$

բանաձևը, որտեղ $f(v)$ -ն հավանականության խտությունն է:

Նույն ձևով որոշվում է նաև արագության քառակուսու միջինը՝

$$\langle v^2 \rangle = \int_0^{\infty} v^2 dP(v) = \int_0^{\infty} v^2 f(v) dv \quad (1.12)$$

Գիսպերսիա: Որևէ մեծության՝ իր միջին արժեքից ունեցած շեղման քառակուսու միջինը կոչվում է դիսպերսիա՝

$$\sigma^2 = \langle (x - \langle x \rangle)^2 \rangle = \langle [x^2 - 2x\langle x \rangle + (\langle x \rangle)^2] \rangle = \langle x^2 \rangle - (\langle x \rangle)^2: \quad (1.13)$$

Գիսպերսիայի քառակուսի արմատը կոչվում է **միջին քառակուսային շեղում**: Նախորդ բանաձևերի հաշվառմամբ, այս բանաձևը կարող ենք գրել ավելի մանրամասն.

$$\sigma^2 = \sum_j (x_j - \langle x_j \rangle)^2 P_j; \quad (1.14)$$

դիսկրետ պատահական մեծության համար,

$$\sigma^2 = \int_{-\infty}^{\infty} (x - \langle x \rangle)^2 f(x) dx; \quad (1.15)$$

անընդհատ պատահական մեծության համար:

ԽՆԴԻՐՆԵՐԻ ԼՈՒԾՄԱՆ ՕՐԻՆԱԿՆԵՐ

1.1.1. Արկղում կան 100 հատ լավ խառնված միատեսակ գնդեր, որոնք տարբերվում են միայն գույնով: Նրանցից 30-ը սպիտակ են, 25-ը՝ կարմիր, 45-ը՝ կանաչ: Որոշել սպիտակ գունդ հանելու հավանականությունը: Որոշել կարմիր կամ կանաչ գունդ հանելու հավանականությունը:

Փորձարկման ընթացքում հնարավոր դեպքերի թիվը $30+25+45=100$ է: Նպաստավոր դեպքերի թիվը՝ սպիտակ գունդ հանելու թիվը 30 է: Ուստի սպիտակ գունդ հանելու հավանականությունը կլինի $P_{\text{սպ}} = 30/100 = 3/10$: Նույն կերպ, կարմիր և կանաչ գնդեր հանելու հավանականությունները համապատասխանաբար կլինեն՝

$$P_{\text{կար}} = 25/100 = 1/4, P_{\text{կան}} = 45/100 = 9/20:$$

Հավանականությունների գումարման թեորեմի համաձայն կամ կարմիր, կամ կանաչ գունը հանելու հավանականությունը կլինի՝

$$P_{\text{կար.կան.}} = P_{\text{կար}} + P_{\text{կան}} = \frac{25+45}{100} = \frac{7}{10} :$$

1.1.2. Արկղում կան միատեսակ $n=30$ սև և $m=10$ սպիտակ գնդեր: Արկղը լավ թափահարված է: Որոշել մեկ փորձարկման ընթացքում արկղից
ա) սև, բ) սպիտակ գնդեր հանելու $P(a)$ և $P(b)$ հավանականությունները: Ստուգել նորմալորման պայմանի իրականացումը: Որոշել հաջորդաբար երկու սև, երկու սպիտակ, սև և սպիտակ, սպիտակ և սև գնդեր հանելու հավանականությունները, եթե առաջին փորձարկումից հետո գունը վերադարձվում է արկղի մեջ և եթե այն չի վերադարձվում:

Քանի որ գոյություն չունեն պայմաններ, որոնք գերադասելի են դարձնում արկղից սև կամ սպիտակ գունը հանելու հանգամանքները, ասյա փորձարկման ընթացքում այս կամ այն գունը հանելու հավանականությունները բոլոր գնդերի համար նույնն են և հավասար $1/(n+m)$ -ի: Հետևաբար, հավանականությունների գումարման կանոնի համաձայն, որևէ սև գունը հանելու հավանականությունը կլինի՝

$$P(a) = \frac{1}{n+m} + \frac{1}{n+m} + \dots + \frac{1}{n+m} = \frac{n}{n+m} = 0,75 : \quad (a)$$

Համանման ձևով, սպիտակ գունը հանելու հավանականությունը կլինի՝

$$P(b) = \frac{m}{n+m} = 0,25 : \quad (b)$$

Քանի որ այս պատահույթները փորձարկումների արդյունքների լրիվ ելքերն են, ասյա դրանք պետք է բավարարեն հավանականությունների նորմալորման պայմանին: Այդ հանգամանքի ստուգումը նաև իրականացված հաշվարկների ճշտության ասպացույցն է՝

$$P(a) + P(b) = \frac{n}{n+m} + \frac{m}{n+m} = 1 :$$

Եթե իրականացվում են գնդերի հանման երկու հաջողակահան փորձարկումներ, ապա պատահույթների հնարավոր ելքերը չորսն են՝ սպիտակ-սպիտակ, սև-սև, սպիտակ-սև, սև-սպիտակ: Քանի որ այս չորս ելքերը հնարավոր ելքերի ամբողջությունն են կազմում, ուստի դրանց հավանականությունները պետք է բավարարեն նորմավորման պայմանին՝

$$P(bb) + P(aa) + P(ba) + P(ab) = 1 :$$

Եթե առաջին փորձարկումից հետո հանված գունդը արկղ է վերադարձվում, ապա երկրորդ փորձարկման ընթացքում որոշակի գույնի գունդ հանելու հավանականությունը նույնն է, ինչ որ առաջին փորձարկման դեպքում էր: Հետևաբար՝

$$P_1(b) = P_2(b) = n/(n+m) = 0,75, \quad P_1(a) = P_2(a) = m/(n+m) = 0,25 :$$

Երկրորդ փորձարկման ելքի հավանականությունը կախված չէ առաջին փորձարկման արդյունքից, այսինքն առաջին և երկրորդ փորձարկումների պատահույթներն անկախ են միմյանցից: Ուստի հավանականությունների բազմապատկման թեորեմի համաձայն, երկու հաջողակահան փորձարկումների ելքերի հավանականությունների համար կարող ենք գրել՝

$$P(bb) = P_1(b)P_2(b) = [m/(n+m)]^2 = 0,0625;$$

$$P(aa) = P_1(a)P_2(a) = [n/(n+m)]^2 = 0,5625,$$

$$P(ba) = P_1(b)P_2(a) = [m/(n+m)][n/(n+m)] = 0,1875,$$

$$P(ab) = P_1(a)P_2(b) = [n/(n+m)][m/(n+m)] = 0,1875 :$$

Նորմավորման պայմանը կլիների հետևյալը՝

$$\left(\frac{n}{n+m}\right)^2 + \left(\frac{m}{n+m}\right)^2 + \frac{nm}{(n+m)^2} + \frac{mn}{(n+m)^2} = 1 :$$

Եթե առաջին փորձարկումից հետո հանված գունդը չի վերադարձվել արկղի մեջ, ապա երկրորդ փորձարկման ելքը կախված է այն հանգամանքից, թե ի՞նչ է տեղի ունեցել առաջին փորձարկման արդյունքում: Այսինքն՝ երկրորդ փորձարկման ժամանակ մենք գործ ունենք պայմանական հավանականության հետ: Առաջին փորձարկման ելքի հավանականությունը նույնն է, ինչ որ նախկին հաշվարկներում, որոնց արդյունքը տրվում էր (a) և (b) բանաձևերով: Երկրորդ փորձարկման դեպքում պայմանները փոխվել են: Եթե առաջին փորձարկման արդյունքում

հանվել է սպիտակ գունը, ապա երկրորդ փորձարկման արդյունքում սպիտակ գունը հանելու հավանականությունը կլինի՝

$$P_2(bb) = (m-1)/(n+m-1) = 0,310,$$

քանի որ երկրորդ փորձարկման ժամանակ արկղում կա ընդամենը $n+m-1$ գունը, որոնցից $m-1$ հատն են սպիտակ:

Համանման ձևով երկրորդ փորձարկման այլ ելքերի պայմանական հավանականությունները կլինեն՝

$$P_2(a/a) = (n-1)/(n+m-1) = 0,744,$$

$$P_2(b/a) = m/(n+m-1) = 0,256;$$

$$P_2(a/b) = n/(n+m-1) = 0,769:$$

Երկրորդ փորձարկման պայմանական հավանականությունները չեն բավարարում նորմավորման պայմանին, քանի որ համապատասխան պատահույթները միմյանց բացառող չեն: Օրինակ, սպիտակ գունը կարող է հանվել և՛ սև գնդից հետո, և՛ սպիտակ գնդից հետո և այլն:

Հավանականությունն այն քանի, որ հաջորդաբար երկու սպիտակ գնդեր կհանվեն, (1.10) բանաձևի համաձայն կլինի՝

$$P(bb) = P(b)_1 P_2(b/b) = \frac{m}{n+m} \times \frac{m-1}{n+m-1} = 0,25 \times 0,310 = 0,0775:$$

Համանման ձևով՝

$$P(aa) = P_1(a) P_2(a/a) = \frac{n}{n+m} \times \frac{n-1}{n+m-1} = 0,75 \times 0,744 = 0,558,$$

$$P(bb) = P_1(b) P_2(b/b) = \frac{m}{n+m} \times \frac{m-1}{n+m-1} = 0,75 \times 0,744 = 0,558,$$

$$P(ab) = P_1(a) P_2(b/a) = \frac{n}{n+m} \times \frac{m-1}{n+m-1} = 0,75 \times 0,256 = 0,192:$$

$$P(ba) = P_1(b) P_2(a/b) = \frac{m}{n+m} \times \frac{n}{n+m-1} = 0,25 \times 0,769 = 0,192;$$

Երկու փորձարկումների ելքերի գումարային արդյունքը միմյանց բացառող պատահույթների լրիվ համախումբ է, ուստի պետք է բավարարի նորմավորման պայմանին: Ստուգենք՝

$$\frac{n(n-1)}{(n+m)(n+m-1)} + \frac{m(m-1)}{(n+m)(n+m-1)} + \frac{nm}{(n+m)(n+m-1)} + \frac{mn}{(n+m)(n+m-1)} = 1$$

Քանի որ արկրում սպիտակ գնդերի թիվը մոտավորապես երեք անգամ ավելի շատ է, քան սևերինը, ապա հավանականությունն այն բանի, որ հանված երկու գնդերից գոնե մեկը սպիտակ է, ավելի մեծ է այն պատահույթի հավանականությունից, որ հանված երկու գունդն էլ սև լինեն: Փորձարկումների գրեթե 60%-ի դեպքում կհանվեն երկու սպիտակ գնդեր և 40 %-ի դեպքում սպիտակ և սև: Երկու սև գունդ կհանվի տասը փորձարկումներից միայն մեկի արդյունքում:

ՊՈՒԱՍՈՆԻ ԻՆՏԵԳՐԱԼԸ

1.2

Ներկայացվում են Պուասոնի ինտեգրալի լուծումները, որոնք բազմիցս օգտագործվելու են մոլեկուլային ֆիզիկայի խնդիրների լուծման ժամանակ

1. Հաշվենք հետևյալ ինտեգրալը՝

$$I \equiv \int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2} dx, \quad (1.16)$$

որը կոչվում է Պուասոնի ինտեգրալ:

Ինչպես կտեսնենք ստորև, արգումենտի մեծ արժեքների դեպքում էքսպոնենտի ձգտումը զրոյի ապահովում է ինտեգրալի վերջավոր լինելը, չնայած այն բանին, որ ինտեգրման միջակայքն անվերջ է:

Օգտագործենք այն հանգամանքը, որ որոշյալ ինտեգրալի արժեքը կախված չէ ինտեգրման փոփոխականից և x ինտեգրման փոփոխականը փոխարինենք y -ով՝

$$I \equiv \int_{-\infty}^{\infty} e^{-y^2} dy: \quad (1.16a)$$

Բազմապատկելով (1.16) և (1.16a) ինտեգրալները, կստանանք՝

$$I^2 = \int \int_{-\infty}^{\infty} e^{-(x^2+y^2)} dx dy : \quad (1.17)$$

Եթե x -ը և y -ը դիտարկենք որպես կոորդինատական առանցքներ, ապա ստացված ինտեգրալը կունենա անվերջ հարթությամբ ինտեգրման իմաստ: Կարող ենք դեկարտյան կոորդինատական համակարգից անցնել բևեռայինի, քանի որ էքսպոնենտի ցուցիչում բևեռային շառավղի արտահայտությունն է՝ $x^2 + y^2 = r^2$: Դրա համար մեզ անհրաժեշտ է նաև դեկարտյան կոորդինատական համակարգի մակերեսի $dx dy$ միավորը փոխարինել բևեռային $r dr d\varphi$ միավորով և փոխել ինտեգրման սահմաններն ըստ նոր փոփոխականների: Հաշվի առնելով, որ բևեռային շառավղին ունի միայն դրական արժեքներ և փոփոխվում է $[0, \infty)$ միջակայքում, իսկ բևեռային անկյան արժեքները փոփոխվում են $[0, 2\pi]$ միջակայքում, կստանանք՝

$$I^2 = \int_0^{2\pi} \int_0^{\infty} e^{-r^2} r dr d\varphi : \quad (1.18)$$

Անջատենք փոփոխականները և հաշվարկենք՝

$$\begin{aligned} I^2 &= \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\infty} e^{-r^2} r dr = 2\pi \int_0^{\infty} r e^{-r^2} dr = \\ &= -2\pi \frac{1}{2} \int_0^{\infty} e^{-r^2} d(-r^2) = -\pi e^{-r^2} \Big|_0^{\infty} = -\pi(0-1) = \pi \end{aligned} :$$

Այստեղից հետևում է, որ $I = \sqrt{\pi}$, կամ՝ $\int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2} dx = \sqrt{\pi}$:

Քառակուսի արմատը հաշվելիս անտեսում ենք բացասական արժեքը, քանի որ ենթահիմտեգրալային արտահայտությունը x -ի ցանկացած արժեքի դեպքում դրական է, ուստի ինտեգրալի արժեքը բացասական լինել չի կարող:

Քանի որ e^{-x^2} -ն գույզ ֆունկցիա է, ապա՝

$$\int_{-\infty}^0 e^{-x^2} dx = \int_0^{\infty} e^{-x^2} dx = \sqrt{\pi}/2 \quad (1.19)$$

Ընդհանրացնենք այս արտահայտությունը, ներմուծելով որևէ $\alpha > 0$ կամայական պարամետր՝

$$I(\alpha) = \int_0^{\infty} e^{-\alpha x^2} dx :$$

Կատարենք նշանակում՝ $\alpha x^2 = y^2$ և համապատասխան գործոնորություններ՝

$$\sqrt{\alpha}x = y \Rightarrow \sqrt{\alpha}dx = dy \Rightarrow dx = \frac{dy}{\sqrt{\alpha}} :$$

Համապատասխան տեղադրումով $I(\alpha)$ -ի համար կստանանք՝

$$I(\alpha) = \int_0^{\infty} e^{-\alpha x^2} dx = \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\alpha x^2} dx = \frac{1}{2} \sqrt{\pi/\alpha} : \quad (1.20)$$

Նշենք, որ այս արտահայտության ինտեգրալը ֆունկցիա է միայն α -ից, քանի որ որոշյալ ինտեգրալը կախված չէ ինտեգրման փոփոխականից (մեր դեպքում՝ x -ից):

2. Հաշվենք Պուասոնի հետևյալ ինտեգրալը՝

$$I_n \equiv \int_0^{\infty} x^n e^{-\alpha x^2} dx : \quad (1.21)$$

(1.20)-ի համաձայն՝ $n = 0$ դեպքում՝

$$I_0 = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}} : \quad (1.22)$$

$n = 1$ դեպքում

$$I_1 = \int_0^{\infty} e^{-\alpha x^2} x dx = -\frac{1}{2\alpha} \int_0^{\infty} e^{-\alpha x^2} d(-\alpha x^2) = -\frac{1}{2\alpha} \left[e^{-\alpha x^2} \right]_0^{\infty} = \frac{1}{2\alpha} : \quad (1.23)$$

Պուասոնի (1.21) ինտեգրալը, երբ $n \geq 2$, կարելի է հաշվել հետևյալ կերպ: Քանի որ (1.20) արտահայտության աջ և ձախ մասերը ֆունկցիա

են միայն α -ից, ուստի կարելի է երկու կողմն էլ ածանցել ըստ α -ի՝

$$\frac{d}{d\alpha} \left(\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\alpha x^2} dx \right) = \frac{d}{d\alpha} \left(\sqrt{\pi/\alpha} \right) \quad (1.24)$$

Աջ մասի ածանցումը դյուրին է: Չախ մասի ածանցումն իրականացնելու համար հաշվի առնենք մաթեմատիկայից հայտնի այն փաստը, որ նման արտահայտություններում կարելի է փոխել ածանցման և ինտեգրման գործողությունների կարգը, այսինքն՝

$$\int_{-\infty}^{\infty} \frac{d}{d\alpha} e^{-\alpha x^2} dx = \frac{d}{d\alpha} \left(\sqrt{\pi/\alpha} \right):$$

Ինտեգրալի նշանի տակ մեզ անհրաժեշտ է ենթահնտեգրալային արտահայտությունն ածանցել ըստ α -ի (այլ ոչ ըստ x -ի), հետևաբար՝

$$-\int_{-\infty}^{\infty} x^2 e^{-\alpha x^2} dx = -\frac{1}{2} \alpha^{-3/2} \sqrt{\pi}: \quad (1.25)$$

Ստացանք արտահայտություն $n=2$ դեպքի համար: Վերը նկարագրված գործողությունները կրկին կատարելով, կստանանք արտահայտություն $n=4$ դեպքի համար՝

$$\int_{-\infty}^{\infty} x^4 e^{-\alpha x^2} dx = \frac{3}{4} \alpha^{-3/2} \sqrt{\pi}:$$

Կամայական $2m$ գույգ աստիճանացույցի դեպքում անհրաժեշտ է (1.20) ինտեգրալի աջ մասը m անգամ ածանցել ըստ α -ի և դեն նետել նշանը՝

$$\int_0^{\infty} x^{2m} e^{-\alpha x^2} dx = \frac{d^m}{d\alpha^m} \left(\frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}} \right) = \frac{1 \cdot 3 \cdot 5 \cdots (2m-1) \sqrt{\pi}}{2^{m+1} \alpha^{m+1/2}}: \quad (1.25a)$$

Բնականաբար, կենտ աստիճաններով ինտեգրալների արժեքներն ստանալու համար հարկավոր է որպես բազային օգտագործել (1.23) ինտեգրալը: Արդյունքում կունենանք՝

$$\int_0^{\infty} x^{2m+1} e^{-\alpha x^2} dx = \frac{d^m}{d\alpha^m} \left(\frac{1}{2\alpha} \right) = \frac{m!}{2\alpha^{m+1}}: \quad (1.25b)$$

1.3

ԿՈՄԲԻՆԱՏՈՐԻԿԱՅԻ ՏԱՐԲԵՐԸ

Ներկայացվում են կոմբինատորիկայի տարրերը, որոնք օգտագործվելու են մոլեկուլային ֆիզիկայի խնդիրների լուծման ժամանակ

Ենթադրենք ունենք 10 բջից բաղկացած արկղ, որի զուգահեռ շարքերից առաջինում դասավորել ենք 5 սպիտակ, իսկ երկրորդում՝ 5 սև գնդիկ: Յուրաքանչյուր բջիջում կարող է տեղավորվել մեկ գնդիկ: Թափահարենք արկղը՝ դրանով իսկ նմանակելով գազի մոլեկուլների քառասյին շարժման պատկերը: Գնդիկների բաշխման պատկերը ըստ բջիջների կփոխվի յուրաքանչյուր թափահարման ժամանակ: Դրանցից յուրաքանչյուրը մենք կանվանենք միկրովիճակ: Որոշենք դրանց ընդհանուր թիվը, համարելով, որ և՛ կարգավորված, և՛ ոչ կարգավորված բաշխումները հավասար հավանական են: Համարակալենք բոլոր գնդիկները և հաշվենք, թե քանի՞ ձևով դրանք կարելի բաշխել 10 բջիջներում, առանց ուշադրություն դարձնելու գույնին: Թիվ 1 գնդիկը կարելի է տեղավորել ցանկացած բջիջում, այսինքն՝ 10 եղանակով: Թիվ 2 գնդիկը կարելի է տեղադրել մնացած 9 բջիջներից կամայականում: Հետևաբար, համատեղ՝ 1-ին և 2-րդ գնդիկների տեղադրման եղանակների թիվը կլինի 10×9 : Հաջորդ գնդիկը՝ 3-րդը, կարելի է տեղադրել մնացած 8 բջիջներում: Շարունակելով նույն դատողությունները, կստանանք, որ 10 գնդիկները 10 հատ համարակալված բջիջներում կարելի է դասավորել $10 \times 9 \times \dots \times 1 = 10!$ եղանակով:

Եթե որևէ միկրովիճակում միմյանց հետ փոխանակենք երկու սև, կամ երկու սպիտակ գնդիկների տեղերը, ապա նոր միկրովիճակ չի առաջանա: Տվյալ միկրովիճակից նորը կառաջանա միայն տարբեր գույների գնդիկների տեղերը փոխելու դեպքում: Հետևաբար, երկգույն գնդիկների տարբեր միկրովիճակների թիվը որոշելու համար, եթե ուշադրություն չի դարձվում գնդիկի համարին, այլ հաշվի է առնվում միայն գույնը, հարկավոր կլինի համարակալված գնդիկների հնարավոր բաշխումների թիվը ($10!$) բաժանել այն հնարավոր փոխանակումների թվին, որոնք կառաջանան սպիտակ գնդիկները սպիտակի ($5!$) և սև գնդիկները սևերի հետ ($5!$) փոխանակելու հետևանքով՝

$$j = \frac{10!}{5!5!} :$$

Ընդհանրացնենք այս բանաձևը:

Եթե երկգույն գնդերի ընդհանուր թիվը N է, որից n հատը սպիտակ է, $(N-n)$ հատը՝ սև, ապա N տեղերում դրանց բաշխան եղանակների (միկրովիճակների) թիվը կլինի՝

$$j = \frac{N!}{n!(N-n)!} : \quad (1.26)$$

Մենք դիտարկում էինք գնդիկների դասավորման օրինաչափությունը շերտերում: Այդ օրինաչափությունը նույնը կլինի նաև գնդիկների ծավալային բաշխման համար:

ՄՏԻՈՒԼԻՆԳԻ ԲԱՆԱՁԵՎԸ

1.4

Ներկայացվում է Ստիռլինգի բանաձևը, որն օգտագործվելու է մոլեկուլային ֆիզիկայի խնդիրների լուծման ժամանակ

n -ի մեծ արժեքների դեպքում տեղի ունի հետևյալ հավասարությունը՝

$$n! \approx (n/e)^n : \quad (1.27)$$

Սա Ստիռլինգի բանաձևն է: Այն ապացուցվում է հետևյալ հավասարության հիման վրա՝

$$\ln n! = \ln 1 + \ln 2 + \dots + \ln n = \sum_{k=1}^n \ln k \Delta k, \quad \Delta k = 1 :$$

Քանի որ n -ի մեծ արժեքների դեպքում Δk -ն համարվում է փոքր մեծություն, ուստի վերին բանաձևում գումարից անցնենք ինտեգրալին՝

$$\ln n! \approx \int_1^n \ln x dx \approx n \ln n - n, \quad (1.28)$$

որտեղ աջ մասում անտեսված է մեկը, որը փոքր մեծություն է հանդիսանում n -ի համեմատ: Այս առնչությունը պոտենցելով՝ հանգում ենք Ստիռլինգի բանաձևին:

1.5

ԼՐԻՎ ԴԻՖԵՐԵՆՑԻԱԼ

Քննարկվում են այն պայմանները, որոնց դեպքում դիֆերենցիալային ձևերը լրիվ դիֆերենցիալ են հանդիսանում

Նախ դիտարկենք մեկ x անկախ փոփոխականի դեպքը: Այս մեծության դիֆերենցիալը dx -ն է: Դիցուք՝ $f(x)dx$ -ը անվերջ փոքր մեծություն է, որտեղ $f(x)$ -ը կամայական ֆունկցիա է: Հարց է ծագում, հնարավո՞ր է արդյոք այդ անվերջ փոքր մեծությունը ներկայացնել որոշ $F(x)$ ֆունկցիայի անվերջ փոքր աճի տեսքով՝ միմյանցից dx չափով հեռացված երկու հարևան կետերի վրա, այսինքն՝ ներկայացնել այն հետևյալ կերպ՝

$$f(x)dx \approx F(x + dx) - F(x) \tag{1.29}$$

Պարզվում է, որ շատ դեպքերում կարելի է: Օրինակ, եթե $F(x)$ -ը $f(x)$ ֆունկցիայի նախնականն է՝

$$F(x) = \int f(x)dx; \quad (F'(x) = f(x)):$$
(1.30)

Ուստի մի փոփոխականի դեպքում գործնականում միշտ կարելի է անվերջ փոքր մեծությունը դիտարկել որպես որոշ ֆունկցիայի անվերջ փոքր աճ: Ընդ որում՝ $f(x)dx$ անվերջ փոքր մեծությունը կոչվում է լրիվ դիֆերենցիալ և գրվում է հետևյալ տեսքով՝

$$dF(x) = f(x)dx: \tag{1.31}$$

d սիմվոլն օգտագործված է ֆունկցիայի անվերջ փոքր աճը գրառելու համար:

Այլ է պատկերը երկու և ավելի փոփոխականների ֆունկցիաներից շատերի դեպքում:

Դիցուք՝ տրված է երկու փոփոխականների անվերջ փոքր մեծություն՝

$$\sigma = P(x, y)dx + Q(x, y)dy, \tag{1.32}$$

որում $P(x, y)$ -ը և $Q(x, y)$ -ը որոշ ֆունկցիաներ են:

Հարց է ծագում, արդյո՞ք հնարավոր է ներկայացնել այն հետևյալ տեսքով՝

$$\sigma \approx F(x + dx, y + dy) - F(x, y) :$$

Պարզվում է, որ ընդհանրապես՝ կամայական P և Q ֆունկցիաների դեպքում, դա հնարավոր չէ:

$$P(x, y)dx + Q(x, y)dy \approx F(x + dx, y + dy) - F(x, y) \quad (1.33)$$

ներկայացումը հնարավոր է միայն P -ի և Q -ի միջև առկա որոշակի առնչության դեպքում:

$F(x + dx, y + dy)$ –ը վերլուծենք շարքի ըստ dx -ի ու dy -ի և սահմանափակվենք առաջին անդամով՝

$$F(x + dx, y + dy) = F(x, y) + \frac{\partial F}{\partial x} dx + \frac{\partial F}{\partial y} dy : \quad (1.34)$$

Այս դեպքում (1.33) առնչությունը ձևափոխվում է հետևյալին՝

$$Pdx + Qdy \approx \frac{\partial F}{\partial x} dx + \frac{\partial F}{\partial y} dy : \quad (1.35)$$

Քանի որ dx -ը և dy -ը կամայական թվեր են, ուստի (1.35)-ից հետևում է, որ

$$P = \frac{\partial F}{\partial x}, \quad Q = \frac{\partial F}{\partial y} : \quad (1.36)$$

Ածանցելով P -ն ըստ y -ի և Q -ն ըստ x -ի, կստանանք՝

$$\frac{\partial P}{\partial y} = \frac{\partial^2 F}{\partial x \partial y}, \quad \frac{\partial Q}{\partial x} = \frac{\partial^2 F}{\partial x \partial y} : \quad (2.37)$$

Խառն ածանցյալը ածանցման հերթականությունից կախված չէ, եթե անընդհատ է՝

$$\partial^2 F / (\partial x \partial y) = \partial^2 F / (\partial y \partial x) :$$

(1.37)-ից ստանում ենք՝

$$\frac{\partial P}{\partial y} = \frac{\partial Q}{\partial x} : \quad (1.38)$$

Այսպիսով ապացուցվեց, որ (1.32) տեսքի անվերջ փոքր մեծությունը կարող է ներկայացվել ինչ-որ $F(x, y)$ ֆունկցիայի անվերջ փոքր աճի տեսքով [(1.33) կամ (1.35) տեսքերով] այն դեպքում միայն, եթե P և Q ֆունկցիաները բավարարում են (1.38) պայմանին: Այս դեպքում (1.32) անվերջ փոքր մեծությունը կոչվում է լրիվ դիֆերենցիալ և (1.35)-ը նշանակվում է այսպես՝

$$\sigma = Pdx + Qdy = \frac{\partial F}{\partial x} dx + \frac{\partial F}{\partial y} dy: \quad (1.39)$$

Եթե չկատարվեր (1.38) պայմանը, ապա σ -ն կլիներ անվերջ փոքր մեծություն, որը չի կարելի ներկայացնել ինչ-որ ֆունկցիայի աճի տեսքով:

Լրիվ դիֆերենցիալ հանդիսացող արտահայտության յուրահաստ-
կությունն այն է, որ նրա $\int_{(x_1, y_1)}^{(x_2, y_2)} (Pdx + Qdy)$ տիպի կորագիծ ինտեգրալը

միարժեքորեն որոշվում է ինտեգրման կորի ծայրակետերով, այսինքն՝ կախված չէ կորի ձևից: Այսպիսով՝ (1.39) պայմանի իրականացման դեպքում լրիվ դիֆերենցիալը գրվում է հետևյալ կերպ՝

$$\int_{(x_1, y_1)}^{(x_2, y_2)} (Pdx + Qdy) = \int_{(x_1, y_1)}^{(x_2, y_2)} dF = F(x_2, y_2) - F(x_1, y_1): \quad (1.40)$$

Եթե x և y փոփոխականները բնութագրում են որոշ համակարգի վիճակը, իսկ (1.32) տեսքի անվերջ փոքր մեծությունը հանդիսանում է մի որոշ F ֆունկցիայի լրիվ դիֆերենցիալ, ապա F -ն անվանում են **վիճակի ֆունկցիա**, այսինքն՝ այն մի ֆունկցիա է, որը համակարգի տվյալ վիճակում ունի միանգամայն որոշակի արժեք, անկախ այն հանգամանքից, թե ի՞նչ ուղղով է համակարգն անցել այդ վիճակին:

Այն մեծությունները, որոնց արժեքը կախված է անցման ուղուց, լրիվ դիֆերենցիալ չեն, այսինքն՝ վիճակի ֆունկցիա չեն:

Գլուխ 2

ՍՈՒԵԿՈՒՆԵՐ: ԴՐԱՆՑ ԿԱՌՈՒՑՎԱԾՔԸ: ՄԻՋՍՈՒԿՈՒԼԱՅԻՆ ՓՈԽԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ: ՆՅՈՒԹԻ ԱԳՐԵԳԱՏԱՅԻՆ ՎԻՃԱԿՆԵՐ

Պատմական ակնարկ: Առօրյա կյանքում մեզ հանդիպող մարմինները թվում են հոծ: Այնինչ ժամանակակից գիտությանը հավաստիորեն հայտնի է, որ ցանկացած նյութ ունի *ընդհատ* կառուցվածք՝ բաղկացած է փոքրագույն մասնիկներից՝ *ատոմներից* և *մոլեկուլներից*:

Այդ տեսանկյունից, տիեզերագնացության և միջուկային էներգիայի դարում ապրող ժամանակակից անգիտակ մարդկանց զավեշտական և ոչ տրամաբանական են թվում հին աշխարհի փիլիսոփաների պատկերացումները նյութի կառույցի վերաբերյալ՝ ըստ Թալեսի մատերիայի հիմքը ջուրն է, ըստ Անաքսիմանդրի՝ օդը, ըստ Հերակլիտի՝ կրակը: Հետագայում Արիստոտելն ընդհանրացրեց այդ գաղափարները և եզրակացրեց, որ բոլոր մարմինները բաղկացած են նույն նյութից, որը սակայն կարող է օժտված լինել տարբեր հատկություններով՝ *սառնությամբ*, *ջերմությամբ*, *խոնավությամբ* և *չորությամբ*: Գրեթե երկու հազարամյակ գիտական աշխարհում տիրում էր Արիստոտելի ուսմունքը, համաձայն որի բոլոր նյութերը կարող են փոխակերպվել իրար: Բյուրավոր ալքիմիկոսներ օր ու գիշեր փնտրում էին այն կախարդական քարը, որի միջոցով հնարավոր կլիներ սովորական նյութերը վերածել ազնիվ մետաղների:

Այնուամենայնիվ, վերոհիշյալ պարզունակ պատկերացումները խթանեցին գիտության առաջընթացը, քանի որ սաղմնային ձևով գաղափարներ էին պարունակում նյութի բարդ կառուցվածքի վերաբերյալ: Հին հունական փիլիսոփա Դեմոկրիտի կողմից է գիտության մեջ շրջանառության դրվել *«ատոմ»* (հուներեն՝ *անբաժանելի*) տերմինը: Նա պնդում էր, որ բոլոր նյութերը բաղկացած են փոքրագույն, անտեսանելի մասնիկներից՝ *ատոմներից*:

Սակայն Արիստոտելի հեղինակությունը շատ մեծ էր գիտական աշխարհում, ուստի նրա ուսմունքը իշխում էր ընդհուպ մինչև 17-րդ դարի կեսերը, երբ ֆրանսիացի գիտնական Հասենդին համարձակորեն ժխտեց նրա տեսությունը և դարձյալ շրջանառության մեջ դրեց «ատոմ» հասկացությունը: Ի դեպ, հենց Հասենդին է *«մոլեկուլ»* (լատինական

molec - զանգված բառից) տերմինի հեղինակը: Դրանք համարվում էին տարբեր ատոմներից բաղկացած գոյացություններ, որոնցից առաջանում են զանազան նյութեր: Սակայն Հասենդին ևս չէր ձեռքբազատվել Արիստոտելի ազդեցությունից և ընդունում էր նրա ոչ նյութական տարրերի գոյությունը:

Ինչևէ, գիտության առաջընթացի հետ մեկտեղ սկսեցին զարգանալ նյութի կառույցի վերաբերյալ պատկերացումները և 19-րդ դարի կեսերին քիմիական տեղեկագրերում նկարագրվում էին ավելի քան 50 չտարրալուծվող նյութեր: Չհայտնաբերված տարրերի հայտնագործման գիտական փնտրտուքներին խթանեց Մենդելեևի կողմից **քիմիական տարրերի պարբերական համակարգի** հայտնագործումը: Այն ուղեցույց էր դեռևս չհայտնաբերված տարրերի հայտնաբերման համար: 20-րդ դարի սկզբում հայտնաբերված էին բնության մեջ հայտնի գրեթե բոլոր տարրերը:

Մոլեկուլ հասկացողության հեղինակը համարվում է ռուս գիտնական Լոմոնոսովը: Ըստ նրա՝

մոլեկուլը նյութի այն փոքրագույն կայուն մասնիկն է, որը պահպանում է նրա հիմնական քիմիական հատկությունները:

Այս սահմանումը արդիական է նույնիսկ մեր օրերում: Ֆիզիկայի ժամանակակից տեղեկագրերում մոլեկուլի սահմանումը հետևյալն է՝

մոլեկուլը նյութի այն փոքրագույն կայուն մասնիկն է, որն օժտված է նրա քիմիական հատկություններով [10]:

Մոլեկուլների չափերը փոխվում են 10^{-10} մ-ից մինչև 10^{-7} մ սահմաններում: Նրանց թիվը նյութում հսկայական է՝ 1մ^3 ծավալով պինդ կամ հեղուկ նյութում պարունակվող մոլեկուլների թիվը 10^{28} կարգի է, իսկ 1մ^3 ծավալով գազային նյութում՝ 10^{25} :

Ատոմը քիմիական տարրի նվազագույն կայուն մասնիկն է, որին քիմիական եղանակներով հնարավոր չէ բաժանել:

Որևէ տարրի ատոմը տվյալ տարրի քիմիական հատկությունների կրողն է:

Նյութի կառուցվածքի ուսմունքի զարգացումը հնարավորություն

ընձեռեց գիտնականներին ճշտել Մենդելեևի պարբերական համակարգում քիմիական տարրերի դասավորման սկզբունքը: Պարզվեց, որ պարբերական համակարգում տարրերը դասավորված են ոչ թե ըստ ատոմային զանգվածների աճի, ինչպես ենթադրում էր Մենդելեևը, այլ ըստ **միջուկի լիցքի**, կամ որ նույնն է՝ ատոմում պարունակվող էլեկտրոնների թվի աճի հաջորդականության: Այսինքն՝ տարրի **կարգաթիվը** պարբերական համակարգում հավասար է նրա **միջուկի լիցքին**:

Տարրերի ատոմների հատկությունները պայմանավորված են նրանց արտաքին էլեկտրոնային թաղանթում պարունակվող էլեկտրոնների թվով, ուստի արտաքին թաղանթի նույն կառուցվածքն ունեցող տարրերը պատկանում են պարբերական համակարգի միևնույն խմբին: Դրանով է պայմանավորված պարբերական համակարգի նույն խմբի տարրերի հատկությունների նմանությունը: Փակ արտաքին էլեկտրոնային թաղանթ ունեցող տարրերն իներտ գազեր են:

ՍՈՒԵԿՈՒՆԵՐԻ ԿԱՌՈՒՑՎԱԾՔԸ

2.1

Քննարկվում են քիմիական կապերի առաջացման օրինաչափությունները, պոտենցիալային ֆունկցիան, կապի (գիտցման) էներգիան և երկարությունը: Ներկայացված են քիմիական կապերի տեսակները՝ մետաղական, իոնական, կովալենտ, դոնորա-ակցեպտորային, և նրանց յուրահատկությունները: Դիտարկվում է կովալենտ կապի բևեռայնությունը

Մոլեկուլը բաղկացած է քիմիական կապերով միմյանց միացված ատոմներից: Ատոմների թիվը մոլեկուլներում փոփոխվում է երկուսից ($H_2, O_2, N_2, HCl, \dots$) մինչև հարյուր հազարներ (սպիտակուցներ, բնական և սինթետիկ պոլիմերներ և այլն): Եթե մոլեկուլը բաղկացած է մոտավորապես հազարից ավելի կրկնվող միավորներից, ապա այն անվանվում է **մակրոմոլեկուլ**: Իներտ գազերի ատոմներին հաճախ անվանում են **միատոմ մոլեկուլներ**: Դրանց մոտ մոլեկուլ և ատոմ հասկացությունները համընկնում են:

Մոլեկուլների գոյացման հնարավորությունը բացատրվում է այն հանգամանքով, որ մոլեկուլի՝ որպես ատոմների համակարգի, ներքին էներգիան ավելի փոքր է մեկուսացված վիճակում այդ ատոմների ունեցած ներքին էներգիաների գումարից: Համապատասխան

տարբերությունը կոչվում է ատոմներից մոլեկուլի առաջացման էներգիա, որը մոտավորապես հավասար է քիմիական կապերի էներգիաների գումարին:

Ատոմները մոլեկուլում միացված են իրար որոշակի հաջորդականությամբ և ունեն որոշակի տարածական բաշխում: Նրանց ամենակարևոր բնութագրերն են՝ մոլեկուլային զանգվածը, կազմը և կառուցվածքային բանաձևը, որը ցույց է տալիս քիմիական կապերի հաջորդականությունը:

Որոշ նյութերի համար մոլեկուլ հասկացությունը դասական իմաստով կիրառելի չէ: Օրինակ, իոնական կապեր պարունակող նյութերը պինդ փուլում գոյատևում են բյուրեղների ձևով, որոնց նկատմամբ մոլեկուլ տերմինը հիմնականում կիրառելի չէ, իսկ լուծույթներում կամ հալույթներում՝ դիսոցվում են իոնների: Նման նյութերի համար մոլեկուլ հասկացությունը ընկալելի է միայն քիմիական տեսանկյունով: Օրինակ, շաքարի ջրային լուծույթում շաքարի մոլեկուլները պահպանում են իրենց ամբողջականությունը՝ բաղադրիչ ատոմների միջև քիմիական կապերը չեն խզվում լուծույթում: Այս դեպքում և՛ ***ֆիզիկական***, և՛ ***քիմիական*** տեսանկյուններով ***մոլեկուլ*** հասկացությունները համընկնում են: Իսկ կերակրի աղի ջրային լուծույթում, օրինակ, մոլեկուլները մասնատվում են՝ դիսոցվում են իոնների, ուստի նման լուծույթում «կերակրի աղի մոլեկուլ» հասկացությանը բավարարող ֆիզիկական մարմին գոյություն չունի:

Յուրահատուկ է նաև ***մետաղների*** կառուցվածքը: Պարզեցված տարբերակով այն կարելի է բացատրել այսպես՝ մետաղի բյուրեղացանցի հանգույցներում դասավորվում են համապատասխան տարրի արժեքական էլեկտրոններ կորցրած ատոմները՝ դրական իոնները, իսկ արժեքական էլեկտրոնները բյուրեղի միջհանգույցային տարածքներում առաջացնում են, այսպես կոչված, էլեկտրոնային գազ: Նման կապը կոչվում է ***մետաղական***:

Ավելի տարածված են ***իոնական*** և ***կովալենտ*** կապերը, ուստի համառոտակի անդրադառնանք քիմիական կապի այդ տեսակների իրականացման որակական պատկերի դիտարկմանը: Դրանց քանակական տեսությունը մատչելի է քվանտային մեխանիկայի հիմունքներին տիրապետելուց հետո միայն:

Իոնական կապ: 1915թ. գերմանացի ֆիզիկոս **Կոսելը** առաջարկեց իոնական կապի վարկածը:

Ըստ Կոսելի տեսության չափարտված, հետևաբար՝ քիմիապես ակտիվ էլեկտրոնային թաղանթ ունեցող յուրաքանչյուր ատոմ ձգտում է ունենալ իներտ գազերին բնորոշ լրացված էլեկտրոնային թաղանթ: Դա կարող է իրականացվել կամ ատոմի կողմից արտաքին թաղանթի էլեկտրոնները տալու, կամ պակասող էլեկտրոններն այլ ատոմից ընդունելու միջոցով: Առաջին դեպքում ատոմի գումարային լիցքը դառնում է **դրական**, իսկ երկրորդ դեպքում՝ **բացասական**: Այսպես օրինակ, պարբերական համակարգի առաջին խմբի տարրերի իոնացման էներգիաները (**իոնացման էներգիան չեզոք ատոմից էլեկտրոն պոկելու և այն դրական լիցքավորված իոնի վերածելու համար անհրաժեշտ էներգիան E**) փոքր են, ուստի դրանք հեշտությամբ տալիս են իրենց արտաքին շերտի մեկ էլեկտրոնը և լիցքավորվում դրական: Ընդհակառակը՝ 7-րդ խմբի տարրերը, որոնք արտաքին թաղանթում ունեն 7 էլեկտրոն, հեշտությամբ ձեռք են բերում ևս մեկ էլեկտրոն և լիցքավորվում բացասական: Սկզբունքորեն հնարավոր է նաև հակառակ անցումը՝ որ առաջին խմբի տարրն ընդունի 7 էլեկտրոն և ձեռք բերի իներտ գազի էլեկտրոնային կառուցվածք: Մակայն նման անցումներ հնարավոր չեն, քանի որ առաջին խմբի տարրերի համեմատաբար փոքր լիցքով միջուկները պետք է իրենց դաշտում պահեն հակառակ նշանի 7 հավելյորդային լիցքեր:

Ըստ Կոսելի, առաջացած դրական և բացասական իոնների **կուլոնյան ձգողության** շնորհիվ էլ առաջանում է իոնական կապը:

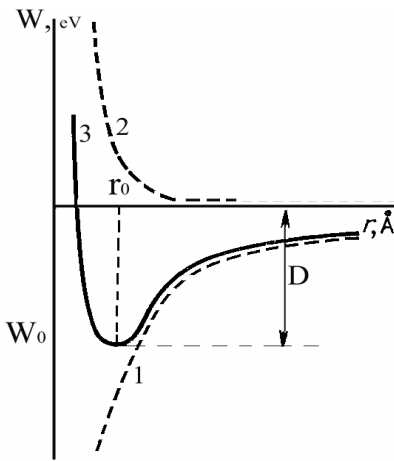
Օրինակ, դիտարկենք KCl -ի առաջացումը: K -ի կարգաթիվը պարբերական համակարգում 19-ն է, իսկ Cl -ինը՝ 17: Հետևաբար, նրանց չեզոք և էլեկտրոնի փոխանակման հետևանքով առաջացած էլեկտրոնային կառուցվածքները հետևյալներն են՝

17. $Cl - 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5 + e \Rightarrow 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$ (գումարային լիցքը՝ -1);

19. $K - 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s - e \Rightarrow 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$ (գումարային լիցքը՝ +1);
այսինքն՝ երկուսն էլ ձեռք են բերում իրենց մոտակա իներտ գազի՝ 18 կարգաթիվով Ar -ի էլեկտրոնային կառուցվածքը՝

18. $Ar - 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$ (գումարային լիցքը՝ 0):

Առաջացած իոնները փոխազդում են միմյանց հետ սովորական կուլոնյան փոխազդեցությամբ: Իոնների միջև էլեկտրաստատիկական ձգողական ուժերը չեն հանգեցնում նրանց միավորման, որ տեղի կունենար, եթե իոնները կետային լիցքեր լինեյին: Դրան խանգարում են իոնների լրացված էլեկտրոնային թաղանթների միջև գործող քվանտամեխանիկական բնույթի վանողական ուժերը: Ձգողական և վանողական ուժերի համակշռությամբ պայմանավորվում է այն հեռավորությունը (**քիմիական կապի երկարությունը**), որի վրա դասավորվում են փոխազդող իոնների ծանրության կենտրոնները մոլեկուլում, և որը համապատասխանում է մոլեկուլի էներգիայի նվազագույն արժեքին:



2.1. Իոնական կապի պոտենցիալային ձևակերպում: Որպես գործական մակարդակ ընդունված է չփոխազդող ատոմների էներգիան

հեռավորության նվազմանը զուգընթաց (կոր 2): Այդ երկու ուժերի համատեղ ազդեցության արդյունքն արտացոլում է 3 կորը: W_0 -ն, համապատասխանում է հավասարակշռության վիճակին: r_0 հեռավորության վրա ձգողական և վանողական ուժերի համագործակցությամբ է գոյի: Այն **քիմիական կապի երկարությունն է**: Դա այն հեռավորությունն է, որի վրա կդասավորվեն մոլեկուլի բաղադրիչ ատոմները, եթե դադարի

Նկար 2.1-ում պատկերված է իոնական կապի պոտենցիալ էներգիայի կախվածությունը միջիոնական հեռավորությունից: Պոտենցիալային կորն արտացոլում է իոնական կապ ապահովող կուլոնյան ձգողական ուժերի և քվանտամեխանիկական բնույթի վանողական ուժերի համատեղ ազդեցության արդյունքը: Կուլոնյան ուժերը նվազում են դանդաղ՝ միջիոնական հեռավորության քառակուսուն հակադարձ համեմատական (կոր 1): Քվանտամեխանիկական բնույթի վանողական ուժերը մերձազդեցության բնույթի են և արագորեն աճում են

նրանց ջերմային (տատանողական) շարժումը հավասարակշռության r_0 դիրքի շուրջը: Պոտենցիալ փոսի խորության արժեքը թվապես հավասար է **իոնական կապի էներգիային**: Կապի **խզման (դիսոցման) էներգիան** հավասար է իոնական կապի էներգիային հակառակ նշանով՝

$$D = W_{\infty} - W_0 = 0 - W_0 = -W_0,$$

որտեղ $W_{\infty} = 0$ -ն համակարգի պոտենցիալ էներգիայի հաշվանքի սկիզբն է:

Իոնական կապով կապված միացություններում **արժեքական** (վալենտական) էլեկտրոնները փոխազդեցության հետևանքով անցնում են մի ատոմից մյուսին և առաջանում են իոններ, որոնց հետագա գոյատևումը կայուն համակարգի ձևով լիովին բացատրվում է նրանց կուլոնյան փոխազդեցությամբ: Սակայն շատ միացություններում կապը իոնական չէ: Օրինակ՝ H_2 , O_2 , Cl_2 և այլ նման տիպի մոլեկուլների առաջացման դեպքում ոչ մի հիմք չկա կիրառելու մոլեկուլի առաջացման վերոհիշյալ մեխանիզմը, հետևաբար դրանք ոչ իոնական մոլեկուլներ են:

Կովալենտ կապ: 1916թ. **Լյուիսի** կողմից առաջարկվեց կովալենտ կապի վարկածը, որի միջոցով հնարավոր է բացատրել մոլեկուլների առաջացումը նույն կամ նման չեզոք էլեկտրոնային կառուցվածք ունեցող ատոմների փոխազդեցության հետևանքով:

Ըստ Լյուիսի, նույն կամ նման էլեկտրոնային կառուցվածքով տարրերը լրացված էլեկտրոնային կառուցվածք ձեռք են բերում ոչ թե էլեկտրոնի անցումով մի ատոմից մյուսին, այլ մի կամ մի քանի **էլեկտրոնային զույգեր ընդհանրացնելու միջոցով**: Էլեկտրոնային զույգեր առաջացնելուն մասնակցում են կապն առաջացնող երկու ատոմները միաժամանակ, յուրաքանչյուր զույգի համար տրամադրելով մեկական էլեկտրոն, որոնք արդեն տեղադրվում են, այսպես կոչված, **մոլեկուլային ուղեծրում** և երկու փոխազդող ատոմին էլ պատկանում են: Ընդ որում, յուրաքանչյուր ատոմ կարող է ստեղծել սահմանափակ թվով կովալենտ կապեր, որոնց քանակը կախված է ատոմի արտաքին էլեկտրոնային թաղանթը լրացնելու համար անհրաժեշտ էլեկտրոնների թվից: Կովալենտ կապին բնորոշ այս հագեցվածության հատկությունը քիմիայում բնութագրվում է **«արժեքականություն»** (վալենտականություն) հասկա-

ցությամբ: Եթե մեկ էլեկտրոնային զույգի ընդհանրացման արդյունքում փոխազդող ատոմները ձեռք չեն բերում իներտ գազի էլեկտրոնային կոնֆիգուրացիա, ապա ընդհանրացվում է հաջորդ էլեկտրոնային զույգը, և արդյունքում առաջանում են համալուծ կապեր:

Կովալենտ կապի դեպքում ևս կապի էներգիայի կախվածությունը միջատոմային հեռավորությունից արտահայտվում է նկար 2.1-ում պատկերված օրինաչափություններով:

Այժմ անդրադառնանք կովալենտ կապի *բևեռայնության* գաղափարին:

Եթե երկատոմ մոլեկուլը բաղկացած է նույն տարրի ատոմներից, ապա կովալենտ կապ առաջացնող էլեկտրոնային զույգը միջմիջուկային տարածությունում համաչափ է բաշխվում յուրաքանչյուր միջուկի նկատմամբ: Այսպիսի կովալենտ կապը կոչվում է *ոչ բևեռային* (օրինակ՝ H_2 , Cl_2 , O_2 և այլն): Իսկ եթե երկատոմ մոլեկուլը կազմված է տարբեր տարրերի ատոմներից, ապա կապ առաջացնող ընդհանրացված էլեկտրոնային զույգը ոչ համաչափ է բաշխվում միջուկների նկատմամբ (օրինակ՝ HCl , H_2O և այլն): Ընդհանրացված էլեկտրոնային զույգը շեղվում է դեպի մեծ *էլեկտրաբացասականությանը* ատոմը:

էլեկտրաբացասականությունը տվյալ ատոմի իոնացման էներգիայի և էլեկտրոնի նկատմամբ խնամակցության էներգիայի կիսազումարն է:

էլեկտրոնի նկատմամբ խնամակցության էներգիան հավասար է այն էներգիային, որն անջատվում է չեզոք ատոմին էլեկտրոն միանալու հետևանքով այն բացասական իոնի վերածվելու դեպքում:

Կովալենտ կապի բևեռացման արդյունքը լինում է այն, որ մեծ էլեկտրաբացասականությանը ատոմն ստանում է ավելցուկային բացասական լիցք, իսկ մյուսը՝ ավելցուկային դրական լիցք: Արդյունքում առաջանում է տարանուն լիցքերի շեղում ունեցող համակարգ, այսինքն՝ էլեկտրական *երկբևեռ (դիպոլ)*:

Իոնական և կովալենտ կապերի հիմնական տարբերությունն այն է, որ իոնական մոլեկուլի դիսոցման դեպքում առաջանում են **իոններ**, իսկ կովալենտ կապով մոլեկուլները դիսոցվելիս առաջացնում են **չեզոք ատոմներ**:

Միևնույն մոլեկուլում իոնական և կովալենտ կապերը կարող են գոյատևել նաև **համաստեղ**: Դիտարկենք, օրինակ, ամոնիումի քլորիդի մոլեկուլը՝ NH_4Cl : Կայուն համակարգի՝ մոլեկուլի առաջացման դեպքում, ազոտի և քլորի ատոմների արտաքին էլեկտրոնային թաղանթներում պետք է լինեն 8-ական էլեկտրոններ: Ազոտն ունի 5 արժեքական էլեկտրոններ ($7. N-1s^2 2s^2 2p^3$), սակայն այն չի կարող առաջացնել 5 հատ կովալենտ կապ, քանի որ հնգարժեքական ազոտով կառուցվածքային գոյացությունը չի համատեղվում վերոհիշյալ պատկերացումների հետ: Ուստի պետք է ենթադրել, որ ամոնիումի քլորիդում արժեքական էլեկտրոնները բաշխվում են հետևյալ կերպ. 4 էլեկտրոն տրամադրելով ջրածիններին՝ ազոտը նրանց հետ առաջացնում է 4 կովալենտ կապեր, իսկ 5-րդ արժեքական էլեկտրոնը տրամադրվում է քլորին՝ նրա հետ մեկ իոնական կապ առաջացնելու համար: Իրոք, NH_4Cl -ը ունի իոնական կապով կապված մոլեկուլներին բնորոշ յուրահատկություններ և դիսոցվելիս վեր է ածվում NH_4^+ և Cl^- իոնների:

Մոլեկուլների կառուցվածքի վերաբերյալ մեր համառոտ տեղեկությունները ամբողջական չեն լինի, եթե չհիշատակենք քիմիական կապի մի տարատեսակ՝ **դոնորա-ակցեպտորային** կապը (լատիներեն **acceptare** - ընդունել և **donare** - նվիրել բառերից): Կապի այս տեսակը սկզբունքորեն չի տարբերվում կովալենտ կապից: Տարբերությունն այն է, որ կովալենտ կապ ապահովող արժեքական էլեկտրոններն այս դեպքում տրամադրվում են կապին մասնակցող ատոմներից մեկի կողմից: Նման կապ առաջացնում են այն ատոմները, որոնք որևէ կայուն մոլեկուլ առաջացնելուց և փոխազդող ատոմների համար լրացված արտաքին էլեկտրոնային շերտ ապահովելուց հետո, արտաքին թաղանթում ունենում են ազատ (կապի չմասնակցող), հակուղղված սպիններով էլեկտրոնային գույգ: Այն ընդհանրացվում է փոխազդող ատոմների կողմից, և առաջանում է քիմիական կապ: Էլեկտրոնային

գույգ տրամադրող ատոմն այս դեպքում կոչվում է **դոնոր**, այդ գույգն ընդունած ատոմը՝ **ակցեպտոր**, իսկ առաջացած կապը՝ դոնոր-ակցեպտորային: Օրինակ, ամոնիակում (NH_3) ազոտի 5 վալենտային էլեկտրոններից 3-ը զբաղեցված են ջրածնի ատոմների հետ 3 կովալենտ կապերում, իսկ 2-ը կապին չեն մասնակցում: Եթե ամոնիակի մոլեկուլը փոխազդի մի այլ ատոմի հետ, որի արտաքին թաղանթում կա չզբաղեցված օրբիտալ, ապա կառաջանա դոնոր-ակցեպտորային կապ: Օրինակ, ազատ օրբիտալ կա H^+ -ում, ուստի NH_3 -ը H^+ -ի հետ փոխազդելիս առաջանում է ամոնիումի հանրահայտ իոնը՝ NH_4^+ -ը, որը կայուն, լիցքավորված միացություն է:

Մեր կողմից չքննարկվեցին մոլեկուլների տարածական կառուցվածքի հետ կապված հարցերը: Նյութի ֆիզիկական հատկությունները էականորեն կախված են նաև մոլեկուլների այդ բնութագրից: Հարցը դուրս է ներկա դասընթացի ծրագրի շրջանակներից, ուստի մենք այն չենք դիտարկում:

2.2 | ԱՏՈՄՆԵՐԻ ԵՎ ՄՈԼԵԿՈՒԼՆԵՐԻ ՁԱՆԳՎԱԾՆԵՐԸ: ՆՅՈՒԹԻ ԶՆՆԱԿ

Ներկայացվում են նյութերի մոլեկուլային բնութագրերը՝ հարաբերական մոլեկուլային (ատոմային) զանգված, մոլ, մոլային զանգված, Ավոգադրոյի թիվ

Ձանգվածի միջազգային միավորը՝ կիլոգրամը, հարմար չէ ատոմների և մոլեկուլների զանգվածը գնահատելու համար, քանի որ վերջիններիս փոքրության պատճառով ստացվում են հաշվարկների համար ոչ հարմար թվեր: Ուստի մոլեկուլային ֆիզիկայում ընդունված է ատոմների և մոլեկուլների զանգվածները բնորոշել ոչ թե նրանց բացարձակ արժեքով (կիլոգրամներով), այլ չափայնություն չունեցող հարաբերական թվերով՝ **հարաբերական ատոմային (A_r) և մոլեկուլային (M_r) զանգվածներով**:

Որպես ատոմային (մոլեկուլային) զանգվածի միավոր ընդունված է ածխածնի ^{12}C իզոտոպի զանգվածի ($m_{^{12}C}$) $1/12$ մասը (1 գ. ա. մ.)՝

$$A = \frac{m_{12C}}{12} = (1,66043 \pm 0,00031) \times 10^{-27} \text{ կգ:} \quad (2.1)$$

Հարաբերական մոլեկուլային զանգված անվանում են տվյալ նյութի մոլեկուլի զանգվածի և 1 գ.ա.մ.-ի հարաբերությունը՝

$$M_r = \frac{m_{մոլ}}{A} = \frac{m_{մոլ}}{m_{12C}} \times 12, \quad (2.2)$$

որտեղ $m_{մոլ}$ -ը մոլեկուլի զանգվածի բացարձակ արժեքն է (կգ), ուստի հարաբերական զանգվածը չափայնություն չունեցող մեծություն է:

Համանման բանաձևով որոշվում է նաև **հարաբերական ատոմային զանգվածը**, եթե (2.2) բանաձևում $m_{մոլ}$ -ի փոխարեն տեղադրենք ատոմի զանգվածի բացարձակ արժեքը:

Ատոմային զանգվածների բացարձակ արժեքները հայտնի քիմիական տարրերի համար ընկած են $10^{-25} \sim 10^{-27}$ կգ սահմաններում, իսկ հարաբերական ատոմային զանգվածների արժեքները՝ 1 ~ 100 սահմաններում:

Հարաբերական մոլեկուլային զանգվածների արժեքների տիրույթը շատ լայն է և ընկած է մեկից մինչև միլիոնավոր (բարձրամոլեկուլային միացությունների մոտ) գ. ա. մ. սահմաններում:

Միավորների միջազգային համակարգում (ՄՀ) որպես նյութի բանակի չափման միավոր ընդունված է **մոլը**:

Մեկ մոլը նյութի այն քանակն է, որը նույնքան մոլեկուլ է պարունակում, որքան կառուցվածքային տարր (ատոմ) կա է ^{12}C իզոտոպի 0,012 կգ-ում:

Այսինքն՝ ըստ սահմանման ցանկացած նյութի մեկ մոլը պարունակում է հավասար թվով մասնիկներ: Այդ թիվը կոչվում է **Ավոգադրոյի հաստատուն**՝

$$N_A = \frac{0,012 \text{ կգ} / \text{մոլ}}{12 A} = \frac{10^{-3} \text{ կգ} / \text{մոլ}}{A} = 6,02 \times 10^{23} \text{ մոլ}^{-1} : \quad (2.3)$$

A -ն սահմանված է (2.1)-ում: (2.3)-ից հետևում է, որ

$$N_A \times A = 10^{-3} \text{ կգ} / \text{մոլ}: \quad (2.4)$$

Մոլ հասկացությունը վերաբերում է նյութի կառուցվածքային տարրերի թվին: Ուստի համապատասխան տարրերն անպայման պետք է նշվեն, այլապես նյութի քանակի սահմանումը մոլերով կկորցնի իմաստը:

Մոլային զանգված է կոչվում տվյալ նյութի մեկ մոլի զանգվածը՝

$$\mu = m_{\text{մոլ}} \times N_A \left[\frac{\text{կգ}}{\text{մոլ}} \right], \quad (2.5)$$

որտեղ $m_{\text{մոլ}}$ -ը մոլեկուլի զանգվածն է: Հաշվի առնելով (2.3)-ը, կգրենք՝

$$\mu = m_{\text{մոլ}} \times \frac{10^{-3}}{A} = M_r \times 10^{-3} \text{ կգ} / \text{մոլ}, \quad (2.6)$$

որտեղ M_r -ը (2.2) - ում սահմանված չափայնությունն չունեցող մեծությունն է:

Մասնավորապես, ածխածնի ^{12}C իզոտոպի մոլային զանգվածը կլինի 12×10^{-3} կգ/մոլ:

Նյութի որոշ քանակում պարունակվող մոլերի ν թիվը նրա կառուցվածքային տարրերի (մոլեկուլների) n թվի հետ կապված է հետևյալ առնչությամբ՝

$$\nu = n / N_A: \quad (2.7)$$

Այս առնչության աջ մասի համարիչն ու հայտարարը բազմապատկելով մոլեկուլի զանգվածով և հաշվի առնելով, որ $n \times m_{\text{մոլ}} = m$ (նյութի զանգված), $m_{\text{մոլ}} \times N_A = \mu$, կստանանք՝

$$\nu = m / \mu:$$

Բնականաբար, միկրոաշխարհի հատկություններն ուսումնասիրելիս պետք է կիրառվի նաև երկարության հարմար միավոր: Որպես այդպիսին ֆիզիկայում, այդ թվում նաև մոլեկուլային ֆիզիկայում, ընդունված է անգստրեմը՝

$$1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ մ}:$$

(Շվեդ գիտնական Անգստրեմի անվան ճիշտ արտասանությունը Օնգստրեմ է, ուստի այդ հանգամանքը հիշատակելու համար \AA տառի վրա օղակ է դրվում):

ԽՆԴԻՐՆԵՐԻ ԼՈՒԾՄԱՆ ՕՐԻՆԱԿՆԵՐ

2.2.1. Որքա՞ն է ջրի մոլային զանգվածը: Որոշել 1 կգ ջրում պարունակվող մոլերի թիվը: Քանի՞ մոլեկուլ է պարունակվում 1 դուլ ջրում (դուլի ծավալը 10լ է): Որոշել ջրի մոլեկուլի զանգվածը:

Ջրի մոլեկուլը բաղկացած է 2 ատոմ ջրածնից և 1 ատոմ թթվածնից (H_2O): Ջրածնի և թթվածնի ատոմների հարաբերական զանգվածներն են համապատասխանաբար 1 և 16: Ուստի ջրի մոլեկուլի հարաբերական զանգվածը 18 է: Հետևաբար նրա մոլային զանգվածը $\mu = 18 \times 10^{-3}$ կգ/մոլ : 1 կգ ջրում պարունակվող մոլերի թիվը կլինի՝

$$\nu = \frac{m}{\mu} = \frac{1 \text{ կգ}}{18 \times 10^{-3} \text{ կգ/մոլ}} = \frac{10^3}{18} \text{ մոլ} = 55,6 \text{ մոլ} :$$

Ջրի մոլեկուլի զանգվածը կլինի՝

$$m_{H_2O} = M_r A = 18 \times 1,66 \times 10^{-27} \text{ կգ} = 2,99 \times 10^{-26} \text{ կգ} :$$

Քանի որ ջրի խտությունը 1000 կգ/մ³ է, ուստի 10 լ ջրի զանգվածը կլինի 10 կգ: Նրանում պարունակվող մոլեկուլների թիվը՝

$$n = \frac{m}{m_{\text{մոլ}}} = \frac{10}{2,99 \times 10^{-26}} = 3,33 \times 10^{27} \text{ մոլեկուլ , կամ՝}$$

$$n = \nu N_A = \frac{m}{\mu} N_A = \frac{1 \text{ կգ}}{18 \times 10^{-3} \text{ կգ/մոլ}} \times 6,02 \times 10^{23} \text{ մոլ}^{-1} = 3,33 \times 10^{27} \text{ մոլեկուլ}$$

2.2.2. Հայտնի է, որ ջրի մեկ մոլեկուլի ծավալը՝ $\Delta V \approx 3 \times 10^{-29}$ մ³ է: Որոշել ջրի խտությունը:

Քանի որ ջրի մեկ մոլեկուլի զանգվածը՝ $m_{\text{մոլ}} = 2,99 \times 10^{-26}$ կգ , ուստի հաշվի առնելով, որ հեղուկում մոլեկուլները իրար շատ մոտ են գտնվում, ջրի խտության համար կստանանք՝

$$\rho = m_{\text{մոլ}} / \Delta V = 10^3 \text{ կգ/մ}^3 :$$

2.3

Քննարկվում են միջնդեկուլային փոխազդեցությունների բնույթը, տարատեսակները (օրինատացիոն, ինդուցիոն, դիսպերսիոն փոխազդեցություններ): Մանրամասն քննարկված է միջնդեկուլային փոխազդեցության պոտենցիալը (Լենարդ-Ջոնսի պոտենցիալը): Հատուկ ուշադրություն է դարձված ջրածնային կապին

Ակնհայտորեն, նյութի մոլեկուլները փախադարձաբար ձգում են միմյանց, այլապես նյութը չէր գոյատևի պինդ մարմինների և հեղուկների տեսքով: Մոլեկուլները նաև վանում են միմյանց, այլապես պինդ մարմինները և հեղուկները կարելի էր անսահմանորեն սեղմել: Ընդ որում, միջնդեկուլային ձգողական և վանողական ուժերի գոյությունը միանգամայն բնական է, քանի որ մոլեկուլներն իրենցից ներկայացնում են տարանուն լիցքակիրների որոշակի համախմբեր:

Նշենք, որ միջնդեկուլային փոխազդեցության պոտենցիալ էներգիայի համար գոյություն չունի ընդհանուր արտահայտություն, որը պիտանի լինի բոլոր մոլեկուլների համար: Սովորաբար $U(r)$ -ը ներկայացվում է հետևյալ տիպի ընդհանրացված բանաձևով՝

$$U(r) = \frac{a_1}{r^n} - \frac{a_2}{r^m}, \tag{2.8}$$

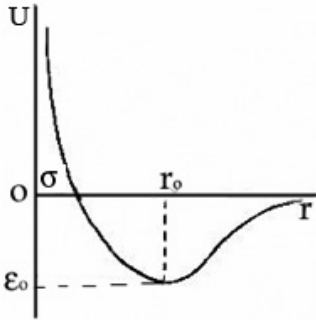
որտեղ a_1 -ը, a_2 -ը, n -ը և m -ը հաստատուններ են, որոնք որոշվում են այս կամ այն քննարկվող մոլեկուլի համար: Հաշվարկները ցույց են տալիս, որ շատ դեպքերում բավարար մոտավորություն են հանդիսանում $n=12$ և $m=6$ արժեքները: Ընդ որում, յուրաքանչյուր դեպքում a_1 -ի և a_2 -ի արժեքները որոշվում են կոնկրետ ատոմների համար:

Ընդհանուր դեպքում ստացվող պոտենցիալը գրվում է հետևյալ տեսքով՝

$$U(r) = 4\varepsilon_0 [(\sigma/r)^{12} - (\sigma/r)^6], \tag{2.9}$$

և կոչվում է **Լենարդ-Ջոնսի** պոտենցիալ: σ մեծությունն ունի երկարության չափողականություն, իսկ ε_0 -ն՝ էներգիայի:

Նկար 2.2-ում պատկերված է միջմոլեկուլային փոխազդեցության պոտենցիալի բնորոշ պատկերը: Ինչպես երևում է նկարից, պոտենցիալի միջմոլեկուլային հեռավորությունից ունեցած կախման պատկերը միանգամայն նման է մոլեկուլում ատոմների փոխազդեցության պատ-



2.2. Միջմոլեկուլային փոխազդեցության պոտենցիալը

կերին (տես նկ. 2.1-ը): Բնական է, որ միջմոլեկուլային փոխազդեցության պոտենցիալի և հեռավորության արժեքները պետք է տարբերվեն ներմոլեկուլային փոխազդեցության համար բնորոշ արժեքներից. պոտենցիալ փոսի խորությունը զգալիորեն փոքր է, իսկ հավասարակշռված հեռավորությունը՝ մեծ: Այսինքն՝ տարբերությունը քիմիական և միջմոլեկուլային փոխազդեցությունների միջև առաջին հերթին քանակական է, իսկ ուժերի բնույթը երկու դեպքում էլ

նույնն է, քանի որ մոլեկուլները ատոմների նման բաղկացած են միջուկներից և էլեկտրոններից: Հեղուկներում և բյուրեղային նյութերում միջմոլեկուլային հեռավորությունները $3\sim 5 \text{ \AA}$, իսկ փոխազդեցության էներգիան՝ $1\sim 5 \text{ կՋ/մոլ}$ կարգի են: Վերջինս ~ 100 անգամ փոքր է քիմիական կապի էներգիայից: Այսինքն՝ նյութին էներգիա հաղորդելիս առաջին հերթին քանդվում են միջմոլեկուլային (ֆիզիկական) կապերը՝ մոլեկուլները հեռանում են միմյանցից: Քիմիական կապերը քանդելու (մոլեկուլը ատոմների վերածելու) համար կարիք է լինում մոլեկուլներին հաղորդել այդ էներգիայից ~ 100 անգամ ավելի էներգիա:

Այսպիսով, միջմոլեկուլային փոխազդեցության պոտենցիալի գրաֆիկում պոտենցիալային փոսը ավելի հեռու է ուղղաձիգ առանցքից և պակաս խորություն ունի, քան մոլեկուլում՝ ատոմների փոխազդեցության գրաֆիկում: Նշենք նաև, որ իրականում շատ ավելի կտրուկ է նաև կորի ձախ մասի ընթացքը, նկարում այն լղղված է օրինաչափությունների մեկնաբանումը հարմար դարձնելու նկատառումով:

Սակայն սրանով չի սահմանափակվում մոլեկուլ առաջացնելիս ատոմների փոխազդեցության և միջմոլեկուլային փոխազդեցությունների միջև տարբերությունը: Հիմնական տարբերությունն այն է, որ քիմիական փոխազդեցության արդյունքում համակարգում **գոյանում է նոր նյութ**, իսկ Ֆիզիկական փոխազդեցության առկայությունը չի հանգեցնում նոր նյութի գոյացման:

Քիմիական կապերը **հազեցած են**, այսինքն՝ տվյալ մոլեկուլն առաջացնելիս, միայն որոշակի թվով համապատասխան ատոմներ են կապվում միմյանց: Օրինակ՝ եթե ջրածնի երկու ատոմներ կապվել են միմյանց՝ առաջացնելով ջրածնի մոլեկուլ, ապա երրորդ ատոմն այլևս չի միանա նրանց:

Այլ է պատկերը միջմոլեկուլային փոխազդեցությունների դեպքում: Դեպի իրեն ձգելով մի հարևանի, մոլեկուլը չի կորցնում իր հարակցությունը ուժն այլ մոլեկուլների հանդեպ: Այն շարունակում է ձգել հարևաններին այնքան ժամանակ, քանի դեռ «տեղ կա» տարածական իմաստով: Այսինքն՝ մոլեկուլները ֆիզիկական մարմիններ են իրենց բնորոշ ձևով և չափերով: Հավասարակշռված հեռավորությունը մոլեկուլների ծանրության կենտրոնների միջև ոչ այլ ինչ է, եթե ոչ մոլեկուլի «չափը»:

Միջմոլեկուլային փոխազդեցության ուժերն ընդհանուր դեպքում կոչվում են **Վան-դեր-Վաալսի ուժեր** և գումարվում են տարբեր բնույթի՝ **օրիննտացիոն, ինդուկցիոն** և **դիսպերսիոն** փոխազդեցություններից: Այն ներառում է նաև մոլեկուլների բաղադրիչ ատոմների լրացված էլեկտրոնային թաղանթների միջև գործող քվանտամեխանիկական բնույթի վանդալական ուժերը:

Հայտնի է, որ կան բևեռային կառուցվածքով մոլեկուլներ, որոնք օժտված են հաստատուն դիպոլային մոմենտով: Այդպիսի մոլեկուլները միմյանց մոտենալիս կողմնորոշվում են այնպես, որ դիպոլների միմյանց կողմն ուղղված ծայրերն ունենան հակադիր նշանի լիցքեր շնորհիվ այն հանգամանքի, որ նրանց միջև գործում են կուլոնյան ձգողության ուժերը: Նման միջմոլեկուլային փոխազդեցությունները կոչվում են **օրիննտացիոն (կողմնորոշիչ)**:

Եթե մոլեկուլները հաստատուն դիպոլային մոմենտ չունեն, ապա արտաքին դաշտի ազդեցության տակ մոլեկուլների դրական լիցքերը

շեղվում են դաշտի ուղղությամբ, բացասականները՝ հակառակ: Այդ երևույթը կոչվում է **բևեռացում**: Բևեռացման հետևանքով առաջանում է դիպոլ՝ այսինքն տարանուն, բացարձակ արժեքով նույնական, միմյանցից որոշակի հեռավորության վրա դասավորված լիցքերի համակարգ: Նման ձևով փոխադարձաբար բևեռացված մոլեկուլները ձգում են միմյանց, որին համապատասխանող միջմոլեկուլային փոխազդեցության ուժերը կոչվում են **ինդուկցիոն**, իսկ փոխազդեցությունն ինքը՝ **ինդուկցիոն փոխազդեցություն**: Դիպոլային և ինդուկցիոն ուժերն ունեն էլեկտրաստատիկական բնույթ:

Ոչ բևեռային մոլեկուլների մոտեցման դեպքում նրանց բաղադրիչ լիցքերի էլեկտրական դաշտերը արագորեն փոփոխվում են ժամանակի ընթացքում և միայն միջին հաշվով են համակշռում միմյանց տարածության տարբեր կետերում: Ուստի, իրար մոտենալիս, մոլեկուլները փոխադարձաբար բևեռացնում են միմյանց, ընդ որում՝ բևեռացված մոլեկուլների՝ դեպի միմյանց կողմնորոշված մասերն ունեն հակադիր նշանի լիցքեր: Նման ձևով կողմնորոշված մոլեկուլները ձգում են միմյանց **դիսպերսիոն** կոչվող ուժերով: Այս ուժերը մեկնաբանվում են քվանտային մեխանիկայի օրենքներով: Անվանումը պայմանավորված է այն հանգամանքով, որ բևեռացումով է բացատրվում նաև լույսի դիսպերսիան, այսինքն՝ լույսի արագության և միջավայրի բեկման ցուցիչի փոփոխությունը կախված հաճախությունից:

Փոխազդող մոլեկուլների միջև համեմատաբար փոքր հեռավորությունների վրա հանդես են գալիս **վանդակալան ուժերը**: Դրանց բնույթը **քվանտամեխանիկական** է, մենք չենք կարող քննարկել դրանք: Պարզապես նշենք, որ դա այն փաստի հետևանքն է, որ մոլեկուլն զբաղեցնում է որոշակի տարածություն և խոչընդոտում է այլ մոլեկուլների այնտեղ թափանցելուն: Այդ ուժերը հանդես են գալիս շատ փոքր՝ մոտավորապես մոլեկուլների չափերին հավասար հեռավորությունների վրա:

Ինչպես երևում է նկար 2.2-ից, $r > r_0$ դեպքում մոլեկուլների միջև գերակշռում են ձգողական ուժեր, իսկ $r < r_0$ դեպքում՝ վանդակալան:

r_0 –ն և σ –ն ունեն հստակ ֆիզիկական իմաստ՝

r_0 -ն այն հեռավորությունն է, որի վրա կդասավորվեն մոլեկուլները բացարձակ զրո ջերմաստիճանում:

Այն մոտավորապես հավասար է մոլեկուլի տրամագծին գազային փուլում:

$$r = \sigma \quad \text{դեպքում } U(r) = 0 : \text{ Ուստի՝}$$

σ -ն երկու անշարժ մոլեկուլների միջև եղած նվազագույն հեռավորությունն է:

Այսինքն՝ այն ևս մոլեկուլի տրամագծի դեր է խաղում:

Մոլեկուլներին վերագրում են մի տրամագիծ ևս՝ δ :

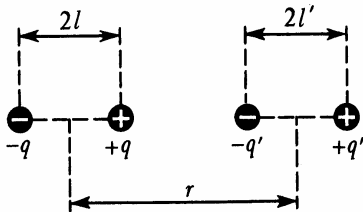
δ -ն այն նվազագույն հեռավորությունն է, որի չափով կարող են միմյանց մոտենալ սկզբում միմյանցից անսահմանորեն հեռացված, kT կինետիկ էներգիայով օժտված մոլեկուլները:

Նվազագույն δ հեռավորությունը, որի վրա կարող են տեղակայվել մոլեկուլները, որոշվում է հետևյալ պայմանից՝

$$2kT = U(\delta) :$$

Այսպիսով, մոլեկուլներին վերագրվում են երեք տրամագծեր, ընդ որում՝

$$\delta < \sigma < r_0 :$$



2.3. Երկու դիպոլների փոխազդեցության էներգիայի հաշվարկման սխեման

Գնահատենք միջմոլեկուլային փոխազդեցության ուժերի (Վան-դեր-Վաալսի ուժերի) կախումը հեռավորությունից:

Դիցուք ունենք $2l$ և $2l'$ չափով շեղված լիցքերով երկու դիպոլներ, որոնց ծանրության կենտրոնների միջև եղած հեռավորությունը հավասար է r -ի: Դիպոլների տարանուն լիցքերի միջև գործող

կուլոնյան փոխազդեցության ուժերը կկողմնորոշեն նրանց այնպես, որ տարանուն լիցքերի միջև եղած հեռավորությունը լինի նվազագույնը (նկար 2.3):

Դաշտի լարվածությունը մոլեկուլի կենտրոնից r հեռավորության վրա կլինի հետևյալը՝

$$\begin{aligned}
 E(r) &= \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left[\frac{q}{(r-l)^2} - \frac{q}{(r+l)^2} \right] = \frac{q}{4\pi\epsilon_0 r^2} \left[\frac{1}{(1-l/r)^2} - \frac{1}{(1+l/r)^2} \right] = \\
 &= \frac{q}{4\pi\epsilon_0 r^2} \left[\frac{1}{1-2l/r+(l/r)^2} - \frac{1}{1+2l/r+(l/r)^2} \right] = \frac{q}{4\pi\epsilon_0 r^2} \times \\
 &\times \left[\frac{1}{1-2l/r} - \frac{1}{1+2l/r} \right] = \frac{q}{\pi\epsilon_0 r^2} \times \frac{1+2l/r-1+2l/r}{(1-2l/r)^2} = \frac{ql}{\pi\epsilon_0 r^3}, \quad (2.10)
 \end{aligned}$$

որտեղ q -ն մոլեկուլում $2l$ հեռավորությամբ շեղված լիցքերի բացարձակ արժեքն է: Հաշվի է առնվել, որ կարելի է սահմանափակվել l/r մեծության առաջին կարգի անդամներով, քանի որ $l \ll r$:

Այդ դաշտը 2.3 նկարում պատկերված բևեռացված մոլեկուլի վրա կազդի հետևյալ ուժով՝

$$\begin{aligned}
 F(r) &= [q'E(r+l') - q'E(r-l')] = \frac{qq'l}{\pi\epsilon_0} \left[\frac{1}{(r+l')^3} - \frac{1}{(r-l')^3} \right] = \\
 &= \frac{qq'l}{\pi\epsilon_0 r^3} \left[\left(1 + \frac{l'}{r}\right)^{-3} - \left(1 - \frac{l'}{r}\right)^{-3} \right]: \quad (2.11)
 \end{aligned}$$

Հաշվի առնելով, որ $l' \ll r$, կարելի է ընդունել, որ $(1 \pm l'/r)^{-3} \approx 1 \mp 3l'/r$: Այդ դեպքում (2.11) բանաձևը կընդունի հետևյալ տեսքը՝

$$F(r) = -6qlq'l' / (\pi\epsilon_0 r^4): \quad (2.12)$$

Ատոմի բևեռացվելիությունը կախված է դաշտի լարվածությունից: Համարելով, որ այն համեմատական է լարվածությանը, կեզրահանգենք,

որ վերջին բանաձևում պետք է տեղադրել $l' \sim E \sim 1/r^3$, ուստի $F(r)$ ուժը կտրվի հետևյալ բանաձևով՝

$$F(r) \sim 1/r^7 : \quad (2.13)$$

Այսինքն՝ Վան-դեր-Վաալսի ուժերը շատ արագ նվազում են հեռավորության աճին զուգընթաց: (2.13)-ի համաձայն դրանց պոտենցիալը հակադարձ համեմատական է միջնուլեկուլային հեռավորության 6-րդ աստիճանին՝

$$U(r) \sim 1/r^6 : \quad (2.14)$$

Վան-դեր-Վաալսի ուժերը հանդես են գալիս փոխազդող ատոմների կողմից լիցքի փոխանակման բացակայության դեպքում: Ուստի դրանք հանդիսանում են իոնական կապի մյուս սահմանային դեպքը: Կովալենտ կապը առաջանում է ատոմների կողմից լիցքի մասնակի փոխանակման դեպքում և էներգիական տեսանկյունից միջանկյալ է հանդիսանում իոնական կապի և վանդերվաալսյան փոխազդեցության միջև:

Այսպիսով՝ մենք որակապես գնահատեցինք միջնուլեկուլային փոխազդեցության պոտենցիալի կախումը հեռավորությունից որպես երկու դիպոլների փոխազդեցություն: Սակայն նշենք, որ իրականում ամեն ինչ այսպես պարզունակ չէ: Այնուհանդերձ, մեծաթիվ հաշվարկումների արդյունքները ցույց են տալիս, որ $1/r^6$ կարգի կախվածությունը լավ է մեկնաբանում կորի ընթացքը համեմատաբար մեծ հեռավորությունների տիրույթում և կարող է վստահաբար կիրառվել ձգողական էներգիան որակապես գնահատելու համար: Իսկ վանդերվաալսյան ուժերի բնույթը չենք քննարկում, պարզապես հիշեցնենք, որ հեռավորությունից նրանց կախումը ևս հիպերբոլային է, ընդ որում նրանց վարքը բնութագրելու համար օպտիմալ է 12-րդ կարգի հիպերբոլը:

Ջրածնային կապ: Միջնուլեկուլային փոխազդեցությունների տեսակների մեջ հատուկ տեղ է գրավում ***ջրածնային կապը***: Այն քիմիական փոխազդեցության արգասիք չէ, այսինքն՝ ջրածնային կապի գոյացման արդյունքում մոլեկուլային համակարգում նոր նյութ չի գոյանում, սակայն հաճախ այդ կապերի առկայությունը անճանաչելիորեն ձևափոխվում է նյութի հատկությունները: Ջրածնային կապի

էներգիան կարգով փոքր է քիմիական կապի էներգիայից, սակայն նույնքան մեծ է Վան-դեր-Վաալսյան փոխազդեցության էներգիայից:

Ջրածնային կապի առաջացումը պայմանավորված է ջրածնի ատոմի կառուցվածքի յուրահատկություններով: Նախ՝ ջրածնի ատոմի իոնը պարզապես պրոտոն է, որի չափը 10^5 անգամ ավելի փոքր է այլ իոնների չափերից: Ուստի այդ իոնը գործնականում կարելի է համարել նյութական կետ: Երկրորդ յուրահատկությունն այն է, որ ջրածնի ատոմում էլեկտրոնը շատ ուժեղ կապված է պրոտոնին: Ջրածնի ատոմի իոնացման պոտենցիալը 13.5 էՎ է, որը մի քանի անգամ մեծ է այլ ատոմների իոնացման պոտենցիալներից: Դա նշանակում է, որ իոնական բյուրեղներ առաջացնելիս այն իրեն պահում է այլ ատոմներից տարբերվող վարքով: Մասնավորապես, պրոտոնը կարծես թե անմիջականորեն նստում է բացասական իոնի մակերևույթին, որի արդյունքում ստացվում են այնպիսի կառուցվածքներ, որոնք հնարավոր չեն այլ իոնների դեպքում:

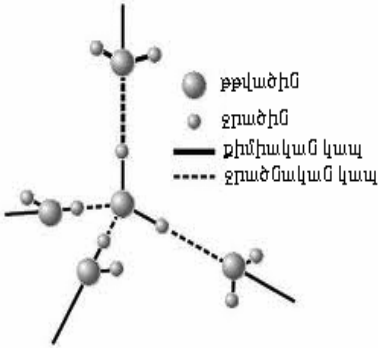
Ջրածնային կապի առաջացման որակական մեխանիզմն այսպիսին է: Երբ ջրածնի ատոմը կովալենտ կապով կապվում է որևէ մեծ էլեկտրաբացասականությամբ տարրի հետ, ապա կապ գոյացնող ընդհանրացված էլեկտրոնային գույգը շեղվում է դեպի էլեկտրաբացասական ատոմը: Ջրածնի ատոմի մոտ գոյանում է հավելորդային դրական լիցք, ուստի մի այլ էլեկտրաբացասական տարրի դաշտում հայտվելիս, այն ձգվում է վերջինիս կողմից և: Գոյացած կապը քիմիական կապ չէ, այն ֆիզիկական կապի տարատեսակ է և կոչվում է **ջրածնային կապ**:

Առանձնապես նման հատկություններով օժտված են $-FH$, $-OH$, $-NH$, $-NH_2$, $-COOH$ խմբեր պարունակող մոլեկուլները:

Ջրածնական կապերի առկայությամբ են պայմանավորված շատ նյութերի յուրօրինակ հատկությունները: Օրինակ, այն փաստը, որ ջրի խտությունն առավելագույնն է $\sim +4^{\circ}C$ ջերմաստիճանում, հիմնականում պայմանավորված է ջրի մոլեկուլների միջև ջրածնային կապերի գոյությամբ, որոնց քանակն աճում է ջերմաստիճանի նվազմանը գուզընթաց: Արդյունքում $+4^{\circ}C$ -ից վար ջերմաստիճաններում ջրի խտությունն սկսում է նվազել: Եթե ջերմաստիճանի նվազմանը գուզընթաց ջրի խտությունը աճեր, ապա սառույցի խտությունը ջրի խտությունից մեծ լինելու պատճառով ծովերն ու օվկիանոսները

կատչեին մինչև հատակը, ուստի անհնարին կդառնար կենդանի բնության գոյությունը:

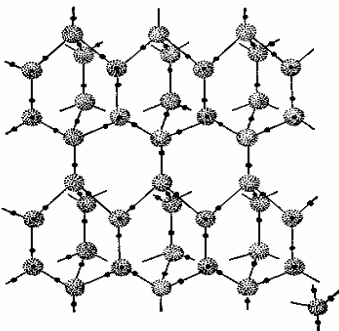
Բնականաբար, ջրածնական կապերի թիվն աճում է ջրի ջերմաստիճանի նվազմանը զուգընթաց: Սառեցման ջերմաստիճանում, ջրի բյուրեղում յուրաքանչյուր մոլեկուլ մասնակցում է 4 ջրածնական կապերի գոյացման, որոնք ուղղված են դեպի տետրաէդրի 4 գագաթները: Այդ տետրաէդրի կենտրոնում գտնվում է թթվածնի



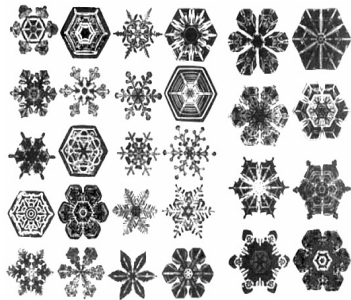
2. 4. Սառույցում ջրածնական կապերի գոյացման վերաբերյալ

ատոմը, իսկ երկու գագաթներում՝ մեկական ջրածիններ, որոնց էլեկտրոնները կովալենտ կապ են գոյացնում թթվածնի ատոմի հետ: Մնացած երկու գագաթները զբաղեցված են թթվածնի կապին չմասնակցող հակազուգահեռ սպիններով էլեկտրոնների գույգերով: Նկար 2.4 - ում պատկերված է ջրածնային կապերի առաջացման սխեման սառույցի գոյացման ժամանակ: Բավականաչափ ցածր ջերմաստիճաններում կապերի մեծ ուղղորդումը գործնականում իրականանում է լիովին, որը

թթվածնի ատոմներից յուրաքանչյուրի համար ապահովում է տետրեդրիկ կառուցվածքով շրջապատ (տես նկար 2.5 -ը):



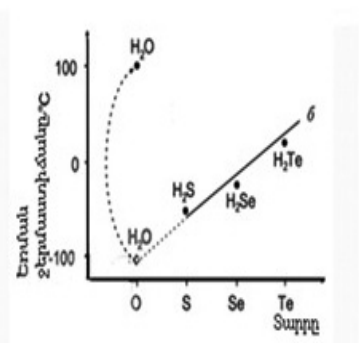
2.5. Սառույցի բյուրեղային ցանցը



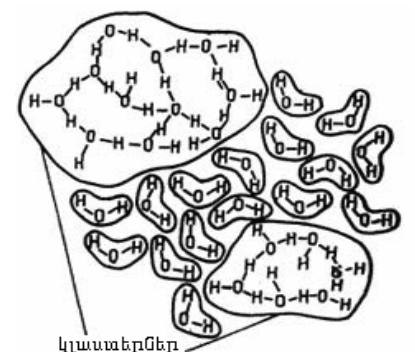
2.6. Չյան փաթիլներիկ տարատեսակներ

Ջրի բյուրեղացանցի կառուցվածքը ակնառու ձևով արտացոլվում է ձյան փաթիլների կառուցվածքում: Ձյան փաթիլը սառույցի միաբյուրեղ է՝ հեքսագոնալ բյուրեղի տարատեսակ, որը սովորաբար աճում է արագ, ոչ հավասարակշիռ պայմաններում: Ուստի այն ունենում է բազմաթիվ ձևեր, սակայն նրանցից բոլորում հայտնվում է ելակետային հեքսագոնալ ձևի առկայությունը (տես նկար 2.5 և 2.6 -ը): Փաթիլի գոյացումն սկսվում է ջրային գոլորշու ջերմաստիճանի նվազման ժամանակ՝ նախ գոյանում է միկրոսկոպիկ չափերի հեքսագոնալ միաբյուրեղիկը բյուրեղացման որևէ կենտրոնի՝ փոշեհատիկի կամ նույնիսկ որևէ իոնի վրա, այնուհետև այն սկսում է աճել կողմնային ճյուղավորումների ձևով, պահպանելով սակայն հեքսագոնալ կառուցվածքը: Ահա թե ինչու են սառույցի բյուրեղները վեցանկյուն: Նման բյուրեղներին կոչում են դեմոդրիտներ՝ այսինքն ծառերի նմանակներ:

Հենց ջրածնական կապերի առկայությամբ է պայմանավորված նաև ջրի անոմալ մեծ եռման ջերմաստիճանը: Պարբերական համակարգի 6-րդ խմբի թթվածնանման տարրերի ջրածնային միացությունների եռման ջերմաստիճանների փոփոխման պատկերը ներկայացված է 2.8 նկարում: Բնականաբար, ծանր մոլեկուլների եռման



2.8. Ջրի անալոգների եռման ջերմաստիճանների փոփոխման պատկերը



2.9. Ջրի կառուցվածքի կլաստերային մոդելը

ջերմաստիճաններն ավելի բարձր են և նվազում են մոլեկուլների չափերի նվազմանը գուզմբաց: Այդ տրամաբանությամբ, ինչպես երևում է 2.8 նկարից, ջրի եռման ջերմաստիճանի համար սպասվում է

-100⁰C արժեքը, այնինչ, ինչպես գիտենք՝ նորմալ պայմաններում այն +100⁰C է: Եռման ջերմաստճանի արտառոց բարձր լինելը վկայում է այն մասին, որ ջրի մոլեկուլները հարակցված են պահվում ինչ որ լրացուցիչ ուժով: Տվյալ դեպքում դա ջրածնական կապն է՝ քննարկված անոմալիան ևս ջրի մոլեկուլների միջև ջրածնային կապերի առկայության հետևանք է:

Ջրի կառուցվածքի վերաբերյալ ներկայումս շրջանառվում է կլաստերային մոդելը, համաձայն որի ջուրը ներկայացվում է որպես բավականին մեծաքանակ մոլեկուլներից ջրածնային կապերի օգնությամբ գոյացված կլաստերներ, որոնք լողում են ջրածնային կապերին չմասնակցող ջրային մոլեկուլների միջավայրում: 2.9. նկարում սխեմատիկորեն ներկայացված է ջրի կլաստերային կառուցվածքը: Այս մոդելը միանգամայն հասկանալի է դարձնում ջերմաստիճանի նվազմանը զուգընթաց սառույցի խտության նվազումը, ինչպես նաև բավականին մեծաքանակ այլ անոմալիաներ: Կլաստերային մոդելում ջրին վերագրում է որոշակի ինֆորմացիայի պահպանման հնարավորություն, որն իրականացվում է կլաստերների կառուցվածքի օգնությամբ:

Մեծ է ջրածնային կապերի դերը նաև կենսաօբյեկտների հատկություններում: Մասնավորապես, ջրածնային կապերի առկայությամբ է բացատրվում կարևորագույն կենսապոլիմերների՝ դեօքսինիբոնուկլեինաթթվի (ԴՆԹ), ռիբոնուկլեինաթթվի (ՌՆԹ) ու սպիտակուցների մակրոմոլեկուլների բնորոշ պարուրաձև կառուցվածքը և ֆունկցիաների յուրահատկությունները:

2.4

Միջմոլեկուլային փոխազդեցության պոտենցիալի քննարկման հիման վրա ներկայացված են նյութի ագրեգատային վիճակների բնութագրերը և յուրահատկությունները: Տարբերակվում են ագրեգատային վիճակ և փուլ հասկացությունները

Ներկայումս հավաստիորեն հայտնի է, որ բոլոր նյութերի մասնիկները գտնվում են **անընդհատ անկանոն շարժման վիճակում**: Այդ շարժումն ընդունված է անվանել **ջերմային**: Մոլեկուլների գոյության և նրանց քառասյին շարժման ամենահամոզիչ ապացույցներից են **բրոունյան շարժումը**, որը մենք կքննարկենք հետագայում, և **դիֆուզիան**՝ տարբեր նյութերի ինքնաբերաբար, այսինքն՝ առանց արտաքին գործոնների ազդեցության միմյանց խառնվելու երևույթը:

Նյութի բաղադրիչ մասնիկների շարժման բնույթով է պայմանավորված տարբեր ֆիզիկական վիճակներում գտնվելու հանգամանքը:

Մենք տեսանք, որ նյութի մոլեկուլների միջև առկա են ձգողական և վանողական ուժեր, որոնց ինտենսիվությունը կախված է մոլեկուլների փոխադարձ դիրքից, այսինքն՝ մոլեկուլներն օժտված են **պոտենցիալ էներգիայով**: Մոլեկուլները գտնվում են անընդհատ շարժման վիճակում, հետևաբար նրանք օժտված են **կինետիկ էներգիայով** և: Նյութի այս կամ այն ագրեգատային վիճակում գտնվելու հանգամանքը կախված է միջմոլեկուլային փոխազդեցության պոտենցիալ էներգիայի նվազագույն արժեքի մոդուլի (տես 2.2 նկարը) և Բոլցմանի հաստատունի ու ջերմադինամիկական ջերմաստիճանի KT արտադրյալի հարաբերակցությամբ: Դրանցից առաջինը որոշում է այն աշխատանքը, որ պետք է կիրառել ձգողական ուժերի դեմ r_0 հավասարակշռված հեռավորության վրա գտնվող մոլեկուլները միմյանցից հեռացնելու համար (տես 2.2 նկարը): KT -ն մոլեկուլի քառասյին (ջերմային) շարժման մեկ ազատության աստիճանին բաժին ընկնող միջին էներգիայի կրկնապատիկ արժեքն է (տես էջ 87):

Որակապես կարող ենք պնդել, որ ձգողական ուժերը ձգտում են մոլեկուլներին շաղկապել մի ամբողջական համակարգում, սակայն նրանց կինետիկ էներգիայի առկայությունը խոչընդոտում է այդ պրոցեսին: Այսինքն՝ մոլեկուլային համակարգի վրա միաժամանակ ազդում են **շաղկապող և խարխլող գործոններ**: Այդ մրցակից գործոնների ազդեցության արդյունքը կախված է նրանց հարաբերական ինտենսիվությունից: Եթե խարխլող գործոնի ինտենսիվությունն ավելի մեծ է, քան շաղկապողինը, ապա նյութը կգտնվի **գազային** վիճակում: Հակառակ դեպքում՝ նյութը կգտնվի **սիլնդ** վիճակում: Եթե այդ գործոնների ինտենսիվությունները նույն կարգի են, ապա նյութը կգտնվի **հեղուկ** վիճակում:

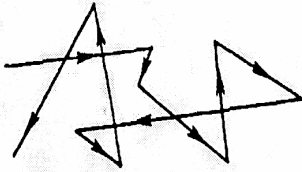
«Ինտենսիվություն» հասկացության քանակական չափանիշ են հանդիսանում նյութի մոլեկուլների կինետիկ և պոտենցիալ էներգիաները: Եթե համակարգի գումարային կինետիկ էներգիան մեծ է պոտենցիալ էներգիայից, ապա մոլեկուլներն ինքնաբերաբար կցրվեն տարածության մեջ: Այսինքն՝ ունենում ենք **գազ**, որը ձգտում է ընդարձակման: Ի դեպ, «գազ» բառը հունարեն «քաոս» (անկարգություն) բառի անցանկալն է:

Գազը սեղմելիս նրա խտությունը աճում է, համապատասխանաբար նվազում են միջմոլեկուլային հեռավորությունները: Հետևաբար, աճում է պոտենցիալ էներգիայի բացարձակ արժեքը, որ հետևում է Լենարդ-Ջոնսի (2.9) պոտենցիալից: Արդյունքում գալիս է պահ, երբ համակարգի գումարային պոտենցիալ էներգիան ավելի մեծ է լինում, քան կինետիկ էներգիան: Նման համակարգում մոլեկուլներն այլևս ազատ չեն, այլ կապված են միմյանց որոշակի ուժերով, ուստի նյութը կգտնվի հեղուկ կամ պինդ վիճակում: Այդպիսի պրոցեսի հետևանքով նյութը ավելի հաճախ անցնում է հեղուկ վիճակի: Սակայն նման անցում հնարավոր է միայն այն դեպքում, երբ մոլեկուլների կինետիկ էներգիան շատ մեծ չէ, այսինքն՝ մեծ չէ գազի ջերմաստիճանը: Բանն այն է, որ պոտենցիալ էներգիայի նվազագույն արժեքն ունի վերջավոր սահման: Ուստի բավականաչափ բարձր ջերմաստիճանների դեպքում պոտենցիալ էներգիան չի կարող մեծ լինել կինետիկ էներգիայից, այսինքն՝ հնարավոր չի լինի գազը հեղուկացնել:

Ճնշման նվազման դեպքում հակառակ երևույթն է իրականանում՝ հեղուկը վերածվում է գազի:

Այսպիսով, սկզբունքորեն ցանկացած նյութը կարող է գտնվել 3 ազրեգատային վիճակներում՝ **պիդ, հեղուկ և գազային**: Ժամանակակից գիտության մեջ **սլլազման** ընդունված է համարել նյութի չորրորդ ազրեգատային վիճակը, սակայն մենք այն չենք քննարկի: Պլազման տիեզերքում նյութի գոյության հիմնական ձևն է: Այն իրենից ներկայացնում է ատոմների բաղադրության մեջ մտնող էլեկտրոններից և ատոմային միջուկներից կամ իոններից բաղկացած համակարգ:

Գազային վիճակում նյութը չի պահպանում ոչ ձևը, ոչ ծավալը, քանի որ նրա մոլեկուլներին շաղկապող ուժերը փաստորեն բացակայում են: Գազն ամբողջությամբ զբաղեցնում է իրեն տրամադրված

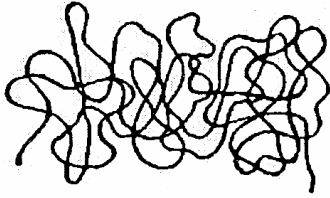


2.4. Գազի մասնիկների շարժման պատկերը

ծավալը, ուստի գազի ծավալ ասելով նկատի ենք ունենում գազը պարունակող անոթի ծավալը: Գազի մոլեկուլները գտնվում են անընդհատ քառսային շարժման վիճակում, յուրաքանչյուր մոլեկուլ շարժվում է ուղղագիծ հավասարաչափ և միայն այլ մոլեկուլների հետ բախվելիս՝ փոխում է շարժման ուղղությունը: Ընդ որում, բախումների միջև եղած միջին հեռավորությունը

(որը, ի դեպ, կոչվում է **ազատ վազքի միջին երկարություն**) շատ անգամ ավելի մեծ է մոլեկուլի չափերից: Առանձնացված մոլեկուլի հետագիծը կունենա քառսային դասավորությամբ զիգզագի տեսք (նկար 2.4):

Հեղուկ վիճակում նյութը պահպանում է ծավալը, սակայն ձևը չի պահպանում, այսինքն՝ օժտված է հոսունությամբ: Ի տարբերություն գազերի մոլեկուլների, որոնք միայն համընթաց շարժումներ են կատարում, հեղուկի մոլեկուլները կատարում են նաև տատանողական շարժումներ: Համաձայն ռուս գիտնական Ֆրենկելի՝ ջերմային շարժումը հեղուկներում հետևյալ բնույթի է: Յուրաքանչյուր մոլեկուլ որոշ ժամանակ տատանվում է որոշակի հավասարակշռության դիրքի շուրջ: Ժամանակ առ ժամանակ այն թռիչքով հայտնվում է նոր դիրքում, որը նախորդից հեռացված է մոլեկուլների չափերի կարգի հեռավորությամբ: Այսինքն՝ հեղուկի մոլեկուլները պարզապես դանդաղորեն շարժվում են հեղուկի զբաղեցրած ծավալով մեկ (նկար 2.5):

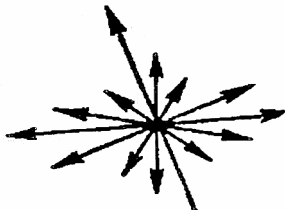


2.5. Հեղուկի մասնիկների շարժման պատկերը

հաջորդում միմյանց: Սակայն հավասարակշռության դիրքերի շուրջը մոլեկուլների տատանումների միջին տևողությունը յուրաքանչյուր հեղուկի համար միանգամայն որոշակի է, ընդ որում այն կտրուկ ձևով նվազում է ջերմաստիճանի աճին գուզընթաց:

Որոշ դեպքերում հեղուկներում ևս առկա է լինում մոլեկուլների կարգավորված դասավորություն: Նման հեղուկները կոչվում են հեղուկ բյուրեղներ (տես 7.8 -ը):

Պինդ վիճակում նյութի մասնիկները տատանողական շարժումներ են կատարում հավասարակշռության սևեռված դիրքերի շուրջը (նկար 2.6): Դրա հետևանքով պինդ մարմինները պահպանում են իրենց



2.6. Պինդ մարմնի մասնիկներ շարժման պատկերը

ձավալը և ձևը: Պինդ մարմիններում մասնիկների ցատկերը մի հավասարակշռության դիրքից մյուսին շատ հազվադեպ են տեղի ունենում, որի հետևանքով և դիֆուզիայի պրոցեսը շատ դանդաղ է ընթանում նրանցում:

Որոշ պինդ մարմիններ ունեն ներքին կանոնավոր տարածական կառուցվածք: Դրանցում բաղադրիչ մասնիկները տատանողական շարժումներ են կատարում տարածության մեջ համաչափ բաշխված հավասարակշռության դիրքերի շուրջը: Դրանք կոչվում են **բյուրեղներ**: Նման կառուցվածք չունեցող պինդ նյութերը կոչվում են **ամուրֆ**: Մրանցում ևս մասնիկները միմյանց նկատմամբ գրավում են որոշակի դիրքեր, սակայն դրանց փոխդասավորությունը մարմնի տարբեր մասերում տարբեր է (տես գլուխ 8 -ը):

Այժմ տերմինաբանության վերաբերյալ:

Ժամանակակից մոլեկուլային ֆիզիկայում նյութերը տարբերակում են նաև ըստ **փուլային վիճակների**, որոնք ևս երեքն են՝ **պինդ, հեղուկ և գազային փուլեր**:

Նյութի ֆիզիկապես համասեռ մասը, որն ունի բաժանման սահման և այն պահպանում է նյութի ջերմադինամիկական պարամետրերի փոփոխման ողջ ընթացքում, կոչվում է փուլ:

Նույն պինդ ագրեգատային վիճակում գտնվող նյութերը ըստ փուլային վիճակի տարբերակելիս պարզվում է, որ պինդ ագրեգատային վիճակում գտնվող նյութերի որոշ մասը պատկանում է պինդ փուլային վիճակին, մյուսները՝ հեղուկ:

Ամորֆ պինդ մարմինների (ապակի, զանազան խեժեր, պոլիմերներ և այլն) մնամությունը բյուրեղներին սահմանափակվում է հիմնականում ձևը պահպանելու հատկությամբ, մնացած այլ հատկություններով դրանք ավելի շուտ նման են հեղուկներին: Ավելի ճիշտ կլինի սահմանել, որ այդ նյութերը հեղուկ փուլում են՝ անոմալ մեծ մածուցիկությամբ հեղուկներ են, որոնք սովորական կամ ցածր ջերմաստիճաններում ունեն աննշան հոսելիություն, սակայն ջերմաստիճանի աճին զուգընթաց փափկում են և ձեռք բերում հեղուկներին բնորոշ հոսելիության հատկություն: Հետագայում ցույց կտանք, որ ամորֆ նյութերը չունեն միայն բյուրեղային նյութերին բնորոշ որոշակի **հալման ջերմաստիճան**:

Այն փաստը, որ ցածր ջերմաստիճաններում անգամ նրանք, այնուամենայնիվ, պահպանում են հոսելիության հատկությունը, կարելի է հիմնավորել բավականաչափ հին շենքերի ապակիների օրինակով, որոնք երկար ժամանակ ուղղաձիգ դիրքով մնալու պայմաններում վերին մասում ավելի բարակ են, քան ստորին մասում:

Գլուխ 3

ՍՈՒԵԿՈՒԼԱՅԻՆ ՀԱՍՏԱԿԱՐԳԻ ՄԻԿՐՈՍՎՈՊԱԿԱՆ ԵՎ ՍԱԿՐՈՍՎՈՊԱԿԱՆ ՎԻՃԱԿՆԵՐԸ: ԿԱՊԸ ՆՐԱՆՑ ՄԻՋԵՎ: ԷՆՏՐՈՊԻԱ

ՍՈՒԵԿՈՒԼԱՅԻՆ ՀԱՍՏԱԿԱՐԳ: ԻԴԵԱԼԱԿԱՆ ԳԱՋԸ ՈՐՊԵՍ ՊԱՐՁԱԳՈՒՅՆ ՍՈՒԵԿՈՒԼԱՅԻՆ ՀԱՍՏԱԿԱՐԳ

3.1

*Սահմանվում է մոլեկուլային համակարգ հասկացությունը:
Նկարագրվում են նրանում ընթացող պրոցեսները և դրանց
բնույթը: Մտցվում է գազերի մոլեկուլային-կինետիկ տեսութ-
յան հիմնական մոդելը՝ իդեալական գազը*

Ֆիզիկայում **Համակարգ** է անվանվում տարածության վերջավոր տիրույթն իր մեջ ներառված ֆիզիկական օբյեկտներով հանդերձ: Համակարգի սահմանները կարող են լինել կամ նյութական, օրինակ՝ անոթի պատերը, կամ երևակայական: Կարող են լինել դադարի կամ շարժման վիճակում: Կարող են թափանցելի լինել էներգիայի փոխանակման տեսանկյունից կամ՝ ոչ: Վերջին դեպքում ասում են, որ այն **մեկուսացված** է կամ՝ **ջերմամեկուսացված** է:

Նման համակարգի գոյությունը վերացական է, քանի որ նույնիսկ եթե միմյանց հետ հաղորդակցվող մարմինների մոտակայքում այլ մարմիններ չկան, դրանք, միևնույնն է, չեն գոյացնում փակ համակարգ, քանի որ անընդհատ կարող են առաքել կամ համակարգից դուրս գտնվող մարմիններից կլանել ճառագայթային էներգիա: Սակայն արհեստականորեն կարելի է ստեղծել այնպիսի պայմաններ, որոնց դեպքում համակարգի կողմից այլ մարմինների հետ էներգիայի փոխանակումը հնարավորինս նվազագույնը լինի: Այդպիսի պայմաններում գտնվող մարմինների մասին ասում են, որ նրանք տեղավորված են **ադիաբատ պատյանում**, այսինքն՝ այնպիսի պատյանում, որի մեջ տեղավորված համակարգի վիճակը չի փոխվում պատյանից դուրս գտնվող մարմինները տաքացնելիս կամ սառեցնելիս:

Իհարհե, աղիաբատ պատյանը իդեալականացված հասկացութիւն է, սակայն ժամանակակից գիտութիւնը և տեխնիկան փորձարարական աշխատանքներում հաջողությամբ կիրառում են Դ-յուարի անոթներ և թերմոսներ, որոնց իդեալականացման արդյունքում հանգում են իդեալական աղիաբատ պատյանի գաղափարին:

Մեկուսացված համակարգի վարքի նկարագրությունը անվանում են **ջերմադինամիկայի ընդհանուր սկզբունք**: Այն կարելի է ձևակերպել այսպէս՝

ինչպիսին էլ որ լինի մեկուսացված համակարգի ելավիճակը, նրանում ի վերջո հաստատվում է ջերմադինամիկական հավասարակշռություն, որի արդյունքում նրանում դադարում են բոլոր մակրոպրոցեսները:

Մեկուսացված համակարգը ինքն իրեն թողնելու դեպքում, որոշակի ժամանակամիջոցից հետո, անցնում է **ստացիոնար** վիճակի: Այսինքն՝ ինչպիսին էլ որ լինեն նրա ճնշման և ջերմաստիճանի ելակետային բաշխումը, այդ ժամանակամիջոցից հետո նրանք հավասարվում են գազի ամբողջ ծավալով և հետագայում մնում հաստատուն:

Մի ստացիոնար վիճակից մյուսին համակարգն անցնում է **պրոցեսի** միջոցով: Պրոցեսը կարող է լինել հավասարակշռված և ոչ հավասարակշռված, դարձելի և ոչ դարձելի, քվազիստատիկ:

Հավասարակշռված են կոչվում այն պրոցեսները, որոնց ընթացքում, ցանկացած պահին, միարժեքորեն կարելի է որոշել համակարգի մակրոսկոպական պարամետրերը: Այլապէս պրոցեսը կլինի **ոչ հավասարակշռված**: Սովորաբար, հավասարակշռված են հանդիսանում անասահմանորեն դանդաղ ընթացող պրոցեսները:

Հավասարակշռությունը մակրոսկոպական վիճակ է, որը չի փոխվում ժամանակի ընթացքում:

Եթե պրոցեսից հետո համակարգը կարող է վերադառնալ ելավիճակին առանց շրջակա միջավայրում փոփոխություններ առաջացնելու, ապա այն կոչվում է **դարձելի**, եթե ոչ, ապա՝ **ոչ դարձելի**:

Այն պրոցեսը, որն ընթանում է այնքան դանդաղ, որ ժամանակի ցանկացած պահին համակարգը կարելի է համարել հավասարակշռված, կոչվում է **քվազիստատիկ**:

Գասարնթացում մենք ուսումնասիրելու ենք մոլեկուլային համակարգերը: Ինչպես տեսանք, նրանք կարող են գտնվել տարբեր ֆիզիկական վիճակներում՝ պինդ, հեղուկ, գազային: Ընդ որում, գիտենք նաև, որ դրանցից պարզագույնը գազային համակարգն է: Գազի մասնիկները փոխազդում են միմյանց հետ, գտնվում են անընդհատ քառասյին շարժման վիճակում, որին անվանում են **ջերմային շարժում**:

Մոլեկուլային ֆիզիկայում ծառայած խնդիրների լուծումը հեշտացնելու նպատակով սովորաբար նախնական ուսումնասիրություններն իրականացնում են **իդեալական գազ** կոչվող մոդելային համակարգի համար, այնուհետև ստացված արդյունքները որոշակի մոտավորություններով կիրառում իրական մոլեկուլային համակարգերի նկատմամբ:

Իդեալական գազը սահմանվում է որպես՝

վերջավոր զանգվածներով նյութական կետերի հանրույթ, որոնց միջև բախումներն իրականանում են բացարձակ առաձգական գնդիկների հարվածների օրենքով, իսկ վերջավոր հետավորությունների վրա նրանց միջև այլ փոխազդեցությունները բացակայում են:

Ավելորդ չէ տալ նաև Ռ-եյֆի սահմանումը՝

իդեալական կոչվում է այն գազը, որում միջմոլեկուլային փոխազդեցության էներգիան գրեթե կարելի է անտեսել մոլեկուլների կինետիկ էներգիայի համեմատությամբ [10]:

Այսպիսի մոլեկուլային համակարգի տեսական հետազոտությունը զգալիորեն հեշտանում է, որովհետև գործ ենք ունենում ազատ մոլեկուլների հետ, որոնք բախումներից դուրս ընկած ժամանակահատվածներում շարժվում են ուղղագիծ հավասարաչափ, ինչպես միշտ շարժվում են ուժի ազդեցության չենթարկվող մարմինները:

Նշենք, որ այս մոդելն այնքան էլ անիրական չէ, քանի որ բավականաչափ նոսրացված իրական գազերի հատկությունները շատ մոտ են իդեալական գազերի հատկություններին:

**ԿԱՊԸ ՄՈՒԵԿՈՒԼԱՅԻՆ ՀԱՍԱԿԱՐԳԻ
ՄԻԿՐՈ- ԵՎ ՍԱԿՐՈՎԻԾԱԿՆԵՐԻ ՄԻՋԵՎ:
ՋԵՐՄԱԴԻՆԱՄԻԿԱԿԱՆ ՀԱՎԱՆԱԿԱՆՈՒԹՅՈՒՆ:
ԷՆՏՐՈՊԻԱ**

3.2

Մահմանվում են մոլեկուլային համակարգի միկրոսկոպական և մակրոսկոպական վիճակներ հասկացությունները և քննարկվում է նրանց փոխհարաբերակցությունը: Ներկայացվում է մատչելի վիճակների թիվ (ջերմադինամիկական հավանականություն) հասկացությունը: Ներմուծվում է մոլեկուլային համակարգերի նկարագրման հիմնական ջերմադինամիկական ֆունկցիան՝ էնտրոպիան: Լուսաբանվում է էնտրոպիայի ածման օրենքը մի շարք կոնկրետ օրինակների քննարկմամբ:

Ենթադրենք ունենք V ծավալում պարփակված իդեալական գազ, որը մեկուսացված է արտաքին միջավայրից: Որոշակի ժամանակամիջոցից հետո գազը կանցնի **ստացիոնար** վիճակի:

Գազի վիճակը, որը բնորոշվում է նրա ճնշումով, ծավալով և ջերմաստիճանով, կոչվում է մակրոսկոպական, իսկ դրան համապատասխանող պարամետրերը՝ մակրոսկոպական պարամետրեր:

Արտաքին միջավայրից մեկուսացված գազի ստացիոնար մակրոսկոպական վիճակը կոչվում է **հավասարակշռված**: Արտաքին միջավայրից մեկուսացվածության վերաբերյալ պնդումն էական է, քանի որ եթե մեկուսացում չլիներ, օրինակ՝ անոթի տարբեր մասեր ջերմային կոնտակտի մեջ լինեին տարբեր ջերմաստիճաններով ջեռուցիչների հետ, ապա գազում կհաստատվեր ստացիոնար վիճակ, այսինքն՝ նրա վիճակը չեր փոխվի ժամանակի ընթացքում, սակայն այն հավասարակշռված չեր լինի, քանի որ ճնշումն ամբողջ ծավալում նույնը կլիներ, սակայն ջերմաստիճանը՝ ոչ:

Գազի վիճակի վերաբերյալ ամենամաքողջական տեղեկատվությունը նրա բոլոր մասնիկների դիրքերի և արագությունների ամրագրումն է:

Գազի վիճակը, որը բնորոշվում է նրա բոլոր մասնիկների դիրքերով և արագություններով, կոչվում է միկրոսկոպական, իսկ նրան համապատասխանող պարամետրերը՝ միկրոսկոպական պարամետրեր:

Այդ պարամետրերը հանդիսանում են պատահական (վիճակագրական) մեծություններ:

Գազի մակրոսկոպական վիճակը բնորոշող մակրոսկոպական պարամետրերը՝ ***ճնշումը, ծավալը և ջերմաստիճանը***, ստացիոնար վիճակում հաստատուն են: Սակայն ստացիոնար վիճակում գտնվելու ընթացքում ևս գազի մասնիկներն անընդհատ քառսայնորեն շարժվում են, ուստի անընդհատ փոփոխվում են նրանցից յուրաքանչյուրի կոորդինատները և արագությունները, այսինքն՝ գազի միկրոսկոպական վիճակները:

Հետևաբար՝

- ***միևնույն մակրովիճակին համապատասխանում են հսկայական թվով միկրովիճակներ,***

կամ՝

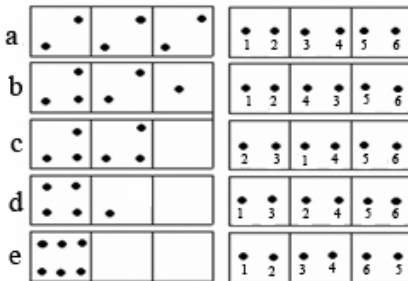
- ***տվյալ մակրովիճակն իրականանում է բազմաթիվ միկրովիճակների միջոցով:***

Համակարգերի միկրո- և մակրովիճակների միջև եղած կապի հետազոտումը վիճակագրական ֆիզիկայի հետազոտման առարկան է, սակայն ստորև մենք համառոտակի կժանոթանանք մի մեծության հետ, որը հսկայական դեր ունի մոլեկուլային համակարգերի վարքի հետազոտման համար և կոչվում է ***մատչելի վիճակների*** կամ ***միկրովիճակների թիվ***: Ի դեպ, այն երբեմն անվանվում է նաև ***ջերմադինամիկական հավանականություն***:

Մատչելի վիճակների թիվ է կոչվում միկրոպիճակների այն թիվը, որոնցով իրականանում է տվյալ մակրոպիճակը:

Ինչպես տեսնում ենք, ի տարբերություն մաթեմատիկական հավանականության, որի արժեքներն ընկած են $[0,1]$ միջակայքում, ջերմադինամիկական հավանականության արժեքներն ընկած են $[0, \infty]$ միջակայքում: Սակայն կարելի է ցույց տալ, որ երկու վիճակների մաթեմատիկական հավանականությունների հարաբերությունը հավասար է նրանց ջերմադինամիկական հավանականությունների հարաբերությանը:

Միկրոպիճակների թիվ (կամ մատչելի վիճակների թիվ, կամ ջերմադինամիկական հավանականություն) հասկացությունը պարզաբանենք մի շատ պարզունակ օրինակի քննարկմամբ:



3.1. Տվյալ մակրոբաշխումն ապահովող մի քանի միկրոբաշխումներ

3.2. 6 մասնիկների՝ 5 վիճակներում մակրոբաշխումների հնարավոր տարբերակներ

Գազի որոշ հնարավոր մակրոբաշխումներ պատկերված են 3.1. նկարում:

Համարակալենք մոլեկուլները: Այս դեպքում ցանկացած մակրոբաշխում կստեղծվի որոշակի թվով միկրոբաշխումների միջոցով: Օրինակ, 3.2. նկարում բերված են որոշ միկրոբաշխումներ որոնք ապահովում են a մակրոբաշխումը: Ուշադրություն դարձնենք, որ դրանք բոլորն էլ տարբեր միկրոբաշխումներ են, սակայն ապահովում են

Դիցուք ունենք անոթ, որը մտովի բաժանված է մի շարք ենթաձավալների: Անոթում գտնվում են գազի n հատ մասնիկներ, որոնք քառասյունորեն կարող են բաշխվել անոթի կամայական ենթաձավալներում և դրանով իսկ առաջացնել որոշակի մակրոբաշխումներ: Դիցուք անոթը բաժանված է երեք ենթաձավալների, և նրանում գտնվում են 6 հատ մոլեկուլներ:

մինևունյն մակրոբաշխումը: Օգտագործենք գլուխ 1-ում քննարկված 1.26 բանաձևը և հաշվենք բոլոր այն միկրոբաշխումների հնարավոր թվերը, որոնք ապահովում են նկար 3.1-ում պատկերված մակրոբաշխումները՝

$$a) W_1 = \frac{6!}{2!2!2!} = 90; \quad b) W_2 = \frac{6!}{3!2!1!} = 60; \quad c) W_3 = \frac{6!}{3!3!0!} = 20;$$

$$d) W_4 = \frac{6!}{4!2!0!} = 15; \quad e) W_5 = \frac{6!}{6!0!0!} = 1:$$

Նյութի կառուցվածքի մոլեկուլային-կիմետիկ տեսության բնագավառում մեր ունեցած պատկերացումների հիման վրա նկար 3.1-ում պատկերված մակրոմիճակներից, ակնհայտորեն, ամենահավանականը a–ն է՝ առավելագույն **անկարգավորվածությանը**, առավելագույն **քառսին** համապատասխանող վիճակը: Սեզ մնում է միայն միկրոբաշխումներն անվանել միկրոմիճակներ, մակրոբաշխումները՝ մակրոմիճակներ և ամրագրել, որ հավասարակշռության վիճակն ապահովվում է առավելագույն թվով միկրոմիճակներով:

Այսպիսով՝

համակարգի հավասարակշռությանը համապատասխանող մակրոմիճակն ապահովվում է առավելագույն թվով միկրոմիճակներով, կամ՝ մատչելի վիճակներով:

Ֆիզիկայում էնտրոպիա է անվանվում մոլեկուլային համակարգերի անկարգավորվածության աստիճանի լոգարիթմական չափանիշը:

Ինչպես կտեսնենք հետագայում, այն հանդիսանում է մոլեկուլային համակարգերի ամենատեղեկատու բնութագրերից մեկը՝

$$S \equiv k \ln W : \quad (3.1)$$

Այս առնչությունը Բոլցմանի բանաձևն է: Սի քանի մասնավոր դեպքերի համար այդ բանաձևի ստացմանը կանդրադառնանք հետագայում:

Էնտրոպիան մոլեկուլային համակարգերի ոչ կարգավորվածության քանակական չափանիշն է:

Իրոք, որքան ավելի է կարգավորված համակարգը, այնքան ավելի փոքր է այն միկրովիճակների թիվը, որոնք ապահովում են տվյալ մակրովիճակը: Օրինակ, եթե համակարգի բոլոր ատոմները ամրացված են որոշակի դիրքերում, ապա գոյություն ունի միայն մեկ միկրովիճակ, որն ապահովում է տվյալ մակրովիճակը և համակարգի էներդայիան հավասար է զրոյի: Ինչքան ավելի է մեծ միկրովիճակների թիվն, այնքան համակարգը ապակարգավորված է:

Հավասարակշռության վիճակն ապահովվում է առավելագույն թվով միկրովիճակներով, հետևաբար՝

հավասարակշռության վիճակում էներդայիան առավելագույնն է:

Քանի որ մեզ հայտնի է, որ մեկուսացված համակարգում ընթացող ցանկացած պրոցես ձգտում է հավասարակշռության, ուստի կարող ենք պնդել, որ՝

մեկուսացված համակարգերում ընթացող պրոցեսներում էներդայիան աճում է և հավասարակշռության վիճակում ընդունում է առավելագույն արժեք:

Սա էներդայիայի աճման օրենքն է: Դարձյալ նշենք, որ այն վերաբերում է միայն և միայն մեկուսացված համակարգերին: Ինչպես կտեսնենք հետագայում, ոչ մեկուսացված համակարգերում էներդայիան կարող է և նվազել:

Այս օրենքը մեզ թույլ է տալիս եզրակացնել, որ բնության մեջ ցանկացած համակարգ ձգտում է առավելագույն անկարգավորվածության վիճակի, որի դեպքում էներդայիան առավելագույնն է: Մասնավորապես, եթե ջերմային կոնտակտի մեջ դրվեն մեկուսացված համակարգ կազմող տաք և սառը մարմիններ, ապա հավասարակշռության, այսինքն՝ առավելագույն էներդայիայով վիճակի անցնելու համար, ջերմությունը տաք մարմնից պետք է անցնի սառը մարմնին մինչև որ նրանց ջերմաստիճանները հավասարվեն, քանի որ միայն այս դեպքում համակարգի էներդայիան կաճի: Հակառակ անցումը՝ ջերմաքանակի ինքնաբերաբար անցումը սառը մարմնից տաքին, արգելված է էներդայիայի աճման օրենքի համաձայն, քանի որ այս դեպքում կաճի

համակարգի կարգավորվածությունը, հետևաբար՝ կնվազի էնտրոպիան: Ասվածը ջերմադինամիկայի երկրորդ օրենքի բովանդակությունն է:

Որոշենք կապը հավասարակշռության վիճակում իդեալական գազի զբաղեցրած ծավալի և նրա միկրովիճակների թվի միջև:

W_0 -ով նշանակենք միկրովիճակների ընդհանուր թիվը, իսկ W -ով՝ միկրովիճակների այն թիվը, որոնք ապահովում են տվյալ մակրովիճակը: Հավանականության սահմանման համաձայն՝ տվյալ մակրովիճակի իրականացման հավանականությունը կլինի՝

$$P = W/W_0 : \quad (3.2)$$

Որոշենք W -ն: V -ով նշանակենք իդեալական գազի ծավալը: Մտովի գազի զբաղեցրած ծավալը բաժանենք այնպիսի միկրո-ծավալների (բջիջների), որոնցից յուրաքանչյուրում կարող է տեղավորվել գազի մեկ մասնիկ: Իդեալական գազում միջմոլեկուլային տարածություններն անհամեմատ մեծ են մոլեկուլների չափերից: Ուստի բջիջների մեծ մասը ազատ կլինի: Բջիջների այն թիվը, որոնք կարող են զբաղեցվել մասնիկների կողմից, հավասար կլինի $N = V/d^3$, որտեղ $d^3 \approx 10^{-30}$ մ³: Դա շատ մեծ թիվ է, հետևաբար միշտ տեղի կունենա $N \gg n$ պայմանը: Մասնիկների ջերմային շարժման պատճառով նրանց բաշխումն ըստ բջիջների (միկրովիճակները) անընդհատ փոփոխվում է, սակայն մակրովիճակը մնում է նույնը: Դիցուք՝ բջիջների ընդհանուր թիվը N է, իսկ գազում պարունակվող մասնիկների թիվը՝ n : Այդ դեպքում $(N - n)$ բջիջ կմնա դատարկ, իսկ n մոլեկուլների՝ N բջիջներում բաշխվելու հնարավոր քանակը (միկրովիճակների թիվը) (պայմանով, որ յուրաքանչյուր բջիջում կարող է տեղավորվել միայն մեկ մասնիկ) կորոշվի մեզ հայտնի (1.26) բանաձևով՝

$$W = \frac{N!}{n!(N - n)!} : \quad (3.3)$$

Օգտվելով Ստիռլինգի (1.27) բանաձևից, (3.3)-ը կներկայացնենք այսպես՝

$\ln W = N \ln N - n \ln n - (N - n) \ln(N - n)$,
որը պարզ ձևափոխություններից հետո կնրումի հետևյալ տեսքը՝

$$\ln W = -N \ln(1 - n/N) + n \ln[(N/n) - 1]: \quad (3.4)$$

Քանի որ $(n/N) \ll 1$, ապա $\ln(1 - n/N)$ -ը վերածելով թեյլորի շարքի և սահմանափակվելով միայն շարքի երկու անդամներով, կստանանք՝

$$\ln(1 - n/N) = -n/N \quad (3.5)$$

Այս առնչությունը տեղադրելով (3.4)-ում և հաշվի առնելով, որ $N/n \gg 1$, կստանանք N բջիջներում գազի n մասնիկների բաշխման միկրովիճակների թվի լոգարիթմը՝

$$\ln W = n \ln N/n + n: \quad (3.6)$$

Իդեալական գազի բոլոր բջիջները չափերով նույնն են: Ուստի ինչքան մեծ է գազի ծավալը, այնքան ավելի մեծ է նրանում պարունակվող բջիջների թիվը: Եթե V_1 ծավալում կա N_1 բջիջ, ապա նրանից k անգամ մեծ V_2 ծավալում առկա բջիջների թիվը ևս k անգամ մեծ կլինի N_1 -ից, այսինքն՝

$$V_2 / V_1 = N_2 / N_1 = k: \quad (3.7)$$

Եթե n մոլեկուլներին տրամադրվել է N_1 բջիջներ պարունակող V_1 ծավալ, ապա միկրովիճակների թիվը համաձայն (3.6)-ի՝ կլինի.

$$\ln W_1 = n \ln N_1/n + n: \quad (3.8)$$

Իսկ եթե n մոլեկուլներին տրամադրվել է N_2 բջիջներ պարունակող V_2 ծավալ, ապա համապատասխանաբար՝

$$\ln W_2 = n \ln N_2/n + n: \quad (3.9)$$

Վերցնելով $\ln W_2 - \ln W_1$ տարբերությունը և հաշվի առնելով (3.7)-ը, կստանանք՝

$$\ln W_2 / W_1 = n \ln N_2 / N_1 = n \ln V_2 / V_1, \quad (3.10)$$

որտեղից՝

$$W_2 / W_1 = (V_2 / V_1)^n: \quad (3.11)$$

Եթե գազում պարունակվում է ν մոլ, ապա $n = \nu N_A$:

Այսպիսով՝

$$W_2 / W_1 = (V_2 / V_1)^{\nu N_A} : \quad (3.12)$$

Այս բանաձևը ցույց է տալիս, թե ինչպես է փոփոխվում իդեալական գազի մոլեկուլների հնարավոր միկրովիճակների թիվը գազի զբաղեցրած ծավալի աճի դեպքում: Հետագայում մենք այս բանաձևը կօգտագործենք իդեալական գազի էնտրոպիան հաշվելու համար:

Փորձենք մի քանի օրինակով պարզաբանել էնտրոպիայի աճման (կամ՝ նվազման) օրենքը:

Գազի խտացման ժամանակ էնտրոպիան նվազում է: Գա բնական է, քանի որ խտացման հետևանքով մոլեկուլները դասավորվում են ավելի կարգավորված, քան գազում, և դրանով նվազեցնում են հնարավոր միկրովիճակների թիվը: Ջերմաստիճանի հետագա նվազմանը զուգընթաց՝ մոլեկուլների ջերմային շարժման ինտենսիվությունը նվազում է, մոլեկուլներն աստիճանաբար ավելի կարգավորված դասավորություն են ձեռք բերում, հնարավոր միկրովիճակների թիվը նվազում է, դրան զուգընթաց՝ նվազում է նաև էնտրոպիան: Հեղուկը բյուրեղացանալիս՝ մոլեկուլները դասավորվում են բյուրեղացանցի հանգույցներում, էլ ավելի նվազեցնելով էնտրոպիան: Բացարձակ զրո ջերմաստիճանում մոլեկուլների ջերմային շարժումները դադարում են, համակարգի կարգավորվածությունը դարձյալ մեծանում է, միկրովիճակների թիվը, համապատասխանաբար նաև էնտրոպիան, ընդունում են նվազագույն արժեք: Էնտրոպիայի նվազումը պրոցեսի ընթացքում միանգամայն բնականոն է, քանի որ համակարգը մեկուսացված չէ՝ պրոցեսի ընթացքում անընդհատ տեղի է ունենում համապատասխան փուլային անցումների էներգիայի ցրում շրջակա միջավայրում:

Դիտարկենք էնտրոպիայի կախումը ծավալից: Գազի ծավալի նվազմանը զուգընթաց նրա մոլեկուլների կարգավորվածությունն աճում է, հնարավոր վիճակների թիվը նվազում է, նվազում է նաև էնտրոպիան:

Առայժմ հրաժեշտ տանք էնտրոպիա հակացությունը՝ նկատի ունենալով սակայն, որ դասընթացի հետագա բաժիններում բազմիցս կարիք կլինի հետազոտել այն տարբեր տեսանկյուններով և հաշվել նրա արժեքը զանազան պրոցեսների և համակարգերի համար:

**ՄՈՒԼԵԿՈՒԼԱՅԻՆ-ԿԻՆԵՏԻԿ ՏԵՍՈՒԹՅԱՆ
ՀԻՄՈՒՆՔՆԵՐԸ**

Դիցուք՝ ունենք որոշակի ծավալում պարփակված գազ: Եթե գազը հավասարակշռության վիճակում է, ապա մոլեկուլները շարժվում են միանգամայն քառասյունորեն: Տարածության բոլոր ուղղությունները հավասարազոր են, դրանցից և ոչ մեկը գերադասելի չէ մյուս ուղղությունների նկատմամբ: Մոլեկուլների արագությունները միանգամայն տարբեր են: Նորմալ մթնոլորտային ճնշման պայմաններում գազի մասնիկների միջև եղած հեռավորությունն անհամեմատ մեծ է մասնիկների տրամագծից: Այդպիսի հեռավորությունների վրա փոխազդեցության ուժերը չնչին են: Դրանք հանդես են գալիս միայն փոքր՝ մոլեկուլների տրամագծի կարգի հեռավորությունների վրա: Այդ ուժերի ազդեցությամբ միմյանց մոտեցած մոլեկուլների արագությունները փոփոխվում են և՛ մեծությամբ, և՛ ուղղությամբ, ընդ որում՝ հավասար հավանականությամբ դրանք կարող են և՛ աճել, և՛ նվազել: Մոլեկուլների փոխազդեցությունը մոտ հեռավորության վրա կոչվում է **բախում**: Երկու բախումների միջև ընկած ժամանակահատվածում մոլեկուլը շարժվում է ուղղագիծ հավասարաչափ: Եթե գազը պարփակված է անոթում, ապա բախումների հետևանքով առաջանում է քառասյուն շարժում, որում մոլեկուլների շարժման ուղղությունները հավասարազոր են: Նման շարժումը կոչվում է **ջերմային**: Որքան ավելի է նոսրացված գազը, այնքան ավելի երկար է երկու բախումների միջև եղած միջին հեռավորությունը՝ **ազատ վազքի միջին երկարությունը**: Անոթի մեջ պարփակված գազի համար կարելի է անտեսել գազի մասնիկների չափերը և նրանց բախումները միմյանց հետ: Հաշվի են առնվում միայն նրա մասնիկների բախումները անոթի պատի հետ: Այսինքն՝ նման դատողություններով գազի մասնիկները դիտվում են որպես միմյանց հետ չփոխազդող նյութական կետեր, որոնք անոթի պատի հետ երկու հաջորդական բախումների միջև ընկած ժամանակահատվածում շարժվում են ուղղագիծ հավասարաչափ: Նման պարզեցված մոդելը հենց մեր կողմից դիտարկված **իդեալական գազի** մոդելն է:

Սկսենք իդեալական գազի կինետիկական տեսության ուսումնասիրումը:

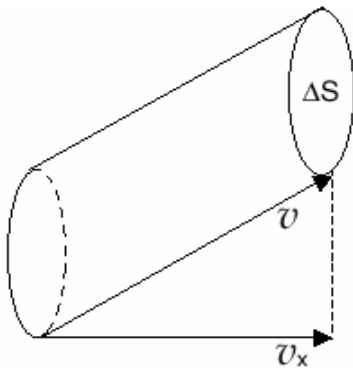
**ԳԱԶԻ ՃՆՇՈՒՄԸ ՍՈՒԵԿՈՒԱՅԻՆ-ԿԻՆԵՄԱԿ
ՏԵՍՈՒԹՅԱՆ ՏԵՍԱՆԿՅՈՒՆՈՎ**

4.1

Ներկայացվում է գազերի մոլեկուլային-կինետիկ տեսության հիմնական առնչության արտածումը և նրա մեկնաբանումը: Նկարագրվում են գազի ճնշման չափման եղանակները

Գազի ճնշումն անոթի պատին գազի մոլեկուլների հարվածների արդյունք է: Յուրաքանչյուր հարվածի ընթացքում գազի մոլեկուլը մակրոսկոպական տեսանկյունից չնչին ուժով ազդում է պատին: Հարվածի հետևանքով պատի հակազդեցության ուժը հետ է շարտում մոլեկուլին: Քանի որ գազի միավոր ծավալում մոլեկուլների թիվը հսկայական է, ուստի նրանցից յուրաքանչյուրի կողմից ազդող փոքր ուժերը գումարվում են: Ժամանակի ընթացքում միջինացված հենց այդ գումարային ուժն է, որ որոշակի **ճնշում** է ստեղծում անոթի պատին: Հաշվենք այն:

Քանի որ հայտնի չեն մոլեկուլների և պատի փոխազդեցության ուժերի արժեքները, ուստի չենք կարող որոշել այն ուժը, որով պատի վրա ազդում է մեկ մոլեկուլը: Սակայն, եթե հայտնի լինեն մոլեկուլների



4.1. Գազի ճնշման հաշվարկի վերաբերյալ

շարժման արագությունները, ապա ենթադրելով՝ որ հարվածներն առաձգական են և օգտվելով Նյուտոնի երկրորդ օրենքից, կորոշենք միավոր ժամանակում պատին հարվածող մոլեկուլների իմպուլսների փոփոխությունը, և դրանով իսկ՝ մոլեկուլների հարվածների ուժը պատին:

Դիցուք՝ մոլեկուլներն անոթում շարժվում են միևնույն v արագությամբ: Եթե այն վերածենք տարածական բաղադրիչների, ապա m զանգվածով մոլեկուլի՝ պատին ուղղա-

հայաց բաղադրիչը կլինի v_x , իսկ առաձգական հարվածից հետո

իմպուլսի պրոյեկցիայի փոփոխությունը՝ $-2mv_x$: Նյուտոնի երրորդ օրենքի համաձայն՝ մոլեկուլի կողմից պատին հաղորդած իմպուլսը հավասար կլինի $2mv_x$: Արագությունների մյուս բաղադրիչները չենք դիտարկում, որովհետև դրանք չեն փոխվում բախման ընթացքում:

Որոշենք միավոր ժամանակամիջոցում բոլոր մոլեկուլների կողմից պատին տրված իմպուլսը: Δt ժամանակամիջոցում պատին կհարվածեն այն մոլեկուլները, որոնք գտնվում են նրանից $v_x \Delta t$ -ից ոչ ավելի հեռավորության վրա, այսինքն՝ ΔS հիմքի մակերեսով և v ծնիչով գլանի մեջ եղած մոլեկուլները (նկար 4.1): Գլանի ծավալն է՝ $v_x \Delta t \Delta S$: Եթե n -ը գազի կոնցենտրացիան է, ապա գլանում պարունակվող մոլեկուլների թիվը կլինի՝ $n v_x \Delta t \Delta S$: Ջերմային շարժման քառասյանության պատճառով այդ մոլեկուլների միայն կեսը կբախվի պատին: Այսինքն՝ միավոր ժամանակում պատին հարվածների թիվը կլինի հավասար

$$\frac{nv_x \Delta t \Delta S}{2},$$

ինչի արդյունքում պատին հաղորդվող իմպուլսը կլինի՝

$$\Delta p = n \Delta S \Delta t m v_x^2:$$

Միավոր ժամանակում մոլեկուլների կողմից պատին հաղորդված իմպուլսը թվապես հավասար է պատի վրա ազդող ուժին՝

$$f = nmv_x^2 \Delta S:$$

Այժմ հաշվի առնենք, որ քառասյան են ոչ միայն արագության ուղղությունները, այլ նաև մեծությունները: Եթե գազի միավոր ծավալի n մոլեկուլներից n_1, n_2, n_3, \dots մոլեկուլներ ունեն համապատասխանաբար v_1, v_2, v_3, \dots արագություններ, ապա նրանց կողմից պատի վրա ազդող գումարային ուժը՝

$$F = f_1 + f_2 + f_3 + \dots = m \Delta S (n_1 v_{1x}^2 + n_2 v_{2x}^2 + n_3 v_{3x}^2 + \dots) = m \Delta S n \langle v_x^2 \rangle,$$

որտեղ

$$\langle v_x^2 \rangle = \frac{\sum n_i v_{xi}^2}{\sum n_i}$$

մեծությունը մոլեկուլների արագության քառակուսու միջինն է:
Ճնշման սահմանման համաձայն՝

$$p = \frac{F}{\Delta S} = nm \langle v_x^2 \rangle :$$

Մոլեկուլների քառասյին շարժման բնույթից բխում է, որ տարածության x , y , z ուղղությունները հավասարազոր են, ուստի

$$\langle v_x^2 \rangle = \langle v_y^2 \rangle = \langle v_z^2 \rangle :$$

Արագության մոդուլն արտահայտելով իր պրոյեկցիաներով՝

$$v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2 ,$$

արագության քառակուսու միջինի համար կստանանք՝

$$\langle v^2 \rangle = \langle v_x^2 \rangle + \langle v_y^2 \rangle + \langle v_z^2 \rangle ,$$

որտեղից՝

$$\langle v_x^2 \rangle = \langle v_y^2 \rangle = \langle v_z^2 \rangle = \frac{1}{3} \langle v^2 \rangle : \quad (4.1)$$

Վերը բերված բանաձևերի հաշվառմամբ կստանանք՝

$$P = \frac{1}{3} nm \langle v^2 \rangle , \quad (4.2)$$

որտեղից՝

$$P = \frac{2}{3} n \left\langle \frac{mv^2}{2} \right\rangle \quad (4.3)$$

Ստացված առնչությունը գազերի մոլեկուլային-կինետիկ տեսության հիմնական հավասարումն է, ըստ որի՝

իդեալական գազի ճնշումը հավասար է նրա միավոր ծավալում պարունակվող մասնիկների ներքին էներգիայի 2/3-ին:

Ճնշման չափումը. Ճնշման չափման գործիքները կոչվում են **մանոմետրեր** կամ **բարոմետրեր**: Գործնականում, ֆիզիկական հետազոտությունների ժամանակ, չափում են 10^{-10} -ից 10^{10} Պա տիրույթում ընկած ճնշումներ:

Մանոմետրերը բաժանվում են երկու խմբի՝ առաջնային և երկրորդային: **Առաջնային** կոչվում են այն մանոմետրերը, որոնց աշխատանքի հիմքում ընկած է ճնշման անմիջական որոշումը որպես ուժի և մակերեսի հարաբերություն: **Երկրորդային** կոչվում են այն մանոմետրերը, որոնք անմիջապես չափում են ոչ թե ճնշումը, այլ դրա հետ կապված որոշակի մեծություն:

Յածր տիրույթում ընկած ճնշումները սովորաբար չափում են երկրորդային մանոմետրերով: Դրանց դասական օրինակ է Մակ-Լեոդի մանոմետրը, որի աշխատանքի սկզբունքը հետևյալն է: Եթե գազի ճնշումն այնքան ցածր է, որ սովորական եղանակով այն հնարավոր չէ չափել, ապա գազը սեղմվում է մինչև չափելի ճնշումներ, անմիջականորեն չափվում այն, և իմանալով սեղմման պայմանները, հաշվարկվում է ելակետային ճնշումը:

Մթնոլորտային ճնշումը չափում են հեղուկային մանոմետրերով, որոնք ծնկաձև հաղորդակից անոթներ են, որոնցից մեկում դատարկություն է ստեղծված: Սովորաբար դրանք կոչվում են բարոմետրեր, առաջնային գործիքներ են, և ճնշումը դրանցով որոշվում է բավականին մեծ ճշտությամբ:

Մեծ ճնշումներ չափելու համար օգտագործվում են այլ առաջնային մանոմետրեր՝ մխոցային: Մխոցի տակ գտնվող հեղուկին հաղորդվում է որոշվելիք ճնշումը: Եթե մխոցի մակերեսը մեծ չէ, ապա նույնիսկ մեծ ճնշումների դեպքում մխոցի վրա ազդող ուժը կարող է հավասարակշռվել հայտնի արժեքով ուժի միջոցով:

4.2

Ներմուծվում է իդեալական գազի ջերմաստիճանի հասկացությունը: Ձևակերպվում և մեկնաբանվում է քաղաքական ջերմաստիճանի մոլեկուլային-կինետիկ սահմանումը: Նկարագրվում է գազերի մոլեկուլների միջին քառակուսային արագության որոշման փորձարարական մեթոդը (Շտեռնի փորձը): Զննարկվում են ջերմաստիճանի չափման եղանակները, ջերմաստիճանային սանդղակները և կապը դրանց միջև: Նկարագրվում են գերբարձր և գերցածր ջերմաստիճանների չափման եղանակները

Իդեալական գազի մոլեկուլային-կինետիկ տեսության (4.3) հիմնական հավասարման համաձայն՝ գազի ճնշումը կախված է նրա կոնցենտրացիայից և մոլեկուլների համընթաց շարժման միջին կինետիկ էներգիայից: Դրանք միմյանցից կախված մեծություններ չեն, քանի որ եթե գազից հեռացվեն որոշ թվով մոլեկուլներ, ապա նրա միջին կինետիկ էներգիան չի փոխվի, եթե, իհարկե, չհեռացվեն միայն ամենաարագ կամ ամենադանդաղ մոլեկուլները: Եթե միմյանց են խառնում տարբեր միջին կինետիկ էներգիաներ ունեցող գազեր, ապա որոշ ժամանակ անց, մոլեկուլների բախումների շնորհիվ, մեծ իմպուլսներ ունեցող մոլեկուլներից փոքր իմպուլս ունեցողներին իմպուլսի փոխանցման հետևանքով խառնուրդի միջին կինետիկ էներգիան որոշակի արժեք է ունենում: Նույնն է կատարվում նաև տարբեր էներգիաներով գազերը միմյանցից այնպիսի թաղանթով առանձնացնելիս, որով հնարավոր է էներգիայի փոխանցում:

Փորձից հայտնի է, որ նույնն է կատարվում նաև տարբեր չափով տաքացված մարմինները միմյանց հպելիս՝ մոլեկուլների իմպուլսների փոխանակման շնորհիվ նրանց միջին կինետիկ էներգիաները, կամ նրանց տաքացման աստիճանները հավասարվում են: Բանի որ տաքացման աստիճանը սուբյեկտիվ հասկացություն է, ուստի մտցնենք գազերի միջին կինետիկ էներգիան բնորոշող ֆիզիկական մեծություն՝ **ջերմաստիճան**: Ի դեպ, ջերմաստիճանը միակ մակրոսկոպական բնութագիրն է, որն ունի միևնույն արժեքը ջերմադինամիկական հավասար-

րակչություն մեջ գտնվող համակարգի բոլոր մասերում:

Հարմարության նկատառումներով գազի ջերմաստիճանը հավասար համարելով նրա մոլեկուլների միջին կինետիկ էներգիայի $2/3$ -ին, կգրենք՝

$$\frac{2}{3} < \frac{mv^2}{2} > = \theta \quad \text{և} \quad P = n\theta : \quad (4.4)$$

Այսինքն՝ գազի մասնիկների միջին կինետիկ էներգիան ոչ միայն նրա ճնշման, այլ նաև ջերմաստիճանի չափանիշն է:

Բնականաբար, սահմանման համաձայն, ջերմաստիճանը պետք է չափվի էներգիայի միավորներով, ՄՀ-ում՝ **Ջոուլով**, CGS-ում՝ **էրգ-ով**: Սակայն դրանք մեծ միավորներ են և, բացի այդ, պատմականորեն ստացվել է այնպես, որ որպես ջերմաստիճանի միավոր է ընդունվել **աստիճանը**: Պարզ է, որ ջերմաստիճանը աստիճանով չափելու համար անհրաժեշտ է մտցնել Ջոուլի կամ էրգի և աստիճանի միջև կապ հաստատող գործակից: Այն նշանակելով k -ով, կգրենք՝

$$\frac{2}{3} < \frac{mv^2}{2} > = kT \quad \text{կամ} \quad < \frac{mv^2}{2} > = \frac{3}{2} kT : \quad (4.5)$$

k գործակիցը, որը կապ է հաստատում Ջոուլի և աստիճանի միջև, կոչվում է **Բոլցմանի հաստատուն**: Նրա թվային արժեքը որոշվում է փորձով՝

$$k = 1,38 \times 10^{-23} \text{ Ջ/Կ:}$$

(4.5) առնչությունը հնարավորություն է ընձեռում ձևակերպելու **բացարձակ ջերմաստիճանի մոլեկուլային-կինետիկ սահմանումը**: Այդ առնչությունից հետևում է, որ բացարձակ ջերմաստիճանը $\frac{3}{2}k$ բազմապատկչի ճշտությամբ հավասար է իդեալական գազի մոլեկուլների համընթաց շարժման միջին կինետիկ էներգիային:

Ջերմաստիճանի սահմանումից երևում է, որ բացարձակ 0-ն այն ջերմաստիճանն է, որի դեպքում դադարում է մոլեկուլների քաոսային (համընթաց) շարժումը: Բացի այդ, ըստ սահմանման՝ **սկզբունքորեն բացասական ջերմաստիճաններ չեն կարող լինել, քանի որ կինետիկ էներգիան ըստ էության դրական մեծություն է**: Կարելի է կարծել, որ բացարձակ 0-ում պետք է դադարեն նաև ատոմների տատանողական

շարժումները բյուրեղացանցի հանգույցներում: Սակայն նման իրավիճակը հակասում է քվանտային մեխանիկայի հիմնական եզրահանգումներին: Քվանտային մեխանիկայում ցույց է տրվում, որ ատոմների տատանողական շարժման էներգիան երբեք չի կարող փոքր լինել որոշակի նվազագույն արժեքից, ուստի դրան համապատասխանող տատանումներին անվանում են **զրոյական տատանումներ**:

Գազերի մոլեկուլային-կինետիկ տեսության հիմնական (4.5) հավասարումից կարելի է որոշել մոլեկուլների, այսպես կոչված՝ **միջին քառակուսային արագությունը**

$$\langle \bar{v} \rangle = \sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{3kT/m},$$

որը տվյալ գազի համար կախված է միայն ջերմաստիճանից:

Համարիչն ու հայտարարը բազմապատկելով N_A -ով, կստանանք՝

$$\langle \bar{v} \rangle = \sqrt{3RT/\mu}, \quad (4.6)$$

քանի որ $N_A k = R$ -ը ունիվերսալ գազային հաստատունն է, $N_A m = \mu$ -ն՝ գազի մոլային զանգվածը:

Հաշվի առնելով, որ $P V_\mu = RT$, որտեղ V_μ -ն մոլային ծավալն է, կարող ենք գրել՝

$$\langle \bar{v} \rangle = \sqrt{3P/\rho},$$

որտեղ $\rho = \mu/V_\mu$ -ն գազի խտությունն է:

Վերջին հավասարումից չի բխում, որ $\langle \bar{v} \rangle$ - ն կախված է գազի ճնշումից և խտությունից, քանի որ P/ρ հարաբերությունը կախում չունի ոչ P -ից, ոչ ρ -ից, որովհետև դրանք նույն օրենքով են փոփոխվում:

Վերջին բանաձևը թույլ է տալիս հաշվել մոլեկուլների միջին քառակուսային արագությունը՝ ելնելով զուտ մակրոսկոպական պարամետրերի՝ գազի ճնշման և խտության չափումներից: Այսպես, օրինակ՝ ազոտի խտությունը նորմալ մթնոլորտային ճնշման դեպքում և $0^\circ C$ ջերմաստիճանում հավասար է $1,25 \times 10^{-3}$ գ/սմ³ -ի: Ազոտի

մոլեկուլների միջին քառակուսային արագությունն այդ դեպքում հավասար կլինի.

$$\langle \bar{v} \rangle = \sqrt{\frac{3 \times 1,013 \times 10^6}{1,25 \times 10^{-3}}} \approx 500 \text{ մ/վ}:$$

Ջրածնի խտությունը նույն պայմաններում մոտ 15 անգամ ավելի փոքր է, քան ազոտինը, ուստի ջրածնի մոլեկուլների միջին քառակուսային արագությունը գրեթե 4 անգամ մեծ է՝ ~ 2000 մ/վ և այլն:

Նույն արդյունքներն են ստացվում նաև (4.6) բանաձևով այդ պարամետրերի արժեքները 0°C ջերմաստիճանում հաշվելիս: Օրինակ, մոլեկուլային ջրածնի համար՝

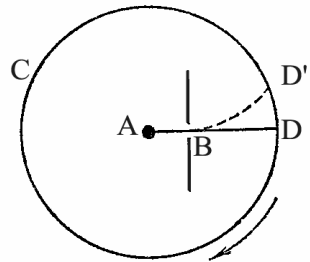
$$\langle \bar{v} \rangle = \sqrt{\frac{3 \times 8,3143 \times 10^7 \times 273,15}{2 \times 1,008}} = 183800 \text{ սմ/վ} = 1838 \text{ մ/վ}:$$

Նույն կերպ, ազոտի համար՝ $\langle \bar{v} \rangle = 493$ մ/վ, թթվածնի համար՝

$\langle \bar{v} \rangle = 461$ մ/վ և այլն:

Ատոմների արագությունն ատոմային փնջերում առաջին անգամ որոշվել է Շտեռնի կողմից 1920 թվականին: Փորձի սխեման բերված է 4.2 նկարում:

A արծաթապատված պլատինե լարը տեղադրվում է C գլանի առանցքի երկայնքով: Գլանում դատարկություն է ստեղծվում անընդհատ գործող պոմպի միջոցով: Երբ A պլատինե լարով հոսանք է անցնում, այն տաքանում է միմչև արծաթի հալման ջերմաստիճանից մեծ ջերմաստիճաններ: Արծաթը գոլորշանում է, և նրա ատոմները ուղղաճիճ հավասարաչափ շարժվում են A լարից դեպի C գլանի ներքին մակերևույթը: Վերջինիս պատերը սառեցվում են, որպեսզի արծաթը խտանա դրանց վրա: Արծաթի ատոմների փնջի ճանապարհին տեղադրվում է B նեղ ճեղքով էկրանը, որն առանձնացնում է արծաթի ատոմների նեղ փունջ: Այն խտացվում է ընդունող թիթեղի վրա, որն ամրացված է գլանի պատի ներքին



4.2. Շտեռնի փորձի սխեման

մակերևույթին (նկարում այն չի պատկերված): Գլանը էկրանի և լարի հետ միասին կարելի է պտտական շարժման մեջ դնել 2500-2700 պտ./վ անկյունային արագությամբ: Քանի դեռ համակարգը գտնվում է դադարի վիճակում, արծաթի ատոմները, անցնելով B ճեղքով, ընկնում են ընդունող թիթեղի վրա և խտացվելով՝ տալիս են ճեղքի հստակ պատկերը D շերտի տեսքով, որը A լարի և B ճեղքի հետ նույն հարթության մեջ է գտնվում: Այնուհետև համակարգը պտտման մեջ է դրվում: Դրա հետևանքով B ճեղքի պատկերը շեղվում է դեպի D': D և D' պատկերների միջև հեռավորությունը նշանակենք S -ով: Ակնհայտորեն այն հավասար է՝ $s = u\tau$, որտեղ $u = \omega R$ -ը պտտվող գլանի մակերևույթի կետերի գծային արագությունն է, R -ը՝ նրա շառավիղը, իսկ ω -ն՝ պտտման անկյունային արագությունը: τ -ն արծաթի ատոմների կողմից BD հեռավորությունն անցնելու ժամանակն է: Այդ հեռավորությունը նշանակելով l -ով, կստանանք՝ $\tau = l/v$, որտեղ v -ն արծաթի ատոմների արագությունն է:

Այսպիսով՝

$$s = \omega Rl/v,$$

որտեղից՝

$$v = \frac{\omega Rl}{s}: \tag{4.7}$$

Շտեռնի փորձերում D-ի պատկերը ստացվում էր հստակ, մինչդեռ D-ի պատկերը միշտ լողոված էր: Դա վկայում է այն մասին, որ արծաթի փնջում ատոմները շարժվում են տարբեր արագություններով: (4.7) բանաձևը տալիս է որոշակի միջին արագություն, եթե S -ի տակ հասկանանք D և D' շերտերի կենտրոնների միջև հեռավորությունը, որը չափվում է համապատասխան շրջանի աղեղի երկայնքով: Գործնականում նման արագություն չափելու համար հարմար է գլանը պտտման մեջ դնել մերթ մի ուղղությամբ, մերթ՝ հակառակ, և չափել B ճեղքի պատկերների միջև եղած հեռավորությունը: Շտեռնի փորձում լարի առավելագույն ջերմաստիճանը մոտավորապես 1200 °C էր: V -ի համար ստացվում էր 560-ից մինչև 640 մ/վ արժեքներ, որը մոտ էր (4.6) բանաձևով որոշված 584 մ/վ արժեքին: Ինչպես տեսնում ենք, ստացված արդյունքը որակական համաձայնության մեջ է գազերի մոլեկուլային-

կինետիկ տեսության եզրահանգումների հետ:

Հետաքրքիր է նշել, որ գազի մոլեկուլների արագությունը մոտ է նույն գազում ձայնի տարածման արագությանը: Դա բացատրվում է այն հանգամանքով, որ գրգռումների փոխանցումը ձայնային ալիքում իրականացվում է ջերմային շարժումներ կատարող մոլեկուլների միջոցով:

Ջերմաստիճանի չափումը: Ջերմաստիճանը չափում են *ջերմաչափերով*: Այն ոչ մեծ մակրոսկոպական համակարգ է, որը կառուցված է այնպես, որ ջերմաքանակ ստանալու կամ տալու դեպքում փոխվում է նրա մակրոսկոպական պարամետրերից մեկը: Նրա չափերը շատ փոքր պետք է լինեն այն մարմնի չափերից, որի ջերմաստիճանը ցանկանում են չափել, որպեսզի չափման ընթացքում չփոխվի մարմնի ջերմաստիճանը:

Ծանոթանանք ջերմաչափերի աշխատանքի սկզբունքին:

Եթե երկու տարբեր մարմիններ հպման մեջ են դնում, ապա ընդունված է ավելի «տաք» համարել այն մարմինը, որից ներքին էներգիայի մի մասն անցնում է մյուսին՝ ջերմային հավասարակշռության հաստատման ընթացքում: Տաքացվածությունը քանակապես որոշելու համար կարելի է օգտագործել մարմինների այնպիսի ֆիզիկական հատկություններ, որոնք փոփոխվում են տաքացվածության փոփոխմանը զուգընթաց: Օրինակ՝ տաքացվածության աճին զուգընթաց փոխվում է մարմիններից մեծ մասի ծավալը, աճում է մետաղների և նվազում կիսահաղորդիչների էլեկտրական դիմադրությունը և այլն:

Այն մարմինը, որի այս կամ այն հատկությունն օգտագործվում է տաքացվածությունը (ջերմաստիճանը) որոշելու համար, կոչվում է *ջերմաչափային մարմին*, հատկությունն ինքը՝ *ջերմաչափային մեծություն* (օրինակ, սնդիկային ջերմաչափում՝ համապատասխանաբար սնդիկը և նրա ծավալը):

Ջերմաստիճանային սանդղակ կառուցելու համար ընտրում են որևէ բնորոշ ջերմաստիճան, որը հեշտությամբ վերարտադրվում է, և որին անվանում են *հենանիշ*: Օրինակ՝ ջրի *եռման* և *սառեցման* ջերմաստիճաններին համապատասխանող ջերմաստիճանները: Ջրի հենանիշերին վերագրվում են կամայական ջերմաստիճաններ, դրանց միջև ընկած տիրույթը բաժանվում է որոշակի մասերի, որոնցից

յուրաքանչյուրին համապատասխանում է 1^0 : Օրինակ, **Յելսիուսի** կողմից առաջարկված սանդղակում, նորմալ պայմաններում ջրի եռման կետին վերագրվում է 100^0 , սառեցման կետին՝ 0^0 , **Ֆարենհայտի** և **Ռեոմյորի** սանդղակներում այդ թվերն են համապատասխանաբար 80^0 ու 0^0 -ը և 212^0 ու 32^0 -ը: Բնականաբար, աստիճանի արժեքն այս տարբեր սանդղակներում տարբեր կլինի:

Սակայն, ինչպես ցույց է տալիս փորձը, ջերմաստիճանի արժեքը կախված է ջերմաչափային մարմնի, ինչպես նաև ջերմաչափային մեծության ընտրությունից: Դա բնական է, քանի որ, ինչպես գիտենք, մարմինների ծավալային ընդարձակումն, օրինակ, տարբեր ջերմաստիճանային տիրույթներում տարբեր է: Ուստի որպես ջերմաչափային մարմին է ընտրվում **իդեալական գազը**, իսկ որպես ջերմաչափային մեծություն՝ նրա ծավալը կամ ճնշումը: Իդեալական գազի վերարտադրումը որպես ջերմաչափային մարմին անթերի է: Այն գոյություն չունի բնության մեջ, սակայն, ինչպես գիտենք, նոսրացված գազերի հատկությունները գործնականում չեն տարբերվում իդեալական գազի հատկություններից:

Որպես հեռանկիշներ են ընտրվում ջրի սառեցման և եռման ջերմաստիճանները: Յելսիուսի կողմից աստիճանն ընտրված է այնպես, որ դրանց տարբերությունը լինի 100, այսինքն՝ $T_2 - T_1 = 100$: Որպես ջերմաչափային մեծություն կարելի է ընտրել իդեալական գազի ճնշումը $T_1(P_1)$ և $T_2(P_2)$ ջերմաստիճաններում: Փորձը դրանց հարաբերության համար տալիս է՝ $P_2/P_1 = 1,3661$: Հետևաբար, T_2 -ի և T_1 -ի որոշման համար ունենք երկու հավասարումներ՝

$$T_2 - T_1 = 100,$$

$$\frac{T_2}{T_1} = \frac{P_2}{P_1} = 1,3661,$$

որոնց լուծումը տալիս է $T_1 \approx 273,15$ Կ և $T_2 \approx 373,15$ Կ: Սրանով իսկ ջերմաստիճանային ցուցնակը լրիվ ամրագրված է (**Կելվինի սանդղակ**):

Վերարտադրումը լավացնելու նպատակով ներկայումս ցուցնակը կառուցվում է մեկ հենանիշով՝ ջրի եռակի կետով, որին վերագրվում է 273,15 Կ: Եռակի կետը ջրի այնպիսի մակրոփիճակն է, որի դեպքում նրա գազանման, հեղուկ և պինդ փուլերը գտնվում են հավասարակշռության վիճակում: Ջերմաստիճանի միավորը սահմանվում է որպես բացարձակ զրոյի և ջրի եռակի կետի ջերմաստիճանային միջակայքի 1/273,15 մասը: Իդեալական գազը որպես ջերմաչափային մարմին ընտրելու դեպքում ջերմաստիճանը կորոշվի հետևյալ բանաձևով՝

$$T = 273,15 P/P_0$$

որտեղ P_0 -ն գազի ճնշումն է ջրի եռակի կետում, P -ն՝ նրա ճնշումը չափվող ջերմաստիճանում: Գազի ծավալը չափումների ընթացքում պահպանվում է հաստատուն: Այսպիսով՝ չափանմուշների բյուրոյում որպես չափանմուշային ջերմաչափեր են օգտագործվում **գազային ջերմաչափերը**, որոնց հիման վրա աստիճանավորվում են այլ ջերմաչափերը:

Հասկանալի պատճառներով սովորական ջերմաչափերը չեն աշխատում շատ բարձր և շատ ցածր ջերմաստիճաններում: Ուստի բարձր ջերմաստիճաններում որպես ջերմաչափային մարմին ընտրվում է հենց ինքը՝ մարմինը, որպես ջերմաչափային մեծություն՝ նրա ճառագայթումը (**սլիքոմետր**): Ցածր ջերմաստիճաններում ևս որպես ջերմաչափային մարմին է ընտրվում ինքը՝ մարմինը, որպես ջերմաչափային մեծություն՝ նրա որևէ հատկություն, ասենք՝ մագնիսական:

Կապը Ցելսիուսի և Կելվինի ցուցնակների միջև հետևյալն է՝

$$t = T - 273,15:$$

Ջերմաստիճանի ջերմադինամիկական սահմանումից հետևում է, որ բացասական ջերմաստիճաններ չեն կարող լինել, քանի որ իդեալական գազի ճնշումը բացասական լինել չի կարող: Չանագան պրոցեսների քննարկումը ցույց է տալիս, որ բացարձակ զրո ջերմաստիճանը ևս անհասանելի է: Այդ հարցերին կանդրադառնանք հետագայում:

4.3

Սահմանվում է մոլեկուլային համակարգերի ազատության աստիճան հասկացությունը: Քննարկվում է ըստ ազատության աստիճանների էներգիայի հավասարաչափ բաշխման վերաբերյալ Բոլցմանի թեորեմը:

Մոլեկուլային համակարգում յուրաքանչյուր մասնիկի վերագրում են որոշակի թվով ազատության աստիճաններ:

Դա այն անկախ փոփոխականների նվազագույն թիվն է, որոնցով բնութագրվում է մասնիկի դիրքը տարածության մեջ:

Տարածության մեջ շարժվող նյութական կետի ազատության աստիճանները երեքն են՝ երեք տարածական կոորդինատները: Բացարձակ պինդ մարմինն ունի 6 ազատության աստիճան, որոնցից 3-ը վերաբերում են համընթաց, մյուս երեքը՝ պտտական շարժումներին:

Ուժային դաշտում շարժվող նյութական կետի մեխանիկական էներգիան ժամանակի որևէ պահին որոշելու համար անհրաժեշտ է տալ արագության վեկտորի երեք բաղադրիչները՝ կինետիկ էներգիան որոշելու համար և երեք կոորդինատները՝ պոտենցիալ էներգիան որոշելու համար, այսինքն՝ ընդամենը վեց փոփոխական: Առանձնացված նյութական կետի շարժման դինամիկական պատկերը պարզաբանելիս այս փոփոխականներն անկախ չեն, քանի որ շարժման հավասարումը լուծելուց հետո կոորդինատները կարելի է արտահայտել որպես ֆունկցիա ժամանակից, իսկ արագությունները՝ որպես համապատասխան կոորդինատների ածանցյալներ: Ու մասնիկներից բաղկացած մոլեկուլային համակարգը, ինչպես և ցանկացած վիճակագրական համակարգ, ունի 6n կանոնիկ փոփոխական, որոնցից 3n-ը՝ կինետիկ էներգիաների, իսկ 3n-ը՝ պոտենցիալ էներգիաների բնութագրիչներն են:

Էներգիայի բաշխումն ըստ իդեալական գազի մասնիկների ազատության աստիճանների որոշելու համար դիտարկենք իդեալական գազի մոլեկուլային-կինետիկ տեսության (4.5) հիմնական առնչությունը,

որի համաձայն մոլեկուլի միջին կինետիկ էներգիան կախված չէ նրա զանգվածից, այլ կախված է միայն ջերմաստիճանից: Հետևաբար, եթե ունենք երկու գազերի խառնուրդ որոշակի ջերմաստիճանում, որոնց մոլեկուլների զանգվածներն են m_1 և m_2 , ապա այդ մոլեկուլների միջին կինետիկ էներգիաները պետք է հավասար լինեն՝

$$\langle \frac{m_1 v_1^2}{2} \rangle = \langle \frac{m_2 v_2^2}{2} \rangle :$$

Դա նշանակում է, որ՝

ջերմային հավասարակշռության վիճակում գտնվող գազերի տարբեր զանգվածներ ունեցող մոլեկուլների արագությունների քառակուսիները հակադարձ համեմատական են նրանց զանգվածներին՝

$$\frac{\langle v_1^2 \rangle}{\langle v_2^2 \rangle} = \frac{m_2}{m_1} :$$

Որոշենք իդեալական գազի մոլեկուլի մեկ ազատության աստիճանին բաժին ընկնող միջին էներգիան: Այդ նպատակով (4.1) առնչության բոլոր անդամները բազմապատկելով մոլեկուլի զանգվածի կետով և հաշվի առնելով (4.5) առնչությունը, կստանանք՝

$$\langle \frac{m v_x^2}{2} \rangle = \langle \frac{m v_y^2}{2} \rangle = \langle \frac{m v_z^2}{2} \rangle = \frac{1}{3} \left(\frac{3kT}{2} \right) = \frac{1}{2} kT : \quad (4.8)$$

Այս արդյունքը ճիշտ է ոչ միայն գազերի, այլև ջերմային հավասարակշռության վիճակում գտնվող համակարգերից շատերի համար, և կոչվում է ***Բոլցմանի թեորեմ էներգիայի հավասարաչափ բաշխման վերաբերյալ՝***

ջերմային հավասարակշռության վիճակում գտնվող համակարգի յուրաքանչյուր մոլեկուլի համընթաց և սլոտական ազատության

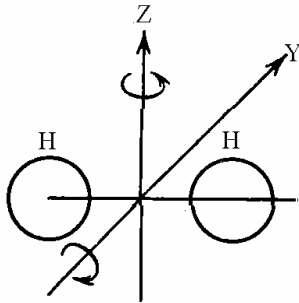
աստիճանին բաժին է ընկնում $\frac{1}{2} kT$ էներգիա:

Այս թեորեմը ճիշտ է սենյակային և բարձր ջերմաստիճանների համար, սակայն ցածր ջերմաստիճանների դեպքում փորձնականորեն չի հիմնավորվում:

Եթե իդեալական գազի մոլեկուլը միատոմ է, ապա այն ունի

համընթաց շարժման երեք ազատության աստիճան, ուստի մոլեկուլի էներգիան կլինի $\frac{3}{2}kT$:

Երկատոմ և ավելի բարդ կառուցածքով մոլեկուլը համընթաց շարժման հետ միասին կարող է կատարել պտտական շարժումներ ևս:



4.3. Երկատոմ մոլեկուլի էներգիայի հաշվարկի վերաբերյալ

Հնարավոր են նաև մոլեկուլի բաղադրիչ ատոմների տատանողական շարժումներ մոլեկուլի ծանրության կենտրոնի շուրջը: Այդ շարժումներից յուրաքանչյուրը մոլեկուլին օժտում է որոշակի էներգիայի պաշարով: Օրինակ՝ եթե մոլեկուլը բաղկացած է միմյանց հետ կոշտ կապով միացված երկու կետային մասնիկներից (ատոմներից), ապա ունի 5 ազատության աստիճան՝ 3 համընթաց և 2 պտտական՝ X և Z առանցքների շուրջը (նկար 4.3) (մասնիկները միմյանց միացնող Y առանցքի շուրջը պտույտը համանման է միատոմ գազի՝ սեփական կենտրոնի

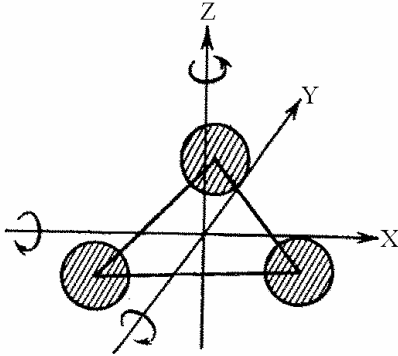
շուրջը պտույտին, ուստի այդ առանցքի շուրջը պտտման էներգիան համարվում է հավասար զրոյի): Այս դեպքում երկատոմ մոլեկուլի էներգիան կլինի $\frac{5}{2}kT$:

Եթե ատոմների միջև կապը կոշտ չէ, ապա նրանք կարող են կատարել նաև տատանողական շարժումներ ատոմների հավասարակշռության դիրքերի շուրջը՝ իրենց կենտրոնները միացնող առանցքի երկայնքով, որի հետևանքով կավելանան $\frac{1}{2}kT$ կլինետիկ և $\frac{1}{2}kT$ պոտենցիալ էներգիաներ, այսինքն՝ երկու ազատության աստիճան ևս: Այս դեպքում մեկ երկատոմ մոլեկուլի էներգիան հավասար կլինի $\frac{7}{2}kT$ -ի:

Եռատոմ գազի մոլեկուլն ունի համընթաց և պտտական շարժումների երեքական ազատության աստիճաններ (եթե բոլոր երեք ատոմներն էլ չեն դասավորված նույն ուղղի երկայնքով), այսինքն՝ 6

ազատության աստիճան: Եռատոմ գազի մոդելը պատկերված է 4.4 նկարում:

Ըստ իդեալական գազի մասնիկների ազատության աստիճանների էներգիայի հավասարաչափ բաշխման օրենքի ֆիզիկական իմաստը հետևյալն է՝



մի քանի աստիճաններից բաղկացած բարդ մոլեկուլի յուրաքանչյուր ազատության աստիճանին միջինում բաժին է ընկնում նույնքան կինետիկ էներգիա, որքան միատոմ գազի մոլեկուլի մեկ ազատության աստիճանին՝ նույն ջերմաստիճանում:

4.4. Եռատոմ մոլեկուլի էներգիայի հաշվարկի վերաբերյալ

Մոլեկուլի միջին էներգիան հաշվարկելիս հարկա-

վոր է հաշվի առնել, որ տատանողական ազատության աստիճանը օժտված է կրկնակի անգամ մեծ էներգիայով համընթաց և պտտական շարժումների համեմատ: Իրոք՝ համընթաց և պտտական շարժումները պայմանավորում են միայն կինետիկ էներգիայի առկայություն այն դեպքում, երբ տատանողական շարժումը պայմանավորում է և՛ կինետիկ, և՛ պոտենցիալ էներգիաների առկայություն, որոնց միջին արժեքները հարմոնիկ տատանումների դեպքում հավասար են միմյանց: Ուստի յուրաքանչյուր տատանողական ազատության աստիճանի բաժին է ընկնում kT էներգիա, որի կեսը՝ կինետիկ, մյուս կեսը՝ պոտենցիալ էներգիայի տեսքով:

Ընդհանուր դեպքում, եթե մասնիկն ունի i ազատության աստիճան, ապա նրա էներգիան կլինի $\frac{i}{2}kT$, իսկ նրա ազատության աստիճանների թիվը համընթաց, պտտական և տատանողական շարժումների ազատության աստիճանների գումարն է՝

$$i = i_{\text{համ}} + i_{\text{պտտ}} + i_{\text{տատ}} :$$

ԻԴԵԱԼԱԿԱՆ ԳԱԶԻ ՕՐԵՆՔՆԵՐԸ

4.4

Ներկայացվում է իդեալական գազի վիճակի հավասարումը: Զննարկվում են նրա մասնավոր դեպքերը՝ Բոյլ-Մարիոտի, Գեյ-Լյուսակի, Շառլի, Ավոգադրոյի և Դալտոնի օրենքները: Սահմանվում են գազի իզոթերմ սեղմելիության և իզոբար ծավալային ընդարձակման գործակիցները

Գազի վիճակը բնորոշող հիմնական մակրոպարամետրերն են նրա ճնշումը (P), ծավալը (V) և ջերմաստիճանը (T): Սրանք անկախ մեծություններ չեն, յուրաքանչյուրը ֆունկցիա է մյուս երկուսից: Գազի տվյալ զանգվածի համար այդ մեծությունները միմյանց կապող հավասարումը կոչվում է **վիճակի հավասարում**, օրինակ՝ $P = f(V, T)$: Ստանանք այն:

(4.3)-ի և (4.5)-ի հաշվառմամբ՝

$$P = nkT :$$

Եթե գազի V ծավալում պարունակվում է N մասնիկ, ապա $n = N/V$: Ուստի՝

$$PV = NkT :$$

Ստացված առնչությունը իդեալական գազի վիճակի հավասարումն է:

Գազի մասնիկների N թիվը հնարավոր չէ անմիջականորեն որոշել: Ուստի այն արտահայտենք գազի m զանգվածով և μ մոլային զանգվածով՝

$$N = \frac{m}{\mu} N_A :$$

Հետևաբար՝

$$PV = \frac{m}{\mu} N_A kT = \frac{m}{\mu} RT , \quad (4.9)$$

որտեղ $R = N_A k = 6 \cdot 10^{23} \cdot 1,38 \cdot 10^{-23} = 8,31$ Ջ/Կ.մոլ մեծությունը գազային ունիվերսալ հաստատունն է:

Վիճակի հավասարումից հեշտությամբ կարող ենք որոշել k -ն կամ N_A - ն, եթե դրանցից մեկը հայտնի է:

(4.9)-ը **Մենդելեև-Կլապեյրոնի** հավասարումն է: Հավասարումն առանձնապես պարզ տեսք ունի գազի մեկ մոլի համար՝

$$PV = RT :$$

Ուշադրություն դարձնենք, որ իդրական գազի վիճակի հավասարումը ստացանք տեսական եզրահանգումների շնորհիվ: Սովորաբար, գազի հետ ընթացող պրոցեսների դեպքում նրա մակրո-պարամետրերից մեկը մնում է հաստատուն: Նման պրոցեսները ժամանակին ուսումնասիրվել են փորձնականորեն և ստացվել են մեզ քաջ ծանոթ **Բոյլ-Մարիոտի**, **Գեյ-Լյուսակի** և **Շառլի** օրենքները: Դրանք հեշտությամբ ստացվում են իդրական գազի վիճակի (4.7) հավասարումից:

- Եթե պրոցեսի ընթացքում գազի ջերմաստիճանը պահպանվում է հաստատուն (**իզոթերմ պրոցես**), ապա (4.9)-ից՝

$$PV = const :$$

Սա, ինչպես գիտենք, **Բոյլ-Մարիոտի** օրենքն է: Իզոթերմի գրաֆիկն արտահայտվում է հիպերբոլի մի ճյուղով:

Իզոթերմ պրոցեսի օրինակներ են հաստատուն արտաքին ճնշման պայմաններում ընթացող քիմիապես մաքուր նյութերի եռման, կոնդենսացման, հալման և բյուրեղացման պրոցեսները:

Իզոթերմ պրոցեսում գազը բնութագրող կարևոր պարամետր է **իզոթերմ սեղմելիության գործակիցը՝**

$$\chi = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T,$$

որտեղ V -ն գազի ելակետային ծավալն է:

Փաստորեն χ -ն գազի ծավալի հարաբերական փոփոխությունն է, (ծավալի փոփոխության հարաբերությունը նրա ելակետային արժեքին) կախված ճնշումից: Իդեալական գազի վիճակի հավասարումից $d(PV)_T = VdP + PdV = 0$, $(\partial V/\partial P)_T = -V/P$, ուստի

$$\chi = \frac{1}{P} : \quad (4.10)$$

- Եթե պրոցեսի ընթացքում հաստատուն է մնում գազի ճնշումը (*իզոբար պրոցես*), ապա (4.9) –ից՝

$$\frac{V}{T} = \frac{m R}{\mu P} = const. :$$

Սա **Գեյ-Լյուսակի** օրենքն է: Իզոբարի գրաֆիկը կոորդինատների սկզբնակետից ելնող ուղիղ է:

Իզոբար պրոցեսի օրինակ է հաստատուն արտաքին ճնշման պայմաններում գազի տաքացման կամ սառեցման պրոցեսը, շարժական մխոց ունեցող գլանում:

Նման պրոցեսներում գազի կարևոր բնութագրիչ է **ծավալային ընդարձակման գործակիցը հաստատուն ճնշման դեպքում՝**

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P :$$

Վիճակի հավասարումից՝

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \frac{m R}{\mu P} \Rightarrow \alpha = \frac{1}{T} : \quad (4.11)$$

- Եթե պրոցեսի ընթացքում հաստատուն է մնում գազի ծավալը (*իզոխոր պրոցես*), ապա (4.9) –ից՝

$$\frac{P}{T} = \frac{m R}{\mu V} = const. :$$

Սա **Շառլի** օրենքն է: Իզոխորի գրաֆիկը ևս կոորդինատների սկզբնակետից ելնող ուղիղ է:

Իզոխոր պրոցեսի օրինակ է հաստատուն ծավալով հաստապատ անոթում գազի ջերմաստիճանի փոփոխման պրոցեսը:

Վիճակի հավասարումից բխում է նաև **Սվեդադրոյի** օրենքը՝

- **միևնույն ճնշման և ջերմաստիճանի պայմաններում գազերի հավասար ծավալներում պարունակվում են հավասար թվով մոլեկուլներ:**

Իրոք՝

$$PV = N_1 kT,$$

$$PV = N_2 kT,$$

առնչություններից հետևում է, որ $N_1 = N_2$:

Այս օրենքից հետևում է նաև, որ եթե տարբեր գազերում պարունակվում են հավասար թվով մասնիկներ, ապա միևնույն ճնշման և ջերմաստիճանի դեպքում նրանց ծավալները նույնն են: Ընդ որում, ցանկացած գազի մոլը հաստատուն ջերմաստիճանի և ճնշման պայմաններում գրավում է նույն ծավալը: Մասնավորապես, նորմալ պայմանների համար՝

$$V_0 = \frac{RT_0}{P_0} = \frac{8,31 \times 273}{1,01 \times 10^5} = 22,42 \times 10^{-4} \text{ մ}^3 :$$

Այս պայմաններում մոլեկուլների կոնցենտրացիան որոշվում է Լոշմիդտի թվով՝

$$n_L = 2,686 \times 10^{23} \text{ մ}^{-3} :$$

- Եթե տվյալ V ծավալում ունենք հավասարակշռության վիճակում գտնվող, միմյանց հետ քիմիապես չփոխազդող գազերի խառնուրդ, ապա վիճակի հավասարումը կգրվի հետևյալ տեսքով՝

$$PV = NkT = (N_1 + N_2 + \dots)kT :$$

$N = N_1 + N_2 + \dots$ -ը անոթում եղած մոլեկուլների ընդհանուր թիվն է, որը հավասար է խառնուրդի համապատասխան բաղադրիչների մոլեկուլների թվերի գումարին: Կարող ենք գրել՝

$$P = \frac{N_1}{V} kT + \frac{N_2}{V} kT + \dots = P_1 + P_2 + \dots :$$

Իդեալական գազերի խառնուրդի ճնշումը հավասար է բաղադրիչ գազերի պարզիալ ճնշումների գումարին:

Սա ***Գալտոնի*** օրենքն է: Տվյալ գազի ***պարզիալ ճնշումն*** այն ճնշումն է, որ կունենար տվյալ գազը նույն պայմաններում, խառնուրդի մյուս բաղադրիչների բացակայության դեպքում:

Այսպիսով՝ օգտվելով գազերի կինետիկ տեսության հիմնական հավասարումից, ստացանք գազային օրենքները, որոնք փորձնականորեն ստացվել էին շատ ավելի վաղ: Այդ հանգամանքը հաստատում է համապատասխան տեսության բավարար ճշտությունը: Այդ օրենքներին ենթարկվելը համարվում է գազի իդեալականության չափանիշ:

ԽՆԴԻՐՆԵՐԻ ԼՈՒԾՍԱՆ ՕՐԻՆԱԿՆԵՐ

4.4.1. *V* ծավալ ունեցող անոթից օդային պոմպով դուրս են մղում գազ: Պոմպի յուրաքանչյուր քայլի ընթացքում դուրս է մղվում ΔV ծավալով գազ: Որոշել մխոցի կատարած քայլերի *n* թիվը, եթե գազի ճնշումը պրոցեսի վերջում փոքրացել է *K* անգամ: Պրոցեսն իզոթերմ է, գազն իդեալական է:

Սկզբնական պահին գազի վիճակի հավասարումն է՝

$$PV = \frac{m}{\mu} RT, \quad (1)$$

որտեղ m -ը V ծավալում պարունակվող գազի զանգվածն է:

Մխոցի հաջորդական քայլերից հետո անոթում մնացած գազի զանգվածները կլինեն՝

$$m_1 = m - \frac{m}{V + \Delta V} \Delta V = m \left(1 - \frac{\Delta V}{V + \Delta V} \right); \quad \text{1-ին քայլից հետո};$$

$$m_2 = m \left(1 - \frac{\Delta V}{V + \Delta V} \right) - \frac{m \left(1 - \frac{\Delta V}{V + \Delta V} \right)}{V + \Delta V} \Delta V = m \left(1 - \frac{\Delta V}{V + \Delta V} \right)^2; \quad \text{2-րդ քայլից հետո};$$

.....

$$m_n = m \left(1 - \frac{\Delta V}{V + \Delta V} \right)^n; \quad \text{n-րդ քայլից հետո};$$

Վերջնական վիճակում գազի վիճակի հավասարումն է՝

$$P_n V = \frac{m_n}{\mu} RT \Rightarrow \frac{P}{K} V = \frac{m \left(1 - \frac{\Delta V}{V + \Delta V}\right)^n}{\mu} RT : \quad (2)$$

(1)-ը բաժանենք (2)-ի վրա՝

$$K = \frac{1}{\left(1 - \frac{\Delta V}{V + \Delta V}\right)^n} \Rightarrow n = -\frac{\ln K}{\ln\left(1 - \frac{\Delta V}{V + \Delta V}\right)} \Rightarrow n = \frac{\ln K}{\ln\left(1 + \frac{\Delta V}{V}\right)}$$

4.4.2. Որոշել անոթում պարունակվող գազի ճնշման կախվածությունը ժամանակից, եթե օդային պոմպով գազը դուրս է մղվում անոթից v արագությամբ: Որպես գազի դուրս մղման արագություն ընդունել միավոր ժամանակում դուրս մղված գազի ծավալը ($v = dV/dt$): Անոթի ծավալը V է, սկզբնական ճնշումը՝ P_0 :

Սկզբնական պահին գազի վիճակի հավասարումն է՝

$$P_0 V = \frac{m_0}{\mu} RT, \quad (1)$$

իսկ վերջնական վիճակում՝

$$P(t)V = \frac{m(t)}{\mu} RT \quad (2)$$

Որոշենք $m(t)$ կախվածությունը:

Անվերջ փոքր dt ժամանակահատվածում գազի զանգվածի փոփոխությունը կլինի՝

$$m(t + dt) = m(t) - \rho dV = m(t) - \frac{m(t)}{V} dV = m(t) - m(t) \frac{v}{V} dt \Rightarrow$$

$$m(t + dt) - m(t) = -m(t) \frac{v}{V} dt \Rightarrow$$

$$dm(t) = -m(t) \frac{v}{V} dt \Rightarrow \frac{dm(t)}{m(t)} = -\frac{v}{V} dt \Rightarrow m(t) = C e^{-\frac{v}{V} t} :$$

$$t = 0 \text{ պահին } m = m_0 \Rightarrow C = m_0 \Rightarrow m(t) = m_0 e^{-\frac{v}{V} t} :$$

Տեղադրենք (2)-ում և (1)-ը բաժանենք (2)-ի վրա՝

$$\frac{P(t)}{P_0} = \frac{m(t)}{m_0} \Rightarrow P(t) = P_0 e^{-\frac{v}{V}t} :$$

4.4.3. Որոշել իդեալական գազի առավելագույն ջերմաստիճանը հետևյալ պրոցեսներում՝

ա) $P = P_0 - \alpha V^2$; բ) $P = P_0 e^{-\beta V}$, որտեղ P_0 -ն, α -ն և β -ն դրական թվեր են, V -ն մոլային ծավալն է:

ա) Մեկ մոլ իդեալական գազի համար՝

$$P = \frac{RT}{V} \Rightarrow P_0 - \alpha V^2 = \frac{RT}{V} \Rightarrow T = \frac{P_0 V}{R} - \frac{\alpha V^3}{R} :$$

Կիրառենք ջերմաստիճանի առավելագույնության պայմանը՝

$$T' = \frac{P_0}{R} - \frac{3\alpha V^2}{R} = 0 \Rightarrow V = \sqrt{\frac{P_0}{3\alpha}} :$$

V -ն համապատասխանում է առավելագույն ջերմաստիճանին, տեղադրենք այն ջերմաստիճանի արտահայտության մեջ՝

$$T_{\max} = \frac{V}{R} (P_0 - \alpha V^2) = \frac{\sqrt{P_0/3\alpha}}{R} \left(P_0 - \alpha \frac{P_0}{3\alpha} \right) = \frac{2}{3} \frac{P_0}{R} \sqrt{\frac{P_0}{3\alpha}} :$$

բ) Նույն կերպ՝

$$T = \frac{PV}{R} = \frac{P_0 V}{R} e^{-\beta V} \Rightarrow T' = \frac{P_0}{R} e^{-\beta V} - \frac{P_0 V \beta}{R} e^{-\beta V} = 0 \Rightarrow V = 1/\beta :$$

$$T_{\max} = \frac{P_0}{R\beta} e^{-1} :$$

4.4.4. Որոշել ածխածնի և ջրածնի որոշ միացության մոլեկուլային բանաձևը, եթե հայտնի է, որ $T = 300\text{K}$ ջերմաստիճանի և $P = 760$ մմ.սնդ.սյուն ճնշման դեպքում այդ նյութի 1 լիտրի

զանգվածը՝ $m = 0.65$ գ: Ածխածնի և ջրածնի մոլային զանգվածներն են համապատասխանաբար $12q$ և 1 գ:

Իդեալական գազի վիճակի հավասարումից՝

$$PV = \frac{m}{\mu} RT \Rightarrow \mu = \mu_1 + \mu_2 = \frac{RTm}{PV} = 0,012x + 0,001y = 0,016 :$$

Քանի որ x -ը և y -ը ամբողջ թվեր են, ուստի հավասարումը կրավարարվի $x=1$ և $y=4$ դեպքում: Հետևաբար, անհայտ գազը մեթանն է՝ $C_x H_y \Leftrightarrow CH_4$:

Օգտվել ենք Դալտոնի հաստատուն հարաբերությունների օրենքից:

ԳԱԶԻ ՄՈԼԵԿՈՒԼՆԵՐԻ ԲԱՇԽՈՒՄՆ ԸՍՏ ԱՐԱ- ԳՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ: ՄԱՔՍՎԵԼԻ ԲԱՇԽՈՒՄԸ

4.5

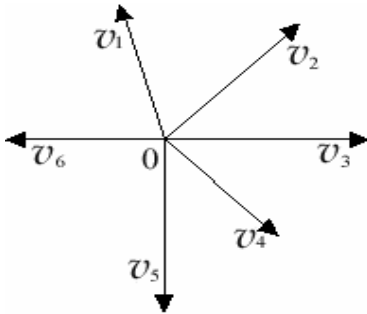
Հավանականությունների տեսության տարրերի կիրառմամբ ստացվում է գազի մոլեկուլների բաշխումն ըստ արագությունների (Մաքսվելի բաշխումը): Քննարկվում են ըստ արագության բաղադրիչների բաշխման օրինաչափությունները: Հաշվարկվում են Մաքսվելի բաշխման բնութագրական արագությունները և կապը նրանց միջև: Ներկայացվում է Մաքսվելի բաշխման իրավացիության փորձարարական ապացույցը

Գազի մոլեկուլների բաշխման օրենքն ըստ արագությունների ձևակերպվել է Մաքսվելի կողմից, 1859 թվականին: Օրենքը մոլեկուլային ֆիզիկայի առանցքային խնդիրներից մեկն է, քանի որ դրա իմացությունը հնարավորություն է ընձեռում սպառիչ ձևով լուծել գազերի մոլեկուլային-կինետիկ տեսությանը վերաբերող շատ խնդիրներ: Խնդրի էությունը հետևյալն է:

Ենթադրենք՝ անոթում ունենք N մասնիկից բաղկացած գազ: Մոլեկուլների անկանոն շարժումների և փոխադարձ բախումների շնորհիվ գազի մոլեկուլներն ինչ-որ ձևով բաշխվում են ըստ արագությունների: Բնականաբար, նրանց արագությունները տարբերվում են և՛ մեծությամբ, և՛ ուղղությամբ: Չնայած մոլեկուլների շարժումների, նրանց

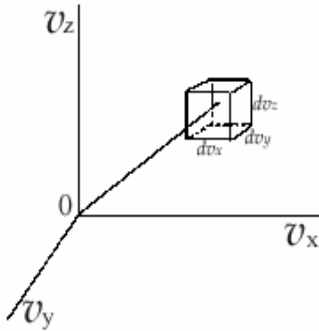
բախումների և արագությունների փոփոխությունների քառասյին բնույթին՝ պարզվում է, որ մոլեկուլների բաշխումն ըստ արագությունների ոչ թե պատահական է, այլ միանգամայն որոշակի: Այդ հանգամանքը ոչ միայն չի հակասում մոլեկուլների շարժման քառասյնության վերաբերյալ պատկերացումներին, այլ հենց դրանով էլ պայմանավորված է:

Եվ այսպես՝ տրված է կամայական արագություն ունեցող N մասնիկներից բաղկացած իդեալական գազ: Մեզ հետաքրքրում է այն մասնիկների միջին թիվը, որոնց արագություններն ընկած են $[v, v + dv]$ միջակայքում: Թվում է, թե ավելի նպատակահարմար կլինեն որոշել արագության այս կամ այն կոնկրետ թվային արժեքն ունեցող մոլեկուլների թիվը: Սակայն նման հարցադրումն անիմաստ է, քանի որ գործ ունենք վիճակագրական համակարգի հետ: Բացի այդ, արագությունը անընդհատ մեծություն է, ուստի նրա հնարավոր արժեքների թիվն անվերջ մեծ է, իսկ համակարգի մոլեկուլների թիվը՝ վերջավոր:



4. 5. Գազի մոլեկուլների արագությունները

Որպես կոորդինատների սկզբնակետ համարենք տարածության կամայական կետ և ժամանակի որևէ պահի համար պատկերենք գազի բոլոր մոլեկուլների արագությունները (նկար 4.5): Այդ վեկտորների ծայրակետերն անվանենք **արտապատկերող կետեր**: Բոլոր արտապատկերող կետերի համախումբը կառաջացնի եռաչափ տարածություն, որը կանվանենք արագությունների տարածություն: Եթե այդ տարածության մեջ տանենք կոորդինատական առանցքներ, ապա արագության արտապատկերող կետի կոորդինատներ կհանդիսանան նրա պրոյեկցիաները համապատասխան առանցքների վրա՝ v_x, v_y, v_z : Գազի բոլոր մոլեկուլների արագությունների հայտնի լինելը համարժեք է արագությունների տարածության մեջ նրանց արտապատկերող կետերի դիրքերի հայտնի լինելուն:



4.6. Հավանականության խտության որոշման վերաբերյալ

Այժմ արագությունների տարածության մեջ վերցնենք v_x, v_y, v_z կորդինատներով կետի շրջակայքում կառուցված dv_x, dv_y, dv_z կողերով անվերջ փոքր զուգահեռանիստ, որի ծավալը կլինի՝ $dv_x dv_y dv_z$ (նկար 4.6): Հավանականությունն այն բանի, որ մոլեկուլի արագությունը կփոփոխվի $v_x + dv_x, v_y + dv_y, v_z + dv_z$ սահմաններում, համարժեք է արագության վեկտորի ծայրը արագությունների տարածության $dv_x dv_y dv_z$ տարրա-

կան ծավալի մեջ ընկնելուն: \bar{v} վեկտորի արտապատկերող կետի շեղումը $dv_x dv_y dv_z$ ծավալում կհանգեցնի կորդինատական առանցքների վրա նրա պրոյեկցիաների արժեքները $v_x + dv_x, v_y + dv_y, v_z + dv_z$ սահմաններում փոփոխվելուն: Տարբեր ուղղություններով շարժումներն անկախ են միմյանցից, ուստի այդ պրոյեկտները ենք պատկերացնել որպես երեք անկախ պատահալիքների միաժամանակյա իրականացման հավանականություն, որն ըստ հավանականությունների բազմապատկման թեորեմի հավասար կլինի՝

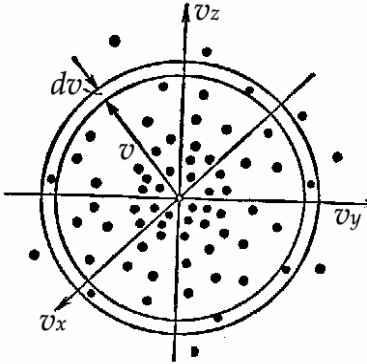
$$dP_{\bar{v}, \bar{v}+d\bar{v}} = dP(v_x)dP(v_y)dP(v_z):$$

Հավանականության խտությունը կլինի՝

$$f(x, y, z) = \frac{dP_{\bar{v}, \bar{v}+d\bar{v}}}{d\bar{v}} = \frac{dP(v_x)dP(v_y)dP(v_z)}{dv_x dv_y dv_z}:$$

Այս մեծությունը կախված չէ, իհարկե, արագության վեկտորի ուղղությունից: Այն իրենից ներկայացնում է արտապատկերման կետերի միջին խտությունը արագությունների տարածության մեջ: Ուստի կարող ենք որոշել վերոհիշյալ մեծության արժեքը նաև անկախ արագության ուղղությունից: Իրոք, եթե առանձնացնենք բոլոր մոլեկուլները, որոնց

արագություններն ընկած են $[v_x + dv_x, v_y + dv_y, v_z + dv_z]$ միջակայքում, ապա նրանք միավոր ժամանակամիջոցից հետո կհայտնվեն $v, v + dv$ շառավիղներ ունեցող գնդային շերտում (նկար 4.7):



4.7. Հավանականության խտության որոշման վերաբերյալ

Այդ գնդային շերտը փաստորեն արագությունների տարածության այն տարրական ծավալների գումարն է, որի մասին խոսվեց վերը, եթե դիտարկենք արագությունները միավոր ժամանակամիջոցում: Եթե $P(v)$ -ն հավանականությունն է այն բանի, որ մոլեկուլի արագությունն ընկած է $[v, v + dv]$ միջակայքում, ապա հավանականության խտությունը տվյալ պատահույթի համար կլինի՝

$$f(v) = \frac{dP(v)}{d\varpi_v},$$

որտեղ $d\varpi_v$ -ն գնդային շերտի ծավալն է՝

$$d\varpi_v = d\left(\frac{4}{3}\pi v^3\right) = 4\pi v^2 dv :$$

Տվյալ դեպքում հավանականության խտությունը կլինի՝

$$f(v) = \frac{dP(v)}{4\pi v^2 dv} :$$

Մեր կողմից սահմանված հավանականությունների խտությունները փաստորեն նույնն են՝

$$\frac{dP(v)}{4\pi v^2 dv} = \frac{dP(v_x)dP(v_y)dP(v_z)}{dv_x dv_y dv_z} : \quad (4.12)$$

Ուսումնասիրելով գազի մասնիկների բաշխումն ըստ արագությունների, մենք փնտրում ենք մասնիկների այն $dN(v)$ թիվը, որոնց արագություններն ընկած են $[v, v + dv]$ տիրույթում: Բնականաբար,

որա արժեքը կախված է մասնիկների N ընդհանուր թվից, ընտրված dv արագության միջակայքի արժեքից և ըստ արագությունների մասնիկների բաշխման ձևից, որը մենք հաշվի կառնենք $F(v)$ գործակիցը մտցնելով՝

$$dN(v) = NF(v)dv : \quad (4.13)$$

Քանի որ $dN(v) / N = dP(v)$, ուստի՝

$$F(v) = dP(v) / dv : \quad (4.14)$$

$F(v)$ -ն կոչվում է բաշխման ֆունկցիա: Այն կարելի է մեկնաբանել որպես արագությունների տարածության մեջ արտապատկերող կետերի բաշխման հավանականության խտություն: Մենք փնտրում ենք հենց այդ ֆունկցիայի տեսքը:

(4.14)-ից հետևում է, որ $dP(v) = F(v)dv$: Ջերմային շարժման քառասյին բնույթից հետևում է, որ նույնպիսի կապ գոյություն ունի նաև արագության համապատասխան բաղադրիչների համար՝

$$dP(v_x) = F(v_x)dv_x, \quad dP(v_y) = F(v_y)dv_y, \quad dP(v_z) = F(v_z)dv_z :$$

Բաշխման ֆունկցիայի սահմանումից հետո (4.12)-ը կարելի է ներկայացնել այսպես՝

$$\frac{F(v)}{4\pi v^2} = F(v_x)F(v_y)F(v_z) :$$

Հաշվի առնենք, որ արագության մոդուլն իր պրոյեկցիաներով արտահայտվում է հետևյալ առնչությամբ՝ $v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$:

Ջերմային շարժման քառասյունության պատճառով վերջին երկու առնչությունների ձախ մասերը կախված չեն (v_x, v_y, v_z) -ից, ուստի նրանց աճն ըստ այդ մեծությունների հավասար է գրոյի՝

$$\begin{aligned}
& F(v_y)F(v_z)\frac{\partial F(v_x)}{\partial v_x}dv_x + F(v_x)F(v_z)\frac{\partial F(v_y)}{\partial v_y}dv_y + \\
& + F(v_x)F(v_y)\frac{\partial F(v_z)}{\partial v_z}dv_z = 0: \\
& 2v_x dv_x + 2v_y dv_y + 2v_z dv_z = 0:
\end{aligned}$$

Հավասարումներից առաջինը բաժանենք $F(v_x)F(v_y)F(v_z)$ -ի, իսկ երկրորդը բազմապատկենք α -գործակցով, որի իմաստը կպարզաբանենք հետագայում՝

$$\begin{aligned}
& \frac{1}{F(v_x)}\frac{\partial F(v_x)}{\partial v_x}dv_x + \frac{1}{F(v_y)}\frac{\partial F(v_y)}{\partial v_y}dv_y + \frac{1}{F(v_z)}\frac{\partial F(v_z)}{\partial v_z}dv_{xz} = 0: \\
& 2\alpha v_x dv_x + 2\alpha v_y dv_y + 2\alpha v_z dv_z = 0:
\end{aligned}$$

Անդամ առ անդամ գումարենք այս հավասարումները՝

$$\begin{aligned}
& \left[\frac{1}{F(v_x)}\frac{\partial F(v_x)}{\partial v_x} + 2\alpha v_x \right] dv_x + \left[\frac{1}{F(v_y)}\frac{\partial F(v_y)}{\partial v_y} + 2\alpha v_y \right] dv_y + \\
& + \left[\frac{1}{F(v_z)}\frac{\partial F(v_z)}{\partial v_z} + 2\alpha v_z \right] dv_{xz} = 0
\end{aligned}$$

Հավասարումը կբավարարվի միայն այն դեպքում, երբ փակագծերից յուրաքանչյուրը հավասար լինի զրոյի՝

$$\begin{aligned}
& \frac{1}{F(v_x)}\frac{dF(v_x)}{dv_x} + 2\alpha v_x = 0, \\
& \frac{1}{F(v_y)}\frac{dF(v_y)}{dv_y} + 2\alpha v_y = 0, \\
& \frac{1}{F(v_z)}\frac{dF(v_z)}{dv_z} + 2\alpha v_z = 0:
\end{aligned}$$

Մասնակի ածանցյալներից անցանք լրիվի, որովհետև այս հավասարումներից յուրաքանչյուրում առկա է միայն մեկ փոփոխական:

Ինչպես տեսնում ենք, ստացված հավասարումները միանգամայն համաչափ են, ուստի լուծենք դրանցից միայն մեկը, իսկ մյուսների արժեքները կգրենք հանգումորեն:

Առաջին հավասարման մեջ անջատենք փոփոխականները, ինտեգրենք և պոտենցենք ստացված արդյունքը՝ A -ով նշանակելով ինտեգրման հաստատունը.

$$\begin{aligned} \frac{dF(v_x)}{F(v_x)} &= -2\alpha v_x dv_x, \\ \ln F(v_x) &= -\alpha v_x^2 + \ln A, \\ F(v_x) &= A \exp(-\alpha v_x^2): \end{aligned} \tag{4.15}$$

Նույն ձևով՝

$$\begin{aligned} F(v_y) &= A \exp(-\alpha v_y^2) \\ F(v_z) &= A \exp(-\alpha v_z^2): \end{aligned}$$

Ինտեգրման հաստատունը որոշելու համար օգտվենք նորմավորման պայմանից և կատարենք համապատասխան գործողություններ՝

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{\infty} dP(v_x) &= 1, & \int_{-\infty}^{\infty} F(v_x) dv_x &= 1, & \int_{-\infty}^{\infty} A \exp(-\alpha v_x^2) dv_x &= 1, \\ A &= \left[\int_{-\infty}^{\infty} \exp(-\alpha v_x^2) dv_x \right]^{-1}: \end{aligned}$$

Ստացված ինտեգրալը Պուասոնի հայտնի ինտեգրալն է՝ (1.20)-ը՝

$$A = (\alpha/\pi)^{1/2}:$$

Որոշենք α -ի արժեքը:

(4.5)- առնչությունից՝

$$\langle v^2 \rangle = 3kT/m:$$

Հաշվի առնելով, որ $\langle v_x^2 \rangle = \langle v_y^2 \rangle = \langle v_z^2 \rangle = \frac{1}{3} \langle v^2 \rangle$, կգրենք՝

$$\langle v_x^2 \rangle = kT/m:$$

Նույն մեծությունը կարելի է որոշել նաև $F(v_x)$ ֆունկցիայի միջոցով: Իրոք, (1.12) - ից $\langle v^2 \rangle$ -ու համար հանգուներեն կարող ենք գրել՝

$$\langle v_x^2 \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} v_x^2 dP(v_x) = \int_{-\infty}^{\infty} v_x^2 F(v_x) dv_x :$$

Տեղադրելով $F(v_x)$ -ը, Պուասոնի (1.20) ինտեգրալի օգնությամբ կստանանք՝

$$\langle v_x^2 \rangle = 1/2\alpha ,$$

որտեղից՝

$$\alpha = 1/2 \langle v_x^2 \rangle = m/2kT :$$

A -ի և α -ի արժեքները տեղադրելով $F(v_x)$ -ի և $F(v)$ -ի մեջ, կստանանք հավասարակշռության վիճակում գտնվող իդեալական գազի մոլեկուլների՝ ըստ արագությունների բաշխման (Մաքսվելի բաշխման) վերջնական տեսքը՝

$$F(v_x) = \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{1/2} \exp\left(-\frac{mv_x^2}{2kT} \right), \quad (4.16)$$

$$F(v) = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} v^2 \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT} \right): \quad (4.17)$$

(4.16)-ը Մաքսվելի բաշխման ֆունկցիան է ըստ գազի մոլեկուլների արագության x բաղադրիչի, իսկ (4.17)-ը՝ ըստ արագությունների:

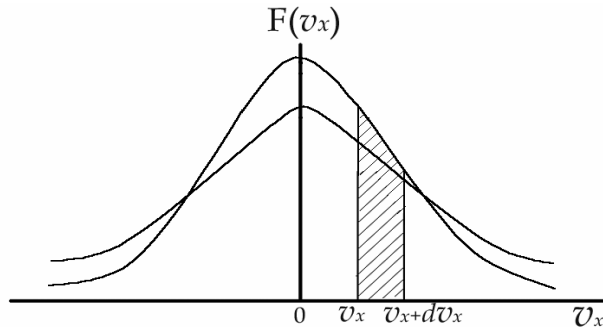
(4.16) հավասարման տեսքից ելնելով, կարելի է գրել նաև մոլեկուլների բաշխման ֆունկցիան ըստ արագության մյուս երկու բաղադրիչների՝

$$F(v_y) = \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{1/2} \exp\left(-\frac{mv_y^2}{2kT} \right),$$

$$F(v_z) = \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{1/2} \exp\left(-\frac{mv_z^2}{2kT} \right):$$

(4.16)-ից երևում է, որ $v_x = 0$ դեպքում $F(v_x)$ ֆունկցիան ունի առավելագույն արժեք, որը կախված է գազի ջերմաստիճանից: Այն հավասար է (4.16) արտահայտության ենթաէքսպոնենցիալային բազմապատկչին և հակադարձ համեմատական է T -ին (նկար 4.8): Ինչպես տեսնում ենք, կորի առավելագույն արժեքը ջերմաստիճանի աճին զուգընթաց նվազում է, սակայն կորն ամբողջությամբ վերցված լայնանում է: Դա տեղի է ունենում $F(v_x)$ ֆունկցիայի նորմավորված լինելու պատճառով: Այս պայմանի երկրաչափական իմաստն այն է, որ կորով սահմանափակված մակերեսը հաստատուն է, իսկ ֆիզիկական իմաստը՝ որ մասնիկների թիվը համակարգում հաստատուն է:

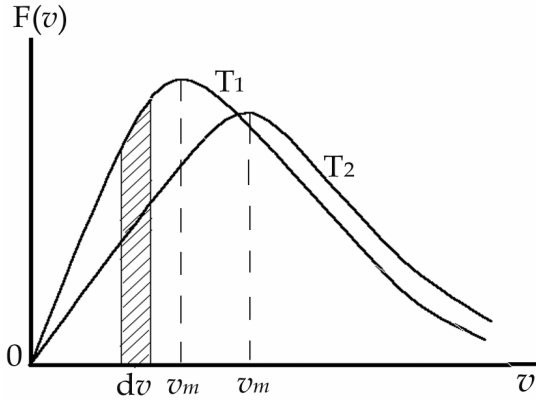
Այն արդյունքը, որ $v_x = 0$ դեպքում $F(v_x)$ ֆունկցիան ունի առավելագույն արժեք, միանգամայն հասկանալի է և նշանակում է, որ նույն թվային արժեքով, սակայն տարբեր ուղղությամբ արագություն ունեցող մոլեկուլների թիվը համակարգում նույնն է:



4.8. Մաքսվելի բաշխման կորը արագության v_x բաղադրիչի համար

Գրաֆիկորեն կարելի է հաշվել այն մոլեկուլների թիվը, որոնց արագություններն ընկած են v_x , $v_x + dv_x$ միջակայքում, որպես dv_x հիմքով $F(v_x)$ բարձրությամբ նրբագծված շերտի մակերես (տես նկար 4.8-ը):

(4.17)-ից հետևում է, որ $F(v)$ ֆունկցիայի առավելագույն արժեքը ևս ջերմաստիճանի աճին զուգընթաց նվազում է, իսկ ամենահավանական արագությունը շեղվում է դեպի արագության մեծ արժեքների տիրույթը (նկար 4.9):



4.9. Մաքսվելի բաշխման կորն ըստ գազային մոլեկուլների արագությունների

$F(v)$ ֆունկցիան անհամաչափ է՝ սկսվում է կոորդինատների սկզբնակետից և ասիմպտոտորեն մոտենում է արբացիների առանցքին անվերջ մեծ արագությունների դեպքում: Այն հանգամանքը, որ կորն անցնում է կոորդինատների սկզբնակետով, նշանակում է, որ գազում դադարի վիճակում գտնվող մոլեկուլներ չկան: Անվերջ մեծ արագությունների դեպքում ասիմպտոտորեն արբացիների առանցքին մոտենալը նշանակում է, որ մոլեկուլների շատ մեծ արագությունները քիչ հավանական են: Դա միանգամայն բացատրելի է: Որպեսզի մոլեկուլը բախումների հետևանքով ստանա շատ մեծ արագություն, անհրաժեշտ է, որ այն բազմաթիվ նման բախումների ենթարկվի, ընդ որում՝ յուրաքանչյուր դեպքում ավելացնի իր էներգիան, այսինքն՝ ոչ մի բախման դեպքում էներգիա չկորցնի, որը քիչ հավանական է:

$F(v)$ ֆունկցիան ևս նորմավորված է, այսինքն՝ տեղի ունի

$$\int_0^{\infty} F(v)dv = 1 \text{ պայմանը: Ուստի կորով սահմանափակված մակերեսն}$$

այս դեպքում ևս մնում է հաստատուն: Գազի տաքացմանը զուգընթաց ($T_2 > T_1$), աճում է մեծ արագություններ ունեցող մոլեկուլների թիվը՝ արագության ամենահավանական արժեքը շեղվում է դեպի մեծ արագությունների տիրույթ: Ինչպես և սպասվում էր, ֆունկցիան զրո է դառնում $v = 0$ և $v = \infty$ դեպքերում:

Մաքսվելի բաշխման միջոցով կարելի է որոշել.

- Մոլեկուլների ամենահավանական արագությունը մաքսիմումի պայմանից՝ $\left[\frac{\partial F(v)}{\partial v} \right]_{v=v_m} = 0$: Արդյունքում ստացվում է՝

$$v = v_m = \sqrt{2kT/m} : \quad (4.18)$$

- Այն մոլեկուլների թիվը, որոնց արագություններն ընկած են $v, v + dv$ միջակայքում: Այն կարելի է հաշվել գրաֆիկորեն՝ որպես dv հիմքով և $F(v)$ բարձրությամբ նրբագծված շերտի մակերես (տես նկար 4-9-ը):
- Մոլեկուլների միջին քառակուսային արագությունը՝

$$\langle v^2 \rangle = \int_0^{\infty} v^2 F(v)dv :$$

Տեղադրելով $F(v)$ -ի արժեքը, կստանանք՝

$$\langle v^2 \rangle = \frac{3kT}{m} = \frac{3kTN_A}{mN_A} = \frac{3RT}{\mu} : \quad (4.19)$$

- Մոլեկուլների միջին թվաբանական արագությունը՝

$$\langle v \rangle = \frac{1}{N} \int v dN(v) = \int_0^{\infty} v F(v)dv :$$

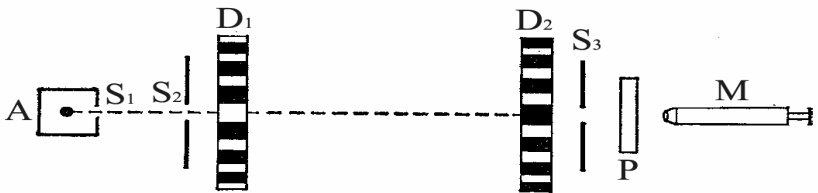
Տեղադրելով $F(v)$ -ի արժեքը, կստանանք՝

$$\langle v \rangle = \sqrt{8kT/\pi m} = v_m \sqrt{4/\pi} = 1,13v_m : \quad (4.20)$$

Մաքսվելի բաշխման ճշտությունը փորձնականորեն ապացուցվել է մի քանի հետազոտողների կողմից: Գրանցից առաջինը Շտեռնն էր, որի փորձի նկարագրությունը ատոմային փնջերում ատոմների միջին արագության որոշման վերաբերյալ մենք արդեն քննարկել ենք 4.2-ում: Ինչպես արդեն նշել ենք, Շտեռնի փորձի արդյունքները վկայում էին, որ նման փնջերում ատոմներն օժտված են տարբեր արագություններով:

Հետագայում այդ փորձասարքերը հարմարեցվեցին ըստ արագությունների ատոմների բաշխումը հետազոտելու համար: 1927 թվականին Էլդրիջի և Լամերտի կողմից կառուցվեցին ատոմների արագության ընտրիչներ, որոնք աշխատում էին 19-րդ դարում Ֆիզոյի կողմից լույսի տարածման արագությունը որոշելու համար օգտագործված ատամնանիվների գործողության սկզբունքով:

Փորձի սխեման պատկերված է 4.10 նկարում:



4.10. Մաքսվելի բաշխման ճշտության ապացույցի վերաբերյալ

Գյուրահալ մետաղի ատոմները, գոլորշանալով A վառարանում, դուրս են գալիս նեղ S_1 ճեղքից: Իրենց ճանապարհին դրանք հանդիպում են երկրորդ S_2 ճեղքին, որն առանձնացնում է ատոմների նեղ փունջ:

Այն ընկնում է ատամնանիվի տեսք ունեցող D_1 սկավառակի միջատամային կտրվածքների մեջ: Այդ սկավառակի առանցքին հազգված է նման երկրորդ սկավառակը (D_2), որի միջատամային կտրվածքները շեղված են նախորդինի նկատմամբ փոքր α անկյունով (մոտավորապես 2°): D_2 սկավառակի ետևում տեղադրված է երրորդ S_3 ճեղքը, որն անցնելուց հետո փունջն ընկնում է ապակյա P թիթեղի վրա: Այն առեցվում է հեղում ազոտով, ուստի ատոմների փունջը խտացվում է նրա վրա: Թիթեղը դիտվում է M մանրադիտակի միջոցով: Ամբողջ համակարգը, բացառությամբ մանրադիտակի, տեղադրվում է

դատարկության մեջ, այնպես որ ատոմները փնջում շարժվում են գործնականում առանց բախումների: Քանի դեռ սկավառակները դադարի վիճակում են, փնջի ատոմներն, անցնելով D_1 սկավառակի վրա առկա ճեղքերով, ընկնում են D_2 սկավառակի ատամների վրա և կասեցվում նրանց կողմից: Այս դեպքում նրանք P թիթեղի վրա ընկնել չեն կարող: Սակայն եթե սկավառակները պտտենք, ապա որոշակի արագությամբ ատոմները կարող են անցնել համակարգի միջով և նստել P թիթեղի վրա: Ատոմների առավելագույն անցում կդիտվի այն դեպքում, երբ D_1 սկավառակից մինչև D_2 սկավառակը դրանց անցնելու ընթացքում սկավառակները պտտվում են α անկյամբ: Այսպիսով՝ պտտման որոշակի արագության դեպքում համակարգը բաց է թողնում միայն որոշակի արագությամբ շարժվող ատոմների: Օգտվելով սկավառակի պտտման արագությունից՝ կարելի է հաշվարկել P թիթեղի վրա խտացված ատոմների արագությունը: Թափանցած փնջի ինտենսիվությունը, որը համեմատական է նրանում պարունակվող ատոմների թվին, կարելի է գնահատել այն ժամանակով, որն անհրաժեշտ է մանրադիտակով տեսանելի նստվածքի գոյացման համար:

Հատուկ դրված փորձերը վկայում են, որ տեսանելի նստվածք գոյանում է միանգամայն որոշակի և միշտ նույնաթիվ խտացված ատոմների առկայության դեպքում: Փոխելով սկավառակների պտտման անկյունային արագությունը, կարելի է առանձնացնել տարբեր արագություններով փնջեր և դրանով իսկ հետազոտել ատոմների բաշխումն ըստ արագությունների:

Նկարագրված գործիքի թերությունը այն է, որ որոշակի արագություն ունեցող ատոմները, որոնք անցնում են ճեղքերով ϖ անկյունային արագության դեպքում, նրանցով կանցնեն 2ϖ , 3ϖ , 4ϖ և այլն անկյունային արագությունների դեպքում ևս: Այսինքն՝ գործիքը կառանձնացնի ոչ թե միայն մեկ որոշակի արագությամբ շարժվող ատոմներ, այլ մի քանի՝ բազմապատիկ արագություններով շարժվող ատոմներ: Այդ թերությունը վերացնելու համար Միլլերը և Կուշը 1955 թվականին ատամնավոր սկավառակները փոխարինեցին հոծ մետաղական գլանով, որի կողմնային մակերևույթի երկայնքով գլանի ծնիչի նկատմամբ α անկյան տակ փորված են նեղ պտուտակաձև փոսիկներ: Գլանի պտտման ժամանակ փոսիկներով կանցնեն միայն այն

ատումները, որոնց v արագությունները բավարարում են $tg\alpha = \sigma R/v$ պայմանին, որտեղ R –ը գլանի շառավիղն է:

Նկարագրված փորձի արդյունքները գերազանց համաձայնության մեջ են ըստ արագությունների մոլեկուլների բաշխման Մաքսվելի օրենքի հետ:

ԽՆԴԻՐՆԵՐԻ ԼՈՒԾՄԱՆ ՕՐԻՆԱԿՆԵՐ

4.5.1. Մաքսվելի բաշխման միջոցով հաշվել գազի մոլեկուլի արագության բաղադրիչի պրոյեկցիայի և նրա մոդուլի միջին արժեքները, եթե մոլեկուլի զանգվածը m է, իսկ գազի ջերմաստիճանը՝ T :

(4.14) բանաձևի համաձայն՝

$$\begin{aligned} \langle v_x \rangle &= \int_{-\infty}^{\infty} v_x \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{1/2} e^{-\frac{mv_x^2}{2kT}} dv_x = \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{1/2} \frac{kT}{m} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{mv_x^2}{2kT}} d\left(\frac{mv_x^2}{2kT} \right) = \\ &= \left(\frac{kT}{2\pi m} \right)^{1/2} e^{-\frac{mv_x^2}{2kT}} \Big|_{-\infty}^{\infty} = 0 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \langle |v_x| \rangle &= \int_{-\infty}^{\infty} |v_x| \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{1/2} e^{-\frac{mv_x^2}{2kT}} dv_x = \int_{-\infty}^0 |v_x| \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{1/2} e^{-\frac{mv_x^2}{2kT}} dv_x + \\ &+ \int_0^{\infty} |v_x| \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{1/2} e^{-\frac{mv_x^2}{2kT}} dv_x = \int_0^{\infty} v_x \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{1/2} e^{-\frac{mv_x^2}{2kT}} dv_x - \\ &- \int_{-\infty}^0 v_x \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{1/2} e^{-\frac{mv_x^2}{2kT}} dv_x = \left(\frac{kT}{2\pi m} \right)^{1/2} e^{-\frac{mv_x^2}{2kT}} \Big|_0^{\infty} - \left(\frac{kT}{2\pi m} \right)^{1/2} e^{-\frac{mv_x^2}{2kT}} \Big|_{-\infty}^0 = \\ &= 2 \left(\frac{kT}{2\pi m} \right)^{1/2} = \sqrt{\frac{2kT}{\pi m}} : \end{aligned}$$

4.5.2. **Գտնել թթվածնի այն մոլեկուլների թիվը, որոնց արագությունները 0°C ջերմաստիճանում ընկած են $195\text{-ից մինչև } 205\text{ մ/վ}$ սահմաններում: Թթվածնի զանգվածը $0,1\text{ կգ է}$:**

Կարելի է օգտվել միջինի վերաբերյալ թեորեմից: (4.11.a) բանաձևի համաձայն կգրենք՝

$$\frac{\Delta n}{n} \approx 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-mv^2/(2kT)} v^2 dv,$$

որտեղ $v = 200\text{ մ/վ}$, $dv = 10\text{ մ/վ}$:

Թթվածնի (O_2) հարաբերական մոլեկուլային զանգվածը՝ $M_r = 32$, հետևաբար նրա մոլեկուլի զանգվածը կլինի՝

$$m = 32 \times 1,66 \times 10^{-27} \text{ կգ} = 5,3 \times 10^{-26} \text{ կգ}:$$

Թթվածնի համար, $\mu = 32 \times 10^{-3} \text{ կգ/մոլ}$ ուստի $0,1\text{ կգ}$ թթվածնում կպարունակվի $n = \left[0,1 / (32 \times 10^{-3}) \right] \times 6,02 \times 10^{23} = 1,88 \times 10^{24}$ մոլեկուլ:

Հաշվի առնենք նաև, որ

$$kT = 1,38 \times 10^{-23} \times 273,2 = 3,77 \times 10^{-21} \text{ Ջ}:$$

Արդյունքում՝

$$\begin{aligned} \Delta n &= 4 \times 3,14 \times \left(\frac{5,31 \times 10^{-26}}{6,28 \times 3,77 \times 10^{-21}} \right)^{3/2} \times \exp \left[-\frac{5,31 \times 10^{-26} \times (200)^2}{2 \times 3,77 \times 10^{-21}} \right] \times \\ &\times (200)^2 \times 10 \times 1,88 \times 10^{24} = (2,2 \times 10^{-6})^{3/2} \exp(-0,28) \times 9,44 \times 10^{30} = \\ &= 3,08 \exp(-0,28) \times 10^{22} = 2,3 \times 10^{22}: \end{aligned}$$

4.5.4. **Մաքսվելի բաշխման միջոցով հաշվել գազի մոլեկուլների միջին քառակուսային և միջին թվաբանական արագությունները:**

1) Միջին քառակուսային արագության (1.12) սահմանման համաձայն՝

$$\langle v^2 \rangle = \int_0^{\infty} v^2 F(v) dv = 4\pi \int_0^{\infty} v^4 \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} dv :$$

Տեղադրենք (4.15)–ը և նշանակենք

$$A = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2}, \quad \alpha = \frac{m}{2kT} \Rightarrow$$

$$\langle v^2 \rangle = A \int_0^{\infty} v^4 e^{-\alpha v^2} dv = A \frac{\partial^2}{\partial \alpha^2} \left(\frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}} \right) = \frac{3A\sqrt{\pi}}{8\alpha^{5/2}} = \frac{3kT}{m} :$$

Օգտվեցինք Պուասոնի (1.20) ինտեգրալից և (1.25a)–ից:

2) Նույն կերպ՝

$$\langle v \rangle = \int_0^{\infty} v F(v) dv = A \int_0^{\infty} v^3 e^{-\alpha v^2} dv = A \frac{\partial}{\partial \alpha} \left(\frac{1}{2\alpha} \right) = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} :$$

Օգտագործվել է Պուասոնի (1.23) ինտեգրալը և (1.25b)–ն:

4.7

ԻԴԵԱԼԱԿԱՆ ԳԱԶԻ ՄՈԼԵԿՈՒԼՆԵՐԻ ԲԱՇԽՈՒՄՆ ԸՍՏ ԲԱՐՉՐՈՒԹՅԱՆ ՀԱՄԱՍԵՌ ԳՐԱՎԻՏԱՑԻՈՆ ԴԱՇՏՈՒՄ: ԲՈՒՑՄԱՆԻ ԲԱՇԽՈՒՄԸ:

Դիտարկվում է իդեալական գազի մոլեկուլների բաշխումն ըստ բարձրության համասեռ գրավիտացիոն դաշտում (Բոյցմանի բաշխումը): Ներկայացվում է բարոմետրական բանաձևը:

Մենք դիտարկեցինք գազի բաշխումն ըստ արագությունների, սակայն հաշվի չառանք մոլեկուլների զանգվածի առկայությունը: Այժմ դիտարկենք, թե ինչպես են բաշխվում գազի մոլեկուլները գրավիտացիոն դաշտում:

Երկրագնդի ձգողական դաշտում ևս գազը գտնվում է քառասյին շարժման վիճակում, սակայն մթնոլորտի տարբեր բարձրություններում գտնվող տիրույթները հավասարազոր չեն: Դա հետևանք է այն բանի, որ

մոլեկուլներն ունեն որոշակի պոտենցիալ էներգիա՝ $E = mgh$, որը կախված է գրոյական մակարդակից ունեցած բարձրությունից:

Դիտարկենք հաստատուն ջերմաստիճանում գտնվող միավոր կտրվածքով օդի ուղղաձիգ սյուն: Այս սյան միավոր ծավալում գտնվող գազի մոլեկուլների թիվը կախված է բարձրությունից: Դիցուք՝ h և $h + dh$ մակարդակների միջև այն հավասար է n -ի: Իհարկե, սա միջինացված արդյունք է, քանի որ գազի խտությունն անընդհատ ֆլուկտուացիայի է ենթարկվում: Միավոր կտրվածքով գլանում պարունակվող օդի զանգվածը կլինի՝ $nmdh$, իսկ կշիռը՝ $nmgdh$, որտեղ m -ը մոլեկուլի զանգվածն է, իսկ g -ն՝ ազատ անկման արագացումը:

Ճնշման տարբերությունը h և $h + dh$ մակարդակների միջև կլինի՝

$$dP = -nmgdh : \quad (4.21)$$

Օգտվելով իդեալական գազի վիճակի $P = nkT$ հավասարումից և ենթադրելով, որ ջերմաստիճանը հաստատուն է, կստանանք՝

$$dP = kTdn : \quad (4.22)$$

(4.21) և (4.22) առնչություններից հետևում է, որ

$$\frac{dn}{n} = -\frac{mg}{kT} dh, \quad (4.23)$$

կամ, ինտեգրումից հետո՝

$$n = n_0 \exp(-mgh/kT), \quad (4.24)$$

որտեղ n_0 -ն միավոր ծավալի մոլեկուլների միջին թիվն է գրոյական մակարդակում, իսկ n -ը նույնպիսի ծավալում մոլեկուլների թիվն է h բարձրության վրա:

Երկրի մակերևույթից զանազան բարձրությունների վրա մոլեկուլներն օժտված են պոտենցիալ էներգիայի տարբեր պաշարներով, հետևաբար, մոլեկուլների բաշխումն ըստ բարձրությունների միաժամանակ բաշխում է նաև ըստ պոտենցիալ էներգիաների արժեքների: Ուստի (4.24) -ը կարող ենք գրել նաև այսպես՝

$$n = n_0 \exp(-E_p/kT) \quad (4.25)$$

Սա **Բոլցմանի** բանաձևն է համասեռ ձգողական դաշտում ըստ բարձրության մոլեկուլների բաշխման համար (**Բոլցմանի** բաշխում): Բնականաբար, այն վիճակագրական բնույթի է, քանի որ վերաբերում է մեծաքանակ մոլեկուլների դեպքին:

(4.25)-ի համաձայն այն մոլեկուլների թիվը, որոնք տեղակայված են x, y, z , կոորդինատներով կետի շրջակայքի $dV = dxdydz$ ծավալի սահմաններում, կլինի՝

$$dN_{x,y,z} = n_0 \exp(-E_p(x, y, z)/kT) dxdydz : \quad (4.26)$$

Մաքսվելի և Բոլցմանի բաշխումները կարելի է միավորել մեկ ընդհանուր՝ **Մաքսվել-Բոլցմանի** օրենքի մեջ, որի համաձայն այն մոլեկուլների թիվը, որոնց արագությունների բաղադրիչներն ընկած են v_x, v_y, v_z -ից մինչև $v_x + dv_x, v_y + dv_y, v_z + dv_z$ սահմաններում, իսկ կոորդինատները՝ x, y, z -ից՝ $x + dx, y + dy, z + dz$ սահմաններում, հավասար է.

$$dN_{v_x, v_y, v_z, x, y, z} = A \exp\left(-\frac{E_p + mv^2/2}{kT}\right) v^2 dxdydz dv_x dv_y dv_z : \quad (4.27)$$

(Տես (4.13)-ը, (4.17)-ը և (4.26)-ը):

$$A = 4\pi n_0 (m/2\pi kT)^{3/2} \text{ -ը նորմավորման գործակիցն է:}$$

(4.27) բաշխման մեջ E_p պոտենցիալ, $mv^2/2$ կինետիկ, հետևաբար նաև՝ E լրիվ էներգիաները կարող են ընդունել անընդհատ արժեքներ: Եթե մասնիկի լրիվ էներգիան կարող է ընդունել միայն դիսկրետ արժեքներ, ապա Բոլցմանի բաշխումն ունենում է հետևյալ տեսքը՝

$$N_i = A e^{-E_i/kT}, \quad (4.28)$$

որտեղ N_i -ն այն մասնիկների թիվն է, որոնք գտնվում են E_i էներգիայով բնորոշվող վիճակում, A -ն համեմատականության գործակից է, որը պետք է բավարարի

$$\sum N_i = A \sum e^{-E_i/kT} = N \quad (4.29)$$

պայմանին (N -ը մասնիկների լրիվ թիվն է դիտարկվող համակարգում): Վերջին առնչությունից որոշելով A -ն և տեղադրելով (4.28)-ում, կստանանք Բոլցմանի բաշխման արտահայտությունը էներգիայի դիսկրետ արժեքներով դեպքի համար՝

$$N_i = \frac{N e^{-E_i/kT}}{\sum e^{-E_i/kT}} : \quad (4.30)$$

Քանի որ գազի ճնշումն ուղիղ համեմատական է միավոր ծավալում մոլեկուլների թվին, ուստի (4.25)-ը կարելի է արտագրել հետևյալ տեսքով՝

$$P = P_0 \exp(-mgh/kT) : \quad (4.31)$$

Սա **բարոմետրական բանաձևն** է, որը թույլ է տալիս հաշվել h բարձրության վրա մթնոլորտի ճնշումը, կամ հակառակը՝ չափելով ճնշումը, որոշել տվյալ վայրի h բարձրությունը ծովի մակարդակից: Այդ նպատակով օգտվում են բարոմետրական բանաձևից ստացվող հետևյալ առնչությամբ՝

$$h = \frac{kT}{mg} \ln \frac{P}{P_0} :$$

Համապատասխան գործիքը կոչվում է **բարձրաչափ (ալտիմետր)** և լայնորեն օգտագործվում է ավիացիայում, լեռնագնացության մեջ և այլն:

Համապատասխան տեսությունը ցույց է տալիս, որ մոլեկուլների բաշխումն ըստ արագությունների կախված չէ այն հանգամանքից՝ թե մոլեկուլները գտնվում են գրավիտացիոն կամ այլ բնույթի ուժային դաշտերում, թե՛ ոչ:

Գրավիտացիոն դաշտում մոլեկուլների բաշխումն ըստ արագությունների կախված չէ բարձրությունից: Այսինքն՝ անկախ բարձրությունից, այն Մաքսվելի բաշխում է: Քանի որ գրավիտացիոն դաշտը չի ազդում ըստ արագությունների մոլեկուլների բաշխման վրա, ապա այն չի ազդում նաև մոլեկուլների միջին կինետիկ էներգիայի, այսինքն՝ ջերմաստիճանի վրա, քանի որ իդեալական գազի ջերմաստիճանը ուղիղ համեմատական է միջին կինետիկ էներգիային: Հետևաբար, հավասարակշռության վիճակում, բացի դաշտից այլ արտաքին ազդակների

բացակայության դեպքում մթնոլորտի ջերմաստիճանը պետք է նույնը լինի բոլոր բարձրությունների վրա:

Իհարկե, մենք գիտենք, որ իրականում մթնոլորտի ջերմաստիճանը բարձրության աճին զուգընթաց զգալիորեն նվազում է: Սակայն դա կոնվեկցիոն հասանքների առկայության, քամիների, արեգակնային ճառագայթման հետևանքով երկրակեղևի տաքացման և այլ գործոնների ազդեցության հետևանք է: Դա նշանակում է, որ բարոմետրական քանաձևը մոտավոր է:

Այժմ փորձենք նյութի կառուցվածքի մոլեկուլային-կիմետիկ տեսության օգնությամբ պարզաբանել վերոհիշյալ հակասությունը՝ այն, որ պոտենցիալային դաշտում ջերմաստիճանը պետք է մնա հաստատուն, այնինչ էներգիայի պահպանման օրենքի համաձայն, մասնիկների պոտենցիալ էներգիայի փոփոխության դեպքում, պետք է փոփոխվի նաև կիմետիկ էներգիան: Նախ պատասխանենք այն հարցին, թե ինչո՞ւ մթնոլորտի մասնիկները գրավիտացիոն դաշտի ազդեցությամբ չեն ընկնում Երկրի մակերևույթի վրա: Պատասխանը պարզ է՝ որովհետև, բացի պոտենցիալ էներգիայից, նրանք օժտված են նաև կիմետիկ էներգիայով, և եթե այն բավականաչափ մեծ է, ապա մոլեկուլը հաղթահարում է գրավիտացիոն դաշտը և բարձրանում դեպի վեր: Սակայն մոլեկուլները ենթարկվում են նաև քառասային բախումների, այսինքն՝ էներգիա են փոխանակում, ըստ որում նրանցից ոմանք բարձրանում են դեպի վեր, նվազեցնում իրենց կիմետիկ էներգիան, սակայն ջերմաստիճանը, այսինքն՝ նրանց միջին կիմետիկ էներգիան մնում է հաստատուն, իսկ դեպի վար իջնողները գրավիտացիոն դաշտի ազդեցությամբ արագանում են, մեծացնում իրենց կիմետիկ էներգիան, սակայն ջերմաստիճանը դարձյալ մնում է նույնը:

Դա բացատրվում է այն հանգամանքով, որ վերելքի ժամանակ մասնիկների հոսքից դուրս են մնում ամենադանդաղ, այսինքն՝ «ամենասառը մասնիկները»: Ուստի միջին էներգիայի հաշվարկն իրականացվում է ավելի փոքրաթիվ մասնիկների համար, որոնք ելակետային բարձրության վրա միջինում «ավելի տաք» էին: Այլ կերպ՝ եթե զրոյական բարձրությունից *h* բարձրության են հասել որոշ թվով մասնիկներ, ապա նրանց գումարային էներգիան *h* բարձրության վրա հավասար է զրոյական բարձրության վրա եղած բոլոր մասնիկների միջին

էներգիային, որոնց մի մասը, սակայն, կիներտիկ էներգիայի փոքրությամբ պատճառով, չեր կարողացել հասնել h բարձրության: Սակայն եթե գրոյական բարձրության վրա հաշվենք միայն այն մասնիկների միջին էներգիան, որոնց հաջողվել է վեր բարձրանալ, ապա այն ավելի մեծ կլինի գրոյական մակարդակում գտնվող մասնիկների միջին էներգիայից: Դա նշանակում է, որ h բարձրության վրա բարձրանալիս նրանք «սառել» են, այսինքն՝ իրենց էներգիան հավասարեցրել են գրոյական մակարդակի մասնիկների միջին էներգիային: Մյուս կողմից՝ բարձրության աճին զուգընթաց մասնիկների խտության նվազումը ևս հոսքից մասնիկների դուրս մնալու հետևանք է:

Լորենցին պատկանող հետևյալ պատկերավոր համեմատությունը, հավանաբար, վերջնականապես հասկանալի կդարձնի վերոհիշյալ դատողությունները: Դիցուք ունենք A և B քաղաքներ, ընդ որում A քաղաքում որոշակի տարիքի մարդկանց թիվը կրկնակի ավելի է, քան նույն տարիքի մարդկանց թիվը B -ում: Պարզ է, որ երկու քաղաքում էլ մարդկանց միջին տարիքը կլինի նույնը:

(4.31) բանաձևից հետևում է, որ $h \rightarrow \infty$ դեպքում $P(x)$ -ը չի ձգտում 0 -ի: Դա նշանակում է, որ վերջավոր թվով մասնիկներ պարունակող մթնոլորտը ձգտում է ցրվել տիեզերական տարածության մեջ: Արդյունքն օրինաչափ է, քանի որ երկրագնդի մթնոլորտը հավասարակշռության վիճակում չէ: Քանի որ ցանկացած համակարգ, վերջին հաշվով ձգտում է հավասարակշռության վիճակի, ուստի պետք է ենթադրել, որ մոլորակների մթնոլորտը աստիճանաբար ցրվում է տիեզերական տարածության մեջ:

Երկրի գրավիտացիոն դաշտը կարող են հաղթահարել միայն երկրորդ տիեզերական արագությամբ օժտված մոլեկուլները: Դրանք Մաքսվելի բաշխման շատ մեծ արագությունների տիրույթի մոլեկուլներն են, որոնց թիվը շատ փոքր է: Սակայն ժամանակի ընթացքում Երկրի կողմից մթնոլորտի կորուստը բնականաբար պետք է դառնա զգալի: Մի հանգամանք ևս՝ քանի որ երկրորդ տիեզերական արագությունը ավելի մեծ է ծանր մոլորակների մոտ, ուստի նրանք շատ ավելի դանդաղ կկորցնեն իրենց մթնոլորտը, քան թեթևները:

Երկրի մթնոլորտի անհավասարակշիռ վիճակը ազդում է նաև մթնոլորտի բաղադրության վրա կախված բարձրությունից: (4.24)

բանաձևից հետևում է, որ n/n_0 հարաբերությունը չի փոխվում, եթե mg արտադրյալը մնում է հաստատուն: Ուստի, եթե մի մոլեկուլի զանգվածը մի քանի անգամ մեծ է մյուսի զանգվածից, ապա այդ զազերի խտությունները կնվազեն նույնքան անգամ այն բարձրությունների վրա, որոնք հակադարձ համեմատական են մոլեկուլների զանգվածներին: Հետևաբար՝ մթնոլորտի կազմը պետք է զգալիորեն փոփոխվի բարձրության աճին զուգընթաց: Այնինչ համապատասխան դիտումները ցույց են տալիս, որ մթնոլորտի կազմը բարձրությունից կախված գրեթե չի փոխվում: Այս անհամապատասխանությունն այն բանի հետևանք է, որ մթնոլորտը գտնվում է ոչ հավասարակշիռ վիճակում, մինչդեռ մենք մեր արդյունքներն ստացել էինք զազի հավասարակշիռ վիճակի համար:

ԲՐՈՈՒՆՅԱՆ ՇԱՐԺՈՒՄ

4.8

Բրոունյան շարժման օրինակով քննարկվում է պատահական շեղումների տարրական տեսությունը: Ստացվում է բրոունյան մասնիկի շարժման հավասարումը և նկարագրվում է Բոլցմանի հաստատունի կամ Ավոգադրոյի թվի փորձնական որոշման եղանակը:

Բրոունյան շարժումը զազերի մոլեկուլային-կինետիկ տեսության հիմնադրույթների փայլուն ապացույցներից մեկն է: Այս երևույթը դիտարկելիս մենք կօգտվենք պատահական շեղումների տեսության տարրերից:

Բրոունյան շարժումը հայտնաբերվել է 1827 թ. անգլիացի բուսաբան Բրոունի կողմից: Երևույթի էությունը հետևյալն է՝ պարզվում է, որ հեղուկում բաշխված ներկանյութի կախույթի մասնիկները գտնվում են անընդհատ քառասյին շարժման վիճակում: Այն առավել ինտենսիվ է փոքր մածուցիկությամբ հեղուկներում, իսկ տվյալ հեղուկում՝ ինտենսիվությունն աճում է բրոունյան մասնիկների չափերի նվազմանը և ցերմաստիճանի աճին զուգընթաց:

Երևույթի բացատրությունը բավականին պարզ է: Բրոունյան շարժումն առաջանում է շնորհիվ այն հարվածների, որոնց ենթարկվում է մասնիկը հեղուկի ջերմային շարժումներ կատարող շրջակա մոլեկուլների կողմից: Տվյալ պահին մի կողմից կատարվող հարվածների ուժը կարող է փոքր լինել հակառակ ուղղությամբ կատարվող հարվածների ուժից, ուստի բրոունյան մասնիկը մի շատ կարճ ժամանակամիջոց կշարժվի համազոր ուժի ուղղությամբ: Սակայն կարճ ժամանակ անց բրոունյան մասնիկի վրա ազդող համազոր ուժը պատահականորեն կփոխի ուղղությունը և մեծությունը, ուստի կտրուկ կփոխվի նաև մասնիկի շարժման ուղղությունը: Եթե մասնիկի չափերը մեծացնենք, ապա այն, իներտության հետևանքով, այլևս չի կարող արձագանքել արագ և պատահական ձևով փոփոխվող ուժին և կգտնվի դադարի վիճակում: Փաստորեն, բրոունյան շարժումը հեղուկի մոլեկուլների քառասային շարժման վառ ապացույց է:

Եթե հնարավոր լիներ չափել բրոունյան մասնիկի ակնթարթային արագությունը, ապա հնարավոր կլիներ, օգտվելով գազերի մոլեկուլային-կինետիկ տեսության (4.4) առնչությունից, որոշել Բոլցմանի հաստատունը և դրանով իսկ՝ Ավոգադրոյի հաստատունը: Ժամանակին նման փորձեր արվել են, սակայն ստացվում էր $\sim 10^5$ կարգի սխալ: Բանն այն էր, որ գործնականում հնարավոր չէ որոշել մասնիկի ակնթարթային արագությունը: Որոշվում էր բրոունյան մասնիկի երկու հաջորդական դիրքերի միջև եղած հեռավորությունը և բաժանվում այդ հեռավորությունն անցնելու ժամանակի վրա: Սակայն ինչքան էլ փոքր ընտրվի ժամանակահատվածը, հնարավոր չէ ստանալ բավարար ճշտությամբ արդյունք, քանի որ բրոունյան մասնիկի ուղին վերահիշյալ դիրքերի միջև ոչ թե ուղղագիծ է, այլ խիստ խճճված: Այն բաղկացած է միմյանց քառասայնորեն հաջորդող հսկայական թվով բեկյալներից:

Բրոունյան շարժման քանակական տեսությունը մշակվել է Էյնշտեյնի կողմից 1905 թվականին և նրանից անկախ՝ Մոլուխովսկու կողմից 1906 թվականին: Այս տեսության մեջ քննարկվում է ոչ թե բրոունյան մասնիկի ակնթարթային արագությունը, այլ մասնիկի երկու հաջորդական դիրքերը միացնող ուղղագիծ հատվածը, որը

փորձնականորեն հեշտությամբ որոշվում է: Մենք կդիտարկենք էլյնշտեյնի բանաձևի պարզեցված արտածումը:

Ենթադրենք՝ բրոունյան մասնիկն ունի a շառավղով գնդի տեսք: Եթե այն հավասարաչափ՝ \mathcal{V} արագությամբ շարժվում է հեղուկում, ապա ինչպես կանխատեսում է տեսությունը և ցույց է տալիս փորձը, նրա վրա ազդում է արագությանը համեմատական դիմադրության (շփման) F ուժը՝

$$v = BF :$$

Համեմատականության B գործակիցը կոչվում է մասնիկի շարժունություն: Այն որոշված է Ստոքսի կողմից՝

$$B = 1/6\pi\eta a , \quad (4.32)$$

որտեղ η -ն հեղուկի ներքին շփման գործակիցն է, այլ կերպ՝ մածուցիկությունը:

x առանցքն ուղղենք մասնիկի շարժման ուղղությամբ և գրենք նրա շարժման հավասարումը (Նյուտոնի երկրորդ օրենքը)՝

$$M \ddot{x} = f_x - \frac{1}{B} \dot{x} :$$

Աջ մասում առաջին գումարելին հեղուկի մոլեկուլների կողմից մասնիկի վրա ազդող հարվածների համագոր ուժն է, իսկ երկրորդը՝ շփման ուժը: Հավասարումը բազմապատկենք $2x$ -ով և ձևափոխենք, օգտվելով հետևյալ նույնություններից՝

$$\frac{d}{dt} x^2 = 2x \dot{x} , \quad \frac{d^2}{dt^2} x^2 = 2\dot{x}^2 + 2x \ddot{x} :$$

Կստանանք՝

$$M \frac{d^2}{dt^2} x^2 + \frac{1}{B} \frac{d}{dt} x^2 - 2M \dot{x}^2 = 2f_x x :$$

Հավասարումը միջինացնենք ըստ բոլոր մասնիկների, այսինքն՝ այն գրենք բոլոր բրոունյան մասնիկների համար և գումարը բաժանենք մասնիկների թվի վրա: Հաշվի առնենք, որ մասնիկների շարժման քառասյունության պատճառով $\langle x f_x \rangle = 0$, քանի որ բավականաչափ

մեծաթիվ մասնիկների համար u և x –ը, և x –ը հավասար հաճախությամբ ընդունում են ինչպես դրական, այնպես էլ՝ բացասական արժեքներ, ուստի միջինը հավասար է զրոյի: Հաշվի առնենք նաև, որ $\langle m x^2 \rangle = kT$ (որը հետևում է $\langle \frac{mv^2}{2} \rangle = \frac{3}{2}kT$ -ից):

Արդյունքում կստանանք՝

$$M \frac{d^2}{dt^2} \langle x^2 \rangle + \frac{1}{B} \frac{d}{dt} \langle x^2 \rangle - 2kT = 0 :$$

Մնում է լուծել այս հավասարումը:

Ապացուցենք, որ բրոունյան մասնիկի շեղման քառակուսու միջինը համեմատական է ժամանակին: Այդ նպատակով հաշվի առնենք, որ բրոունյան մասնիկի բոլոր դիրքերը և ժամանակի բոլոր ակնթարթները հավասարազոր են: Այսինքն՝ ժամանակի t_1 և t_2 ակնթարթների միջև ընկած $t_2 - t_1$ ժամանակահատվածում բրոունյան մասնիկի շեղումը $t_2 - t_1$ տարբերության *պատահական ֆունկցիա* է, որը կախված չէ ոչ t_1 -ից, ոչ t_2 -ից: Պատահական ֆունկցիա նշանակում է, որ նրա արժեքը չի որոշվում $t_2 - t_1$ արգումենտի արժեքով: $t_2 - t_1$ -ի միևնույն արժեքի դեպքում մասնիկի շեղումը կարող է ընդունել ցանկացած արժեք, սակայն տարբեր հավանականությամբ: Այսինքն՝ $t_2 - t_1$ արգումենտով որոշվում են ոչ թե շեղումները, այլ նրանց հավանականությունները:

Շեղումը կնշանակենք $x_{t_2-t_1}$: Ակնհայտ է, որ մասնիկի շեղումների գումարը երկու իրար հաջորդող ժամանակահատվածների ընթացքում (0-ից t և t -ից $(t + \tau)$) միջակայքերում հավասար է նրա շեղմանը 0-ից մինչև $(t + \tau)$ միջակայքերում; Այսինքն՝

$$x_{t+\tau} = x_t + x_\tau :$$

Առնչությունը քառակուսի բարձրացնենք, միջինացնենք և նկատի առնելով, որ $\langle x_t x_\tau \rangle = 0$, կստանանք՝

$$\langle x_{t+\tau}^2 \rangle = \langle x_t^2 \rangle + \langle x_\tau^2 \rangle :$$

$\langle x_t^2 \rangle$ միջինացված մեծությունը ակնհայտորեն τ արգումենտի ռեգուլյար ֆունկցիա է, այսինքն՝ միարժեքորեն որոշվում է նրանով: Այն նշանակելով $f(t)$ -ով, նախորդ առնչությունը կգրենք՝

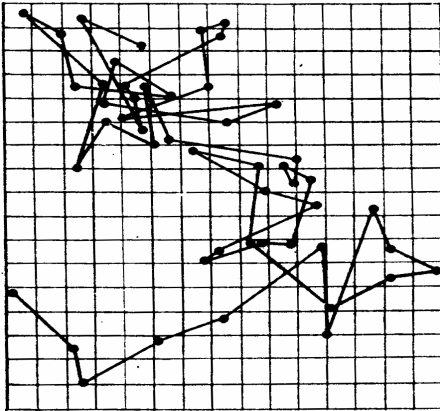
$$f(t + \tau) = f(t) + f(\tau) :$$

Այս առնչությունից երևում է, որ $f(t)$ -ն, այսինքն՝ $\langle x_t^2 \rangle$ -ն, t ժամանակի գծային համասեռ ֆունկցիա է, որը և պահանջվում էր ապացուցել՝

$$\langle x_t^2 \rangle = At :$$

Այս հավասարումը տեղադրելով մեր հավասարման մեջ կորոշենք A հաստատունի արժեքը և արդյունքում՝

$$\langle x^2 \rangle = 2kT B t :$$



4.12. Բրոունյան մասնիկի դիրքի հաջորդականությունը մանրադիտակում յուրաքանչյուր 30 վայրկյանից հետո

Սա հենց Էյնշտեյնի բանաձևն է: Այստեղ x -ը մասնիկի շեղումն է միայն մեկ՝ ընտրված ուղղությամբ: Ստացրված արդյունքը վկայում է, որ $\langle x^2 \rangle$ -ն համեմատական է փորձի տևողությանը:

Ակնհայտորեն՝

$$r^2 = r_x^2 + r_y^2 + r_z^2 :$$

Միջինացնելով և հաշվի առնելով, որ

$\langle x^2 \rangle = \langle y^2 \rangle = \langle z^2 \rangle$, կստա-

նանք՝ $\langle r^2 \rangle = 3x^2$:

Ուստի Էյնշտեյնի բանաձևը

կգրենք այսպես՝

$$\langle r^2 \rangle = 6kTbt : \quad (4.33)$$

Էյնշտեյնի բանաձևը փորձնականորեն ստուգվել է Պեռենի կողմից: Հաջորդական հավասար ժամանակահատվածներից (30 վայրկյան) հետո Պեռենը մանրադիտակի միջոցով ամրագրում էր որևէ մասնիկի հաջորդական դիրքերը և միացնում դրանք բեկյալներով: Ստացվում էր նկար 4.12-ում բերված պատկերը: Որոշելով այս շեղումների պրոյեկցիան X առանցքի վրա, կարելի է որոշել շեղման քառակուսու միջին արժեքը և Էյնշտեյնի բանաձևով հաշվել Բոլցմանի հաստատունը կամ Ավոգադրոյի թիվը:

Ջ Ե Ր Մ Ա Դ Ի Ն Ա Մ Ի Կ Ա

Մինչև այժմ մենք քննարկում էինք մոլեկուլային համակարգերի հետազոտման վիճակագրական մեթոդի հնարավորությունները: Այժմ կքննարկենք նման համակարգերի հետազոտման ջերմադինամիկական մեթոդի հնարավորությունները:

Ջերմադինամիկական մեթոդի խնդիրն է երևութաբանական (ֆենոմենոլոգիական) եղանակով հետազոտել նյութական մարմինների այնպիսի հատկություններ, որոնք որոշվում են որոշակի մակրոսկոպական պարամետրերով, առանց ուշադրություն դարձրնելու հետազոտվող երևույթների միկրոսկոպական մեխանիզմների վրա:

Այդ ընթացքում այն հենվում է որոշակի ընդհանուր օրենքների վրա, որոնք կոչվում են ջերմադինամիկայի սկզբունքներ: Դրանցից **առաջինը** էներգիայի պահպանման օրենքն է, կիրառված ջերմադինամիկական երևույթների նկատմամբ; **երկրորդը**՝ ջերմադինամիկական պրոցեսների ուղղության քննարկումն է, իսկ **երրորդը** սահմանափակում է ջերմադինամիկական պրոցեսների հնարավորությունները, պնդելով ջերմադինամիկական զրո ջերմաստիճանի անհասանելիությունը:

Ինչպես և վիճակագրական մեթոդի քննարկման դեպքում, կհետազոտենք իդեալական գազ, իմանալով սակայն, որ ստացված արդյունքները, որոշակի պայմանների ապահովման դեպքում, կիրառելի են նաև նյութի այլ մոդելների նկատմամբ:

Համակարգի հատկությունները բնորոշող մեծությունները կոչվում են **պարամետրեր**: Համակարգը, որի վիճակը բնորոշվում է մակրոսկոպական պարամետրերով, կոչվում է **ջերմադինամիկական**: Ջերմադինամիկական համակարգերի օրինակներ են անոթում պարփակված գազը, կամայական կենդանի օրգանիզմը, երկրագնդի մթնոլորտը, արեգակնային համակարգը և այլն:

Ջերմադինամիկական համակարգը բնորոշող բազմաթիվ մակրոպարամետրերից կոնկրետ խնդիրների լուծման համար կարելի է

ընտրել միայն մի քանիսը, որոնցով հնարավոր է միարժեքորեն բնորոշել նրա վիճակը: Պարզագույն ջերմադինամիկական համակարգերի՝ գազերի, հեղուկների և իզոտրոպ պինդ մարմինների վիճակը արտաքին դաշտերի բացակայության դեպքում կարելի է բնորոշել **ճնշման**, **ծավալի** և **ջերմաստիճանի** արժեքներից միայն երկուսով, քանի որ երրորդը մյուս երկուսի հետ կապված է վիճակի հավասարումով, որն ընդհանուր դեպքում ունի հետևյալ տեսքը՝

$$P = f(T, V) :$$

Այս հավասարման միջոցով փոփոխականներից յուրաքանչյուրը կարելի է արտահայտել մյուս երկուսի միջոցով:

Համակարգի վիճակը կարելի մկարագրել նաև գրաֆիկորեն: Այդ նպատակով հարկավոր է պատկերել մակրոպարամետրերի միջև առկա գրաֆիկական կախումը:

Ջերմադինամիկական համակարգի մակրոսկոպական պարամետրերը կարող են լինել ներքին և արտաքին:

Արտաքին կոչվում են այն պարամետրերը, որոնք արտաքին պայմաններն են ամրագրում համակարգի համար:

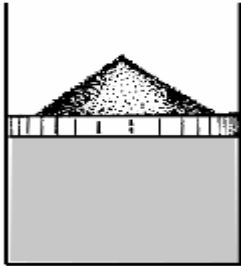
Ներքին կոչվում են այն պարամետրերը, որոնք առաջանում են համակարգում՝ արտաքին պարամետրերի ամրագրման հետևանքով:

Կախված իրավիճակից, միևնույն պարամետրը կարող է հանդես գալ և՛ որպես արտաքին, և՛ որպես ներքին: Օրինակ, եթե ամրագրում են գազի ծավալը, ապա այն արտաքին պարամետր է հանդիսանում, իսկ նրա ամրագրման հետևանքով գազում ստեղծված ճնշումը՝ ներքին: Իսկ եթե, օրինակ, գազով լի ուղղաձիգ տեղադրված գլանի մխոցի վրա դնենք որոշակի կշռով բեռ, ապա գազի ճնշումը արտաքին պարամետր կհանդիսանա, իսկ գազի, այդ ճնշման հետևանք հանդիսացող ծավալը՝ ներքին:

Ջերմադինամիկական հավասարակշռության վիճակում յուրաքանչյուր ներքին պարամետր համակարգի արտաքին պարամետրերի և ջերմաստիճանի միարժեք ֆունկցիա է և կոչվում է **համակարգի վիճակի ընդհանրացված հավասարում**: Այս պնդումը փորձարարական փաստերի ընդհանրացման արդյունք է:

Ջերմադինամիկայում հաճախ կօգտագործենք **քվազիստատիկ** կամ **քվազիհավասարակշիռ** պրոցես հասկացությունը, որը մոդելավորվում է որպես միմյանց անընդհատորեն հաջորդող հավասարակշռված վիճակների հաջորդականություն: Որպես օրինակ դիտարկենք

մխոցավոր գլանում պարփակված գազ (նկար 5.1): Մխոցի վրա լցված է ավազակույտ: Համակարգը գտնվում է հավասարակշռության վիճակում: Եթե ավազակույտը միանգամից հեռացնենք, ապա հավասարակշռությունը կխախտվի և կսկսվեն բավականին բարդ, ոչ հավասարակշիռ պրոցեսներ, որի հետևանքով մխոցը կտատանվի: Սակայն վերջի վերջո, որոշ ժամանակ անց, հավասարակշռություն կհաստատվի և գազը կունենա որոշակի ճնշում, ծավալ և ջերմաստիճան:



5.1. Քվազիստատիկ պրոցեսը պարզաբանող փորձի սխեմա

Համակարգի անհավասարակշիռ վիճակից հավասարակշռված վիճակի անցնելու պրոցեսը կոչվում է ռելաքսացիա, իսկ դրա համար անհրաժեշտ ժամանակամիջոցը՝ ռելաքսացիայի ժամանակ:

Նույն արդյունքին կարող էինք հանգել նաև պրոցեսը շատ դանդաղ իրականացնելու արդյունքում՝ ավազակույտն աստիճանաբար, հատիկ հատիկ հեռացնելու միջոցով, սակայն այս դեպքում յուրաքանչյուր ավազահատիկը հեռացնելիս համակարգի հավասարակշռությունը աննշան կխախտվի

և պրոցեսն ամբողջովին վերցված անվերջ փոքր, գրեթե հավասարակշիռ պրոցեսների հաջորդականություն կհանդիսանա: Սահմանում, երբ յուրաքանչյուր ավազահատիկի զանգվածը ձգտի գրոյի, իսկ նրանց թիվը՝ անսահմանության, կունենանք հավասարակշիռ պրոցեսների հաջորդականություն հանդիսացող անվերջ դանդաղ պրոցես, որը և կանվանենք **հավասարակշիռ պրոցես**: Սակայն հարկավոր է նկատի ունենալ, որ սա սոսկ մոդել է, ուստի հետագայում քվազիհավասարակշիռ պրոցեսները մենք կանվանենք պարզապես հավասարակշիռ, նկատի ունենալով, որ համապատասխան պայմանների ընտրության դեպքում նման պրոցեսների հնարավոր է անսահմանորեն մոտենալ:

Քվազիհավասարակշիռ պրոցեսի մոդելը զգալիորեն հեշտացնում է բազմաթիվ ջերմադինամիկական խնդիրների լուծումը, քանի որ հնարավորություն է ընձեռում սահմանափակել պրոցես իրականացնող համակարգի վիճակը բնորոշող ջերմադինամիկական պարամետրերի թիվը:

Ջերմադինամիկայի երկրորդ սկզբունքը քննարկելուց հետո մենք կտեսնենք, որ այն թույլ է տալիս բոլոր ջերմադինամիկական պրոցեսները բաժանել երկու խմբի` **դարձելի և ոչ դարձելի**:

Գարձելի կոչվում են այն պրոցեսները, որոնք ընթանում են այնպես, որ պրոցեսն ավարտվելուց հետո համակարգը հնարավոր է լինում վերադարձնել ելավիճակին առանց շրջակա միջավայրում փոփոխություններ առաջացնելու:

Շրջակա միջավայր ասելով հասկանում ենք բոլոր այն մարմինները, որոնք չեն մտնում համակարգի մեջ, սակայն համակարգն անմիջականորեն փոխազդում է նրանց հետ: Գարձելի էր 5.1 նկարում մեր քննարկած պրոցեսը: Ընդհանրապես, որպես կանոն, ***հավասարակշիռ պրոցեսները դարձելի են***: Մասնավորապես` բոլոր հավասարակշիռ շրջանային պրոցեսները կարող են ընթանալ ինչպես ուղիղ, այնպես էլ հակադարձ ընթացքով:

Գարձելի կարելի է համարել այնպիսի իդեալականացված մեխանիկական պրոցեսները, որոնցում բացակայում են շփման ուժերը: Օրինակ մաթեմատիկական ճոճանակի տատանումները, եթե դրանք իրականանային առանց շփման:

Եթե պրոցեսն ընթանում է այնպես, որ նրա ավարտից հետո հնարավոր չէ համակարգը վերադարձնել ելավիճակին, ապա այն կոչվում է ոչ դարձելի:

Գիտարկենք, օրինակ, իդեալական գազի ընդարձակումը դատարկության մեջ, երբ արտաքին ճնշումը հանկարծակի վերացվում է և գազն ընդարձակվում է առանց արտաքին ուժերի դեմ աշխատանք կատարելու: Բնականաբար, այդ ընթացքում նրա ներքին էներգիան չի փոխվում, հետևաբար չի փոխվում և ջերմաստիճանը, քանի որ իդեալական գազի ներքին էներգիան ֆունկցիա է միայն ջերմաստիճանից: Գազը ելավիճակին վերադարձնելու համար հարկավոր է նրա ծավալը իզոթերմ եղանակով նվազեցնել մինչև ելակետային արժեքը, որը հնարավոր է միայն արտաքին աշխատանքի հաշվին, հետևաբար դիտարկվող պրոցեսը ոչ դարձելի է:

Ոչ դարձելի է շփման պրոցեսը, քանի որ այդ պրոցեսում աճում է շփվող մարմինների ներքին էներգիան, իսկ համակարգի և միջավայրի վերադարձը ելավիճակին պահանջում է համապատասխան քանակի էներգիայի *լրիվ* ձևափոխում աշխատանքի, որը հնարավոր չէ:

Ոչ դարձելի է նաև *ջերմափոխանակման* պրոցեսը: Միմյանց հետ հպման մեջ դրված մարմինների ջերմաստիճանները հավասարվում են, սակայն հավասարակշռություն հաստատվելուց հետո նրանց ջերմաստիճաններն այլևս ինքնաբերաբար չեն կարող ընդունել միմյանցից տարբերվող արժեքներ:

Քանի որ գործնականում բնության մեջ ընթացող բոլոր պրոցեսները շփման կամ ջերմափոխանակության հետևանք են, ուստի՝

բնականորեն ընթացող պրոցեսները ոչ դարձելի են:

ԱՇԽԱՏԱՆՔԸ ՋԵՐՄԱՓԻՆԱՍԻԿԱՅՈՒՄ

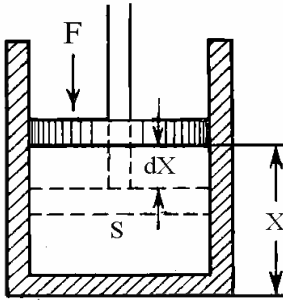
5.1

Քննարկվում են ջերմադինամիկայի խնդիրները: Սահմանվում է աշխատանքը ջերմադինամիկայում, համակարգի ջերմաքանակը: Քննարկվում է աշխատանքն իզոթերմ պրոցեսում: Ապացուցվում է աշխատանքի անկախությունն անցման ուղուց և աշխատանքի և ջերմաքանակի համարժեքությունը: Մտցվում է վիճակի ֆունկցիա հասկացությունը

Գիտարկենք միտցավոր գլանում պարփակված գազ (Նկար 5.2): Հաշվենք գազի dV չափով անվերջ փոքր, քվադրիհավասարակշիռ ընդարձակման դեպքում կատարված տարրական աշխատանքը: Գազի գործադրած ճնշման ուժը միտցի վրա հավասար է $F = PS$, որտեղ S -ը միտցի մակերեսն է: Միտցը dx չափով տեղաշարժելու դեպքում կատարված աշխատանքը կլինի՝

$$\delta A = FdX = PSdX = PdV, \quad (5.1)$$

որտեղ dV –ն ծավալի աճն է:



5.2. Աշխատանքի հաշվարկման վերաբերյալ

Այս առնչությունը ճիշտ է հաստատուն արտաքին ճնշման տակ գտնվող ցանկացած մարմնի քվազի-հավասարակշիռ ընդարձակման համար: Քվազիհավասարակշիռ պրոցեսների դեպքում գազի ներքին ճնշումը հավասար է նրա վրա արտաքինից ազդող ճնշմանը: Միայն այս պայմանի իրականացման դեպքում պրոցեսը կհանդիսանա քվազիհավասարակշիռ, այլապես մխոցի մակրոսկոպական շարժումը կկատարվի արագացումով և գազի վիճակը բնութագրելու համար կարիք կլինի գործ ունենալ բազմաթիվ ներքին պարամետրերի հետ:

Վերջավոր պրոցեսի ընթացքում կատարված աշխատանքը հաշվելու համար հարկավոր է հաշվել հետևյալ ինտեգրալը՝

$$A = \int_{V_1}^{V_2} PdV : \quad (5.2)$$

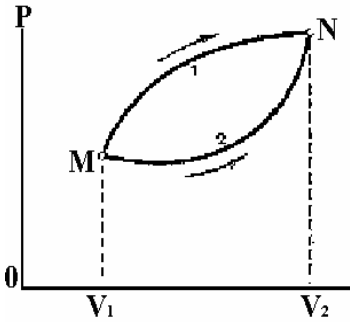
Սակայն նման հաշվարկ հնարավոր է այն դեպքում միայն, երբ ճնշումը ծավալի որոշակի ֆունկցիա է: Այնինչ գազի վիճակի հավասարման համաձայն այն ֆունկցիա է ոչ միայն V -ից, այլ նաև T -ից: Այսինքն՝ պրոցեսի ընթացքում փոփոխելով ջերմաստիճանը, կարելի է գազը ելավիճակից վերջնավիճակին հասցնել բազմաթիվ եղանակներով, որոնցից յուրաքանչյուրին կհամապատասխանի իր ուրույն ֆունկցիան և (5.2) ինտեգրալի արժեքը: Հետևաբար՝

աշխատանքը չի որոշվում միայն համակարգի ելավիճակով և վերջնավիճակով: Նրա արժեքը կախված է նաև անցման եղանակից և պրոցեսից:

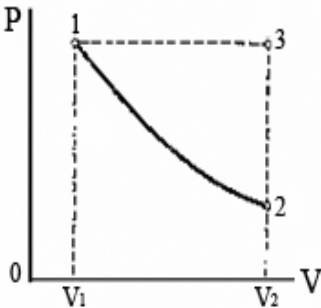
Նման մեծությունների մասին ասում են, որ նրանք **վիճակի ֆունկցիա չեն**: Ուստի առաջիկայում նման մեծությունների անվերջ փոքր աճը մենք կտարբերակենք δ սիմվոլով: Այն մեծությունները, որոնց արժեքը հավասարակշռության վիճակում ունի միանգամայն

որոշակի արժեք, համարվում են *վիճակի ֆունկցիա* և նրանց անվերջ փոքր աճը կնշանակենք d սիմվոլով, օրինակ ջերմաստիճանը՝ dT , ծավալը՝ dV , ճնշումը՝ dP :

Ասածը պատկերավոր դարձնելու համար դիմենք գրաֆիկական եղանակին (նկար 5.3):



5.3. Աշխատանքի անկախությունն անցման ուղուց



5.4. Աշխատանքի իզոթերմ պրոցեսում

PV դիագրամի վրա պատկերենք գազային համակարգի անցումը P_1V_1 պարամետրերով բնորոշվող M վիճակից, P_2V_2 պարամետրերով բնորոշվող N վիճակին: Անցումը կարելի է իրականացնել M1N կամ M2N ուղիներով: Առաջին դեպքում կատարված աշխատանքը հավասար կլինի V_1M1NV_1 -ի մակերեսին, երկրորդ դեպքում՝ $V_1M2NV_2V_1$ -ի: Ինչպես տեսնում ենք, չնայած համակարգի ելավիճակը և վերջնավիճակը մույնն են, մեր դիտարկած անցումների դեպքում կատարվել են միանգամայն տարբեր աշխատանքներ:

Հաշվենք, օրինակ, U մոլ իդեալական գազի կատարած աշխատանքը իզոթերմ ընդարձակման դեպքում: Նման պրոցես կարելի է իրականացնել, եթե 5.1 նկարում պատկերված գլանի մեջ պարփակված գազի մխոցի վրայի ավազակույտը հատիկ հատիկ հեռացնենք, այդ ընթացքում անընդհատ տաքացնելով գազը, որպեսզի նրա ջերմաստիճանը պրոցեսի ընթացքում մնա հաստատուն: Գրաֆիկորեն PV դիագրամի վրա գազի կատարած աշխատանքը իզոթերմ պրոցեսում կարտահայտվի հիպերբոլով (նկար 5.4), իսկ անալիտիկորեն՝

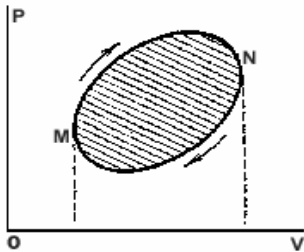
$$A = \int_{V_1}^{V_2} PdV = \nu RT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = \nu RT \ln \frac{V_2}{V_1} : \quad (5.3)$$

1 վիճակից 2 վիճակին պրոցեսը կարելի տանել բազմաթիվ ուղիներով: Օրինակ, կարելի է գազի ճնշումը պահել հաստատուն (մխոցի վրայի բեռի զանգվածը թողնել նույնը), սակայն գազը տաքացնելու միջոցով ծավալն ընդարձակել V_1 -ից մինչև V_2 : Այդ պրոցեսը նկարում պատկերված է 13 ուղղով, իսկ այդ ընթացքում կատարված աշխատանքը հավասար է $V_1 13V_2$ պատկերի մակերեսին՝

$$A_1 = P(V_2 - V_1) = \nu R(T_2 - T_1) : \quad (5.4)$$

Շարունակե՛ք դիտարկումը: Կարելի է ամրացնել մխոցը և գազը սառեցնելու միջոցով ճնշումը նվազեցնել մինչև P_2 (32 կորը նկարում): Այդ պրոցեսը կնթանա առանց աշխատանք կատարելու, քանի որ պրոցեսի ընթացքում գազի ծավալը չի փոխվում: Արդյունաբար աշխատանքը հավասար կլինի՝

$$A_1 = P(V_2 - V_1) > A :$$



5.5. Աշխատանքը ցիկլիկ պրոցեսում

Եթե պրոցեսի հետևանքով համակարգը վերադառնում է ելավիճակին, ապա ասում են, որ այն կատարել է *ցիկլիկ (շրջանային) պրոցես*: Նման պրոցեսը, եթե այն քվազի-հավասարակշիռ է, PV դիագրամի վրա պատկերվում է փակ կորով (նկար 5.5): Պրոցեսի ընթացքում գազի կատարած աշխատանքը հավասար է ցիկլի սովերագծված մակերեսին: Ընդ որում, եթե պրոցեսն ընթացել է ժամ-սլաքի ուղղությամբ, ապա համակարգի կատարած աշխատանքը դրական է, հակառակ դեպքում՝ բացասական:

Չպետք է կարծել, թե աշխատանքի կատարումն անպայման ուղեկցվում է համակարգի ծավալի փոփոխությամբ: Օրինակ, մարմինները միմյանց շփելու արդյունքում նրանք տաքանում են, այսինքն աճում է նրանց ներքին էներգիան:

5.2

Ներմուծվում է ջերմադինամիկական համակարգի ներքին էներգիա հասկացությունը: Ձևակերպվում է ջերմադինամիկայի առաջին սնգրունքը: Քննարկվում են այդ սկզբունքի կիրառությունները մասնավոր դեպքերի համար

Մենք գիտենք, որ *մեխանիկական էներգիան* մարմնի մակրոսկոպական շարժման կինետիկ էներգիայի և արտաքին ուժային դաշտում նրա պոտենցիալ էներգիայի գումարն է, ընդ որում՝ մեկուսացված համակարգում *լրիվ մեխանիկական էներգիան պահպանվում է*: Սակայն ասվածը ճիշտ է միայն այն դեպքում, երբ համակարգում գործում են միայն *կոնսերվատիվ (պահպանողական)* ուժեր: Իսկ եթե համակարգում առկա են *դիսիպատիվ (ցրող)* ուժեր ևս, օրինակ՝ շփման ուժ, ապա փորձը ցույց է տալիս, որ համակարգի մեխանիկական էներգիան նվազում է, սակայն նման պրոցեսներն անվերապահորեն ուղեկցվում են համակարգի ջերմաստիճանի աճով: Ընդ որում, դարձյալ փորձնականորեն ապացուցված է, որ այս դեպքում ևս էներգիայի պահպանման օրենքը գործում է, եթե մտցվի *ներքին էներգիա* հասկացությունը:

Նյութի կառույցի ատոմիստական տեսության տեսանկյունով էներգիայի պահպանման օրենքի խախտումը հետևանք է այն բանի, որ մակրոսկոպական մեխանիկական հաշվի է առնում ոչ բոլոր շարժումները և փոխազդեցությունները՝ նրա տեսադաշտից դուրս են մնում համակարգի մոլեկուլների և ատոմների քառասային շարժումներով և նրանց փոխազդեցությամբ պայմանավորված էներգիաները, որոնց անվանում են համակարգի *ներքին էներգիա*:

Ներքին էներգիան համակարգի մասնիկների համընթաց, պտտական և տատանողական շարժումների, նրանց փոխազդեցության պոտենցիալ էներգիաների, ինչպես նաև արտաքին ուժային դաշտում մասնիկների պոտենցիալ էներգիաների գումարն է: Ներքին էներգիայի մեջ են մտնում նաև մասնիկների ներատոմային և ներմիջուկային, ինչպես նաև ճառագայթման էներգիաները և այլն: Ներքին էներգիայի մեջ չեն մտնում մարմնի՝ արտաքին

ուժային դաշտում ունեցած պոտենցիալ և նրա ծանրության կենտրոնի շարժման կինետիկ էներգիաները:

Համակարգի մեխանիկական (E) և ներքին (U) էներգիաների գումարը կոչվում է ***ընդ էներգիա***՝

$$W = U + E :$$

Ջուլի փորձերով որոշվել է քանակական կապը ջերմային համակարգի նկատմամբ կատարված աշխատանքի և ջերմաքանակի միջև: Արդյունքում ձևակերպվել է էներգիայի պահպանման և փոխակերպման համընդհանուր օրենքը՝

բնության մեջ էներգիայի քանակն անփոփոխ է: Այն չի առաջանում ոչնչից և չի անհետանում, այլ միայն փոխակերպվում է մի ձևից մյուսին:

Ներքին էներգիայի անվերջ փոքր փոփոխությունը մենք կնշանակենք dU -ով: Այն դրական է, եթե պրոցեսի հետևանքով համակարգի ներքին էներգիան աճում է, բացասական՝ հակառակ դեպքում: Նշանակումից երևում է, որ ներքին էներգիան վիճակի ֆունկցիա է, այսինքն որոշվում է միարժեքորեն: Իրոք, եթե տվյալ վիճակում մարմինն ունենար ներքին էներգիայի միմյանցից տարբերվող արժեքներ, ապա այդ տարբերությունը կարելի կլիներ օգտագործել աշխատանք կատարելու վրա, դրանով իսկ խախտելով էներգիայի պահպանման օրենքը:

Եթե ջերմադինամիկական համակարգը ադիաբատորեն մեկուսացված է, ապա նրա ներքին էներգիան փոփոխելու միակ ուղին նրա նկատմամբ արտաքին մակրոսկոպական աշխատանքի կատարումն է, որն իրականացվում է արտաքին պարամետրերի փոփոխման հաշվին: Սակայն եթե համակարգը ադիաբատ մեկուսացման վիճակում չէ, ապա նրա ներքին էներգիան կարելի է փոփոխել նաև այլ եղանակով՝ ջերմափոխանակությամբ: Օրինակ, տաք և սառը մարմինները միմյանց հպելիս՝ տաք մարմնի ներքին էներգիայի մի մասը փոխանցվում է սառը մարմնին սինչև ջերմային հավասարակշռության հաստատվելը, չնայած այս դեպքում մակրոսկոպական աշխատանք չի կատարվում:

Միմյանց հետ հպվող մարմինների միջև ներքին էներգիայի փոխանակման պրոցեսը առանց մակրոսկոպական աշխատանք

կատարելու կոչվում է ջերմափոխանակություն: Այն էներգիան, որ ստանում է համակարգը շրջակա միջավայրից ջերմափոխանակության հաշվին, կոչվում է ջերմաքանակ:

Ջերմաքանակի անվերջ փոքր փոփոխությունը նշանակենք δQ -ով: Համարվում է, որ այն դրական է, եթե հաղորդվում է համակարգին, բացասական է, եթե վերցվում է համակարգից:

Էներգիայի պահպանման օրենքը ջերմաքանակի, ներքին էներգիայի և աշխատանքի համար, եթե հաշվի է առնված այդ մեծությունների նշանը ևս, կարելի է գրել հետևյալ ակնհայտ տեսքով՝

$$\delta Q = dU + \delta A : \quad (5.5)$$

Սա *ջերմադինամիկայի առաջին սկզբունքի* մաթեմատիկական ձևակերպումն է դիֆերենցիալ տեսքով, համաձայն որի՝

համակարգի կողմից ստացված ջերմաքանակը ծախսվում է նրա ներքին էներգիան մեծացնելու և արտաքին ուժերի դեմ աշխատանք կատարելու վրա:

Ինչպես տեսնում ենք ջերմաքանակը վիճակի ֆունկցիա չէ, որը բխում է թեկուզ (5.5) առնչությունից՝ քանի որ dU –ն կախված չէ, իսկ δA –ն կախված է պրոցեսի բնույթից, ապա δQ –ն ևս կախված է պրոցեսի բնույթից (ջերմաքանակի վիճակի ֆունկցիա չհանդիսանալը ավելի հանգամանալից կքննարկենք 5.7-ում):

Մասնավոր դեպքերում՝

- Եթե $\delta Q=0$, ապա $\delta A = -dU$;

(ջերմամեկուսացված համակարգն արտաքին աշխատանք կատարում է իր ներքին էներգիայի նվազման հաշվին);

- Եթե $dU=0$, ապա $\delta Q = \delta A$;

(եթե ջերմափոխանակության ընթացքում համակարգի ներքին էներգիան չի փոխվում, ապա հաղորդված ջերմաքանակը ծախսվում է միայն արտաքին ուժերի դեմ աշխատանք կատարելու վրա);

- Եթե $\delta A=0$, ապա $\delta Q = dU$;

(համակարգին հաղորդված ջերմաքանակն ամբողջությամբ ծախսվում է նրա ներքին էներգիայի աճի վրա, եթե այն արտաքին աշխատանք չի կատարում):

Ընդհանուր դեպքում ջերմադինամիկայի առաջին սկզբունքի գումարելիներից յուրաքանչյուրը կարող է լինել դրական, բացասական կամ հավասար լինել զրոյի: Ընդ որում՝

- ջերմաքանակի բացասական լինելը նշանակում է, որ այն ոչ թե հաղորդվում է ջերմադինամիկական համակարգին, այլ վերցվում է նրանից;
- ներքին էներգիայի փոփոխության դրական նշանը վկայում է ջերմադինամիկական պրոցեսի ընթացքում նրա աճի, իսկ բացասական նշանը՝ նվազման մասին;
- աշխատանքի դրական նշանը վկայում է արտաքին ուժերի դեմ ջերմադինամիկական համակարգի կողմից կատարվող աշխատանքի մասին, իսկ բացասական նշանը՝ արտաքին ուժերի կողմից համակարգի նկատմամբ կատարվող աշխատանքի մասին:

ՋԵՐՄՈՒՆԱԿՈՒԹՅՈՒՆ

5.3

Ներմուծվում է ջերմունակություն հասկացությունը: Դիտարկվում են ջերմունակությունները հաստատուն ծավալի և ճնշման դեպքերում: Ներմուծվում է էնթալպիա հասկացությունը

Ջերմադինամիկական համակարգին δQ ջերմաքանակ հաղորդելիս նրա ջերմաստիճանն աճում է dT չափով:

$$C = \delta Q/dT \quad (5.6)$$

մեծությունը կոչվում է **ջերմունակություն**: Սահմանումից հետևում է, որ այն թվապես հավասար է այն ջերմաքանակին, որն անհրաժեշտ է հաղորդել մարմնին նրա ջերմաստիճանը 1Կ -ով մեծացնելու համար: Բնականաբար, այն կախված է մարմնի զանգվածից, ուստի ավելի հարմար է օգտվել նրա տեսակարար արժեքից, որը կոչվում է **տեսակարար ջերմունակություն**: Մեկ մոլ նյութի ջերմունակությունը կոչվում է **մոլային**: Առաջիկայում մենք հիմնականում կդիտարկենք **մոլային ջերմունակությունը**:

Բնականաբար, ջերմունակությունը կախված է այն պայմաններից, որոնց դեպքում մարմնին հաղորդվում է ջերմաքանակ և փոխվում է նրա ջերմաստիճանը: Օրինակ՝ երբ գազին ջերմաքանակ է հաղորդվում և այն ընդարձակվում է, ապա նրա ջերմաստիճանն ավելի քիչ է աճում, քան այն դեպքում, երբ նույն ջերմաքանակը նրան հաղորդվում է հաստատուն ծավալի պայմաններում: Ուստի ջերմունակությունը որոշակի դարձնելու համար հարկավոր է նշել այն պայմանները, որին վերաբերվում է ջերմունակությունը: Այդ պայմանները նշվում են ինդեքսի ձևով (5.6)–ի մեջ մտնող մեծությունների մոտ:

Ջերմադինամիկայում մեծությունները ամանցելիս, սովորաբար դնում են փակագծում, նրա մոտ ինդեքսի ձևով նշելով այն պարամետրերը, որոնք հաստատուն են տվյալ առնչության հաշվարկման կամ չափման ժամանակ:

Դիտարկենք **ջերմունակությունը հաստատուն ծավալի դեպքում**՝ C_V :

Հաստատուն ծավալի դեպքում՝ $dV = 0$, ուստի (5.5)–ից՝ $(\delta Q)_V = dU$:

Դա նշանակում է, որ δQ -ն հաստատուն ծավալի դեպքում լրիվ դիֆերենցիալ է, ուստի (5.6) բանաձևը կնդունի հետևյալ տեսքը՝

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V : \quad (5.7)$$

Իդեալական գազի ներքին էներգիան կախված չէ ծավալից, ուստի մասնակի ամանցյալից կարող ենք անցնել լրիվի՝

$$C_V = \left(\frac{dU}{dT} \right)_V : \quad (5.8)$$

Այժմ դիտարկենք *ջերմունակությունը հաստատուն ճնշման դեպքում* C_p :

$P = \text{const}$ դեպքում (5.5) հավասարումը կնդումի հետևյալ տեսքը՝

$$(\delta Q)_p = dU + (PdV)_p = d(U + PV)_p: \quad (5.9)$$

Դա նշանակում է, որ $(\delta Q)_p$ -ն լրիվ դիֆերենցիալ է, ուստի

$$C_p = \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{d(U + PV)}{dT} \right)_p = \left(\frac{dH}{dT} \right)_p \text{-ն} \quad (5.10)$$

վիճակի ֆունկցիա է:

Այս առնչության մեջ մտնող $H = U + PV$ մեծությունը կոչվում է *էնթալպիա*: Ինչպես տեսնում ենք՝

էնթալպիան ջերմադինամիկական ֆունկցիա է, որն իզոբար պրոցեսներում մույն դերն է խաղում, ինչ որ ներքին էներգիան իզոխոր պրոցեսում:

5.4

ԿԱՊԸ ԻԴԵԱԼԱԿԱՆ ԳԱԶԻ ՋԵՐՄՈՒՆԱԿՈՒ- ԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՄԻՋԵՎ: ՄԱՅԵՐԻ ՀԱՎԱՍԱՐՈՒ- ՄԸ: ԻԴԵԱԼԱԿԱՆ ԳԱԶԻ ՋԵՐՄՈՒՆԱԿՈՒ- ԹՅՈՒՆԸ

Կուպ է հաստատվում իդեալական գազի ջերմունակությունների միջև (Մայերի հավասարում): Դիտարկվում են երկատոմ, եռատոմ և բազմատոմ իդեալական գազերի ջերմունակությունները: Քննարկվում է իդեալական գազի ջերմունակության կախումը ջերմաստիճանից

Որոշենք *կապը ջերմունակությունների միջև*: Ջերմադինամիկական համակարգը բնորոշվում է P, V, T երեք ջերմադինամիկական պարամետրերով: Ինչպես գիտենք, դրանք անկախ չեն՝ յուրաքանչյուրը ֆունկցիա է մյուս երկուսից: Ենթադրենք անկախ են

համակարգի V -ն և T -ն, այսինքն՝ համակարգի ներքին էներգիան ֆունկցիա է այս երկու փոփոխականներից:

Հետևյալ լրիվ դիֆերենցիալի արժեքը՝

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV \quad (5.11)$$

տեղադրենք (5.5)-ում՝

$$\delta Q = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v dT + \left[P + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \right] dV : \quad (5.12)$$

Այդ դեպքում ջերմունակության (5.6) արտահայտությունը կնդումի հետևյալ տեսքը՝

$$C = \frac{\delta Q}{dT} = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v + \left[P + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \right] \frac{dV}{dT}, \quad (5.13)$$

որտեղ աջ մասի $\frac{dV}{dT}$ մեծությունը կախված է պրոցեսի բնույթից: $V = \text{const}$ պրոցեսում այն հավասար է զրոյի և (5.13) բանաձևը վեր է ածվում C_V -ի համար մեր ունեցած (5.8) արտահայտությանը, քանի որ $dV = 0$ դեպքում $(dU/dT)_V = C_V$ (տես 5.11 արտահայտությունը): Եթե $P = \text{const}$, ապա (5.13)-ը արտահայտություն է դառնում C_p -ի համար՝

$$C_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v + \left[P + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = C_V + \left[P + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \quad (5.14)$$

Հետևաբար, (5.12) արտահայտությունը δQ -ի համար կարող է ներկայացվել հետևյալ տեսքով՝

$$\delta Q = C_v dT + \left[P + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \right] dV : \quad (5.15)$$

Ջերմադինամիկայի երկրորդ օրենքը դիտարկելիս մենք հանգամանորեն ցույց կտանք, որ իդեալական գազի ներքին էներգիան կախված է միայն ջերմաստիճանից՝ $U = U(T)$: Իդեալական գազի վիճակի հավասարումը կարելի է գրել հետևյալ կերպ՝ $V = RT / P$, ուստի՝

$$(\partial U/\partial V)_T = 0, (\partial V/\partial T)_P = R/P : \quad (5.16)$$

Տեղադրելով (5.14) –ում, կունենանք՝

$$C_p = C_v + R : \quad (5.17)$$

Այս հավասարումը կոչվում է **Մայերի հավասարում**։

Այն կարող ենք գրել հետևյալ տեսքով՝

$$C_p - C_v = R :$$

Իդրական գազի մոլային ջերմունակությունը հաստատուն ճնշման դեպքում գերազանցում է հաստատուն ծավալի դեպքում նրա ջերմունակությանը ունիվերսալ գազային հաստատունի արժեքի չափով։

Մայերի հավասարումը վկայում է այն մասին, որ հաստատուն ճնշման պայմաններում իդեալական գազի տաքացման համար նրան ավելի շատ ջերմաքանակ է պետք հաղորդել, քան նույն չափով հաստատուն ծավալի պայմաններում տաքացնելիս։

Ընդհանուր դեպքում, եթե մասնիկն ունի i ազատության աստիճան, ապա նրա կինետիկ էներգիան կլինի $ikT/2$, քանի որ ըստ (4.8)-ի գազի մասնիկների յուրաքանչյուր ազատության աստիճանին բաժին է ընկնում $kT/2$ էներգիա։

Գազի մեկ մոլում պարունակվում է N_A հատ մասնիկ, ուստի իդեալական գազի մեկ մոլի ներքին էներգիան կլինի՝

$$U = \frac{i}{2} N_A kT = \frac{i}{2} RT : \quad (5.18)$$

Այս դեպքում (5.7) և (5.18) հավասարումներից կստանանք՝

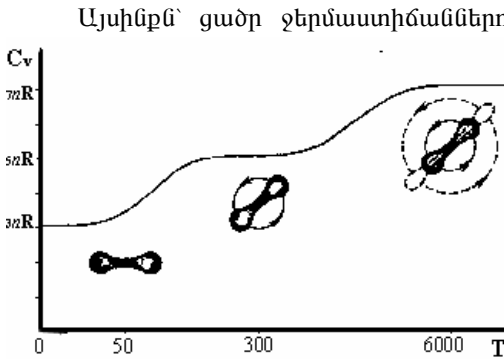
$$C_v = \frac{i}{2} R; \quad C_p = \frac{i+2}{2} R : \quad (5.19)$$

Այս բանաձևերը սենյակային ջերմաստիճաններում բավականին լավ համընկնում են փորձնական տվյալների հետ միատոմ և շատ երկատոմ գազերի համար, սակայն որոշ գազերի համար նկատվում են շեղումներ։ Օրինակ՝ Cl_2 երկատոմ մոլեկուլի ջերմունակությունը

հավասար է $6R/2$ -ի, այն դեպքում, երբ այն պետք է լիներ $5R/2$ կամ $7R/2$:

Փորձը ցույց է տալիս, որ ջերմունակությունը կախված է ջերմաստիճանից: Այս փաստը լրիվ հակասության մեջ է (5.19) բանաձևի հետ: Օրինակ, դիտարկենք ջրածնի ջերմունակությունը: Այն երկատոմ մոլեկուլ է, ուստի նրա ջերմունակությունը պետք է լինի $5R/2$ կամ $7R/2$, սակայն չպետք է կախված լինի ջերմաստիճանից:

Փորձը ցույց է տալիս, որ իրականում ջրածնի ջերմունակությունը կախված է ջերմաստիճանից (նկար 5.6): Ցածր ջերմաստիճանում այն հավասար է $3R/2$ -ի, սենյակային ջերմաստիճանում՝ $5R/2$ -ի, իսկ շատ բարձր ջերմաստիճաններում՝ $7R/2$ -ի:



5.6. Ջրածնի ջերմունակության կախումը ջերմաստիճանից

Այսինքն՝ ցածր ջերմաստիճաններում ջրածնի մոլեկուլը իրեն պահում է որպես կետային մասնիկ, սենյակայինում՝ որպես կոշտ հանուել՝ համընթաց շարժման հետ միասին կատարում է պտտական շարժումներ և, իսկ շատ բարձր ջերմաստիճաններում այդ շարժումներին միանում են հավասարակշռության դիրքերի շուրջ ատոմների տատանո-

ղական շարժումները և: Ընդ որում, ինչպես երևում է նկար 5.6-ից, այդ անցումները տեղի են ունենում ոչ թե որոշակի ջերմաստիճաններում, այլ որոշակի ջերմաստիճանային տիրույթներում:

Դա բացատրվում է այն հանգամանքով, որ անցումներ կատարվում են ոչ թե բոլոր մոլեկուլների մոտ միաժամանակ, այլ աստիճանաբար:

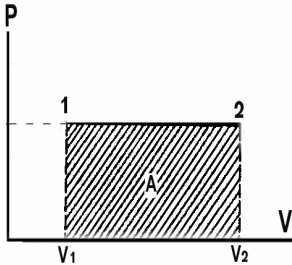
Ջերմունակության կախումը ջերմաստիճանից հնարավոր չէ մեկնաբանել դասական ֆիզիկայի օրենքներով: Այն մեկնաբանվում է քվանտային մեխանիկայի օրենքների կիրառմամբ:

ՊՐՈՑԵՍՆԵՐՆ ԻԳԵԱԼԱԿԱՆ ԳԱԶԵՐՈՒՄ

5.5

Քննարկվում են իզոբար, իզոխոր, իզոթերմ և ադիաբատ պրոցեսները: Հաշվարկվում են գազի կատարած աշխատանքներն այդ պրոցեսներում: Արտածվում է ադիաբատի հավասարումը (Պուասոնի հավասարումը): Քննարկվում է պոլիտրոպ պրոցեսը, արտածվում է պոլիտրոպի հավասարումը և այն դիտարկվում է մասնավոր դեպքերի համար

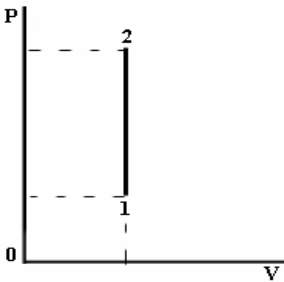
Իզոբար պրոցես. Սա հատատուն ճնշման պայմաններում ընթացող պրոցեսն է՝ $P = \text{const}$: Նման պրոցես ապահովելու համար գազի ծավալի աճին զուգընթաց համակարգին պետք է ջերմաքանակ հաղորդել, որպեսզի ապահովվի ճնշման հաստատունությունը: Աշխատանքը պրոցեսի ընթացքում որոշվում է հետևյալ ինտեգրալով՝



5.7. Իզոբար պրոցես

$$A = \int_{V_1}^{V_2} P dV = P(V_2 - V_1) : \quad (5.20)$$

Գրաֆիկորեն, PV դիագրամի վրա այն արտահայտվում է ստվերագծված մակերեսով (նկար 5.7):



5.8. Իզոխոր պրոցես

Իզոխոր պրոցես. Հաստատուն ծավալի պայմաններում ընթացող պրոցեսն է՝ $V = \text{const}$: Այս պրոցեսում աշխատանքը հավասար է զրոյի՝

$$A = \int_{V_1}^{V_2} P dV = 0 :$$

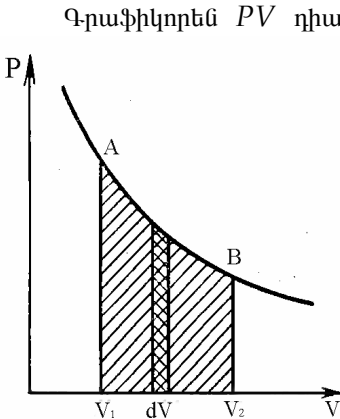
PV դիագրամի վրա այն արտահայտվում է 12 ուղղով (նկար 5.8):

Իզոխոր պրոցեսում աշխատանքի արժեքի զրո լինելու հանգամանքը ամենեվին չի նշանակում, որ այս պրոցեսը գործնական

կիրառություն չունի: Սովորաբար այն հանդիսանում է մի քանի պրոցեսներից բաղկացած բարդ ցիկլի բաղադրիչներից մեկը:

Իզոթերմ պրոցես. Հաստատուն ջերմաստիճանի պայմաններում ընթացող պրոցեսն է՝ $T = \text{const}$ (նկար 5.9): Պրոցեսի ընթացքում կատարված աշխատանքը հաշվարկվում է հետևյալ ինտեգրալով՝

$$A = \int_{V_1}^{V_2} P dV = RT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = RT \ln \frac{V_2}{V_1} : \quad (5.21)$$



5.9. Իզոթերմ պրոցես

Գրաֆիկորեն PV դիագրամի վրա պրոցեսը նկար 5.9-ում ներկայացված է AB կորով: Ինչպես տեսնում ենք, այն հիպերբոլ է և Բոյլ-Մարիոտի $PV = \text{const}$ օրենքն է արտահայտում: Պրոցեսի ընթացքում կատարված աշխատանքը թվապես հավասար է գրաֆիկի վրա ստվերագրված մակերեսին: Անվերջ փոքր ժամանակահատվածում գազի ծավալը փոխվում է dV չափով և կատարված աշխատանքը հավասար է լինում ստվերագրված շերտիկի մակերեսին:

Այս պրոցեսում իդեալական գազի ներքին էներգիան չի փոխվում՝

քանի որ $T = \text{const}$, ուստի $dU = 0$: Ջերմադինամիկայի առաջին սկզբունքի համաձայն այս պրոցեսում գազին հաղորդված ջերմաքանակն ամբողջությամբ ծախսվում է արտաքին ուժերի դեմ աշխատանք կատարելու վրա՝ $\delta Q = \delta A$: Սակայն նշենք, որ իզոթերմ պրոցեսը իդեալական պրոցես է, քանի որ միայն անվերջ դանդաղ ընդարձակման պայմաններում է հնարավոր ջերմաքանակ հաղորդելիս գազի ջերմաստիճանը պահպանել հաստատուն: Գազը վերջավոր արագությամբ ընդարձակելիս կառաջանան ջերմաստիճանի գրադիենտներ և պրոցեսը կդադարի իզոթերմ լինելուց:

Ադիաբատ պրոցես. Ջերմամեկուսացված համակարգում ընթացող պրոցեսն է՝ $\delta Q = 0$: Հետևաբար՝ ջերմադինամիկայի առաջին սկզբունքն այս պրոցեսի համար կունենա հետևյալ տեսքը՝

$$dU + PdV = 0, \quad \text{կամ՝} \quad C_V dT + PdV = 0: \quad (5.22)$$

Եթե $dV > 0$, ապա $dU < 0$, այսինքն, մնան պրոցեսով ընդարձակվելիս գազն աշխատանք է կատարում իր ներքին էներգիայի նվազման հաշվին (գազը սառում է): $dV < 0$ դեպքում՝ $dU > 0$, այսինքն, գազի նկատմամբ արտաքինից կատարված աշխատանքը մեծացնում է նրա ներքին էներգիան (գազը տաքանում է):

Կապ հաստատենք ադիաբատ պրոցեսի պարամետրերի միջև: Այդ նպատակով գազի վիճակի հավասարումից $P = RT/V$ -ն տեղադրենք (5.22)-ում և այն բաժանենք $C_V T$ -ի: Կստանանք՝

$$\frac{dT}{T} + \frac{C_p - C_V}{C_V} \frac{dV}{V} = 0: \quad (5.23)$$

Այս արտահայտությունն ինտեգրելով և նշանակելով $C_p/C_V = \gamma$, կունենաք՝

$$\ln T + \ln V^{\gamma-1} = const,$$

կամ՝

$$TV^{\gamma-1} = const: \quad (5.24)$$

Սա **Պուասոնի հավասարումն է**, որը կապ է հաստատում ադիաբատ պրոցեսի պարամետրերի միջև: Կլապեյրոնի հավասարման միջոցով փոխարինելով T -ն, կստանանք՝

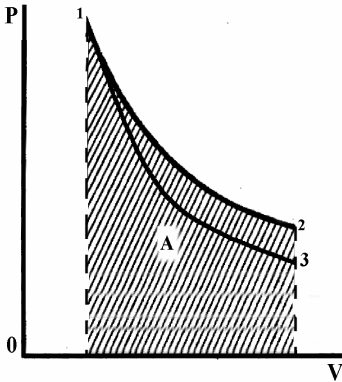
$$P_1 V_1^\gamma = P_2 V_2^\gamma, \quad (5.25)$$

փոխարինելով V -ն, կստանանք՝

$$\frac{T_1}{T_2} = \left(\frac{P_1}{P_2} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}: \quad (5.26)$$

(5.24) -ը, (5.25) -ը և (5.26) -ը Պուասոնի հավասարման համարժեք տեսքեր են:

Գրաֆիկորեն ադիաբատ պրոցեսը PV դիագրամի վրա պատկերված է 13 կորով (նկար 5.10): Ադաբատի գրաֆիկը տեղադրված է համապատասխան իզոթերմի գրաֆիկից վար: Դա բնական է, քանի որ իզոթերմի գրաֆիկում V -ն մասնակցում է $\gamma = 1$, իսկ ադիաբատի



5.10. Իզոթերմ (12) և ադիաբատ (13) պրոցեսներ

Վիճակի հավասարումից՝

$$PV^\gamma = P_1V_1^\gamma \Rightarrow P = \frac{P_1V_1^\gamma}{V^\gamma} :$$

$$\begin{aligned} A &= \int_{V_1}^{V_2} PdV = P_1V_1^\gamma \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V^\gamma} = \frac{P_1V_1^\gamma}{\gamma-1} \left(\frac{1}{V_1^{\gamma-1}} - \frac{1}{V_2^{\gamma-1}} \right) = \\ &= \frac{P_1V_1}{\gamma-1} \left[1 - \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1} \right] = \frac{RT_1}{\gamma-1} \left(1 - \frac{T_2}{T_1} \right) \end{aligned} :$$

Այսպիսով՝

$$A = \frac{R(T_1 - T_2)}{\gamma - 1} : \quad (5.27)$$

Նկար 5.10-ից երևում է, որ ադիաբատ պրոցեսում կատարված աշխատանքն ավելի փոքր է, քան իզոթերմ պրոցեսում: Դա

գրաֆիկում $\gamma > 1$ աստիճանացույցով:

(5.19) հավասարման համաձայն միատոմ գազերի համար ($i=3$) կատանանք՝

$$\gamma = \frac{i+2}{i} = 1,66, \text{ իսկ երկատոմ գազերի համար (} i=5 \text{)՝}$$

$\gamma = 1,4$: Այս արդյունքները բավականին լավ համընկնում են փորձարարական տվյալների հետ:

Հաշվենք մեկ մոլ գազի կատարած աշխատանքն ադիաբատ պրոցեսում:

բացատրվում է նրանով, որ ադիաբատ պրոցեսում գազը սառում է, իսկ իզոթերմ պրոցեսում հաստատուն է պահում ջերմաստիճանը ի հաշիվ արտաքինից հաղորդվող ջերմաքանակի: Ուստի իզոթերմ պրոցեսում գազի ընդարձակման ժամանակ ճնշումը նվազում է միայն գազի խտության նվազման հաշվին, այն դեպքում, երբ ադիաբատ պրոցեսում այն նվազում է և գազի խտության, և միջին կինետիկ էներգիայի, այսինքն՝ ջերմաստիճանի նվազման հաշվին:

Պոլիտրոպ պրոցես. Վերը դիտարկված բոլոր պրոցեսներն ընթանում են հաստատուն ջերմունակության պայմաններում: Իզոխոր և իզոբար պրոցեսներում ջերմունակությունները հավասար են համապատասխանաբար C_V -ի և C_P -ի: իզոթերմ պրոցեսում ջերմունակությունը հավասար է $\pm\infty$, իսկ ադիաբատ պրոցեսում՝ զրոյի:

Այն պրոցեսը, որում ջերմունակությունը մնում է հաստատուն, կոչվում է **պոլիտրոպ**: Վերը դիտարկված պրոցեսները հանդիսանում են պոլիտրոպի մասնավոր դեպքեր:

Ստանանք պոլիտրոպի հավասարումը: Համաձայն այն պահանջի, որ պրոցեսի ընթացքում ջերմունակությունը պետք է մնա հաստատուն, ջերմադինամիկայի առաջին սկզբունքը կդրենք այսպես՝

$$\begin{aligned} CdT &= C_V dT + PdV = C_V dT + RT \frac{dV}{V} = \\ &= C_V dT + (C_P - C_V) T \frac{dV}{V} \end{aligned} \quad : \quad (5.28)$$

Անջատենք փոփոխականները՝

$$\frac{dT}{T} + \frac{C_P - C_V}{C_V - C} \frac{dV}{V} = 0 :$$

Ինտեգրումից հետո՝

$$TV^{\frac{C_P - C_V}{C_V - C}} = const : \quad (5.29)$$

Նշանակենք՝

$$\frac{C_P - C}{C_V - C} = n : \quad (5.29a)$$

Այդ դեպքում՝ $\frac{C_P - C_V}{C_V - C} = n - 1$ և (5.29) հավասարումը կնդունի

հետևյալ տեսքը՝

$$TV^{n-1} = const : \quad (5.30)$$

Սա պոլիտրոպի հավասարումն է իդեալական գազի համար: Պուասոնի հավասարման մեծան կարելի է ստանալ պոլիտրոպի հավասարման երկու այլ տեսքեր և՛

$$T^n P^{1-n} = const , \quad (5.31)$$

$$PV^n = const : \quad (5.32)$$

Ադիաբատ և իզոթերմ պրոցեսները կարելի է դիտարկել որպես պոլիտրոպ պրոցեսի սահմանային դեպքեր:

Իրոք, ադիաբատ պրոցեսի ջերմունակությունը՝ $C = 0$, ուստի տեղադրելով այն (5.29ա) հավասարման մեջ, կստանանք՝

$$n = \frac{C_P}{C_V} = \gamma :$$

Իզոթերմ պրոցեսի համար $C = \infty$; տեղադրելով այն (5.29ա)-ում, կստանանք $n = 1$, ուստի իրական պրոցեսների համար՝

$$1 < n < \gamma : \quad (5.33)$$

Իզոբար և իզոխոր պրոցեսները ևս ստացվում են որպես պոլիտրոպի հավասարման մասնավոր դեպքեր: Իրոք, (5.32) հավասարման մեջ տեղադրելով n -ի արժեքը (5.29ա)-ից և ընդունելով $C = C_P$, կստանանք՝

$$PV^{\frac{C_P - C_P}{C_V - C_P}} = P = const :$$

(5.32) հավասարումն արտագրելով հետևյալ տեսքով՝

$VP^{\frac{1}{n}} = VP^{\frac{C_V - C}{C_P - C}}$ և ընդունելով $C = C_V$, կստանանք՝ $V = const$:

ԽՆԴԻՐՆԵՐԻ ԼՈՒԾՄԱՆ ՕՐԻՆԱԿՆԵՐ

5.5.1. Ելնելով ջերմունակության դասական տեսությունից, որոշել թթվածնի տեսակարար ջերմունակությունը հաստատուն ծավալի դեպքում:

Թթվածինը երկատոմ գազ է, ուստի նրա ազատության աստիճանների թիվը՝ $i = 5$: Մոլային ջերմունակությունն է $C_V = iR/2$; մոլային զանգվածը՝ $\mu = 0,032$ կգ/մոլ : Ուստի թթվածնի տեսակարար ջերմունակությունը կլինի՝

$$C_v = iR/(2\mu) = [5 \times 8,31 / (2 \times 0,032)] \cdot \mathcal{J} / (\text{կգ}\mathcal{C}) = 0,65 \text{ կ}\mathcal{J} / (\text{կգ}\mathcal{C}) :$$

5.5.2. $T_0 = 400$ Կ ելակետային ջերմաստիճան և $V_0 = 10$ Լ ծավալ ունեցող հելիումը ադիաբատորեն ընդարձակվում է, որի ընթացքում ճնշումն ընկնում է $P_0 = 5 \times 10^6$ -ից մինչև $P = 2 \times 10^5$ Պա : Որոշել հելիումի ծավալը և ջերմաստիճանը վերջնական վիճակում:

Ադիաբատ ընդարձակման դեպքում՝ $PV^\gamma = P_0V_0^\gamma$, որտեղ հելիումի համար

$$\gamma = C_p / C_v = 5/3 = 1,66 :$$

Այստեղից կորոշենք վերջնական ծավալը՝

$$V = (P_0/P)^{1/\gamma} V_0 = (25)^{0,6} \times 10 \text{ Լ} = 69 \text{ Լ} :$$

Գրենք իդրական գազի վիճակի հավասարումը ելավիճակի և վերջնական վիճակի համար՝

$$P_0V_0 = \nu RT_0, PV = \nu RT :$$

Անդամ առ անդամ բաժանենք միմյանց այս հավասարումների ձախ և աջ մասերը, կստանանք՝

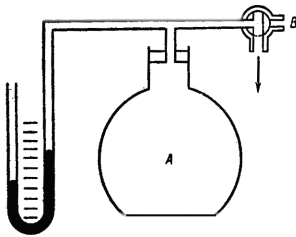
$$T = \frac{PV}{P_0V_0} T_0 = \frac{2 \times 69}{50 \times 10} 400 \text{ Կ} = 110,4 \text{ Կ} :$$

5.6

ԳԱԶԵՐԻ ՋԵՐՄՈՒՆԱԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՀԱՐԱԲԵՐՈՒԹՅԱՆ ՓՈՐՁՆԱԿԱՆ ՈՐՈՇՈՒՄԸ

Նկարագրվում է գազերի ջերմունակությունների հարաբերության փորձնական որոշման Կլեման-Դեգորմի եղանակը

C_p/C_v հարաբերության որոշման մեթոդներից մեկը, որ



5.10ա. Կլեմանի և Դեգորմի փորձի սխեման

առաջարկվել է Կլեմանի և Դեգորմի կողմից, հետևյալն է (նկար 5.10ա): A Ապակյա անոթին միացված են ջրային կամ սնդիկային մանոմետր և եռաբաշխիկ խողովակ, որը անոթը հաղորդակցում է մթնոլորտի կամ օդամղիչի հետ: Օդամղիչով օդ են մղում անոթի մեջ, որի հետևանքով այն բնականաբար տաքանում է: Ուստի օդը մղելուց հետո սպասում են որոշ ժամանակ, մինչև որ ջերմային հավասարակշռություն հաստատվի անոթի ու շրջակա միջավայրի

միջև և չափում են նրա P_1 ճնշումը: Կարճատև բացելով B փականը, անոթից դուրս են թողնում օդի այնքան քանակ, մինչև որ ճնշումը նրանում հավասարվի արտաքին ճնշմանը: Քանի որ ընդարձակման պրոցեսը շատ արագ է ընթանում, ուստի այն ադիաբատ կարելի է համարել: Գազի ծավալը մինչև ընդարձակումն ավելի փոքր էր: Նշանակենք այն V_1 -ով: Գազի պարամետրերն ընդարձակումից առաջ և հետո կապված են միմյանց Պուասոնի առնչությամբ՝

$$P_1 V_1^\gamma = P V^\gamma, \quad (5.34)$$

որտեղ P –ն մթնոլորտային ճնշումն է:

Որոշ ժամանակ անց գազն անոթում կտաքանա մինչև սենյակային ջերմաստիճան և նրա ճնշումը կաճի մինչև P_2 : Գրանցում են նաև ճնշման այս արժեքը: Քանի որ գազի ջերմաստիճանը նույնն է ընդարձակումից առաջ և հետո, ուստի նրա պարամետրերը միմյանց հետ կապված են Բոյլ-Մարիոտի օրենքով՝

$$P_1 V_1 = P_2 V_2 : \quad (5.35)$$

Այս հավասարումից արտաքսենք V_1 -ը: Այդ նպատակով այն բարձրացնենք γ աստիճան, արդյունքը բաժանենք (5.34)-ի վրա: Կստանանք՝

$$\left(\frac{P_1}{P_2} \right)^\gamma = \frac{P_1}{P_2},$$

որտեղից՝

$$\gamma \lg \frac{P_1}{P_2} = \lg \frac{P_1}{P_2} :$$

P_1 և P_2 ճնշումները հավասար են նույն միավորներով արտահայտված մթնոլորտային և մանոմետրի ցույց տված ճնշումների գումարին:

5.7

ԻԴԵԱԼԱԿԱՆ ԳԱԶԻ ԷՆՏՐՈՊԻԱՆ: ԷՆՏՐՈՊԻԱՅԻ ՓՈՓՈԽՈՒԹՅՈՒՆՆ ԻԴԵԱԼԱԿԱՆ ԳԱԶԻ ԶԱՆԱԶԱՆ ՊՐՈՑԵՍՆԵՐՈՒՄ

Սահմանվում է իդեալական գազի էնտրոպիան և մեկնաբանվում նրա ֆիզիկական իմաստը: Էնտրոպիայի փոփոխության հաշվարկ է իրականացվում իդեալական գազի հետ ընթացող զանազան պրոցեսների համար: Մեկնաբանվում է ջերմաքանակի՝ վիճակի ֆունկցիա չհանդիսանալու հանգամանքը

Այժմ արդեն հիմնվելով միայն ջերմադինամիկայի վրա, կարող ենք հաշվարկել իդեալական գազի էնտրոպիան և նրա համար ստանալ Բոլցմանի բանաձևը, որ մենք անավարտ թողեցինք գլուխ 2-ում:

Ջերմադինամիկայի առաջին սկզբունքի արտահայտությունը բաժանենք T -ի՝

$$\frac{\delta Q}{T} = C_v \frac{dT}{T} + \frac{P}{T} dV : \quad (5.36)$$

Այս հավասարման մեջ վիճակի հավասարումից տեղադրելով $P/T = R/V$ և հաշվի առնելով, որ $dT/T = d \ln T$, $dV/V = d \ln V$, կստանանք՝

$$\delta Q/T = d(C_v \ln T + R \ln V) : \quad (5.37)$$

Հավասարման աջ մասը լրիվ դիֆերենցիալ է, հետևաբար լրիվ դիֆերենցիալ, այսինքն՝ վիճակի ֆունկցիա է նաև ձախ մասը, որին անվանենք **էնտրոպիա** և նշանակենք S -ով՝

$$dS = \delta Q/T : \quad (5.38)$$

Ինչպես տեսնում ենք, աջ մասում δQ ոչ լրիվ դիֆերենցիալը, բաժանվելով ջերմաստիճանի վրա, լրիվ դիֆերենցիալ է դառնում: Այսինքն՝ ջերմաքանակի փոփոխությունը կախված է պրոցեսից, սակայն տեսակարար ջերմաքանակի փոփոխությունը՝ $\delta Q/T$ -ն, կախված չէ պրոցեսից (**տեսակարար ջերմաքանակ է կոչվում ջերմային ռեզերվուարից վերցված ջերմաքանակի հարաբերությունը նրա ջերմաստիճանին**):

(5.38)-ը էնտրոպիայի ջերմադինամիկական սահմանումն է:

Նշենք, որ մեր դատողությունները ճիշտ են միայն գազի հետ կատարվող հավասարակշիռ, դարձելի պրոցեսների համար: Բացի այդ, բանաձևը որոշում է միայն էնտրոպիայի փոփոխությունը, սակայն ոչ նրա բացարձակ արժեքը: Բանաձևով կարելի է որոշել էնտրոպիայի փոփոխությունը գազի մի վիճակից մյուսին անցման ժամանակ, սակայն չի կարելի հաշվել, թե ինչի է հավասար գազի էնտրոպիան այդ վիճակներից յուրաքանչյուրում:

Հավասարումը կիրառենք իզոթերմ պրոցեսում էնտրոպիայի փոփոխությունը որոշելու համար, որի դեպքում գազի էներգետիկական վիճակը մնում է անփոփոխ, իսկ նրա բնութագրերի փոփոխումը պայմանավորված է միայն ծավալի փոփոխությամբ:

Այս դեպքի համար (5.37)-ից՝

$$dS = R d \ln V , \quad (5.39)$$

որի ինտեգրումը հանգեցնում է հետևյալ արդյունքին՝

$$S_2 - S_1 = R(\ln V_2 - \ln V_1) = R \ln(V_2/V_1): \quad (5.40)$$

Այս բանաձևի աջ մասի արտահայտության հետագա ձևափոխման համար հաշվի առնենք հավասարակշռության վիճակում գազի զբաղեցրած ծավալի և նրա տարածական միկրովիճակների թվի միջև կապը արտահայտող (3.12) առնչությունը:

Լոգարիթմենք (3.12)-ը, որը գրված է մեկ մոլի համար՝

$$\ln \frac{V_2}{V_1} = \frac{1}{N_A} \ln \frac{W_2}{W_1}$$

և տեղադրենք (5.40)-ում՝

$$\Delta S = \frac{R}{N_A} \ln \frac{W_2}{W_1}: \quad (5.41)$$

Հաշվի առնելով, որ $R/N_A = k$, վերջնական վիճակում և ելավիճակում էնտրոպիայի փոփոխության համար կստանանք՝

$$\Delta S = k \ln W_2/W_1, \quad (5.42)$$

կամ՝

$$S_2 - S_1 = k \ln W_2 - k \ln W_1:$$

Եթե ելավիճակում էնտրոպիայի արժեքը համարենք հավասար գրոյի, ապա յուրաքանչյուր այլ վիճակում էնտրոպիայի արժեքը կարելի է հաշվել հետևյալ բանաձևով՝

$$S = k \ln W: \quad (5.43)$$

Սա հենց Բոլցմանի բանաձևն է, որը կապ է հաստատում համակարգի համար մատչելի միկրովիճակների և նրա էնտրոպիայի միջև, որը կարող ենք կարդալ այսպես՝

համակարգի էնտրոպիան հավասար է Բոլցմանի հաստատունի և տվյալ մակրովիճակն ապահովող միկրովիճակների թվի լոգարիթմի արտադրյալին:

Բոլցմանի բանաձևի քննարկումը մենք իրականացրել ենք երրորդ գլխում: Այստեղ նշենք միայն, որ ընդհանուր դեպքում վերոհիշյալ դատողությունները Բոլցմանի բանաձևի ապացույց չեն հանդիսանում, քանի որ դրանք ճիշտ են իդեալական գազի հետ ընթացող դարձելի պրոցեսների համար միայն:

Այժմ հաշվենք էնտրոպիայի փոփոխությունն իդեալական գազի զանազան պրոցեսներում: Այն կիրականացնենք (5.37) բանաձևի օգնությամբ (5.38)-ի հաշվառմամբ՝

$$dS = d(C_V \ln T + R \ln V) : \quad (5.44)$$

Իզոթերմ պրոցեսում էնտրոպիայի փոփոխությունը տրվում է (5.40) բանաձևով՝ **ծավալի մեծացման դեպքում էնտրոպիան աճում է, փոքրացման դեպքում՝ նվազում:**

Արդյունքը միանգամայն ընկալելի է առանց հաշվարկների՝ ծավալի աճի դեպքում մեծանում է այն տեղերի թիվը, որոնք կարող են զբաղեցվել գազի անփոփոխ թվով մասնիկների կողմից: Ուստի ծավալի աճին զուգընթաց մեծանում է այն հնարավորությունների թիվը, որոնցով մասնիկները տեղաբաշխվում են այդ տեղերում, այսինքն՝ տվյալ մակրովիճակն ապահովող միկրովիճակների թիվը: Հետևաբար, նման պրոցեսում էնտրոպիան աճում է:

Իզոխոր պրոցեսում՝

$$S_2 - S_1 = C_V \ln(T_2/T_1), \quad (5.45)$$

այսինքն՝ **ջերմաստիճանի աճին զուգընթաց էնտրոպիան աճում է:**

Այս երևույթի բացատրությունը ևս պարզ է՝ ջերմաստիճանի աճին զուգընթաց աճում է մասնիկների էներգիան, հետևաբար նաև մատչելի միկրովիճակների թիվը:

Սդիսթատ պրոցեսի դեպքում (5.44)-ից ստանում ենք

$$S_2 - S_1 = C_V \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{V_2}{V_1}, \quad (5.46)$$

ընդ որում՝ $T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_2^{\gamma-1}$, ուստի՝

$$\ln(T_2/T_1) = (\gamma - 1) \ln(V_1/V_2) = -(\gamma - 1) \ln(V_2/V_1) :$$

Այս դեպքում, քանի որ Մայերի հավասարման համաձայն $-C_P + C_V + R = 0$, ուստի (5.46) բանաձևն ընդունում է հետևյալ տեսքը՝

$$S_2 - S_1 = \left[-C_V \left(\frac{C_P}{C_V} - 1 \right) + R \right] \ln \frac{V_2}{V_1} = 0 : \quad (5.47)$$

Այսինքն՝ **առփաքատ դարձելի պրոցեսներում էնտրոպիան չի փոխվում:**

Այս արդյունքը ևս ընկալելի է՝ գազի առփաքատ ընդարձակման դեպքում ծավալի աճի հաշվին էնտրոպիան աճում է, սակայն այդ ընթացքում ջերմաստիճանի անխուսափելի նվազման պատճառով այն նվազում է և այս երկու երևույթները լիովին համակշռում են միմյանց:

Կամ կարող ենք ասել, որ մեկ հատ մեկուսացված մարմնի համար միշտ $\delta Q = 0$, քանի որ նման մարմինը չի կարող ջերմափոխանակություն իրականացնել այլ մարմինների հետ: Ուստի մեկ հատ մեկուսացված մարմնի էնտրոպիան կամ կմնա հաստատուն, կամ կաճի, նվազել չի կարող:

Ջերմափոխանակության դեպքում միշտ ջերմաքանակը մեծ ջերմաստիճանով մարմնից անցնում է փոքր ջերմաստիճանով մարմնին: Այդ երկու մարմիններից բաղկացած համակարգի էնտրոպիան փոխվում է հետևյալ չափով՝

$$S_2 - S_1 = \delta Q \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) = \frac{T_1 - T_2}{T_1 T_2} \delta Q: \quad (5.47a)$$

Քանի որ $T_1 > T_2$, ուստի էնտրոպիայի փոփոխությունը դրական է՝ **ջերմափոխանակության դեպքում էնտրոպիան միշտ աճում է:** էնտրոպիան կնվազեր այն դեպքում միայն, եթե ջերմաքանակը քիչ տաքացված մարմնից անցներ շատ տաքացված մարմնին, որն արգելված է ջերմադինամիկայի երկրորդ օրենքով:

Այժմ արդեն կարող ենք հիմնավորել, թե **ինչու՞ ջերմաքանակը վիճակի ֆունկցիա չէ:** Բանն այն է, որ ջերմաքանակը որոշվում է ոչ միայն էներգիայով, այլ նաև (5.38) առնչությամբ նրա հետ կապված այլ մեծությամբ՝ էնտրոպիայով: Այսինքն էներգետիկորեն համարժեք երկու ջերմաքանակներ՝ $\delta Q_1 = \delta Q_2$ բոլորովին պարտադիր չէ, որ համարժեք լինեն իրենց կրած էնտրոպիայով: Այն ջերմաքանակը, որն ապահովվում է բարձր ջերմաստիճանով, ավելի քիչ էնտրոպիա է կրում, քան այն, որը ապահովվում է ցածր ջերմաստիճանով: Քանի որ էնտրոպիան վիճակի ֆունկցիա է, ուստի ստացվում է, որ միևնույն ջերմաքանակը առաջացնում է համակարգի վիճակի միանգամայն տարբեր փոփոխություններ:

ԽՆԴԻՐՆԵՐԻ ԼՈՒՇՄԱՆ ՕՐԻՆԱԿՆԵՐ

5.7.1. Իդեալական գազի իզոթերմ ընդարձակման աշխատանքն արտահայտել էնտրոպիայի փոփոխությամբ:

Ս մոլ գազի իզոթերմ ընդարձակման աշխատանքը V_0 -ից մինչև V ընդարձակվելու դեպքում հետևյալն է՝

$$\nu A = \int_{V_0}^V P dV = \nu R T_0 \int_{V_0}^V dV/V = \nu R T_0 \ln(V/V_0):$$

Այսու կողմից, էնտրոպիայի փոփոխությունն այդ դեպքում որոշվում է (5.40) առնչությամբ՝

$$\Delta S = \int_1^2 dS = S_2 - S_1 = \nu R [\ln V]_{V_0}^V = \nu R \ln(V/V_0),$$

քանի որ $dT = 0$:

Այս առնչության հաշվառմամբ, նախորդ առնչությունը կնդունի հետևյալ տեսքը՝

$$A = T_0(S_2 - S_1) = T_0 \Delta S:$$

5.7.2. Տարբեր ծավալներ ունեցող երկու անոթներում գտնվում են նույն գազի ν -ական մոլեր T_1 և T_2 ջերմաստիճաններում: Անոթները միացվում են միմյանց, գազերը խառնվում են և հավասարակշռություն է հաստատվում: Որոշել էնտրոպիայի փոփոխությունն այս պրոցեսում:

Պրոցեսի արդյունքում գազերից յուրաքանչյուրի ջերմաստիճանը փոխվում է մինչև $(T_1 + T_2)/2$ վերջնական արժեքը: Հետևաբար, գազերից յուրաքանչյուրի էնտրոպիայի փոփոխությունը կլինի՝

$$\Delta S_1 = \nu C_p \int_{T_1}^{(T_1+T_2)/2} dT/T = \nu C_p \ln \frac{T_1 + T_2}{2T_1}, \Delta S_2 = \nu C_p \ln \frac{T_1 + T_2}{2T_2},$$

որտեղ C_p -ն մոլային ջերմունակությունն է հաստատուն ճնշման դեպքում:

Քանի որ էնտրոպիան ադիտիվ (գումարվող) մեծություն է, ուստի նրա լրիվ փոփոխությունը կլինի՝

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = \nu C_p \ln \frac{(T_1 + T_2)^2}{4T_1 T_2} = 2\nu C_p \frac{T_1 + T_2}{2\sqrt{T_1 T_2}} :$$

5.7.3. Որոշել մեկ մոլ իդեալական գազի էնտրոպիայի փոփոխությունն իզոխոր, իզոթերմ և իզոբար պրոցեսներում:

Ձերմադինամիկայի առաջին սկզբունքը գրենք հետևյալ տեսքով՝

$$Tds = C_v dT + PdV :$$

Հաշվի առնենք, որ մեկ մոլ իդեալական գազի վիճակի հավասարման համաձայն՝ $P/T = R/V$:

Հետևաբար՝ $dS = C_v \frac{dT}{T} + R \frac{dV}{V}$: Անցնենք ինտեգրալին՝

$$\Delta S = C_v \int \frac{dT}{T} + R \int \frac{dV}{V} \Rightarrow \Delta S = C_v \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{V_2}{V_1} :$$

1. $V = \text{const}$ դեպքում՝

$$\Delta S = C_v \ln \frac{T_2}{T_1} = C_v \ln \frac{P_2}{P_1} ,$$

քանի որ իդեալական գազի վիճակի հավասարումից՝

$$\left. \begin{aligned} P_1 V &= RT_1 \\ P_2 V &= RT_2 \end{aligned} \right\} \Rightarrow \frac{T_2}{T_1} = \frac{P_2}{P_1} :$$

2. $T = \text{const}$ դեպքում՝

$$\Delta S = R \ln \frac{V_2}{V_1} = R \ln \frac{P_1}{P_2} ,$$

քանի որ իդեալական գազի վիճակի հավասարումից՝

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{P_1}{P_2} :$$

3. $P = \text{const}$ դեպքում՝

$$\Delta S = C_v \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{T_2}{T_1} = C_p \ln \frac{T_2}{T_1} = C_p \ln \frac{V_2}{V_1} :$$

բանի որ իդեալական գազի վիճակի հավասարումից՝

$$\left. \begin{aligned} PV_1 &= RT_1 \\ PV_2 &= RT_2 \end{aligned} \right\} \Rightarrow \frac{T_2}{T_1} = \frac{V_2}{V_1} :$$

Հաշվի է առնված նաև Մայերի հավասարումը՝ $R = C_p - C_v$:

5.7.4. Միևնույն V ծավալն ունեցող երկու տարրեր անոթներում կան տարրեր իդեալական գազեր: Առաջին անոթում գազի զանգվածը M_1 է, հարաբերական մոլային զանգվածը՝ μ_1 ; երկրորդ անոթում՝ համապատասխանաբար M_2 և μ_2 : Գազերի ճնշումները և ջերմաստիճանները նույնն են: Անոթները միացրին միմյանց և սկսվեց դիֆուզիա: Որոշել դիտարկվող համակարգի էնտրոպիայի գումարային փոփոխությունը:

Քանի որ էնտրոպիան ադիտիվ մեծություն է, ուստի

$$\Delta S = \Delta_1 S + \Delta_2 S :$$

Պրոցեսը կարելի է ադիաբատ համարել, ուստի (5.46) բանաձևի համաձայն՝

$$\Delta_1 S = \frac{M_1}{\mu_1} C_v \ln \frac{T_2}{T_1} + \frac{M_1}{\mu_1} R \ln \frac{2V}{V} = \frac{M_1}{\mu_1} R \ln \frac{2V}{V} :$$

Հաշվի է առնված, որ ջերմաստիճանը չի փոխվում, իսկ գազի վերջնական ծավալը կրկնապատկված է:

Նույն կերպ՝

$$\Delta_2 S = \frac{M_2}{\mu_2} R \ln 2 \Rightarrow \Delta S = \left(\frac{M_1}{\mu_1} + \frac{M_2}{\mu_2} \right) R \ln 2 :$$

5.7.5. Յուրաքանչյուրը V լիտր ծավալներով երկու անոթներ միացված են միմյանց ծորակավոր խողովակով: Նրանցից մեկում ջրածին է P_1 մթն ճնշման տակ T_1 ջերմաստիճանում: Մյուսում հելիում է P_2 մթն ճնշման տակ T_2 ջերմաստիճանում: Համակարգը ջերմամեկուսացված է: Որոշել նրա էնտրոպիայի փոփոխությունը ծորակը բացելուց և հավասարակշռություն հաստատվելուց հետո:

Հաշվի առնենք, որ էնտրոպիան ադիտիվ մեծություն է՝

$$\Delta S = \Delta_1 S + \Delta_2 S :$$

(5.46) բանաձևի համաձայն՝

$$\Delta_1 S = \frac{m_1}{\mu_1} C_{V_1} \ln \frac{T_3}{T_1} + \frac{m_1}{\mu_1} R \ln \frac{2V}{V} :$$

$$\Delta_2 S = \frac{m_2}{\mu_2} C_{V_2} \ln \frac{T_3}{T_2} + \frac{m_2}{\mu_2} R \ln \frac{2V}{V} :$$

$$\begin{aligned} \Delta S &= \frac{m_1}{\mu_1} C_{V_1} \ln \frac{T_3}{T_1} + \frac{m_1}{\mu_1} R \ln \frac{2V}{V} + \\ &+ \frac{m_2}{\mu_2} C_{V_2} \ln \frac{T_3}{T_2} + \frac{m_1}{\mu_1} R \ln \frac{2V}{V} = \left(\frac{m_1}{\mu_1} C_{V_1} + \frac{m_2}{\mu_2} C_{V_2} \right) \ln T_3 - \\ &- \frac{m_1}{\mu_1} C_{V_1} \ln T_1 - \frac{m_2}{\mu_2} C_{V_2} \ln T_2 + \left(\frac{m_1}{\mu_1} + \frac{m_2}{\mu_2} \right) R \ln 2 : \end{aligned}$$

Հաշվի առանք, որ գազերը խառնվելուց հետո ծավալը կրկնապատկվում է և պրոցեսի արդյունքում համակարգում հաստատվում է T_3 ջերմաստիճան:

T_3 -ը որոշելու համար օգտվենք էներգիայի պահպանման օրենքից՝ $U_1 + U_2 = U_1' + U_2'$.

$$\begin{aligned} \frac{m_1}{\mu_1} C_{V_1} T_1 + \frac{m_2}{\mu_2} C_{V_2} T_2 &= \left(\frac{m_1}{\mu_1} C_{V_1} + \frac{m_2}{\mu_2} C_{V_2} \right) T_3 \Rightarrow \\ T_3 &= \frac{\frac{m_1}{\mu_1} C_{V_1} T_1 + \frac{m_2}{\mu_2} C_{V_2} T_2}{\frac{m_1}{\mu_1} C_{V_1} + \frac{m_2}{\mu_2} C_{V_2}} = \frac{\frac{5}{2} \nu_1 R T_1 + \frac{3}{2} \nu_2 R T_2}{\frac{5}{2} \nu_1 R + \frac{3}{2} \nu_2 R} = \frac{5\nu_1 T_1 + 3\nu_2 T_2}{5\nu_1 + 3\nu_2} , \end{aligned}$$

որտեղ $\nu_1 = \frac{m_1}{\mu_1} = \frac{P_1 V}{R T_1}$; $\nu_2 = \frac{m_2}{\mu_2} = \frac{P_2 V}{R T_2}$ (իդեալական գազի վիճակի

հավասարումից):

Եվ այսպես՝

$$\Delta S = \left(\frac{5}{2}\nu_1 + \frac{3}{2}\nu_2 \right) R \ln \frac{5\nu_1 T_1 + 3\nu_2 T_2}{5\nu_1 + 3\nu_2} - \frac{5}{2}\nu_1 R \ln T_1 - \frac{3}{2}\nu_2 R \ln T_2 +$$

$$+ (\nu_1 + \nu_2) R \ln 2 = \frac{R}{2} (5\nu_1 + 3\nu_2) R \ln \frac{5\nu_1 T_1 + 3\nu_2 T_2}{5\nu_1 + 3\nu_2} -$$

$$- \frac{R}{2} (5\nu_1 \ln T_1 - 3\nu_2 \ln T_2) + (\nu_1 + \nu_2) R \ln 2 :$$

5.7.6. V_1 ծավալում գտնվում է ν_1 մոլ թթվածին, իսկ V_2 ծավալում՝ ν_2 մոլ ազոտ T_1 ջերմաստիճանում: Գազերն իդեալական են: Որոշել այն առավելագույն աշխատանքը, որը կկատարվի $V_1 + V_2$ ծավալում այդ գազերի **ա)** իզոթերմ խառնման ժամանակ, **բ)** ադիաբատ խառնման ժամանակ:

ա) Օգտվենք ջերմադինամիկայի հիմնական առնչությունից՝

$$TdS \geq dU + \delta A :$$

Քանի որ $T = const$, ուստի $dU = 0$: Հետևաբար՝

$$TdS \geq \delta A : \Rightarrow$$

$$A_{\max} = \int_{S_1}^{S_2} TdS = T(S_2 - S_1) = T(\Delta_1 S + \Delta_2 S) =$$

$$= RT \left(\nu_1 \ln \frac{V_1 + V_2}{V_1} + \nu_2 \ln \frac{V_1 + V_2}{V_2} \right)$$

բ) Քանի որ $\delta Q = 0$, ուստի

$$\Delta S = 0 \Rightarrow S_1 = S_2, \quad A = U_1 - U_2 = (\nu_1 + \nu_2) C_V (T_1 - T_2) \quad (a):$$

Խառնման էնտրոպիայի համար կարող ենք գրել՝

$$\nu_1 (C_V \ln T_1 + R \ln V_1) + \nu_2 (C_V \ln T_1 + R \ln V_2) =$$

$$= (\nu_1 + \nu_2) [C_V \ln T_2 + R \ln (V_1 + V_2)]$$

Համառոտագրության նկատառումով ենթադրենք $\nu_1 = \nu_2 = \nu$: Այդ դեպքում՝

$$\begin{aligned} \nu C_V \ln T_1 + \nu R \ln V_1 + \nu C_V \ln T_1 + \nu R \ln V_2 &= \\ &= 2\nu [C_V \ln T_2 + R \ln(V_1 + V_2)] \Rightarrow \end{aligned}$$

$$C_V \ln T_1 + R(\ln V_1 + \ln V_2) = 2C_V \ln T_2 + 2R \ln(V_1 + V_2) :$$

Դիտարկվող զազերը երկատոմ են և տվյալ դեպքում ունեն 5 ազատության աստիճան, ուստի $C_V = \frac{i}{2} R = \frac{5}{2} R$: Հետևաբար՝

$$5 \ln T_1 + \ln V_1 V_2 = 5 \ln T_2 + 2 \ln(V_1 + V_2) \Rightarrow$$

$$\ln T_2 = \ln \frac{T_1 (V_1 V_2)^{1/5}}{(V_1 + V_2)^{2/5}} \Rightarrow T_2 = T_1 \left[\frac{V_1 V_2}{(V_1 + V_2)^2} \right]^{1/5} :$$

Տեղադրենք (a)-ում՝

$$A_{\max} = 5\nu R T_1 \left[1 - \frac{V_1 V_2}{(V_1 + V_2)^2} \right]^{1/2} :$$

5.8

ԶԻԿԼԻԿ ՊՐՈՑԵՍՆԵՐ: ՋԵՐՍԱՅԻՆ ՍԵՔԵ-ՆԱՆԵՐ: ՋԵՐՍԱԴԻՆԱՍԻԿԱՅԻ ԵՐԿՐՈՐԴ ՍԿՋԲՈՒՆՔԸ

Մեկնաբանվում է ջերմային մեքենաների աշխատանքի սկզբունքը: Նկարագրվում են ցիկլիկ պրոցեսները: Սահմանվում է ջերմային մեքենայի ՕԳԳ--ն: Սահմանվում են ջերմադինամիկայի երկրորդ սկզբունքի տարբեր ձևակերպումներ և քննարկվում է նրանց համարժեքությունը: Ըննարկվում է կենցաղային սառնարանի աշխատանքի սկզբունքը: Օրինակի վրա մեկնաբանվում է ջերմադինամիկայի երկրորդ սկզբունքի բովանդակությունը

Ջերմադինամիկայի հիմնական խնդիրներից մեկը ջերմության փոխարկումն է մեխանիկական աշխատանքի: Տեսնենք, թե ի՞նչ սկզբունքով է դա իրականացվում:

Մեզ շրջապատող բնության մարմիններն օժտված են ներքին էներգիայի, մասնավորապես՝ նրանց բաղադրիչ մասնիկների շարժմամբ

պայմանավորված կինետիկ էներգիայի հսկայական պաշարով: Սակայն պարզվում է, որ այդ էներգիայի մեծ մասը միանգամայն անօգուտ է՝ այն հնարավոր չէ վերածել աշխատանքի:

Պատճառն այն է, որ ինչպես ցույց է տալիս փորձը, ջերմափոխանակության պրոցեսներն ուղղորդված են՝ տաք մարմինը սառը մարմնի հետ հպման դեպքում ջերմաքանակը փոխանցվում է տաք մարմնից սառը մարմնին: Դա իրականացվում է տաք և սառը մարմինների մոլեկուլների միջև իմպուլսի փոխանակման հետևանքով: Արդյունքում մարմինների ջերմաստիճանները հավասարվում են և դրանց վիճակն այլևս չի փոխվում՝ հաստատվում է ջերմային հավասարակշռություն:

Բնության այս օրենքը, որն, ի դեպ, մեր կողմից առաջիկայում քննարկվելիք ջերմադինամիկայի երկրորդ սկզբունքի բովանդակությունն է, հուշում է, թե բնության ո՞ր մարմինների ներքին էներգիան է աշխատանքի ձևափոխման իմաստով անօգուտ: ***Դա այն մարմինների էներգիան է, որոնք զտնվում են ջերմային հավասարակշռության վիճակում:***

Եվ այսպես՝ աշխատանք ստանալու համար նախ հարկավոր է ունենալ մարմիններ, որոնք ջերմային հավասարակշռության մեջ չեն իրենց հարևանների հետ: Այդ դեպքում միայն հնարավոր կլինի ստեղծել ջերմափոխանակության պրոցես, իսկ այդ պրոցեսն իրականացնող մարմնին՝ ստիպել կատարել օգտակար մեխանիկական աշխատանք:

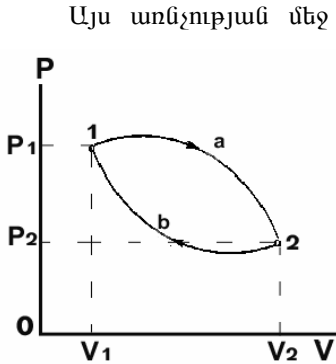
Այսինքն՝

աշխատանք կատարելու համար հարկավոր է ունենալ էներգիայի հոսք:

Սովորաբար ջերմային մեքենաներում օգտագործվում է գազի ընդարձակման աշխատանքը: Ուստի դրանցում պետք է իրականացվեն ցիկլիկ (շրջանային) պրոցեսներ:

Ցիկլիկ կոչվում է այն պրոցեսը, որի սկիզբը և վերջը համընկնում են: Գրաֆիկորեն ցիկլը պատկերվում է փակ կորով (նկար 5.11). Այն կարելի է իրականացնել և՛ ժամսլաքի ուղղությամբ, և՛ հակառակ: Ցիկլի ընթացքում կատարված աշխատանքը կլինի՝

$$A = \int_{1a}^2 PdV + \int_{2b}^1 PdV : \quad (5.48)$$



5.11. Յիկլիկ պրոցես

Այս առնչության մեջ առաջին ինտեգրալը հավասար է այն աշխատանքին, որ կատարել է համակարգը a ուղիով 1 վիճակից 2 վիճակին անցնելիս: Այն հավասար է a կորով, P-ի առանցքներով և սկզբնական և վերջնական արսցիսներով սահմանափակված մակերեսին: Երկրորդ ինտեգրալի նշանը բացասական է և հավասար է այն աշխատանքին, որ պետք է կատարել համակարգի նկատմամբ այն 2 վիճակից 1 վիճակին b ուղիով վերադարձնելու համար: Այդ աշխատանքը բացարձակ արժեքով

հավասար է b կորով, P-ի առանցքներով և սկզբնական և վերջնական արսցիսներով սահմանափակված մակերեսին, սակայն բացասական նշանով: Հետևաբար, ցիկլի ընթացքում կատարված աշխատանքը հավասար է ցիկլի մակերեսին:

Ջերմադինամիկայի առաջին օրենքի արտահայտությունը ինտեգրենք ըստ դիտարկվող ցիկլի՝

$$\oint \delta Q = \oint dU + \oint PdV : \quad (5.49)$$

Այս հավասարման մեջ օղակի նշանը ինտեգրալի վրա նշանակում է, որ ինտեգրումն իրականացված է փակ կորով: Ոչ լրիվ դիֆերենցիալ հանդիսացող մեծության ինտեգրալ նշանակում է, որ այն հանդիսանում է ցիկլի կորի շատ փոքր հատվածներին համապատասխանող անվերջ փոքր δQ -երի գումար:

Լրիվ դիֆերենցիալի ինտեգրալը փակ կորով հավասար է գրոյի՝

$$\oint dU = U_2 - U_1 = 0 : \quad (5.50)$$

Հաշվի առնելով այդ հանգամանքը (5.49)–ը կգրենք՝

$$\oint \delta Q = \oint PdV = A : \quad (5.51)$$

Սա նշանակում է, որ

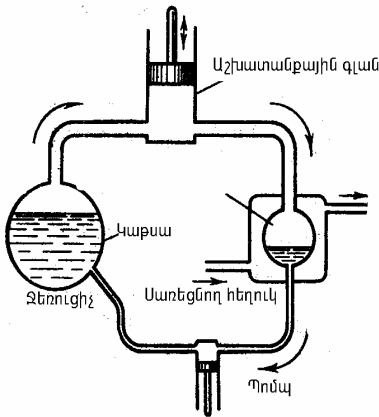
ցիկլի ընթացքում աշխատանք է կատարվում համակարգին հաղորդվող ջերմաքանակի հաշվին:

Այդ ջերմաքանակը ժամալաքի ուղղությամբ շարժվելիս ներհոսում է համակարգ, ժամալաքին հակառակ շարժվելիս՝ արտահոսում է համակարգից: Ընդ որում, ներհոսող ջերմաքանակն ավելի մեծ է, քան արտահոսողը, ուստի արդյունքում համակարգը կատարում է դրական աշխատանք:

Եթե ցիկլն իրականացնենք ժամալաքին հակառակ ուղղությամբ, այսինքն 1b2a1 ուղիով, ապա աշխատանքի արժեքը նույնը կլինի, սակայն հակառակ նշանով՝

$$A_1 = \int_{1b}^2 PdV + \int_{2a}^1 PdV = - \left[\int_{1a}^2 PdV + \int_{2b}^1 PdV \right] = -A: \quad (5.52)$$

Այստեղ A -ն ցիկլը ժամալաքի ուղղությամբ շրջանցելիս կատարված աշխատանքն է: Այս դեպքում ոչ թե համակարգն է աշխատանք կատարում արտաքին ուժերի դեմ, այլ վերջիններս՝ համակարգի դեմ: Համակարգն այդ աշխատանքը ձևափոխում է ջերմաքանակի: Ցիկլի առաջին կեսում համակարգ է ներհոսում ջերմաքանակ, իսկ երկրորդ կեսում համակարգից արտահոսում է ավելի շատ ջերմաքանակ, քան ներհոսածը: Ահա և հնարավորություն ցիկլիկ պրոցեսն օգտագործելու սառեցնող մեքենա ստանալու համար:



5.12. Շոգեշարժիչի աշխատանքի սկզբունքը

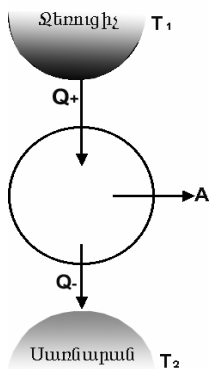
մեծ ջերմաստիճան ունեցող գոլորշու: Գոլորշին թափանցում է աշխատանքային գլան, այնտեղ ադիաբատորեն ընդարձակվում, այդ

Ցիկլիկ պրոցեսներ իրականանում են ջերմային մեքենաներում, որոնց դերը հսկայական է ժամանակակից քաղաքակրթության համար: Ուստի նախ ծանոթանալ արդեն իսկ դասական դարձած շոգեշարժիչի աշխատանքի սկզբունքին (նկար 5.12):

Այս ջերմային մեքենաներում աշխատանքային մարմիններ հանդիսացող ջուրը և գոլորշին պարբերաբար փոխակերպվում են, կատարելով ցիկլիկ պրոցես: Կլանելով որոշակի ջերմաքանակ, ջուրը կաթսայում վեր է ածվում

ընթացքում հրելով մխոցին: Այսինքն՝ գոլորշու ներքին էներգիան վեր է ածվում մեխանիկական էներգիայի: Այնուհետև թափանցելով խտացուցիչի մեջ, գոլորշին ընդունում է սառեցնող ջրի ջերմաստիճանը և մասամբ կոնդենսանում: Այդ ընթացքում ջերմաքանակ է փոխանցվում խտացուցիչին: Այնուհետև կոնդենսացված ջուրը պոմպով դարձյալ մղվում է կաթսա, տաքանում մինչև ելակետային ջերմաստիճան և այսպես շարունակ: Մեզ համար սովորական դարձած ներքին այրման շարժիչների աշխատանքի սկզբունքը նույնն է, այն տարբերությամբ միայն, որ դրանցում որպես բանող մարմին օգտագործվում է վառելանյութի այրումից ստացվող գազային խառնուրդը: Բերված օրինակից պարզ է դառնում ջերմային մեքենաների հետևյալ ընդհանրությունները.

- ջերմային մեքենան պարբերաբար վերադառնում է ելավիճակին, այսինքն իրականացնում է ցիկլիկ պրոցես;
- բանող մարմինը պարբերաբար որոշակի ջերմաքանակ է կլանում բարձր ջերմաստիճան ունեցող ջերմային աղբյուրից՝ ջեռուցիչից;
- բանող մարմինը կլանած ջերմաքանակից պակաս ջերմաքանակ է փոխանցում ավելի ցածր ջերմաստիճանով ջերմային աղբյուրին՝ սառնարանին:



5.13. Ջերմային մեքենայի աշխատանքի սկզբունքը

Կամայական ջերմային մեքենայի աշխատանքի իդեալականացված սխեման բերված է 5.13 նկարում:

Ցիկլի ընթացքում բանող մարմինը T_1 ջերմաստիճան ունեցող ջեռուցիչից վերցնում է Q^+ դրական ջերմաքանակ, այնուհետև $T_2 < T_1$ ջերմաստիճան ունեցող սառնարանին է փոխանցում Q^- բացասական ջերմաքանակ, այդ ընթացքում կատարելով մեխանիկական աշխատանք:

Այսպիսով՝ ըստ էության ջերմային մեքենան աշխատանք է կատարում ջերմային ռեզերվուարից ստացվող ջերմաքանակի հաշվին: Նրա աշխատանքի արդյունավետությունը պայմանա-

վորված է այն հանգամանքով, թե ստացված ջերմաքանակի ո՞ր մասն է

վերածվում աշխատանքի: Ուստի ջերմային մեքենայի աշխատանքի արդյունավետությունը գնահատում են **օգտակար գործողության գործակցով** (այսուհետև՝ **ՕԳԳ**), որն իրենից ներկայացնում է ցիկլի ընթացքում կատարված աշխատանքի հարաբերությունը ջեռուցիչից կլանած ջերմաքանակին՝

$$\eta = \frac{A}{Q^+} : \quad (5.53)$$

Այս բանաձևում աշխատանքը գրաֆիկորեն որոշվում է ցիկլի մակերեսով և տրվում է (5.51) հավասարմամբ: Այդ հավասարումը կարելի է արտագրել հետևյալ տեսքով՝

$$\oint \delta Q = Q^+ + Q^- = A : \quad (5.54)$$

ՕԳԳ-ի սահմանման համաձայն՝

$$\eta = \frac{Q^+ + Q^-}{Q^+} = 1 + \frac{Q^-}{Q^+} : \quad (5.55)$$

Այս մեծությունը միշտ փոքր է 1-ից, քանի որ Q^- -ը բացասական է: ՕԳԳ-ն 1-ի հավասար լինելու համար անհրաժեշտ է, որ $Q^- = 0$, այսինքն՝ որ մեքենան աշխատի միայն մեկ ջերմային ռեզերվուարով: Սակայն դա հնարավոր չէ, քանի որ արդյունաբար աշխատանքն այս դեպքում հավասար կլինի զրոյի: Այս եզրակացությանը առաջին անգամ հանգել է Կառնոն 1824 թվականին և հիմնավորել, որ ջերմային մեքենայի արդյունավետ աշխատանքի համար անհրաժեշտ է միմյանցից տարբեր ջերմաստիճաններ ունեցող առնվազն երկու ջերմային ռեզերվուարների առկայություն:

Միայն մեկ ջերմային ռեզերվուարով աշխատող ջերմային մեքենայի գոյության անհնարիությունը հիմք հանդիսացավ Կելվինի և Պլանկի համար ձևակերպելու ջերմադինամիկայի երկրորդ սկզբունքի հետևյալ տարբերակը՝

անհնարին է ստեղծել ցիկլիկ պրոցեսով աշխատող այնպիսի սարք, որի բոլոր գործողությունները հանգեն ջերմության աղբյուրի ջերմաստիճանի իջեցման հաշվին ծանրություն բարձրացնելուն:

Եթե նման հնարավորություն լիներ, ապա մենք կարող էինք կառուցել զանազան ջերմային մեքենաներ, որոնք կաշխատեյին

շրջակա միջավայրից, ասենք՝ մթնոլորտից, ծովերից, օվկիանոսներից և այլն վերցված ջերմաքանակի հաշվին: Քանի որ դա ձրի էներգիա է, ուստի միայն մեկ ջերմային ռեզերվուարով աշխատող մեքենան համարժեք է առանց էներգետիկ ծախսերի աշխատող մեքենային, այսինքն՝ առաջին կարգի հավերժական շարժիչին: Ուստի առաջին կարգի հավերժական շարժիչից տարբերակելու համար, միայն մեկ ջերմային ռեզերվուարով աշխատող մեքենան անվանվել է **երկրորդ կարգի հավերժական շարժիչ**:

Հավերժական շարժիչ տերմինն այստեղ պայմանական է: Իրոք, մեր մոլորակի վրա առկա ջերմային պաշարները հսկայական են: Այսինքն՝ նման սկզբունքով գործող շարժիչը կաշխատեր շատ երկար ժամանակ, սակայն, ոչ հավերժ, այլ մինչև մոլորակի վրա առկա ջերմային պաշարների սպառումը:

Այժմ կարող ենք տալ ջերմադինամիկայի երկրորդ սկզբունքի ավելի հակիրճ սահմանում՝

հնարավոր չէ կառուցել երկրորդ կարգի հավերժական շարժիչ:

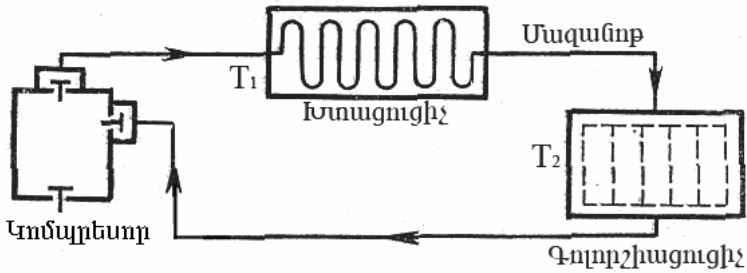
Դիտարկենք սառեցնող մեքենայի աշխատանքի սկզբունքը: Ենթադրենք մեր համակարգում պրոցեսն ընթանում է հակառակ ուղղությամբ՝ ավելի ցածր T_2 ջերմաստիճան ունեցող սառնարանից բանող մարմինը վերցնում է Q^- ջերմաքանակ, դրանով իսկ նվազեցնում նրա ջերմաստիճանը, և Q^+ ջերմաքանակ է փոխանցում $T_1 > T_2$ ջերմաստիճան ունեցող ջեռուցիչին, դրանով իսկ մեծացնելով նրա ջերմաստիճանը (նկար 5.13): Այս բոլոր մեծությունները դրական են: Ջերմադինամիկայի առաջին սկզբունքի համաձայն, ցիկլիկ պրոցեսի համար՝

$$\oint \delta Q = \oint \delta A :$$

Ըստ պայմանի՝ $\oint \delta Q = Q^+ - Q^-$: Քանի որ $Q^- < Q^+$, ուստի մեր դեպքում՝ $\oint \delta Q = Q^- - Q^+ < 0$; հետևաբար՝ $\oint \delta A < 0$ և $Q^- - Q^+ = -A$, կամ՝ $Q^+ = Q^- + A$:

Այսպիսով՝ ավելի բարձր ջերմաստիճանում ջեռուցիչին փոխանցված Q^+ ջերմաքանակը ավելի ցածր ջերմաստիճանում սառնարանից վերցված Q^- ջերմաքանակից մեծ է արտաքին ուժերի կողմից համակարգի վրա կատարված աշխատանքի չափով:

Նկարագրենք կենցաղային սառնարանի աշխատանքի սկզբունքը (նկար 5.14):



5.14. Կենցաղային սառնարանի աշխատանքի սկզբունքի վերաբերյալ

Նրա ստորին մասում տեղադրված է էլեկտրաշարժիչի օգնությամբ շարժման մեջ դրվող ոչ մեծ կոմպրեսոր: Սառեցնող համակարգը լցվում է ցածր եռման ջերմաստիճան ունեցող նյութով (սովորաբար, ֆրեոնով՝ օրգանական նյութերի խառնուրդով): Սառնարանի կոմպրեսորը պատյանից ներծծում է ֆրեոնի գոլորշիները, սեղմում այն և խողովակների համակարգով մղում խտացուցիչի մեջ, որն իրենից ներկայացնում է սառնարանի պատյանում տեղավորված գալարախողովակ: Խտացուցիչում ֆրեոնի գոլորշիները հեղուկանում են. այդ ընթացքում անջատվող ջերմությունը բավականին մեծ սառեցնող մակերեսից ցրվում է շրջակայքում: Խտացուցիչից հեղուկ ֆրեոնը մազանոթով մղվում է գոլորշիացուցիչի մեջ, որը տեղավորված է սառնարանի պահարանի մեջ և ունի բավականին մեծ ներքին ծավալ (սառնարանի օգտագործվող ծավալը): Գոլորշիացուցիչում հեղուկ ֆրեոնը ցնդում է, այդ ընթացքում սառեցնելով գոլորշիացուցիչի պատերը և նրա հետ հաղորդակցվող օդը: Գոլորշիացուցիչի ելքը խողովակով միացված է կոմպրեսորի պատյանի խոռոչին, որտեղ և հավաքվում են ֆրեոնի

գոլորշիները, սառեցվում և ցիկլը կրկնվում է նորից: Փաստորեն սարքն աշխատում է հոսանքի աղբյուրից վերցված էներգիայի հաշվին:

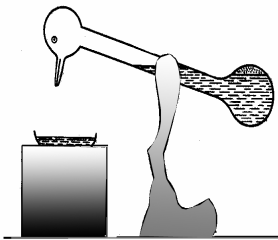
Սառեցնող մեքենայի աշխատանքի սկզբունքը հիմք է հանդիսանում մի կարևոր եզրահանգման համար, այն է՝

առանց աշխատանք կատարելու անհնարին է ջերմաքանակ խել սառը մարմնից և փոխանցել այն ավելի տաք մարմնին:

Այս եզրահանգումը հնարավորություն է ընձեռել **Կլաուզիուսին** ձևակերպելու ջերմադինամիկայի երկրորդ սկզբունքը հետևյալ բովանդակությամբ՝

անհնարին է ստեղծել ցիկլերով աշխատող այնպիսի սարք, որի գործողության միակ արդյունքը լինի ջերմաքանակի հաղորդումը պակաս տաքացված մարմնից ավելի տաքին:

Ջերմադինամիկայի երկրորդ սկզբունքի կիրառման ակնառու օրինակ է «Չուր խմող բաղիկը» խաղալիքը (նկար 5.15): Այն ապակյա



5.15. Չուր խմող բաղիկը

սնամեջ գնդիկ է, որին գողված է բաղիկի՝ մասամբ բամբակով պատված գլխիկով վերջացող ապակյա խողովակ: Օդը խաղալիքից հանված է: Գնդիկը մասամբ լցված է հեշտ գոլորշացող հեղուկով: Գնդիկում գոլորշու ճնշման հետևանքով հեղուկը մղվում է խողովակի մեջ: Բաղիկն ամրացված է պատվանդանին փոքր ինչ թեք վիճակում: Եթե թրջենք բաղիկի գլուխը ծածկող բամբակը, ապա ջրի գոլորշացման հետևանքով գլուխը կսառի, որի պատճառով կնվազի գոլորշու ճնշումը նրանում և խողովակի մեջ մղված հեղուկի քանակը կաճի: Դրա պատճառով համակարգի ծանրության կենտրոնը շեղվում է պտտման առանցքից դեպի վեր և բաղիկը խոնարհում է գլուխը: Արդյունքում բաղիկի մասամբ բամբակով ծածկված կտուցը թրջվում է ջրով՝ դրանով իսկ դարձյալ խոնավեցնելով բաղիկի գլուխը: Երբ բաղիկը խոնարհված է, խողովակի ներքին ծայրը դուրս է գալիս գնդիկի հեղուկից, որի հետևանքով գնդիկի և գլխիկի

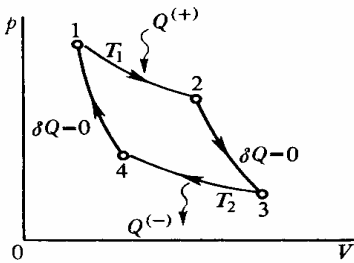
գոլորշիները հաղորդակցվում են: Արդյունքում գոլորշու ճնշումը նրանցում հավասարվում է, հեղուկը արտահոսում է խողովակից և բաղիկը դարձյալ բարձրացնում է գլուխը: Այնուհետև պրոցեսը կրկնվում է այնքան ժամանակ, քանի դեռ բաղիկի գլուխը խոնավ է: Ակնհայտորեն բաղիկի շարժումները պայմանավորված են շրջակա միջավայրից խլված ջերմաքանակով: Եթե խաղալիքը ծածկենք ապակյա կափարիչով, ապա հենց որ նրա տակ գոլորշին հագեցած դառնա, բաղիկի գլխիկից ջրի գոլորշացումը կդադարի և նա այլևս չի խոնարհվի:

ԿԱՌՆՈՅԻ ՑԻԿԼԸ: ԿԱՌՆՈՅԻ ՑԻԿԼԻ ՕԳԳ-Ն

5.9

Նկարագրվում է Կառնոյի ցիկլի գործողության սկզբունքը: Տարբեր եղանակներով հաշվարկվում է Կառնոյի ցիկլի ՕԳԳ-ն

Ցիկլիկ պրոցեսներից պարզագույնը և ամենակարևորը Կառնոյի ցիկլն է (նկար 5.16): Այն բաղկացած է երկու իզոթերմից և երկու ադիաբատից, ունի երկու ջերմային ռեզերվուար՝ T_1 ջերմաստիճանով ջեռուցիչ և T_2 ջերմաստիճանով սառնարան, ընդ որում վերջիններս այնքան մեծ են, որ նրանցից վերցված կամ նրանց հաղորդված ջերմաքանակը չի փոխում նրանց ջերմաստիճանը: Բանող մարմինը իդեալական գազն է: Ադիաբատ քայլերի ընթացքում համակարգը հուսալիորեն ջերմամեկուսացվում է շրջակա միջավայրից: Էական է այն, որ Կառնոյի ցիկլում օգտագործվում են ընդամենը երկու ջերմային ռեզերվուարներ՝ ջեռուցիչ և սառնարան:



5.16. Կառնոյի ցիկլը

Մխտացվոր գլանը լցվում է T_1 ջերմաստիճանի իդեալական գազով, ջերմային հպման մեջ է դրվում նույն ջերմաստիճանն ունեցող ջեռուցիչի հետ և թույլ է տրվում, որ գազն ընդարձակվի $1 \Rightarrow 2$ իզոթեր-

նով: Պրոցեսի իզոթերմությունն ապահովվում է ջեռուցիչից կլանվող Q^+ ջերմաքանակի հաշվին: Այնուհետև գլանն անջատվում է ջեռուցիչից, ջերմամեկուսացվում, և թույլ է տրվում գազին ընդարձակվելու $2 \Rightarrow 3$ ադիաբատով: Այդ ընթացքում գազի ջերմաստիճանն ընկնում է մինչև T_2 : Այնուհետև գլանը ջերմային հպման մեջ է դրվում T_2 ջերմաստիճանով սառնարանի հետ և գազը սեղմվում է $3 \Rightarrow 4$ իզոթերմով: Այս ընթացքում, սեղմող արտաքին ուժի հաշվին, անջատվող ջերմաքանակի մի մասը՝ Q^- -ը, հաղորդվում է սառնարանին: Այնուհետև գլանը դարձյալ ջերմամեկուսացվում է և գազը սեղմվում $4 \Rightarrow 1$ ադիաբատով մինչև ելակետային ծավալը: Այս դեպքում գազի ջերմաստիճանը աճում է մինչև ելակետային արժեքը արտաքին ուժերի կատարած աշխատանքի հաշվին: Այսպիսով իրականանում է ցիկլ, որի ընթացքում կատարված աշխատանքը հավասար է ցիկլի մակերեսին:

Որոշենք Կառնոյի ցիկլի ՕԳԳ-ն:

$1 \Rightarrow 2$ իզոթերմ քայլում ջեռուցիչից կլանված ջերմաքանակը հավասար կլինի՝

$$Q^+ = \int_1^2 \delta Q = \int_1^2 dU + \int_1^2 PdV = RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}, \quad (5.56)$$

քանի որ իզոթերմ պրոցեսում իդեալական գազի ներքին էներգիայի փոփոխությունը հավասար է գոյի, իսկ (5.56)–ում երկրորդ ինտեգրալը հաշվարկված է (5.21)–ում:

Համանման ձևով $3 \Rightarrow 4$ իզոթերմ քայլում գազի կողմից սառնարանին փոխանցված ջերմաքանակը կլինի՝

$$Q^- = \int_3^4 \delta Q = RT_2 \ln \frac{V_4}{V_3}: \quad (5.57)$$

Քանի որ 2 և 3 կետերը գտնվում են մեկ ադիաբատի վրա, իսկ 4 և 1 կետերը՝ մյուսի, ուստի Պուասոնի հավասարման համաձայն՝

$$T_1 V_2^{\gamma-1} = T_2 V_3^{\gamma-1}, \quad T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_4^{\gamma-1}: \quad (5.58)$$

Առաջին և երկրորդ հավասարումներն անդամ առ անդամ միմյանց վրա բաժանելով, կստանանք՝

$$V_2/V_1 = V_3/V_4 : \quad (5.59)$$

Հետևաբար՝

$$\ln(V_2/V_1) = -\ln(V_4/V_3) : \quad (5.60)$$

(5.55) բանաձևը՝ (5.56)-ի, (5.57)-ի և (5.60)-ի հաշվառմամբ, հանգեցնում է հետևյալ արդյունքին՝

$$\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1} : \quad (5.61)$$

Այս բանաձևը ջերմադինամիկայի երկրորդ սկզբունքի սահմանումներից մեկն է (Կառնո)

իդեալական ջերմային մեքենայի ՕԳԳ-ն որոշվում է միայն ջեռուցիչի և սառնարանի ջերմաստիճաններով:

Կառնոյի ցիկլի ՕԳԳ-ն կարող ենք հաշվարկել ավելի հակիրճ՝ էնտրոպիայի միջոցով (Նկար 5.17): Էնտրոպիայի սահմանումից՝

$$\delta Q = TdS ,$$

ուստի՝

$$Q^+ = \int_1^2 \delta Q = T_1 \int_1^2 dS = T_1(S_2 - S_1) :$$

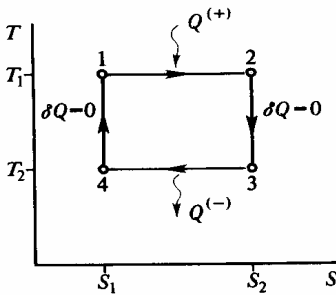
$$Q^- = \int_3^4 \delta Q = T_2 \int_3^4 dS = T_2(S_4 - S_3)$$

Հաշվի առնելով, որ ադիաբատ դարձելի պրոցեսներում էնտրոպիան չի փոխվում (տես (5.47)-ը), կստանանք՝ $S_2 = S_3$, $S_1 = S_4$, ուստի (5.55) բանաձևը կնդունի հետևյալ տեսքը՝

$$\eta = 1 + [T_2(S_4 - S_3)]/[T_1(S_2 - S_1)] = 1 - T_2/T_1 ,$$

այն, ինչ ուզում էինք ստանալ:

Կառնոյի ցիկլը դարձելի է, որովհետև նրա բոլոր բաղադրիչները հավասարակշռված պրոցեսներ են: Ուստի այն կարելի է օգտագործել ոչ



5.17. Կառնոյի ցիկլի ՕԳ-Գ-ի հաշվարկն Էնտրոպիայի միջոցով

միայն ջերմային, այլ նաև սառեցնող մեքենաներում: Այս դեպքում արտաքին ուժերի կողմից գազի վրա կատարված աշխատանքի հաշվին ջերմաքանակ է անջատվում, որը սառնարանից վերցված Q^- ջերմաքանակի հետ միասին փոխանցվում է ավելի մեծ ջերմաստիճան ունեցող ջեռուցիչին:

Նշենք նաև, որ սկզբունքորեն հնարավոր են այլ ցիկլեր ևս: Տեխնիկայում կիրառվում են բազմաթիվ ցիկլեր ջերմաքանակը

աշխատանքի և աշխատանքը ջերմաքանակի փոխարկելու համար:

ԽՆԴԻՐՆԵՐԻ ԼՈՒՃՄԱՆ ՕՐԻՆԱԿՆԵՐ

5.9.1. Ի՞նչ առավելագույն աշխատանք կարելի է ստանալ T_{10} և

T_{20} ($T_{10} > T_{20}$) տարբեր ջերմաստիճաններով երկու մարմիններից բաղկացած համակարգի օգնությամբ, եթե դրանք օգտագործվում են ջերմային մեքենայում որպես ջեռուցիչ և սառնարան: Համարել, որ այդ մարմինների C_1 և C_2 ջերմունակությունները կախված չեն ջերմաստիճանից: Որոշել այն վերջնական T ջերմաստիճանը, որ կունենան մարմինները վերջնական հավասարակշռության հաստատումից հետո:

Առավելագույն աշխատանք կստացվի, եթե ջերմային մեքենան աշխատի հաջորդաբար կրկնվող Կառնոյի անվերջ փոքր ցիկլերով: Դիցուք նման ցիկլերից մեկի արդյունքում առաջին և երկրորդ մարմինները սովել են $\delta Q_1 = -C_1 dT_1$ $\delta Q_2 = -C_2 dT_2$ ջերմաքանակներ:

Կատարված աշխատանքը կլինի՝ $\delta A_1 = \delta Q_1 + \delta Q_2$:

Ընդ որում՝ $\frac{\delta Q_1}{T_1} + \frac{\delta Q_2}{T_2} = 0$, կամ՝ $C_1 \frac{dT_1}{T_1} + C_2 \frac{dT_2}{T_2} = 0$:

Այս առնչությունն ինտեգրելով երակետային տվյալների հաշվառմամբ, կստանանք՝

$$T_1^{C_1} T_2^{C_2} = T_{10}^{C_1} T_{20}^{C_2} :$$

Վերջնական T ջերմաստիճանը կորոշենք $T_1 = T_2 = T$ պայմանից՝

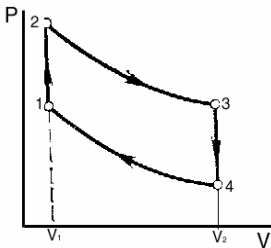
$$T^{C_1+C_2} = T_{10}^{C_1} T_{20}^{C_2} :$$

Համակարգի կատարած առավելագույն աշխատանքը կլինի՝

$$A = \int \delta A = -C_1 \int_{T_1}^T dT - C_2 \int_{T_2}^T dT = (C_1 T_1 + C_2 T_2) - (C_1 + C_2) T :$$

Այն հավասար է համակարգի ներքին էներգիայի նվազմանը:

5.9.2. Որոշել երկու իզոխորներից և երկու ադիաբատներից բաղկացած ցիկլի ՕԳԳ-ն, եթե ցիկլի ընթացքում իդեալական գազի ծավալը փոխվում է n անգամ: Որպես բանող մարմին է հանդիսանում ազոտը:



Սահմանման համաձայն ցիկլի ՕԳԳ-ն համակարգ մտնող և համակարգից ելնող ջերմաքանակների տարբերության հարաբերությունն է համակարգ մտնող ջերմաքանակին: Նկարից երևում է, որ համակարգը ջերմաքանակ է ստանում 12 քայլի և տալիս 34 քայլի ընթացքում, իսկ 23 և 41 քայլերն ադիաբատ են:

Հետևաբար՝

$$\begin{aligned} \eta &= \frac{Q^+ - Q^-}{Q^+} = \frac{Q_{12} - Q_{34}}{Q_{12}} = \frac{C_V (T_2 - T_1) - C_V (T_3 - T_4)}{C_V (T_2 - T_1)} = \\ &= \frac{C_V (T_2 - T_1 - T_3 + T_4)}{C_V (T_2 - T_1)} = \frac{T_3 n^{\gamma-1} - T_4 n^{\gamma-1} - T_3 + T_4}{T_3 n^{\gamma-1} - T_4 n^{\gamma-1}} = \end{aligned}$$

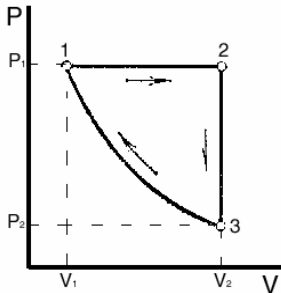
$$= \frac{T_3(n^{\gamma-1} - 1) - T_4(n^{\gamma-1} - 1)}{n^{\gamma-1}(T_3 - T_4)} = \frac{n^{\gamma-1} - 1}{n^{\gamma-1}} = 1 - n^{1-\gamma} :$$

Հաշվի է առնված, որ 4 և 1 կետերը գտնվում են նույն ադիաբատի վրա, ուստի Պոաստնի հավասարման համաձայն՝ $T_1 V_1^{\gamma-1} = T_4 V_2^{\gamma-1} \Rightarrow T_1 = T_4 n^{\gamma-1}$ 2 և 3 կետերը ևս գտնվում են նույն ադիաբատի վրա, ուստի նույն կերպ՝ $T_2 = T_3 n^{\gamma-1}$:

5.9.3. Նկարում պատկերված է ջերմային մեքենայում 1 մոլ իդեալական գազի հետ կատարված հակադարձելի ցիկլ: Որոշել ցիկլի ընթացքում կատարված A_{jk} աշխատանքները և գազի կողմից ստացված Q_{jk} ջերմաքանակները: 31 պրոցեսն իզոթերմ է:

12 քայլն իզոբար է, ուստի՝

$$Q_{12} = C_p(T_2 - T_1) :$$



$$A_{12} = \int_{V_1}^{V_2} P dV = P(V_2 - V_1) = R(T_2 - T_1) :$$

23 քայլն իզոխոր է, ուստի՝

$$Q_{23} = C_v(T_1 - T_2) < 0, A_{23} = 0 :$$

31 քայլն իզոթերմ է՝

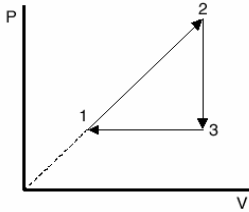
$$A_{31} = Q_{31} = \int_{V_2}^{V_1} P dV = RT_1 \int_{V_2}^{V_1} \frac{dV}{V} = RT_1 \ln \frac{V_1}{V_2} :$$

Գրենք վիճակի հավասարումը 1 և 2 կետերի համար՝

$$\frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_1 V_2}{T_2} \Rightarrow \frac{V_2}{V_1} = \frac{T_2}{T_1} :$$

$$\text{Հետևաբար՝ } A_{31} = Q_{31} = -RT_1 \ln \frac{T_2}{T_1} :$$

5.9.4. γ ադիաբատի ցուցիչով իդեալական գազը կատարում է նկարում պատկերված ցիկլը, որի սահմաններում բացարձակ ջերմաստիճանը փոխվում է r անգամ: Որոշել ցիկլի ՕԳԳ-ն:



Խնդրի պայմանի համաձայն $T_2 = rT_1$, իսկ նկարից սկրնհայտ է, որ ճնշումը զծայնորեն է կախված ծավալից:

Ջերմադինամիկայի առաջին սկզբունքի համաձայն՝

$$Q_{12} = \Delta U_{12} + A_{12} \quad (1):$$

1 վիճակից 2 վիճակին անցնելիս ներքին էներգիայի փոփոխությունը կլինի՝

$$\Delta U_{12} = C_V(T_2 - T_1) = \frac{R}{\gamma - 1} T_1(r - 1) \quad (2),$$

իսկ այդ ընթացքում կատարված աշխատանքը՝

$$A_{12} = \int_{V_1}^{V_2} P dV = \frac{\alpha V^2}{2} \Big|_{V_1}^{V_2} = \frac{\alpha V_1^2}{2} \left(\frac{V_2^2}{V_1^2} - 1 \right):$$

Վիճակի հավասարումից՝

$$\frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{T_2} \Rightarrow \frac{\alpha V_1^2}{T_1} = \frac{\alpha V_2^2}{T_2} \Rightarrow \frac{V_2^2}{V_1^2} = \frac{T_2}{T_1} = r:$$

Հաշվի առանք $P = \alpha V$ կախվածությունը, իսկ $V = \frac{P}{\alpha}$ տեղադրելու դեպքում կունենանք՝

$$\frac{P_1^2}{\alpha T_1} = \frac{P_2^2}{\alpha T_2} \Rightarrow \left(\frac{P_1}{P_2} \right)^2 = \frac{T_1}{T_2} = \frac{1}{r}:$$

Հաշվի առնելով նաև, որ $\alpha V_1^2 = P_1 V_1 = RT_1$, կստանանք՝

$$A_{12} = \frac{RT_1}{2} (r - 1) \quad (3):$$

2 և 3 կետերը գտնվում են նույն իզոխորի վրա, ուստի՝

$$\frac{P_2}{T_2} = \frac{P_1}{T_3} \Rightarrow T_3 = \frac{P_1}{P_2} T_2 = \sqrt{r} \times T_1,$$

իսկ
$$Q_{32} = C_V (T_2 - T_3) = \frac{RT_1}{\gamma - 1} (r - \sqrt{r}):$$

13 իզոթերմ պրոցեսում՝
$$Q_{13} = C_p (T_3 - T_1) = \frac{\gamma RT_1}{\gamma - 1} (\sqrt{r} - 1):$$

Հաշվի առնելով (2)-ը և (3)-ը, (1)-ը կգրենք այսպես՝

$$\begin{aligned} Q_{12} &= \frac{RT_1}{\gamma - 1} (r - 1) + \frac{RT_1}{2} (r - 1) = \frac{RT_1 (r - 1) (2 + \gamma - 1)}{2(\gamma - 1)} = \\ &= RT_1 \frac{\gamma + 1}{\gamma - 1} (r - 1): \end{aligned}$$

ՕԳԳ-ի սահմանման համաձայն՝

$$\eta = 1 - \frac{Q_{32} + Q_{13}}{Q_{12}} = 1 - \frac{2(\sqrt{r + \gamma})(\sqrt{r - 1})}{(\gamma + 1)(r - 1)} = 1 - 2 \frac{\sqrt{r + \gamma}}{(\gamma + 1)(\sqrt{r + 1})}:$$

5.10

ԻՐԱԿԱՆ ՋԵՐՄԱՅԻՆ ՄԵՔԵՆԱՅԻ ՕԳՏԱԿԱՐ ԳՈՐԾՈՂՈՒԹՅԱՆ ԳՈՐԾԱԿԻՅԸ

Յույց է տրվում, որ իրական ջերմային մեքենայի ՕԳԳ-ն միշտ փոքր է Կառնոյի ցիկլի ՕԳԳ-ից

Իրական ջերմային մեքենաներում միշտ առկա են էներգիայի զգալի կորուստներ, որոնք հաշվի չառանք իդեալական ջերմային մեքենայի աշխատանքը քննարկելիս, ուստի իրական ջերմային մեքենայի ՕԳԳ-ն զգալիորեն ավելի փոքր է, քան իդեալական ջերմային մեքենայինը:

Ցանկացած իրական ջերմային մեքենա որոշակի ջերմաքանակ է կորցնում սովորաբար ավելի ցածր ջերմաստիճան ունեցող շրջակա միջավայրի հետ ջերմափոխանակության ընթացքում: Այդ ջերմային կորուստները նշանակենք Q_1^- - ով: Բացի այդ, զգալի էներգետիկ կորուստներ են տեղի ունենում ցանկացած իրական մեքենայում առկա

շփման ուժերի հաղթահարման վրա: Այդ էներգետիկ ծախսերի նվազեցմանն են ուղղված ջերմային մեքենաներում զանազան քսանյութերի օգտագործումը, որոնք նախատեսվում են շփման ուժերը նվազեցնելու համար: Շփման ուժերը հաղթահարելու վրա ծախսված ջերմաքանակը նշանակենք Q_2^- -ով:

Հետևաբար, իրական ջերմային մեքենայի օգտակար աշխատանքը կլինի՝

$$A = Q^+ - Q^- - Q_1^- - Q_2^- = Q^+ - (Q^-)',$$

որտեղ՝ $(Q^-)' = Q^- + Q_1^- + Q_2^-$:

Ուստի իրական ջերմային մեքենայի ՕԳԳ-ն հավասար կլինի՝

$$\eta = \frac{Q^+ - (Q^-)'}{Q^+}:$$

Վերջապես՝ ջերմային մեքենայի ՕԳԳ-ի սահմանումից հետևում է, որ այն կլինի այնքան ավելի մեծ, որքան ավելի մեծ է ջեռուցիչի և սառնարանի ջերմաստիճանների տարբերությունը: Սովորաբար ջեռուցիչի ջերմաստիճանի արժեքը սահմանափակվում է տվյալ վառելանյութի տեսակով: Ուստի մեքենայի ՕԳԳ-ն մեծացնելու ավելի իրական հնարավորություն է սառնարանի ջերմաստիճանի նվազեցումը: Ներքին այրման շարժիչներն, օրինակ, ձմռան ամիսներին աշխատում են շատ ավելի մեծ ՕԳԳ-ով, քան ամռանը (հովացման ջուրը եռացնող վարորդի վառելանյութի ծախսն ավելի մեծ է, քան պարբերաբար այն փոխողինը):

Ժամանակակից ջերմային մեքենաների ՕԳԳ-ների արժեքներն ընկած են 20-40% սահմաններում:

5.11

ԿԱՆՆՈՅԻ ԹԵՈՐԵՄԸ

Ապացուցվում է Կառնոյի առաջին թեորեմը, այն է՝ ջերմային մեքենայի ՕԳԳ-ն կախված չէ բանող նյութի տեսակից

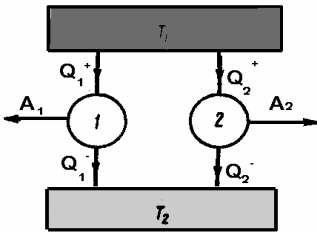
Կառնոյի ցիկլը կարելի է օգտագործել տարբեր ջերմային մեքենաներում, որոնցում բանող մարմինները տարբեր են: Բանող մարմնի հատկությունների վրա դրվող միակ սահմանափակումն այն է,

որ այն պետք է լինի առաձգական նյութ: Կառնոյի առաջին թեորեմը պնդում է, որ

Կառնոյի ցիկլով աշխատող բոլոր դարձելի մեքենաներն ունեն միևնույն ՕԳԳ-ն,

կամ՝

Կառնոյի ցիկլով աշխատող իդեալական ջերմային մեքենաների ՕԳԳ-ն կախված չէ բանող նյութի տեսակից:



5.18. Կառնոյի թեորեմի ապացույցի վերաբերյալ

Խոսքը գնում է միևնույն ջեռուցիչով և սառնարանով աշխատող մեքենաների մասին: Ապացույցն իրականացնենք հակառակ պնդման անհնարինությանը: Դիցուք ունենք երկու ջերմամեքենա, որոնք աշխատում են ընդհանուր ջեռուցիչով և սառնարանով (նկար 5.18): Ենթադրենք առաջին մեքենայի բանող մարմինն իդեալական գազ է, իսկ երկրորդինը՝ կամայական առաձգական նյութ: Առաջին մեքենան ջեռուցիչից վերցնում

է Q_1^+ ջերմաքանակ, կատարում է A_1 աշխատանք և այդ ընթացքում սառնարանին է փոխանցում Q_1^- ջերմաքանակ: Երկրորդ մեքենան ջեռուցիչից վերցնում է Q_2^+ ջերմաքանակ, սառնարանին է փոխանցում Q_2^- ջերմաքանակ և կատարում է A_2 աշխատանք: Ենթադրենք, որ մեքենաների՝ ջեռուցիչից վերցված ջերմաքանակները նույնն են՝

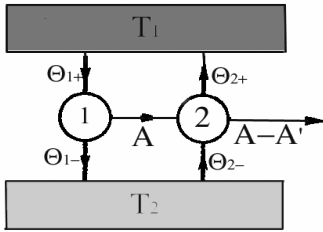
$$Q_1^+ = Q_2^+ : \quad (5.62)$$

Եթե մեքենաները կատարում են միևնույն աշխատանքը՝ $A_1 = A_2$, ապա համաձայն ջերմադինամիկայի առաջին սկզբունքի՝ $Q_1^- = Q_2^-$, հետևաբար մեքենաների ՕԳԳ-երը նույնն են՝ $\eta_1 = \eta_2$:

Ենթադրենք հակառակը՝ առաջին մեքենայի ՕԳԳ-ն ավելի մեծ է, քան երկրորդինը՝ $\eta_1 > \eta_2$: (5.62) պայմանի պահպանման դեպքում, եթե

$\eta_1 > \eta_2$, ապա $A_1 > A_2$ և $Q_2^- > Q_1^-$: Այսինքն երկրորդ մեքենան սառնարանին է փոխանցում ավելի շատ չօգտագործված ջերմաքանակ:

Այժմ առաջին մեքենայի աշխատանքի հաշվին երկրորդ մեքենան աշխատեցնենք որպես սառեցնող, պահպանելով (5.62) պայմանը (նկար



5.19. Կառնոյի թերթնի ապացույցի վերաբերյալ

5.19): Արդյունքը կլինի այն, որ երկրորդ մեքենան ջեռուցիչին, որն այժմ նրա համար սառնարան է, փոխանցում է նույնքան ջերմաքանակ, որքան առաջին մեքենան էր խլել նրանից, այսինքն ջեռուցիչի վիճակը չի փոխվի: Առաջին մեքենան դրական աշխատանք է կատարում, իսկ երկրորդը՝ բացարձակ արժեքով առաջինից փոքր բացասական աշխատանք: Երկու մեքենաների աշխատանքի արդյունքում ստացվում է որոշակի $A - A'$ քանակի

դրական աշխատանքի ավելցուկ: Երկրորդ մեքենան սառնարանից կլանում է ավելի մեծ Q_2^- ջերմաքանակ, քան այն Q_1^- ջերմաքանակը, որ փոխանցել էր նրան առաջին մեքենան: Ջերմաքանակի այդ $Q_2^- - Q_1^-$ տարբերությունն էր հենց ծախսվել $A - A'$ հավելորդային աշխատանքը կատարելու վրա: Ամբողջ պրոցեսի միակ արդյունքը լինում է այն, որ աշխատանքի է վերածվում համակարգի ամենասառը մարմնից՝ սառնարանից վերցված ջերմաքանակը: Մակայն նման պրոցես հնարավոր չէ ջերմադինամիկայի երկրորդ սկզբունքի Կելվինի սահմանման համաձայն: Դա հակասում է նույն օրենքի Պլանկի սահմանմանը ևս, քանի որ պրոցեսի միակ արդյունքն է հանդիսանում ջերմաքանակի փոխակերպումը աշխատանքի:

Հետևաբար մեր ենթադրությունը՝ այն, որ $\eta_1 > \eta_2$, հանգեցրեց սխալ արդյունքի: Այսինքն η_1 -ը չի կարող մեծ լինել η_2 -ից:

Համանման ձևով կապացուցենք նույնը նաև այն դեպքի համար, երբ որպես սառեցնող աշխատեցնենք առաջին մեքենան երկրորդից ստացված աշխատանքի հաշվին: Դրանով իսկ ապացուցվում է Կառնոյի առաջին թերթնը:

5.12

Հիմնվելով Կառնոյի առաջին թեորեմի վրա, մտցվում է ջերմաստիճանի ջերմադինամիկական սանդղակը: Հիմնավորվում է ջերմաստիճանի բացարձակ գրոյի անհասանելիությունը

Մենք արդեն գիտենք, որ ջերմաստիճանի չափման ժամանակ լուրջ դժվարություններ են առաջանում այն պատճառով, որ տարբեր ջերմաչափային մարմինների միջոցով սահմանված ջերմաստիճանային սանդղակները չեն համապատասխանում միմյանց:

Կառնոյի թեորեմը մեզ հուշում է մի հատկության գոյության մասին, որը կախում չունի նյութի տեսակից և կարող է ծառայել որպես անբասիր ջերմաչափային հատկություն ջերմաստիճանային սանդղակ սահմանելու համար: Դա իդեալական ջերմային մեքենայի ՕԳԳ-ի անկախությունն է բանող մարմնի տեսակից:

Եթե բանող մարմինը T_1 ջերմաստիճանում ջեռուցիչից կլանում է Q^+ ջերմաքանակ և T_2 ջերմաստիճանում սառնարանին է փոխանցում Q^- ջերմաքանակ, ապա իրավացի է հետևյալ առնչությունը՝

$$Q^+ / T_1 = Q^- / T_2 , \tag{5.63}$$

կամ $Q^+ / Q^- = T_1 / T_2 :$ (5.64)

Վերջին առնչությունը, որը ճիշտ է ցանկացած նյութի համար, թույլ է տալիս Կառնոյի մեքենան օգտագործելու որպես յուրահատուկ ջերմաչափ: Ճիշտ է, նրանով կորոշվեն ոչ թե ջերմաստիճանները, այլ նրանց հարաբերությունը, սակայն եթե դրանցից մեկին վերագրվի որոշակի թվային արժեք և ընտրվի աստիճանի չափը, ապա դրանով իսկ որոշված կլինի նաև որոնելի ջերմաստիճանը:

Տեսնենք, թե սկզբունքորեն ինչպե՞ս կարելի է Կառնոյի մեքենան օգտագործել որևէ մարմնի ջերմաստճանը չափելու համար: Կառնոյի մեքենայում որպես ջեռուցիչ օգտագործենք եռացող ջուր, իսկ որպես սառնարան՝ հալվող սառույց: Ջերմաստիճանների տարբերությունը ջեռուցիչի և սառնարանի միջև բաժանենք 100 մասի (աստիճանների):

Այժմ իրականացնենք Կառնոյի ցիկլ, որպես բանող մարմին օգտագործելով չափվելիք ջերմաստիճանով մարմինը: Գրենք (5.64) առնչություները իրականացված ցիկլի համար, հաշվի առնելով, որ Q^+ և Q^- մեծությունները հնարավորություն ունենք որոշելու կալորիմետրիայի եղանակով: Այնուհետև մեկ անգամ ևս իրականացնենք Կառնոյի ցիկլ նախկին սառնարանով, սակայն որպես ջեռուցիչ օգտագործելով փորձարկվող մարմինը, կամ օգտագործելով նախկին ջեռուցիչը, որպես սառնարան օգտագործենք փորձարկվող մարմինը: Առաջին դեպքում ցիկլի համար ևս կարող ենք գրել (5.64) առնչությունն, այժմ արդեն հետևյալ տեսքով՝

$$Q^+ / Q^- = T / T_2 : \quad (5.65)$$

Այսպիսով, երեք անհայտ մեծությունների՝ T -ի, T_1 -ի և T_2 -ի որոշման համար ունենք (5.64), (5.65) առնչությունները և մեր կողմից ընդունված $T_2 - T_1 = 100$ առնչությունը: Սրանց համատեղ լուծմամբ կորոշենք մեզ հետաքրքրող մեծությունները, այդ թվում նաև փորձարկվող մարմնի T ջերմաստիճանը:

Նշենք, որ Կառնոյի մեքենայի հատկությունների վրա հիմնված ջերմաստիճանային սանդղակը կոչվում է **ջերմաստիճանների ջերմադինամիկական սանդղակ**, որն առաջարկվել է Կելվինի կողմից և կրում է նրա անունը:

Բնականաբար, ջերմադինամիկական սանդղակի գրոն կլինի այն ջերմաստիճանը, որի դեպքում (5.63) բանաձևում $Q^- = 0$: Այդ դեպքում Կառնոյի մեքենայի ՕԳ-Գ-ն հավասար կլինի մեկի: Հետևաբար բացասական ջերմաստիճաններ չեն կարող լինել, որովհետև ՕԳ-Գ-ն չի կարող մեծ լինել մեկից: Դեռ ավելին՝ ջերմադինամիկայի երկրորդ սկզբունքի համաձայն ջերմային մեքենայի ՕԳ-Գ-ն չի կարող հավասարվել մեկի, քանի որ հնարավոր չէ ջեռուցիչից ստացված ջերմաքանակն ամբողջությամբ ձևափոխել աշխատանքի: Ուստի՝

ջերմաստիճանի բացարձակ գրոն անհասանելի է:

5.13

ԲԱՑԱՍԱԿԱՆ ՋԵՐՄԱԴԻՆԱՄԻԿԱԿԱՆ ՋԵՐ-ՍԱՍՏԻՃԱՆՆԵՐ

Քննարկվում է բացասական ջերմաստիճանիկական ջերմաստիճանի իմաստը

Բացարձակ ջերմաստիճանի մոլեկուլային-կինետիկ սահմանումը բացառում է բացասական ջերմաստիճանների գոյության հնարավորությունը: Սակայն գիտության մեջ, առանձնապես քվանտային համակարգերի հետազոտման ժամանակ, հաճախ օգտագործվում է **բացասական ջերմաստիճան** հասկացությունը: Քվանտային համակարգերը նրանք են, որոնցում էներգիան քվանտացվում է և կարող է ընդունել միայն դիսկրետ արժեքներ: Մենք ևս կարող ենք գոնե սկզբունքորեն մեկնաբանել բացասական ջերմաստիճանների ֆիզիկական իմաստը, եթե օգտվենք Բոլցմանի բաշխման (4.25) բանաձևից, որն ստացվել է համասեռ ձգողական դաշտում ըստ բարձրության մթնոլորտի մոլեկուլների բաշխման համար

$$n = n_0 e^{-E/kT} :$$

Այն թույլ է տալիս ջերմաստիճանին ձևականորեն ստանալ ոչ միայն դրական, այլ նաև բացասական արժեքներ:

Ներկայացնենք այն այսպես՝

$$T = - \frac{E}{k \ln \frac{n}{n_0}} : \tag{5.66}$$

Այս առնչությունից երևում է, որ $n < n_0$ դեպքում T ջերմաստիճանը միշտ դրական է: Սովորական մոլեկուլային համակարգերում դա միշտ այդպես է՝ որովհետև մասնիկներն առավելապես զբաղեցնում են նվազագույն էներգետիկ մակարդակները: Մասնավորապես, հենց այդ իրավիճակն է իրականանում մթնոլորտի հավասարկշռության դեպքում, որին և վերաբերում է Բոլցմանի օրենքը:

Սակայն որոշ քվանտային համակարգերում կարելի է ստեղծել պայմաններ, որ իրականանա $n > n_0$ պայմանը: (5.66)-ից երևում է, որ նման դեպքերում ջերմաստիճանը կլինի բացասական: Այդպիսի համակարգեր ներկայումս լայնորեն կիրառվում են գիտության մեջ և

տեխնիկայում: Դրանք լույսի օպտիկական քվանտային գեներատորները (*լազերներ*) և քվանտային ուժեղացուցիչներն են (*մազերներ*): Այդ համակարգերն ստացվում են այսպես՝ արտաքինից հաղորդվող էներգիայի հաշվին էլեկտրոններն ատոմներում և մոլեկուլներում տեղաբաշխվում են ավելի բարձր էներգետիկ մակարդակներում (գրգռվում են): Դրանք անկայուն համակարգեր են, ուստի էլեկտրոնները միաժամանակ անցնելով ստորին էներգետիկ մակարդակ, էներգիա են ճառագայթում: Նման համակարգերում վերին էներգետիկ մակարդակներում մասնիկների թիվն ավելի մեծ է, քան ստորին էներգետիկ մակարդակներում՝ $n > n_0$, հետևաբար (5.66) բանաձևի համաձայն նրանց ջերմաստիճանները բացասական են:

Ստացվում է հակասական պատկեր: Սովորական համակարգերին էներգիա հաղորդելիս, մեզ հայտնի մեխանիզմով աճում է համակարգի ջերմաստիճանը: Իսկ քվանտային համակարգերին էներգիայի հաղորդումը համարժեք է նրանց ատոմների վերին էներգետիկ մակարդակներում առկա էլեկտրոնների թիվն ավելացնելուն, որի հետևանքով նրանց բացասական ջերմաստիճանն էլ ավելի է նվազում: Ընդ որում, մոլեկուլային ֆիզիկայի տեսանկյունով հակասական է նաև այն, որ դրական ջերմաստիճան ունեցող նյութի լրիվ էներգիան զգալիորեն ավելի փոքր է, քան այն նյութինը, որը քվանտային տեսանկյունով ունի բացասական ջերմաստիճան:

Բացասական ջերմաստիճանների ունակ քվանտային համակարգերը չպետք է ունենան մոլեկուլների շարժմամբ պայմանավորված էներգիա:

Նշենք նաև, բացասական ջերմաստիճաններով համակարգերը խիստ անկայուն են, քանի որ այդ վիճակում նրանք օժտված են առավելագույն էներգիայով, ուստի ձգտում են արագորեն անցնել նվազ էներգիայով վիճակի, այդ ընթացքում ճառագայթելով էներգիա: Հենց այդ երևույթն է օգտագործվում քվանտային գեներատորներում և ուժեղացուցիչներում:

5.14

ԿԱՌՆՈՅԻ ԵՐԿՐՈՐԴ ԹԵՈՐԵՄԸ: ԿԼԱՌՈՒ- ՋԻՌԻՍԻ ԱՆՀԱՎԱՍԱՐՈՒԹՅՈՒՆԸ: ԷՆՏՐՈ- ՊԻԱ: ՋԵՐՍԱԴԻՆԱՍԻԿԱՅԻ ԵՐԿՐՈՐԴ ՍԿԶԲՈՒՆՔԸ

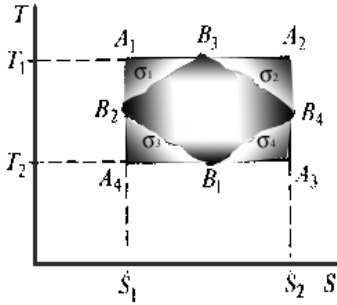
Ապացուցվում է Կառնոյի երկրորդ թեորեմը, այն է՝ Կառնոյի ցիկլով աշխատող ոչ դարձելի ջերմային մեքենայի ՕԳԳ-ն փոքր է դարձելի մեքենայի ՕԳԳ-ից: Ներկայացվում է և հիմնավորվում Կլաուզիուսի անհավասարությունը: Էնտրոպիան դիտարկվում է նոր տեսանկյունով: Սահմանվում է ջերմադինամիկայի երկրորդ սկզբունքի համապարփակ ձևակերպումը՝ էնտրոպիայի աճման օրենքը

Կառնոյի երկրորդ թեորեմը հետևյալն է՝

Կառնոյի ցիկլով աշխատող ոչ դարձելի մեքենայի ՕԳԳ-ն փոքր է նույն ցիկլով աշխատող դարձելի մեքենայի ՕԳԳ-ից, եթե նրանց ջեռուցիչը և սառնարանը նույնն են:

Կառնոյի առաջին թեորեմի նման սրա ապացույցը ևս իրականացնենք հակառակ պնդմամբ: Ենթադրենք, որ ոչ դարձելի մեքենայի ՕԳԳ-ն ավելի մեծ է, քան դարձելի մեքենայինը: Նույն դատողություններով, ինչպես Կառնոյի առաջին թեորեմի ապացույցի ժամանակ, ոչ դարձելի մեքենան աշխատեցնենք ուղիղ ընթացքով, դարձելին՝ հակառակ: Համանման դատողություններով կապացուցենք, որ մեր ենթադրությունը ճիշտ չէ՝ ոչ դարձելի մեքենայի ՕԳԳ-ն չի կարող մեծ լինել դարձելի մեքենայի ՕԳԳ-ից, եթե նրանք աշխատում են նույն ցիկլով: Նույն դատողություններով կփխտենք նաև հակառակ պնդման հնարավորությունը:

Այժմ ապացուցենք, որ Կառնոյի դարձելի ցիկլի ՕԳԳ-ն մեծ է ցանկացած այլ դարձելի ցիկլի ՕԳԳ-ից, որում առավելագույն և նվազագույն ջերմաստիճանները հավասար են Կառնոյի ցիկլի ջեռուցիչի և սառնարանի ջերմաստիճաններին համապատասխանաբար: Ապացուցման համար օգտվենք T , S փոփոխականներով ցիկլից



5.20. Կառնոյի երկրորդ թերթեմի ապացույցի վերաբերյալ

(նկար 5.20): Թերթեմի պայմաններին բավարարող Կառնոյի ցիկլից տարբեր դարձելի ցիկլը դիագրամի վրա կպատկերվի $A_1A_2A_3A_4$ ուղղանկյան մեջ ներփակված փակ կորով որը շոշափում է A_1A_2 և A_3A_4 ուղիղներին: Ջերմադինամիկայի առաջին սկզբունքի արտահայտությունը ինտեգրենք ցիկլով, կստանանք՝

$$\oint \delta Q = \oint TdS = \oint dU + \oint dA = A,$$

քանի որ $\oint dU = 0$:

Տվյալ դեպքում Կառնոյի ցիկլի համար ունենք՝

$$A_k = \oint TdS = T_1 \int_{A_1}^{A_2} dS + T_2 \int_{A_3}^{A_4} dS = T_1(S_2 - S_1) + T_2(S_1 - S_2) = (T_1 - T_2)(S_2 - S_1):$$

Ծախսված ջերմաքանակն է՝

$$Q_K^+ = \int_{A_1}^{A_2} T_1 dS = T_1(S_2 - S_1),$$

ուստի Կառնոյի ցիկլի ՕԳԳ-ն կլինի՝

$$\eta_K = \frac{A_K}{Q_K^+} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1},$$

ինչպես և ստացել էինք նախկինում:

Մյուս մեքենայի համար, որի ցիկլը պարփակված է Կառնոյի ցիկլի ուղղանկյան մեջ, կստանանք՝

$$A = \int TdS = \sigma = (T_1 - T_2)(S_2 - S_1) - \sigma_1 - \sigma_2 - \sigma_3 - \sigma_4 = A_K - \Delta_{1234}:$$

$\Delta_{1234} = \sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3 + \sigma_4$ (σ -ով նշանակված են նկարում պատկերված մակերեսները):

Այս մեքենայի ստացած ջերմաքանակը՝

$$Q^+ = \int TdS = \sigma = T_1(S_2 - S_1) - \sigma_1 - \sigma_4 = Q_K^+ - \Delta_{14}, \quad \Delta_{14} = \sigma_1 + \sigma_4,$$

ուստի՝

$$\eta = \frac{A}{Q^+} = \frac{A_K - \Delta_{1234}}{Q_K^+ - \Delta_{14}} :$$

Հաշվի առնելով, որ $A_K = \eta_K Q_K^+$, այս արտահայտությունը կձևափոխենք հետևյալ տեսքի՝

$$\begin{aligned} \eta &= \frac{\eta_K Q_K^+ - \Delta_{14} - \Delta_{23}}{Q_K^+ - \Delta_{14}} = \frac{\eta_K (Q_K^+ - \Delta_{14}) + \eta_K \Delta_{14} - \Delta_{14} - \Delta_{23}}{Q_K^+ - \Delta_{14}} = \\ &= \eta_K - \frac{\Delta_{14}(1 - \eta_K)}{(Q_K^+ - \Delta_{14})} - \frac{\Delta_{23}}{(Q_K^+ - \Delta_{14})}, \quad \Delta_{23} = \sigma_2 + \sigma_3, \end{aligned}$$

որից հետևում է, որ $\eta \leq \eta_K$:

$\eta = \eta_K$ արտահայտությունը ստացվում է միայն այն դեպքում, երբ $\Delta_{14} = 0$, $\Delta_{23} = 0$, այսինքն՝ երբ դիտարկվող ցիկլը հանդիսանում է Կառնոյի ցիկլ:

Դրանով իսկ թերեմն ապացուցված է:

Այժմ գրենք Կառնոյի երկրորդ թերեմնի մաթեմատիկական արտահայտությունը՝

$$1 + \frac{Q^-}{Q^+} \leq 1 - \frac{T_2}{T_1}, \quad (5.67)$$

կամ, որ նույնն է՝

$$Q^- / Q^+ \leq -T_2 / T_1 : \quad (5.68)$$

Այս անհավասարության մեջ (-) նշանը հաշվի է առնում, որ Q^+ -ի և Q^- -ի նշանները տարբեր են: (5.68) առնչությունը, գրված հետևյալ տեսքով՝

$$Q^+ / T_1 + Q^- / T_2 \leq 0 \quad (5.69)$$

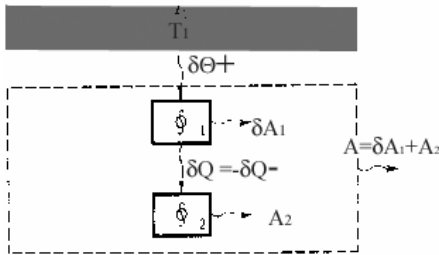
կոչվում է **Կլազիուսի անհավասարություն** Կառնոյի ցիկլի համար:

Բնականաբար, հավասարության նշանը վերաբերվում է դարձելի ցիկլին:

Այժմ ընդհանրացնենք ստացված արդյունքը կամայական ցիկլերի համար և ապացուցենք, որ բոլոր դեպքերում հավասարության նշանը վերաբերվում է դարձելի ցիկլերին:

Քննարկենք նկար 5.21-ում պատկերված ջերմային մեքենայի աշխատանքի սկզբունքը:

Կառնոյի ցիկլով աշխատող 1 դարձելի մեքենան T_1 ջերմաստիճանով ջերմային ռեզերվուարից պարբերաբար կլանում է δQ^+ ջերմաքանակ, ցիկլի ընթացքում կատարում է δA_1 աշխատանք և T ջերմաստիճանում δQ ջերմաքանակ է փոխանցում 2 ցիկլի մեքենային, որը կարող է աշխատել և դարձելի, և ոչ դարձելի ցիկլով: Այն կատարում



5.21. Կլաուզիուսի անհավասարության ապացույցի վերաբերյալ

է մեկ ցիկլ: T ջերմաստիճանն ընդհանուր առմամբ հաստատուն չէ և կախված է 2 մեքենայում ընթացող պրոցեսներից և նրա շրջակայքի հատկություններից: 2 մեքենան իր ցիկլի ընթացքում կատարում է A_2 աշխատանք: 1 մեքենայի ցիկլի տևողությունն անհամեմատ փոքր է 2 մեքենայի ցիկլի տևողությունից, ուստի T ջերմաստիճանը կարելի է համարել հաստատուն 1 մեքենայի մեկ ցիկլի ընթացքում:

1 դարձելի մեքենայի աշխատանքը մեկ ցիկլի ընթացքում կլինի՝

$$\begin{aligned} \delta A_1 &= \delta Q^+ \left(1 - \frac{T}{T_1} \right) = \delta Q^+ \frac{T}{T_1} \left(\frac{T_1}{T} - 1 \right) = \\ &= -\delta Q^- \left(\frac{T_1}{T} - 1 \right) = \delta Q \left(\frac{T_1}{T} - 1 \right) \end{aligned} \quad (5.70)$$

որտեղ հաշվի է առնված (5.68) հավասարումը, որում 1 դարձելի մեքենայի համար վերցված է հավասարության նշան: δQ -ն ջերմաքանակ է, որը պետք է ունենա դրական նշան, եթե այն ներհոսում է 2

մեքենայի մեջ: 2 մեքենայի կատարած աշխատանքը մեկ ցիկլի ընթացքում (5.51) բանաձևի համաձայն կլինի՝

$$A_2 = \oint \delta Q : \quad (5.71)$$

Երկու մեքենաների համատեղ աշխատանքը 2 մեքենայի մեկ ցիկլի ընթացքում կլինի՝

$$A = \oint \delta A_1 + A_2 = \oint (\delta A_1 + \delta Q) = T_1 \oint \frac{\delta Q}{T} : \quad (5.72)$$

$\oint \delta A_1$ ինտեգրալում նկատի է առնված 1 մեքենայի բազմաթիվ ցիկլերով ինտեգրումը, որոնց տևողությունների գումարը հավասար է 2 մեքենայի մեկ ցիկլի տևողությանը:

$\oint (\delta A_1 + \delta Q)$ ինտեգրալում նկատի է առնվում 2 մեքենայի մեկ ցիկլով ինտեգրումը, ընդ որում (5.72) բանաձևի համաձայն A_2 -ն արտահայտված է δQ -ով:

Կելվինի սկզբունքի համաձայն երկու մեքենաներից բաղկացած համակարգի աշխատանքի միակ արդյունքը չի կարող հանդիսանալ միայն աշխատանքի կատարումը: Դիտարկվող համակարգում չի նախատեսված ջերմաքանակի արտահոսք համակարգից (նկարում կետագծերով նշված տիրույթից): Հետևաբար, տվյալ համակարգի գործունեության միակ հնարավորությունը աշխատանքի ներհոսքն է համակարգի մեջ արտաքինից կամ ծայրահեղ դեպքում՝ համակարգի կողմից կատարված աշխատանքի գրո լինելը՝ $A \leq 0$:

(5.72)-ի համաձայն այս անհավասարությունը կունենա հետևյալ տեսքը՝

$$\oint \delta Q/T \leq 0, \quad (5.73)$$

բանի որ $T_1 = const > 0$: Այն վերաբերվում է 2 մեքենայի իրագործած ցիկլերին, կոչվում է **Կլաուզիուսի անհավասարություն** և ճիշտ է ցանկացած ցիկլի համար:

Այժմ ապացուցենք, որ դարձելի մեքենայի համար (5.73)-ում պետք է վերցնենք հավասարության նշան: Դիցուք 2 մեքենան դարձելի է և (5.73)-ում ճիշտ է անհավասարության նշանը, այսինքն՝

$$A < 0 : \quad (5.74)$$

Սակայն եթե 2 մեքենան դարձելի է, ապա դարձելի է համակարգի ամբողջությամբ, քանի որ 1 մեքենան դարձելի է ըստ սահմանման: Հետևաբար համակարգը կարելի է շրջել և այդ դեպքում $A > 0$, որը հակասում է Կելվինի սկզբունքին: Հետևաբար (5.74) պայմանը հնարավոր չէ, ուստի մնում է միայն հավասարության նշանը: Հետևաբար՝

կառուցիուսի անհավասարության մեջ հավասարության նշանը վերաբերվում է դարձելի պրոցեսներին, իսկ անհավասարության նշանը՝ ոչ դարձելիներին:

Եվ այսպես՝ դարձելի պրոցեսների համար (5.73) առնչությունն ունի հետևյալ տեսքը՝

$$\oint \delta Q/T = 0: \quad (5.75)$$

Հետևաբար ինտեգրալի տակի մեծությունը լրիվ դիֆերենցիալ է՝

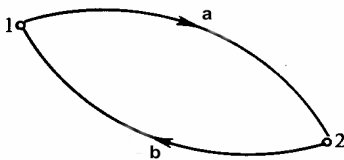
$$\delta Q/T = dS, \quad (5.76)$$

որտեղ S –ը էնտրոպիան է :

Սրանով իսկ իդեալական գազի էնտրոպիայի բանաձևն ընդհանրացվում է կամայական դեպքի համար:

Էնտրոպիայի ֆիզիկական իմաստի մեր նախկին վերլուծությունները կիրառելի են նաև ընդհանուր դեպքում: Մասնավորապես՝ Բուլցմանի առնչությունը ճիշտ է ոչ միայն իդեալական գազերի, այլ կամայական մոլեկուլային համակարգի համար:

Այժմ դարձյալ քննարկենք ջերմադինամիկայի երկրորդ սկզբունքը, որի ստորև բերված ձևակերպումը հայտնի է նաև ***էնտրոպիայի աճման օրենք*** անվան տակ:



5.22. Էնտրոպիայի աճման օրենքի ապացույցի վերաբերյալ

Դիցուք փակ համակարգը որևէ պրոցեսում 1 վիճակից անցնում է 2 վիճակին (նկար 5.22): Համակարգը դարձելի պրոցեսով դարձյալ վերադարձնենք 1 վիճակին: Այդ ընթացքում, իհարկե,

կարիք կլինի խախտել համակարգի մեկուսացումը: Արդյունքում

կարիք կլինի խախտել համակարգի մեկուսացումը: Արդյունքում

կատացվի ցիկլիկ պրոցես, որի նկատմամբ կարելի է կիրառել Կլաուզիուսի (5.73) անհավասարությունը՝

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = \int_{1a}^2 \frac{\delta Q}{T} + \int_{2b}^1 \frac{\delta Q}{T} \leq 0 : \quad (5.77)$$

$1 \Rightarrow 2$ ուղիով անցման ժամանակ համակարգը մեկուսացված էր, հետևաբար $\delta Q = 0$ և $1a2$ սահմաններով ինտեգրալը հավասար է զրոյի: Մյուս կողմից՝ 2 վիճակից 1 վիճակին դարձելի անցման դեպքում ինտեգրալի տակի արտահայտության համար (5.76) առնչության համաձայն կարելի է համարել, որ $(\delta Q/T) = dS$: Ուստի (5.77)-ից ստանում ենք՝

$$\int_{2b}^1 \delta Q/T = \int_2^1 dS = S_1 - S_2 \leq 0,$$

կամ՝ $S_2 \geq S_1$: (5.78)

Սա նշանակում է, որ *փակ համակարգի՝ S_1 էնտրոպիայով 1 վիճակից S_2 էնտրոպիայով 2 վիճակին անցման ժամանակ էնտրոպիան կամ աճում է, կամ մնում է նույնը*: Դա հենց ջերմադինամիկայի երկրորդ սկզբունքի արտահայտությունն է: Այլ կերպ՝

մեկուսացված համակարգերում ընթացող պրոցեսներում էնտրոպիան չի նվազում:

Չմեկուսացված համակարգերում ընթացող պրոցեսի բնույթից կախված էնտրոպիան կարող է և՛ աճել, և՛ նվազել, և՛ մնալ անփոփոխ:

Էական է այն հանգամանքը, որ մեկուսացված համակարգերում ***էնտրոպիան չի փոխվում*** միայն դարձելի պրոցեսների դեպքում, իսկ ոչ դարձելի պրոցեսներում այն ***աճում է***:

Քանի որ ինքն իրեն թողնված մեկուսացված համակարգում, որպես կանոն, ընթանում են միայն ոչ դարձելի պրոցեսներ, ուստի՝

փակ համակարգի էնտրոպիան միշտ աճում է, մինչև ջերմադինամիկական հավասարակշռության հաստատումը:

Սա ջերմադինամիկայի երկրորդ սկզբունքի մեր վերջին ձևակերպումն էր, ուստի ամփոփենք՝

Ջերմադինամիկայի առաջին սկզբունքը նկարագրում է քանակական կապը համակարգը բնութագրող մեծությունների միջև համակարգի վիճակի զանազան փոփոխությունների դեպքում, սակայն չի նշում այդ փոփոխությունների ուղղությունը, իսկ երկրորդ սկզբունքը ցույց է տալիս համակարգում ընթացող պրոցեսների ուղղությունը, եթե նրանք պետք է ընթանան, կամ փոփոխությունների բացակայությունը, եթե նրանք չեն կարող տեղի ունենալ:

Եվ այսպես՝ ջերմադինամիկայի երկրորդ սկզբունքի համաձայն տիեզերքը ձգտում է ջերմային հավասարակշռության, որի դեպքում բոլոր մարմինների ջերմաստիճանները կհավասարվեն և կդադարեն բոլոր պրոցեսները, այսինքն՝ շարժման բոլոր ձևերը, բացառությամբ միկրոմասնիկների անկանոն ջերմային շարժումների: Նման իրավիճակը Կլաուզիուսի կողմից 19-րդ դարի կեսերին որակավորվել է որպես տիեզերքի **“ջերմային մահ”**: Նման եզրահանգման համար հիմք է հանդիսացել ջերմադինամիկայի երկրորդ սկզբունքի վիճակագրական մեկնաբանումը, համաձայն որի մեկուսացված ջերմադինամիկական համակարգի էնտրոպիան միայն աճում է, կամ մնում անփոփոխ և ժամանակի ընթացքում պետք է որ հասնի իր առավելագույն արժեքին, դրանով իսկ պատճառ հանդիսանալով բոլոր պրոցեսների վերացման:

Ժամանակակից գիտական եզրահանգումների համաձայն տիեզերքի **“ջերմային մահվան”** վարկածը սխալ է առնվազն հետևյալ պատճառներով՝

- ջերմադինամիկայի երկրորդ սկզբունքի կիրառումն իրավասու չէ տիեզերքի մման բարդ և անասհման համակարգի նկատմամբ, քանզի այն հաստատված է էմպիրիկ եղանակով միայն երկրագնդի վրա գտնվող փակ համակարգերի համար;
- տիեզերքը ոչ ստացիոնար համակարգ է, անընդհատ ընդարձակվում է և նրա զարգացման վրա ազդում են գրավիտացիոն դաշտերը, որի պատճառով նյութի բաշխումը տիեզերքում ամենահավանականը չէ, ուստի չի համապատասխանում էնտրոպիայի առավելագույն արժեքին:

5.15

Քննարկվում են հիմնական ջերմադինամիկական պոտենցիալները՝ էնթալպիան, ազատ էներգիան, Գիբբսի ջերմադինամիկական պոտենցիալը: Ներկայացվում են Մաքսվելի առնչությունները

Ջերմադինամիկական պոտենցիալներ են անվանվում վիճակի ֆունկցիաները:

Գոյություն ունեն բազմաթիվ ջերմադինամիկական պոտենցիալներ, քանի որ եթե հայտնի է նրանցից մեկը, ապա նրա կամայական ֆունկցիա ևս հանդիսանում է վիճակի ֆունկցիա: Դասընթացի շարադրման ընթացքում մենք արդեն ծանոթացել ենք մի շարք ջերմադինամիկական պոտենցիալների հետ, որոնք նկարագրում են համակարգի վիճակը: Դրանք են ճնշումը (P), ծավալը (V), ջերմաստիճանը (T), ներքին էներգիան (U), էնթալպիան (H), էնտրոպիան (S):

$\delta Q = TdS$ առնչության հաշվառմամբ ջերմադինամիկայի առաջին սկզբունքը՝

$$\delta Q = dU + PdV, \quad (5.79)$$

կարող ենք արտագրել այսպես՝

$$TdS = dU + PdV : \quad (5.80)$$

Հաշվի առնելով, որ էնթալպիան՝ $H = U + PV$, արտաքսելով U - ն, կստանանք՝

$$dH = TdS + VdP : \quad (5.81)$$

Քանի որ $TdS = \delta Q$, ապա հաստատուն ճնշման դեպքում՝ $dH = \delta Q$: Այսինքն՝

էնթալպիան վիճակի ֆունկցիա է, որի աճը քվազիհավասարակշիռ իզոբար պրոցեսներում հավասար է համակարգի կողմից ստացված էներգիային:

Այդ պատճառով էնթալպիային անվանում են նաև **ջերմային ֆունկցիա** կամ **ջերմապարունակություն**:

Բացի վերոհիշյալներից, բազմաթիվ այլ վիճակի ֆունկցիաներից ջերմադինամիկայում արժեքավոր են համարվում մի քանիսը միայն: Դրանց թվում է Հելմհոլցի կողմից մտցված **ազատ էներգիա** ջերմադինամիկական պոտենցիալը:

(5.80)-ը արտագրենք այսպես՝

$$\delta A = PdV = -dU + TdS :$$

Նշանակենք՝

$$F = U - TS \tag{5.82}$$

և անվանենք այն **ազատ էներգիա**:

Իզոթերմ պրոցեսի համար կարող ենք գրել՝

$$\delta A = -d(U - TS) = -dF : \tag{5.83}$$

Այսպիսով՝

իզոթերմ պրոցեսում համակարգի կողմից կատարված անվերջ փոքր աշխատանքը վիճակի ֆունկցիա է և հավասար է ազատ էներգիայի փոփոխությանը հակառակ նշանով:

Պարզ է, որ ազատ էներգիան վիճակի ֆունկցիա է, քանի որ այն (5.82)-ի համաձայն կախված է մի մեծությունից, որը վիճակի ֆունկցիա է:

Իզոթերմ պրոցեսների համար ազատ էներգիան պոտենցիալ էներգիայի դեր է խաղում, քանի որ նրա փոփոխությունը հակառակ նշանով հավասար է կատարված աշխատանքին:

Շեշտենք՝ իզոթերմ պրոցեսներում միայն; ցանկացած այլ պրոցեսում ազատ էներգիան այդ դերը չունի:

5.82-ից հետևում է, որ $U = F + TS$, այսինքն ջերմադինամիկական համակարգի ներքին էներգիան իզոթերմ պրոցեսներում բաղկացած է երկու բաղադրիչներից՝ F ազատ էներգիայից և TS -ից, որը կոչվում է **կապված էներգիա**: Դա համակարգի ներքին էներգիայի այն մասն է, որը չի կարող վերածվել աշխատանքի:

Ջերմադինամիկայում լայն կիրառում ունի նաև **Գիբբսի ջերմադինամիկական պոտենցիալը**՝

$$G = F + PV = H - TS : \tag{5.84}$$

(5.82)-ի և (5.84)-ի դիֆերենցիալների համար կարող ենք գրել՝

$$dF = -SdT - PdV ; \quad (5.85)$$

$$dG = -SdT + VdP ; \quad (5.86)$$

(5.80), (5.81), (5.85) և (5.86) առնչությունները հուշում են ներքին էներգիան, էնթալպիան, ազատ էներգիան և Գիբբսի պոտենցիալը դիտել որպես ֆունկցիաներ հետևյալ արգումենտներից՝

$$U = U(S, V); \quad H = H(S, P); \quad F = F(T, V); \quad G = G(T, P): \quad (5.87)$$

Այս բնույթի առնչությունները ներմուծել է Գիբբսը և հիմնավորել, որ դրանք շատ ավելի հարուստ տեղեկատվություն են պարունակում նյութի վիճակի վերաբերյալ, քան վիճակի թերմիկական կամ կալորիական հավասարումները: Իրոք՝ (5.87)-ից ստանում ենք՝

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S dV,$$

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_P dS + \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_S dP,$$

$$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T dV,$$

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T dP:$$

Այս առնչությունների համեմատումը (5.80) -ի, (5.81) -ի, (5.85) -ի և (5.86) -ի հետ տալիս է՝

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V, \quad P = - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S; \quad (5.87)$$

$$T = \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_P, \quad V = \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_S; \quad (5.88)$$

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V, \quad P = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T; \quad (5.89)$$

$$S = - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P, \quad V = \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T: \quad (5.90)$$

Նշենք արտաձված հավասարումների երկու հետևանքներ:

(5.82)-ից և (5.84)-ից հետևում է, որ $U = F + TS$, $H = G + TS$:

Այստեղ տեղադրելով էնտրոպիայի արտահայտությունը (5.89) և (5.90) բանաձևերից, ստանում ենք՝

$$U = F - T \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V ; \quad (5.91)$$

$$H = G - T \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P ; \quad (5.92)$$

Այս հավասարումները կոչվում են **Գիբբսի-Հելմհոլցի հավասարումներ**։ Սրանց օգտակարությունն ակնհայտ է՝ հաճախ, օրինակ, հեշտ է լինում որոշել ազատ էներգիան այնպիսի գոմարելիի ճշտությամբ, որը կախված է ջերմաստիճանից: Դա կարելի է անել համակարգի կողմից կատարված իզոթերմ աշխատանքը հաշվելով: Այդ դեպքում (5.91) առնչությունը թույլ է տալիս նույն անորոշությամբ որոշել նաև համակարգի ներքին էներգիան:

Եթե հայտնի է $U = U(S, V)$ ֆունկցիան, ապա այն դիֆերենցելով ըստ S -ի և V -ի, կարող ենք որոշել համակարգի ջերմաստիճանը և ճնշումը, այսինքն սպառնիչ տեղեկություններ ստանալ համակարգի ջերմային հատկությունների վերաբերյալ: Նույնը կարելի է անել մյուս երեք կանոնիկական հավասարումների միջոցով:

Դիֆերենցելով (5.87) առնչությունները, կստանանք՝

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S = \frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V}, \quad \left(\frac{\partial P}{\partial S} \right)_V = - \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial S} :$$

Դիֆերենցման կարգի փոփոխման թեորեմի համաձայն, կարող ենք գրել՝

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S = - \left(\frac{\partial P}{\partial S} \right)_V ; \quad (5.93)$$

Նույն ձևով՝

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_P ; \quad (5.94)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V; \quad (5.95)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P; \quad (5.96)$$

Նման առնչությունները կոչվում են **Մաքսվելի առնչություններ**: Սրանք հաճախ օգտագործվում են համակարգի ջերմադինամիկական հավասարակշռության ժամանակ նրա պարամետրերի միջև եղած կապը որոշելու համար:

Դիտարկենք իզոթերմ քվազիհավասարակշիռ պրոցես: (5.81) հավասարումը բաժանելով dP -ի, կստանանք՝

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T + V, \quad (5.96a)$$

կամ, (5.96) հավասարման հաշվառմամբ՝

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P; \quad (5.96b)$$

5.16

ՋԵՐՄԱԴԻՆԱՄԻԿԱԿԱՆ ՀԱՎԱՍԱՐԱԿԵՌՈՒԹՅԱՆ ՊԱՅՄԱՆՆԵՐԸ

Քննարկվում են ջերմադինամիկական հավասարակշռության պայմանները զանազան ջերմադինամիկական համակարգերի համար՝ հաստատուն ճնշումով և էնտրոպիայով, հաստատուն ծավալով և էնտրոպիայով, հաստատուն ծավալով և ջերմաստիճանով, հաստատուն ճնշումով և ջերմաստիճանով: Ձևակերպվում է Լե-Շատելյե-Բրաունի սկզբունքը

Ադիաբատորեն մեկուսացված համակարգի կայուն հավասարակշռությունը հաստատվում է առավելագույն էնտրոպիայի դեպքում: **Գիբբսի** կողմից մշակվել են մեկուսացված համակարգերի ջերմադինամիկական կայունության հետևյալ ընդհանուր պայմանները՝

- *համակարգի վիճակի բոլոր հնարավոր փոփոխությունների դեպքում, որոնք չեն ազդում նրա էներգիայի վրա, էնտրոպիայի փոփոխությունը կամ բացակայում է, կամ բացասական է;*
- *համակարգի վիճակի բոլոր հնարավոր փոփոխությունների դեպքում, որոնք չեն ազդում նրա էնտրոպիայի վրա, էներգիայի փոփոխությունը կամ բացակայում է, կամ դրական է:*

Հաստատուն ծավալով և էնտրոպիայով համակարգի կայունության չափանիշները: Կլաուզիուսի (5.73) անհավասարությունը, (5.77) – ի հաշվառմամբ, համակարգում ինքնաբերաբար ընթացող անվերջ փոքր ոչ դարձելի պրոցեսի համար ունի հետևյալ տեսքը՝

$$\delta Q < TdS: \quad (5.97)$$

Հաշվի առնենք ջերմադինամիկայի առաջին սկզբունքը՝

$$dU + PdV - TdS < 0: \quad (5.98)$$

Եթե $dS = 0$ և $dV = 0$, ապա՝ $dU < 0$: (5.99)

Այսինքն՝ համակարգում ինքնաբերաբար կարող են ընթանալ այն պրոցեսները, որոնք փոքրացնում են ***ներքին էներգիան***: Հետևաբար, ***մնան պրոցեսները կայուն են ներքին էներգիայի նվազագույն արժեքի դեպքում***:

Հաստատուն ճնշումով և էնտրոպիայով համակարգի կայունության չափանիշները: Այս պրոցեսի համար (5.98) առնչությունը կգրվի այսպես՝

$$d(U + PV) < 0: \quad (5.100)$$

Այսինքն՝ համակարգում ինքնաբերաբար կարող են ընթանալ այն պրոցեսները, որոնք փոքրացնում են ***էնթալպիան***: Հետևաբար, ***մնան պրոցեսները կայուն են էնթալպիայի նվազագույն արժեքի դեպքում***:

Հաստատուն ծավալով և ջերմաստիճանով համակարգի համար (5.98) առնչությունը կգրվի այսպես՝

$$d(U - TS) < 0: \quad (5.101)$$

Այսինքն՝ համակարգում ինքնաբերաբար կարող են ընթանալ այն պրոցեսները, որոնք փոքրացնում են ***ազատ էներգիան***: Հետևաբար,

նման պրոցեսները կայուն են ներքին էներգիայի նվազագույն արժեքի դեպքում:

Հաստատուն ջերմաստիճանով և ճնշումով համակարգի համար,

հաշվի առնելով, որ $dT = 0$, $dP = 0$, (5.98) առնչությունը կգրենք այսպես՝

$$dG < 0 : \quad (5.102)$$

Այսինքն՝ համակարգում ինքնաբերաբար կարող են ընթանալ այն պրոցեսները, որոնք փոքրացնում են *ջերմադինամիկական պոտենցիալը*: Հետևաբար, *նման պրոցեսները կայուն են ջերմադինամիկական պոտենցիայի նվազագույն արժեքի դեպքում:*

Համակարգի կայունությունն ապահովվում է նրանով, որ երբ այն դուրս է գալիս հավասարակշռության վիճակից, նրանում առաջանում են գործոններ, որոնք ձգտում են համակարգը վերադարձնել կայուն վիճակի: Էլեկտրադինամիկայում, օրինակ, այդ դրույքը հայտնի է ***Լենցի կանոն*** անվան տակ: Ջերմադինամիկայում այդ սկզբունքը սահմանել են ***Լե-Շատելյեն և Բրաունը***՝

եթե կայուն ջերմադինամիկական հավասարակշռության վիճակում գտնվող համակարգի վրա ազդում են արտաքին գործոններ, որոնք ձգտում են այն դուրս բերել այդ վիճակից, ապա համակարգում առաջանում են գործոններ, որոնք ձգտում են վերացնել արտաքին գործոնների առաջացրած փոփոխությունները:

ՎԱՆ-ԴԵՐ-ՎԱՍԼՍԻ ԳԱՁ

Իդեալական գազի մոդել է միմյանց հետ չփոխազդող քառասյուն-րեն շարժվող առաձգական գնդիկներից բաղկացած համակարգը, որոնց ծավալները կարելի է անտեսել: Եթե հաշվի չառնենք այս սահմանափակումները, գնդիկներին վերագրենք սեփական ծավալներ և փոխադարձ ձգողության ուժեր, ապա կհանգենք իրական գազի մոդելին:

Իդեալական գազի տեսության հիմքում դրված երկու ենթադրություններն էլ մոտավոր են: Մթնոլորտային ճնշման պայմաններում գազի մոլեկուլների միջև եղած միջին հեռավորությունը մոտ 10 անգամ գերազանցում է նրանց սեփական չափերը, իսկ նրանց գումարային ծավալը ~2000 անգամ փոքր է գազի գրաված ծավալից: Այդպիսի պայմաններում, առավել ևս փոքր ճնշումների տակ, կարելի է անտեսել ինչպես մոլեկուլների սեփական չափերը, այնպես էլ նրանց միջև առկա փոխազդեցության ուժերը, քանի որ վերջիններս արագ նվազում են մոլեկուլների միջև հեռավորության նվազմանը զուգընթաց: Սակայն արդեն 100 մթնոլորտ ճնշման տակ մոլեկուլները հեռացված են միմյանցից սեփական չափերից ընդամենը երկու անգամ մեծ հեռավորությամբ, իսկ մոլեկուլների սեփական ծավալների գումարը միայն 20 անգամ է փոքր գազի զբաղեցրած ծավալից: Այդ պայմաններում մոլեկուլների սեփական ծավալները չի կարելի անտեսել, իսկ նրանց փոխազդեցության ուժերը զգալի կլինեն ոչ միայն բախումների պահին:

Իդեալական գազի օրենքները մոտավոր են: Դրանք իրական գազերի նկատմամբ կիրառվում են միայն մոտավորությամբ: Հայտնի է, որ գազի ճնշման և ծավալի որոշակի արժեքի դեպքում այն հեղուկանում է, այսինքն անցնում է հեղուկ փուլի, որն էապես տարբեր է գազային փուլից: Այդ երևույթը ոչ մի կերպ չի հետևում իդեալական գազի վիճակի հավասարումից: Դեռ ավելին, գազերի հեղուկացումն անհնարին կլիներ, եթե նրանք խստորեն ենթարկվեին Մենդելեև-Կլապեյրոնի հավասարմանը:

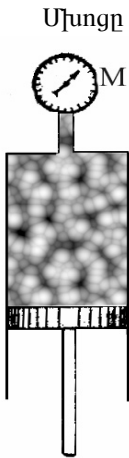
Մեզ հայտնի է այն հսկայան դերը, որ ունեն հեղուկացված գազերը ժամանակակից տեխնիկայում և կենցաղում, ուստի քննարկենք գազերի հեղուկացման պրոցեսների օրինաչափությունները:

**ԱՆՑՈՒՄԸ ԳԱԶԱՅԻՆԻՑ ՀԵՂՈՒԿ ՎԻՃԱԿԻ:
ՓՈՐՁԱՐԱՐԱԿԱՆ ԻԶՈԹԵՐՄԵՐ**

6.1

Քննարկվում են գազի փորձարարական իզոթերմերը և երկփուլ համակարգերի տիրույթը: Նկարագրվում են հազեցած գոլորշու հատկությունները և դրանց փոփոխման դինամիկան՝ կախված ջերմաստիճանից: Արտածվում է լծակի կանոնը: Դիտարկվում են նյութի հատկությունները կրիտիկական պարամետրերի պայմաններում: Սահմանվում են անցման թաքնված ջերմությունը և առաջին կարգի փուլային անցումները

Գազերի հեղուկացման պրոցեսն առաջին անգամ փորձականորեն հետազոտվել է իռլանդացի ֆիզիկոս Էնդրյուսի կողմից 1866թ.: Փորձասարքը թերմոստատի մեջ տեղադրված մխոցավոր գլան էր, որի մեջ ածխաթթու գազ էր լցված: Գազի ճնշումը չափվում էր գլանին միացված մանոմետրով: Փորձասարքի պարզեցված սխեման պատկերված է 6.1 նկարում:

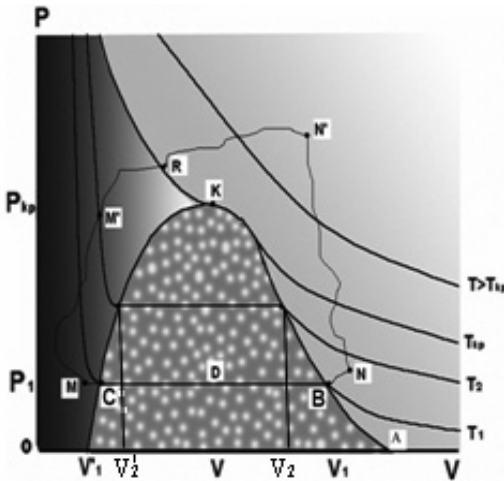


6.1 Գազերի հեղուկացման սարք

Մխոցը դեպի վեր շարժելիս փոքրացնում են գազի ծավալը և համապատասխան չափով մեծացնում նրա ճնշումը, որը չափում են M մանոմետրով: Մխոցի բարձրացմանը զուգընթաց նրա ճնշումն աճում է սկզբում ծավալին հակադարձ համեմատական կերպով, այնուհետև ավելի ու ավելի դանդաղ: Վերջապես ճնշումը հասնում է մի որոշ սահմանային մեծության և այլևս չի փոխվում, չնայած, որ մխոցի վերելքը շարունակվում է: Հենց այդ ժամանակ կարելի է նկատել, որ մխոցի մակերևույթի և անոթի պատերի վրա հայտնվում են հեղուկի կաթիլներ: Մխոցի հետագա վերելքը ուղեկցվում է հետազոտվող համակարգում հեղուկի քանակի ավելացումով և գազի քանակի նվազումով, իսկ ճնշումը համակարգում չի փոխվում: Այն մնում է հաստատուն այնքան ժամանակ, քանի դեռ ամբողջ գազը չի վերածվել հեղուկի: Եթե դրանից հետո ևս փորձենք բարձրացնել մխոցը, այսինքն՝ փաստորեն փորձենք սեղմել հեղուկը, ապա ճնշումը կտրուկ կաճի, քանի որ հեղուկի սեղմելիության գործակիցը շատ փոքր է:

Գազի սեղմման պրոցեսը հարմար է ներկայացնել իզոթերմի միջոցով: 6.2 նկարում բերված են իրական գազի իզոթերմերի բնորոշ տեսքերը տարբեր ջերմաստիճաններում, որոնք դիտվում են գազի սեղմման փորձում:

Գիտարկենք T_1 իզոթերմը: Մինչև V_1 ծավալը գազի սեղմման հետևանքով նրա ճնշումն աճում է մինչև P_1 : Գազի հետագա սեղմման



դեպքում նրա մի մասը վեր է ածվում հեղուկի, սակայն ճնշումը մնում է հաստատուն:

Հետևաբար՝ իզոթերմի BC տիրույթում անոթում առկա են միմյանցից բաժանման մակերևույթով գատված հեղուկ և գազ: Ֆիզիկորեն համասեռ մասերը, որոնց վերածվեց համակարգը, կոչվում են **փուլեր**: B կետում ամողջ անոթը

6.2. Իրական գազի և հեղուկի փորձարարական իզոթերմները

լցված է նույն փուլում գտնվող համակարգով՝ գազով: BC տիրույթում

միմյանց հետ գոյատևում են նույն նյութի երկու տարբեր փուլերը՝ գազը և հեղուկը: C կետում ամբողջ V_1' ծավալը լցված է հեղուկ փուլով՝ ավարտվել է գազ-հեղուկ փուլային անցումը: Ծավալի հետագա նվազման ժամանակ ճնշումը համակարգում կտրուկ աճում է, քանի որ հեղուկի սեղմելիությունը շատ փոքր է:

Ջերմաստիճանի աճին զուգընթաց իզոթերմի այն տիրույթը, որը համապատասխանում է երկփուլ համակարգին, փոքրանում է: Վերջապես, կրիտիկական ջերմաստիճանում այդ տիրույթը վեր է ածվում կետի (նկարում՝ K կետը): Այդ կետում վերանում է տարբերությունը հեղուկի և գազի միջև, կամ այլ կերպ ասած՝ հեղուկը և գազը ունենում են նույն ֆիզիկական հատկությունները: Նման վիճակը

կոչվում է կրիտիկական, իսկ T_{kp} , P_{kp} , V_{kp} մեծությունները կոչվում են կրիտիկական ջերմաստիճան, ճնշում և ծավալ: Կրիտիկական ջերմաստիճանից վեր գազն այլևս չի կարող փոխակերպվել հեղուկի ոչ մի ճնշման տակ: Կրիտիկական ճնշումից վեր իզոթերմը բաժանում է նյութի հեղուկ և գազային վիճակներն այնպես, որ այդ իզոթերմի կետերում փուլերի հատկությունները նույնն են: Ուստի կրիտիկական իզոթերմը հատելու դեպքում տեղի է ունենում գազային փուլից հեղուկ փուլի անընդհատ անցում:

Նկարում երկփուլ համակարգի տիրույթն առանձնացված է CKBA կետերով անցնող կորագծով:

Այսպիսով՝ գազայինից հեղուկ փուլի անցումը կարելի է իրականացնել և երկփուլ համակարգի վրայով, և այն շրջանցելով: Օրինակ, գազային փուլում գտնվող N վիճակից M վիճակին անցումը կարելի է իրականացնել և NDM ուղիով, և NN'RM'M ուղիով: Երկրորդ դեպքում R կետում տեղի է ունենում անցում գազայինից հեղուկ փուլի: Ընդ որում, այդ կետում գազի և հեղուկի հատկությունները նույնն են: Սակայն իզոթերմի տարբեր կողմերում գտնվող կետերում այդ հատկությունները տարբեր են՝ իզոթերմի մի կողմում համակարգը գազ է, որը ձգտում է ընդարձակման, իսկ մյուս կողմում՝ հեղուկ է, որը ձգտում է պահպանել ծավալը:

Երկփուլ համակարգում հեղուկը և գազը գտնվում են դինամիկ հավասարակշռության վիճակում և տվյալ ջերմաստիճանում ունեն միանգամայն որոշակի խտություններ և ծավալներ: P_1 ճնշումը կոչվում է հազեցած գոլորշու ճնշում T_1 ջերմաստիճանում: Ջերմաստիճանի աճին զուգընթաց այն աճում է: Գոլորշին հազեցած է կոչվում, որովհետև երբ այն ուզում են խտացնել տվյալ ջերմաստիճանում, նրա մի մասը վեր է ածվում հեղուկի, որպեսզի պահպանվի հազեցած գոլորշու այդ ջերմաստիճանի համար բնորոշ խտությունը: Հենց այդ երևույթն է տեղի ունենում երկփուլ համակարգում նրա ծավալը փոփոխելիս:

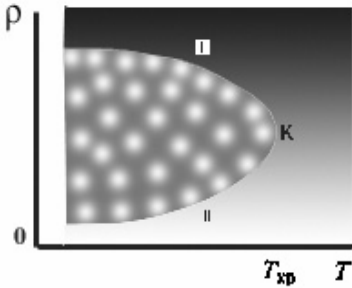
T_1 ջերմաստիճանում ամբողջ V_1 ծավալը լցված է հազեցած գոլորշով, քանի որ այդ ծավալի չնչին նվազման դեպքում անգամ գոլորշու մի մասը վեր է ածվում հեղուկի: Ուստի հազեցած գոլորշու խտությունը այդ ջերմաստիճանում կլինի՝ $\rho_{1r} = M/V_1$: T_2 ջերմաստիճանում հազեցած գոլորշու խտությունը կլինի՝

$$\rho_{2r} = M/V_2 > \rho_{1r} :$$

Այսինքն՝ ջերմաստիճանի աճին զուգընթաց հազեցած գոլորշու խտությունն աճում է:

Շ կետում ամբողջ համակարգը լցված է V_1' ծավալով հեղուկով: Ուստի T_1 ջերմաստիճանում հեղուկի խտությունը կլինի՝ $\rho_{1h} = M/V_1'$: Ակնհայտորեն հեղուկի խտությունը T_1 ջերմաստիճանում մեծ է հազեցած գոլորշու խտությունից նույն ջերմաստիճանում: Հեղուկի խտությունը T_2 ջերմաստիճանում հավասար է՝ $\rho_{2h} = M/V_2' < \rho_{1h}$: Այսինքն՝ ջերմաստիճանի աճին զուգընթաց հեղուկի խտությունը նվազում է:

Կրիտիկական ջերմաստիճանին մոտենալիս հեղուկի և գոլորշու խտությունների տարբերությունը նվազում է և կրիտիկական ջերմաստիճանում հավասարվում միմյանց՝ $\rho_{kp} = M/V_{kp}$: Հեղուկի և հազեցած գոլորշու խտությունների կախումը ջերմաստիճանից պատկերված է նկար 6.3-ում:



6.3. Հազեցած գոլորշու (II) և հեղուկի (I) խտության կախումը ջերմաստիճանից

համար կգրենք այսպես՝

$$V_h \rho_h + V_q \rho_q = M : \quad (6.1)$$

Հաշվի առնելով, որ $V_h + V_q = V$, կստանանք՝

$$V_h (\rho_h - \rho_q) = M - V \rho_q : \quad (6.2)$$

Դիտարկենք երկփուլ համակարգի վիճակը D կետում (տես նկար 6.2-ը): Դիցուք համակարգի լրիվ ծավալը այդ վիճակում V է: Հարց է ծագում, այդ ծավալի ո՞ր մասն է զբաղեցված հեղուկով, ո՞րը գազով: Հեղուկ և գազային փուլերի ծավալները և խտությունները նշանակենք համապատասխանաբար V_h -ով, V_q -ով, ρ_h -ով և ρ_q -ով: Ջանգվածի պահպանման օրենքը մեր դեպքի

Հետևաբար՝

$$V_h = \frac{1 - V/V_1}{1/V_1' - 1/V} = V_1' \frac{V_1 - V}{V_1 - V_1'} :$$

Այստեղ $\rho_q = M/V_1$ -ը գազի խտությունն է, $\rho_h = M/V_1'$ -ը՝ հեղուկի: Բազմապատկենք այս հավասարման աջ և ձախ մասերը ρ_h -ով և հաշվի առնելով, որ $\rho_h V_h = m_h$, $\rho_h V_1' = M$, որտեղ m_h -ը հեղուկ մասի զանգվածն է, կստանանք՝

$$m_h = M(V_1 - V)/(V_1 - V_1') : \quad (6.3)$$

Նույն կերպ՝

$$m_q = M(V - V_1')/(V_1 - V_1') : \quad (6.4)$$

Այստեղից կորոշենք հեղուկ և գազային փուլերի զանգվածների հարաբերությունը՝

$$m_h/m_q = (V_1 - V)/(V - V_1') : \quad (6.5)$$

Ինչպես տեսնում ենք, այն հակադարձ համեմատական է D կետի հեռավորությանը C և B կետերից:

(6.5) բանաձևը կոչվում է **լծակի բանաձև**:

Նշենք, որ իրական նյութերի իզոթերմները ունեն 6.2 նկարում քերված տեսքը, սակայն սովորաբար այդ նկարները պատկերվածին այնքան էլ նման չեն լինի, եթե հատուկ մասշտաբներ չօգտագործվեն: Բանն այն է, որ, օրինակ, ջրի և նրա հազեցած գոլորշու խտությունները 50°C ջերմաստիճանում համապատասխանաբար հավասար են 988 և $8,3 \times 10^{-2} \text{ կգ/մ}^3$, իսկ նրա հազեցած գոլորշու ճնշումը՝ $122 \times 10^3 \text{ Պա}$: Դա նշանակում է, որ աբսցիսների V_1/V_1' հարաբերությունը պետք է լինի 10^4 : Հաշվի առնելով, որ ջրի կրիտիկական ճնշումը $P_{kp} = 220 \times 10^5 \text{ Պա}$ է, տեսնում ենք, որ օրդինատների հարաբերությունը նկարում պետք է լինի 2000: Պարզ է, որ նման կորը գծային մասշտաբներով հնարավոր չէ պատկերել գծագրի վրա:

Ինչպես երևում է 6.2 նկարից, K կետում իզոթերմի ուղղությունը հորիզոնական է: Հետևաբար՝ $(\partial P/\partial V)_T = 0$, այսինքն ճնշումը կան խտությունը կախված չեն ծավալից: Դա նշանակում է, որ եթե որևէ

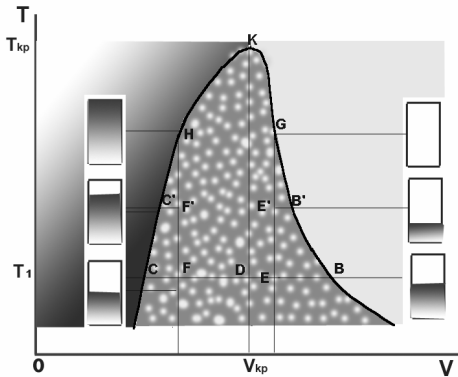
տիրություն մասնիկների խտությունն աճում է, ապա չեն առաջանում ճնշման ուժեր, որոնք կփորձեն նվազեցնել այդ խտությունը և հակառակը, խտության նվազումը չի նպաստում այնպիսի գործոնների ի հայտ գալուն, որոնք կփորձեն վերականգնել նախկին հավասարակշռության վիճակը: Դրա պատճառով կրիտիկական վիճակում խտության ֆլուկտուացիաները շատանում են, որի հետևանքով ի հայտ է գալիս ***կրիտիկական օպալեսցենցիա***:

Դրա էությունը հետևյալն է: Եթե թափանցիկ անոթում գազը սեղմենք և անոթը ճառագայթենք լույսի փնջով, ապա անցած լույսն էկրանի վրա կտա անոթի պատկերը: Հեղուկի և նրա հագեցած գոլորշու կլանման գործակիցների որոշակի տարբերության պատճառով էկրանի վրա կերևան հեղուկը, հագեցած գոլորշին և նրանց բաժանման սահմանը: Երկփուլ համակարգի տաքացման դեպքում փուլերի միջև եղած սահմանն անշարժ է, այսինքն՝ հեղուկի և նրա հագեցած գոլորշու բաժինները չեն փոփոխվում: Կրիտիկական ջերմաստիճանին մոտենալիս բաժանման սահմանը աղճատվում է: Բանի որ կրիտիկական ջերմաստիճանում հեղուկի և գոլորշու խտությունները հավասարվում են, ուստի սպասելի է բաժանման սահմանի վերացում: Սակայն փորձը ցույց է տալիս, որ դրա փոխարեն այն պահին, երբ սպասվում է բաժանման սահմանի վերացում, ամբողջ անոթը անթափանց է դառնում լույսի համար և էկրանը մթնում է: Այդ երևույթը կոչվում է կրիտիկական օպալեսցենցիա: Ջերմաստիճանի հետագա նվազման դեպքում, որոշ ժամանակից հետո անոթի թափանցիկությունը վերականգնվում է, սակայն անոթում միայն գազային զանգված է:

Կրիտիկական օպալեսցենցիան բացատրվում է նրանով, որ կրիտիկական վիճակում գազի խտության ֆլուկտուացիան շատ մեծ է: Դրա հետևանքով կետից կետ խիստ փոխվում է միջավայրի բեկման ցուցիչը: Արդյունքում լույսը խիստ ցրվում է միջավայրում, որը հենց կրիտիկական օպալեսցենցիայի երևույթի էությունն է:

Այժմ տեսնենք, թե ինչպիսի՞ն է երկփուլ համակարգի վարքը հաստատուն ծավալի դեպքում, երբ փոխվում է ջերմաստիճանը (նկար 6.4): V ծավալում կարող են լինել նյութի տարբեր քանակներ: Համակարգի վարքը կախված է նյութի քանակի և նրա զբաղեցրած ծավալի հարաբերակցությունից: Եթե նյութն ի վիճակի է կրիտիկական խտության դեպքում լցնել ողջ ծավալը, այսինքն՝ $m = \rho_{kp} V_{kp}$, ապա

երկփուլ համակարգին համապատասխանող տիրույթում T_1 վիճակն արտահայտվում է D կետով; ջերմաստիճանի բարձրացման դեպքում կետը շարժվում է ուղղաձիգ դեպի վեր՝ դեպի T_{kp} կետը:



6.4. Երկփուլ համակարգի վարքը ջերմաստիճանը բարձրացնելիս անփոփոխ ծավալի դեպքում

ճակը նկարագրվում է E կետով: Լծակի կանոնի համաձայն հեղուկով լցված ծավալի մասը համեմատական է EB հատվածին, իսկ գազով լցված ծավալի մասը՝ EC հատվածին: Ջերմաստիճանի աճին զուգընթաց, T_{kp} կետին հասնելիս, հեղուկի և գազի բաժանման սահմանը իջնում է վար: G կետին համապատասխանող ջերմաստիճանում ամբողջ ծավալը լցված է գազով և ջերմաստիճանի հետագա աճը անփոփոխ ծավալի դեպքում պարզապես հանգեցնում է գազի տաքացմանը:

Եթե նյութի զանգվածը մեծ է ծավալը կրողի կանոնի խտությամբ նյութով լցնելու համար անհրաժեշտ քանակից ($m > \rho_{kp} V_{kp}$), ապա գազի սկզբնական վիճակը բնութագրվում է F կետով: Ջերմաստիճանի աճին զուգընթաց ծավալի գազով լցված բաժինը նվազում է, ինչպես դա հետևում է լծակի կանոնից: Այդ ընթացքում փուլերի բաժանման սահմանը բարձրանում է դեպի վեր: H կետին հասնելիս ողջ ծավալը լցված է հեղուկով: Ջերմաստիճանի հետագա աճը անփոփոխ ծավալի դեպքում պարզապես հանգեցնում է հեղուկի տաքացմանը:

Երկփուլ համակարգում փուլերը գտնվում են հավասարակշռության վիճակում միևնույն ջերմաստիճանում: Ծավալի մեծացման դեպքում հեղուկի մի մասը վեր է ածվում գոլորշու, սակայն այդ ընթացքում համակարգի ջերմաստիճանը հաստատուն պահելու համար անհրաժեշտ է արտաքինից համակարգին հաղորդել որոշակի ջերմաքանակ: Այսինքն՝

հեղուկ փուլից գազայինը անցումն իրականացնելու համար համակարգին անհրաժեշտ է հաղորդել ջերմաքանակ առանց նրա ջերմաստիճանը փոխելու: Այդ ջերմաքանակը ծախսվում է նյութի փուլային վիճակը փոխելու համար և կոչվում է փուլային անցման (փոխարկման) թաքնված ջերմություն:

Փուլային անցման թաքնված ջերմությունը ծախսվում է ձգողական ուժերի հաղթահարման վրա կամ մոլեկուլների միջև առկա ձգողությանը համապատասխանող պոտենցիալ էներգիայի կոմպենսացման համար: Ակնհայտորեն, տվյալ զանգվածով նյութի անցման թաքնված ջերմությունը ջերմաստիճանի աճին զուգընթաց նվազում է և կրիտիկական ջերմաստիճանում հավասարվում է զրոյի:

Անցման թաքնված ջերմության կլանումով կամ անջատումով ուղեկցվող փուլային անցումները կոչվում են առաջին կարգի փուլային անցումներ:

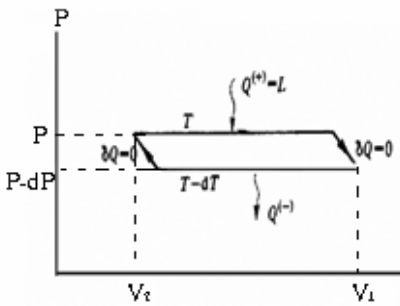
Գոյություն ունեն այլ կարգի փուլային անցումներ ևս, որոնք կապված չեն անցման թաքնված ջերմության հետ: Դրանք կքննարկենք 8.5-ում:

**ԿԼԱՊԵՅՐՈՆԻ-ԿԼԱՈՒՋԻՈՒՄԻ ՀԱՎԱՍԱՐՈՒՄԸ:
ՓՈՒԼԱՅԻՆ ԴԻԱԳՐԱՄ**

6.2

Արտածվում է Կլապեյրոնի-Կլաուզիուսի հավասարումը, որը կապ է հաստատում երկփուլ համակարգի ճնշման և ջերմաստիճանի միջև: Հաշվարկվում է հավասարման մոտավոր ինտեգրալը

Ջերմաստիճանի աճին գուզընթաց հագեցած գոլորշու ճնշումն աճում է: Այդ մեծությունների միջև կապ հաստատվում է Կլապեյրոնի-Կլաուզիուսի հավասարման միջոցով: Ստանանք այն:



6.5. Կլապեյրոնի-Կլաուզիուսի հավասարման արտածման վերաբերյալ

Դիտարկենք անվերջ փոքր Կառնոյի ցիկլ, որում իզոթերմեր են հանդիսանում երկփուլ համակարգի վիճակները T և $T - dT$ ջերմաստիճաններում (նկար 6.5):

Ուշադրություն դարձրենք, որ Կառնոյի ցիկլն իրականացնելիս, իզոթերմ ընդարձակումն ապահովելու համար, համակարգին է հաղորդվել նրա գոլորշիացման թաքնված ջերմությանը հավասար ջերմաքանակ: Ադիաբատ

ընդարձակումն արդեն իրականացվում է գոլորշու հետ: Այդ ցիկլի աշխատանքը կլինի՝

$$A = (V_1 - V_2)dP: \tag{6.6}$$

Հետևաբար ՕԳԳ-ն՝

$$\eta = A/Q^+ = (V_1 - V_2)dP/L, \tag{6.7}$$

որտեղ L –ը տվյալ զանգվածով նյութի անցման թաքնված ջերմությունն է:

Մյուս կողմից, ՕԳԳ-ի համար կարող ենք գրել՝

$$\eta = 1 - T_2/T_1 = 1 - (T - dT)/T = dT/T : \quad (6.8)$$

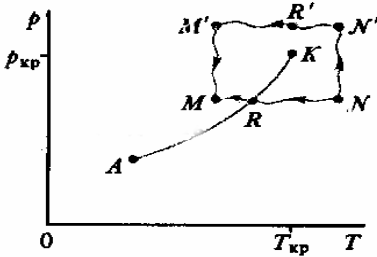
Միմյանց հավասարեցնելով (6.7) և (6.8) առնչությունները, կստանանք՝

$$dP/dT = L/T(V_1 - V_2) : \quad (6.9)$$

Սա Կլապեյրոնի-Կլաուզիուսի հավասարումն է: Այն կապ է հաստատում հավասարակշռության վիճակում գտնվող երկփուլ համակարգի ճնշման և ջերմաստիճանի միջև: Եթե հայտնի են L անցման թաքնված ջերմությունը և հեղուկ (V_2) ու գազային (V_1) փուլերի ծավալները որպես ֆունկցիա ջերմաստիճանից, ապա վերոհիշյալ հավասարման լուծումը թույլ է տալիս որոշել ճնշումը որպես ֆունկցիա ջերմաստիճանից:

Տվյալ զանգվածով գոլորշու ծավալն ավելի մեծ է, քան նույն զանգվածով հեղուկինը: Ուստի (6.9)-ում $dP/dT > 0$: Դա նշանակում է, որ փուլերի հավասարակշռված ճնշումն աճում է ջերմաստիճանի աճին գուզընթաց:

6. 6 նկարում պատկերված է Կլապեյրոնի-Կլաուզիուսի հավասարման կորը, որի յուրաքանչյուր կետ որոշակի կախում է տալիս



6.6. Հեղուկ-գազ անցման փուլային դիագրամը

ճնշման և ջերմաստիճանի համար: Նման դիագրամը կոչվում է **փուլային**: Կորն սկսվում է A կետում: Այն եռակի կետ է, որում հավասարակշռության մեջ են գտնվում երեք փուլեր՝ պինդ, հեղուկ և գազային: $P = P(T)$

կորը վերջանում է K կրիտիկական կետում: Գազային փուլին համապատասխանող N կետից կարելի է անցնել հեղուկ փուլին համապատասխանող

M կետը երկու ուղիով: NRM -ով անցնելու դեպքում պետք է անցնել երկփուլ վիճակի վրայով: Սակայն նույն անցումը կարելի է իրականացնել նաև $NN'R'M'M$ ուղիով: R' կետում ավարտվում է գազայինից հեղուկ փուլին անցնելու պրոցեսը, սակայն այն իրականանում է

կրիտիկական ջերմաստիճանում, երբ տարբերություն չկա գազային և հեղուկ փուլերի միջև, ուստի անցման պրոցեսում գործ ենք ունենում նյութի միայն մեկ փուլի հետ:

Նշենք, որ Կլապեյրոնի-Կլաուզիուսի հավասարումն իր արտածման իմաստով կիրառելի է ոչ միայն հեղուկ-գոլորշի փուլային անցումների, այլ նաև ուրիշ առաջին կարգի փուլային անցումների նկատմամբ: Բյուրեղացման երևույթը, ալյուրնային նյութի անցումը հեղուկ վիճակից պինդ վիճակի, և առաջին կարգի փուլային անցում է: Այդ պրոցեսում մասնակցում է բյուրեղացման կամ հալման թաքնված ջերմությունը: Ուստի այդ անցման նկատմամբ ևս կիրառելի է Կլապեյրոնի-Կլաուզիուսի հավասարումը, որը մենք կդիտարկենք 8.5 պարագրաֆում:

Տեսնենք, թե ինչպե՞ս կարելի է ինտեգրել դիտարկվող հավասարումը: Դրա համար նախ հարկավոր է որոշել գոլորշիացման ջերմության կախումը ջերմաստիճանից: T_0 ջերմաստիճան և P_0 ճնշում ունեցող հեղուկ վիճակից T ջերմաստիճան և P ճնշում ունեցող գոլորշի վիճակի կարելի է անցնել երկու ուղիով՝ գոլորշիացնելով հեղուկը T_0 ջերմաստիճանում և P_0 հաստատուն ճնշման պայմաններում գոլորշին տաքացնելով մինչև T ջերմաստիճան: Այդ պրոցեսն իրականացնելու համար նյութի մեկ մոլի համար ծախսված էներգիան կլինի՝

$$\Delta Q_1 = L_0 + C_p(T - T_0),$$

որտեղ L_0 -ն գոլորշիացման ջերմությունն է T_0 ջերմաստիճանում, հազեցած գոլորշու P_0 ճնշման դեպքում:

Երկրորդ դեպքում հեղուկը տաքացվում է մինչև T ջերմաստիճան, ապա գոլորշիացվում: T ջերմաստիճանում գոլորշիացման ջերմությունը նշանակենք $L(T)$ -ով: Երկրորդ դեպքում ծախսված էներգիան կլինի՝

$$\Delta Q_2 = C(T - T_0) + L(T) :$$

Էներգիայի պահպանման օրենքի համաձայն՝ $\Delta Q_1 = \Delta Q_2$:

Այսինքն՝

$$L_0 + C_p(T - T_0) = C(T - T_0) + L(T), \quad 6.10$$

որտեղից՝

$$L(T) = L_0 + (C_p - C)(T - T_0) : \quad (6.11)$$

Այս դեպքում հավասարումը կնդունի հետևյալ տեսքը՝

$$\frac{dP}{dT} = \frac{L_0 + (C_p - C)(T - T_0)}{T(V_{m1} - V_{m2})} : \quad (6.12)$$

Գազի մոլային ծավալի համեմատ հեղուկի մոլային ծավալը կարելի է անտեսել $V_{m2} \ll V_{m1}$, իսկ գոլորշու համար օգտվենք իդեալական գազի հավասարումից՝ $V_{m1} = RT/P$, որը բավականաչափ ճշտությամբ կիրառելի է ոչ հագեցած գոլորշիների համար: Սրա հաշվառմամբ (6.12) հավասարումը կնդունի հետևյալ տեսքը՝

$$\frac{dP}{dT} = \frac{P}{RT^2} [L_0 + (C_p - C)(T - T_0)],$$

որտեղից՝

$$\int_{P_0}^P \frac{dP}{P} = \frac{1}{R} \int_{T_0}^T \frac{L_0 + (C_p - C)(T - T_0)}{T^2} dT : \quad (6.13)$$

Ինտեգրելուց հետո կստանանք՝

$$\ln \frac{P}{P_0} = \frac{L_0 + (C_p - C)(T - T_0)}{R} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right) + \frac{C_p - C}{R} \ln \frac{T}{T_0} : \quad (6.14)$$

ՎԱՆ -ԴԵՐ-ՎԱՍԻՍԻ ՀԱՎԱՍԱՐՈՒՄԸ

6.3

Նկարագրվում են իրական գազերի հատկությունների շեղումներն իդեալական գազի հատկություններից: Հետևելով Վան-դեր-Վասալի դատողություններին, ներկայացվում և քննարկվում է իրական գազերի վիճակի հավասարումը: Ներմուծվում է Բոյլի ջերմասիճանը: Վերլուծվում են հեղուկ փուլի հիմնական առանձնահատկությունները

Փորձարարական տվյալները վկայում են, որ որոշ դեպքերում գազի ճնշման և ծավալի արտադրյալը հաստատուն ջերմաստիճանի դեպքում հաստատուն չէ, ինչպես լինում է իդեալական գազերի դեպքում:

Ընդ որում, PV արտադրյալը փոխվում է այնպես, կարծես թե փոքր ճնշումների դեպքում նման գազերն ավելի սեղմելի են, քան իդեալականները, իսկ մեծ ճնշումների դեպքում՝ հակառակը: Այլ կերպ՝ գազի փոքր խտությունների դեպքում նրանում կարծես թե գործում են լրացուցիչ ձգողական ուժեր, իսկ մեծ խտությունների դեպքում՝ վանողական ուժեր: Նույնն են նաև նման գազերի սեղմելիության օրինաչափությունները: Իսկ հեղուկների աննշան սեղմելիությունը հանրահայտ է, քանի որ նրանցում մոլեկուլները գտնվում են քիփ դասավորության վիճակում: Այս արդյունքները լավ համաձայնության մեջ են միջմոլեկուլային փոխազդեցության պոտենցիալի ընդհանուր օրինաչափությունների հետ (տես 2.2. նկարը):

Բնականաբար, նման գազերի, ինչպես նաև հեղուկների վարքը չի կարող նկարագրվել իդեալական գազի օրենքներով: Դրանք, այսպես կոչված, իրական, կամ Վան-դեր-Վաալսի գազերն են, որոնք պետք է ունենան այլ վիճակի հավասարում: Ընդ որում, ակնհայտորեն վիճակի հավասարումը կախված է մոլեկուլների միջև առկա փոխազդեցության բնույթից: Ուստի յուրաքանչյուր գազ պետք է ունենա իր ուրույն վիճակի հավասարումը, քանի որ վերոհիշյալ փոխազդեցությունների օրինաչափությունները տարբեր գազերի մոտ միանգամայն տարբեր են: Այսինքն՝ ունիվերսալ վիճակի հավասարում, որով նկարագրվի բոլոր իրական գազերի վարքը, ինչպես իդեալական գազերի դեպքում էր, սկզբունքորեն գոյություն ունենալ չի կարող:

Սկզբունքորեն վիճակի հավասարումը պետք է ներկայացվի վիճակի վիրիալ հավասարման տեսքով՝

$$PV_m = RT + A_1(T)/V_m + A_2(T)/V_m^2 + \dots, \quad (6.15)$$

որտեղ $A(T)$ –ն վիրիալ գործակիցներն են: Յուրաքանչյուր գազի դեպքում անհրաժեշտություն է առաջանում որոշել այդ վիրիալ գործակիցների արժեքները, որոնց թիվը ընդհանուր դեպքում անսահման է: Ուստի գործնականում օգտվում են շարքի մի քանի առաջին անդամներով միայն:

Իրական գազերի վիճակի հավասարման հիմնախնդիրը հանդիսացել է բազմաթիվ գիտնականների հետազոտության առարկան: Ուստի մոլեկուլային ֆիզիկայում հայտնի են իրական գազերի բազմաթիվ վիճակի հավասարումներ: Սակայն դրանցից ամենաընդունելին Վան-դեր-Վաալսի կողմից ստացված վիճակի հավասարումն

է շնորհիվ այն բանի, որ այն առավելագույնս պարզ և ակնառու ձևով է հաշվի առնում միջնդեկուլային փոխազդեցությունների ունակ գազերի հիմնական ֆիզիկական բնութագրերը: Քննարկենք այն դատողությունները, որոնց միջոցով ստացվել է այդ հավասարումը:

Իդեալական գազի վիճակի հավասարման մեջ՝ $PV_m = RT$, որը գրված է մեկ մոլ գազի համար, V_m -ի տակ հասկացվում է անոթի ծավալը, որի մեջ գտնվում է գազը: Այդ ծավալը ամբողջությամբ մատչելի է իդեալական գազի բոլոր մասնիկների համար, քանի որ նրանք սեփական չափեր չունեն ըստ սահմանման: Իսկ իրական գազերի դեպքում անոթի ողջ ծավալը չէ, որ մատչելի է գազի մասնիկների համար, քանի որ նրանցից յուրաքանչյուրն ունի որոշակի ծավալ, որն անմատչելի է այլ մասնիկների համար: Այդ հանգամանքը հաշվի առնելու համար անոթի ծավալից հանենք նրա այն մասը, որն անմատչելի է գազի մասնիկների համար: Նշանակենք այն b -ով: Այդ դեպքում գազի վիճակի հավասարումը կարելի է գրել այսպես՝

$$P(V_m - b) = RT : \quad (6.16)$$

Այս ձևով մտցված b ուղղումն այն սահմանային ծավալն է, որ կգրավեր գազն անվերջ մեծ ճնշումների դեպքում, այսինքն՝ գազի մասնիկների սեփական ծավալների գումարն է: Իրոք, հավասարումն արտագրելով այսպես՝

$$P = \frac{RT}{V_m - b}$$

տեսնում ենք, որ երբ $P \rightarrow \infty$, $V_m = b$:

Այսպիսով՝ b հաստատունը փաստորեն հաշվի է առնում մոլեկուլների միջև առկա վանողական ուժերը, որը հանգում է այն բանին, որ մոլեկուլները չեն թողնում այլ մոլեկուլներն ներթափանցել իրենց գրադեցրած ծավալի մեջ:

Բնականաբար, բացի վանողական ուժերից մոլեկուլների միջև առկա են նաև ձգողական ուժեր: Ձգողական ուժերի առկայության հետևանքով գազի խորքում գտնվող մասնիկների վրա լրացուցիչ ճնշում է առաջանում: Որևէ ծավալում պարփակված գազի արտաքին շերտի մասնիկները ձգվում են խորքում գտնվող մասնիկների կողմից, որը և առաջացնում է այդ լրացուցիչ ճնշումը: Այն համեմատական է

արտաքին մակերևույթի միավոր շերտում առկա մասնիկների թվին և այն ուժին, որով մակերևույթի շերտի յուրաքանչյուր մասնիկ ձգվում է խորքի մասնիկների կողմից: Այդ ուժերի գումարային արժեքը ևս համեմատական է մասնիկների խտությանը, ուստի մասնիկների ձգողության հետևանքով գազում առաջացած լրացուցիչ ճնշումն ուղիղ համեմատական է n^2 -ուն, որտղ n –ը մասնիկների խտությունն է: Քանի որ n –ը հակադարձ համեմատական է գազի գրաված ծավալին, ուստի լրացուցիչ ճնշումը համեմատական է a/V^2 -ուն: a -ն համեմատականության գործակից է, որը կախված է գազի մոլեկուլների միջև առկա ձգողական ուժերի բնույթից:

Այսպիսով՝ գազի մոլեկուլների միջև առկա ձգողական ուժերի հաշվառմամբ, նրա վիճակի հավասարումը կգրենք այսպես՝

$$P + \frac{a}{V^2} = \frac{RT}{V - b}, \text{ կամ՝}$$

$$\left(P + \frac{a}{V^2} \right) (V - b) = RT : \quad (6.17)$$

Գազի մեկ մոլի համար այն կունենա հետևյալ տեսքը՝

$$\left(P + \frac{a}{V_m^2} \right) (V_m - b) = RT : \quad (6.17a)$$

Սա Վան-դեր-Վաալսի հավասարումն է, որով նկարագրվում է իրական գազերի վարքը: a -ն և b -ն կոչվում են Վան-դեր-Վաալսի հաստատուններ և տարբեր գազերի համար ունեն տարբեր արժեքներ:

Գժվար չէ Վան-դեր-Վաալսի հավասարումը գրել գազի կամայական քանակի համար: Եթե գազի զբաղեցրած ծավալը V է, ապա մոլային ծավալը կլինի V/V : (6.17) հավասարման մեջ V -ն պետք է փոխարինվի այս մեծությամբ: Արդյունքում ստանում ենք՝

$$\left(P + \frac{\nu^2 a}{V^2} \right) (V - \nu b) = \nu RT : \quad (6.18)$$

Եթե օգտվենք հետևյալ շարքից՝

$$\frac{1}{1-b/V_m} = \sum_{n=0}^{\infty} \left(\frac{b}{V_m} \right)^n,$$

ապա Վան-դեր-Վաալսի հավասարման (6.17a) տեսքը կարող ենք ներկայացնել այսպես՝

$$PV_m = RT + \frac{RTb - a}{V_m} + RT \sum_{n=2}^{\infty} \frac{b^n}{V_m^n} : \quad (6.18a)$$

Բոյլի-Մարիոտի հավասարման համաձայն PV արտադրյալը $T = const$ պայմաններում պետք է մնա հաստատուն: Տեսնենք, թե ինչպիսի՞ն է այս արտադրյալի վարքը իրական գազի համար: Տեսականորեն ավելի հարմար է ստանալ PV -ի կախումը գազի $\rho = \mu/V$ խտությունից: (6.17) -ը արտագրենք այսպես՝

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V^2} :$$

Բազմապատկելով V -ով և աջ մասում այն փոխարինելով μ/ρ -ով, կստանանք՝

$$PV = \frac{\mu RT}{\mu - b\rho} - \frac{a}{\mu} \rho, \quad (6.19)$$

որտեղ μ -ն գազի մոլային զանգվածն է: Այս արտահայտության էքստրեմումը գտնելու համար որոշենք նրա ածանցյալն ըստ ρ -ի, հավասարեցնենք այն զրոյի և հաշվի առնելով, որ $\mu > b\rho$, կորոշենք, որ էքստրեմումն իրականանում է, երբ

$$\rho = \frac{\mu}{b} \left(1 - \sqrt{\frac{RTb}{a}} \right) : \quad (6.20)$$

Երկրորդ կարգի ածանցյալի հետազոտումը ցույց է տալիս, որ դա մինիմում է: Այսպիսով՝ եթե գազն իզոթերմ ձևով սեղմենք անվերջ նոսր վիճակից, ապա սկզբում այն ավելի կսեղմվի, քան իդեալական գազը, իսկ մինիմումն անցնելուց հետո՝ ավելի թույլ: Դա բացատրվում է այն հանգամանքով, որ նոսր գազերի համար ավելի էական են ձգողական ուժերը, որոնք նպաստում են գազը սեղմելուն, իսկ խիտ գազերի համար էական են վանողական ուժերը, որոնք խոչընդոտում են գազի

սեղմանը: Ջերմաստիճանի աճին զուգընթաց PV –ի մինիմումը տեղաշարժվում է դեպի ρ –ի փոքր արժեքների տիրույթը: Դա այն բանի հետևանք է, որ ջերմաստիճանի աճին զուգընթաց աճում է մոլեկուլների բախումների թիվը, ուստի և աճում է վանողական ուժերի դերը: Եթե $RTb/a=1$, ապա մինիմումը շեղվում է դեպի կոողինատների սկզբնակետը : Այն ջերմաստիճանը, որում դա տեղի է ունենում, կոչվում է **Բոյլի ջերմաստիճան**: Այն հավասար է՝

$$T_B = a/Rb : \quad (6.21)$$

Բոյլի ջերմաստիճանից վար գազի սեղմման դեպքում PV արտադրյալը անցնում է մինիմումով: Սենյակային ջերմաստիճանում մնան վարք ունեն գրեթե բոլոր գազերը: Բոյլի ջերմաստիճանից վեր վանողական ուժերը միշտ գերազանցում են ձգողական ուժերին; ρ –ի աճին զուգընթաց PV արտադրյալը մոնոտոն աճում է: Սենյակային ջերմաստիճանում մնան վարք ունեն միայն ջրածինը և հելիումը:

Նշենք նաև, որ խիտ գազերի համար, որպես քանակական առնչություն, Վան-դեր-Վաալսի հավասարումը պիտանի չէ: Սակայն որակապես այն ճիշտ է նկարագրում մնան գազերի վարքը: Ճշտորեն Վան-դեր-Վաալսի հավասարմանը ենթարկվող գազերը կոչվում են Վան-դեր-Վաալսի գազեր:

6.4

ՎԱՆ-ԴԵՐ-ՎԱԱՆՍԻ ՀԱՎԱՍԱՐՄԱՆ ԻՉՈՑԵՐ-ՍԵՐԸ: ՄԵՏԱՍՏԱԲԻԼ ՎԻՃԱԿՆԵՐ: ԿՐԻՏԻԿԱԿԱՆ ՊԱՐԱՄԵՏՐԵՐԻ ՈՐՈՇՈՒՄԸ

Զննարկվում է Վան-դեր-Վաալսի իզոթերմների վարքը: Պարզաբանվում են նյութի հատկությունները մետաստաբիլ վիճակներում: Հաշվարկվում են կրիտիկական պարամետրերի արժեքները

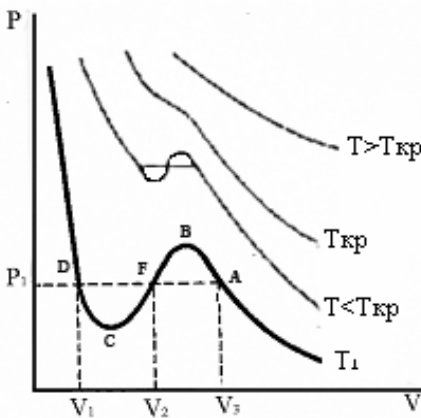
Վան-դեր-Վաալսի հավասարման միջոցով ամենից բովանդակալից տեղեկություններ քաղվում են նրա իզոթերմների վերլուծմամբ: Իզոթերմի հավասարումը կարելի է ներկայացնել հետևյալ տեսքով՝

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2},$$

եթե ջերմաստիճանը համարվի հաստատուն: Բարձր ջերմաստիճանների դեպքում այս հավասարման հաստատուն անդամները կարելի է անտեսել: Այդ դեպքում իզոթերմը կհանդիսանա հիպերբոլ, որի ասիմպտոտներն են $P = 0$ իզոբարը և $V = 0$ իզոխորը: Կամայական այլ իզոբար մեծ իզոթերմին կհատի մեկ կետում:

Իզոթերմների քննարկման նպատակով (6.17a) հավասարումը ձևափոխենք՝ բացենք փակագծերը, բազմապատկենք V_m^2 -ով և բաժանենք P -ի՝

$$V_m^3 - (b + RT/P)V_m^2 + aV_m/P - ab/P = 0: \quad (6.22)$$



6.7. Վան-դեր-Վաալսի հավասարման իզոթերմները

Սա V_m -ի նկատմամբ 3-րդ կարգի հավասարում է, ուստի եթե տեղադրելով $T = const$ սևեռենք իզոթերմը, ապա P -ի նույն արժեքի համար V_m -ը կունենա երեք կամ մեկ իրական արժեքներ: Դա նշանակում է, որ (6.22) հավասարման իզոթերմերը $P = const$ ուղղի հետ կհատվեն մեկ կամ երեք կետերում:

Ուստի Վան-դեր-Վաալսի իզոթերմերը կունենան 6.7 նկարում բերված տեսքը: T_{kp} իզոթերմը բաժանում է ոչ

մոնոտոն $T < T_{kp}$ իզոթերմերը, որոնք $P = const$ ուղղի հետ ունեն երեք հատման կետ, և մոնոտոն իզոթերմերը, որոնք $P = const$ ուղղի հետ ունեն մեկ հատման կետ: T_{kp} իզոթերմը համապատասխանում է փորձով ստացվող K կրիտիկական կետի իզոթերմին (տես 6.2 համանման նկարը):

$T > T_{kp}$ դեպքում իզոթերմները տեսքով լավ համընկնում են գազի փորձնական իզոթերմների հետ կրիտիկականից բարձր ջերմաստիճանների դեպքում: $T < T_{kp}$ դեպքում իզոթերմները զգալիորեն տարբերվում են իրական գազի փորձարարական իզոթերմներից: Քննարկենք նրանց վարքը T_1 իզոթերմի օրինակով:

CB տիրույթը բնորոշվում է նրանով, որ այնտեղ ծավալի աճին զուգընթաց ճնշումն աճում է ($\partial P/\partial V > 0$): Պարզ է, որ այդ տիրույթի ոչ մի կետում համակարգը չի գտնվի կայուն հավասարակշռության վիճակում՝ խտության ցանկացած ֆլուկտուացիա ինքնաբերաբար պետք է մեծանա: Ուստի CB տիրույթը չի կարող կայուն գոյատևել:

DC և BA տիրույթներում ծավալի աճին զուգընթաց ճնշումը նվազում է ($\partial P/\partial V < 0$), հետևաբար տվյալ տիրույթները կարող են գոյատևել, ընդ որում $\partial P/\partial V < 0$ պայմանը կայուն հավասարակշռության անհրաժեշտ, սակայն ոչ բավարար պայման է: Հարց է ծագում, թե ինչպե՞ս կարող է համակարգը անցնել առաջին տիրույթից երկրորդին, եթե միջանկյալ տիրույթն անկայուն է: Պատասխանը մեզ հայտնի է՝ փորձարարական իզոթերմները վկայում են, որ այդ անցումը տեղի է ունենում երկփուլ համակարգի առաջացման միջոցով, ընդ որում, իզոթերմն այդ տիրույթում հորիզոնական է: Հետևաբար, պարզապես հարցն այն է, թե ո՞ր մակարդակով տարվի համապատասխան ուղիղ Վան-դեր-Վաալսի իզոթերմի վրա:

D-ից A անցումը կարելի է իրականացնել ինչպես DFA իզոթերմով, այնպես էլ DCBA իզոթերմով: A և D վիճակներում համակարգի էնտրոպիան ունի միանգամայն որոշակի արժեք: Անցումը իրականացնելով դարձելի ձևով, կարելի է նրանում էնտրոպիայի միևնույն փոփոխության համար գրել՝

$$\int_{DFA} \delta Q/T_1 = \int_{DCBA} \delta Q/T_1 : \quad (6.23)$$

Հաշվի առնելով, որ $T = const$ և $\delta Q = dU + PdV$, կստանանք՝

$$U(A) - U(D) + \int_{DFA} PdV = U(A) - U(D) + \int_{DCBA} PdV, \quad (6.24)$$

որտեղ dU –ն լրիվ դիֆերենցիալ է: Հետևաբար DFA հորիզոնական ուղիղը պետք է տարվի այնպես, որ իրականանա հետևյալ հավասարությունը՝

$$\int_{DFA} PdV = \int_{DCBA} PdV : \quad (6.25)$$

Սա նշանակում է, որ DCBA կորի և DFA ուղղի միջոցով սահմանափակված մակերեսները պետք է նույնը լինեն, կամ որ նույնն է՝ երկու ուղիով անցնելու դեպքում էլ կատարված աշխատանքը պետք է լինի նույնը:

Պարզ է, որ Վան-դեր-Վաալսի իզոթերմի A՝A և D՝D տիրույթները նկարագրում են գազային և հեղուկ վիճակները: Մնում է պարզել, թե ի՞նչ վիճակների են համապատասխանում իզոթերմի AB և CD տիրույթները, քանի որ նրանցում $\partial P/\partial V < 0$, հետևաբար նրանց գոյությունն արգելված չէ: Փորձը ևս վկայում է, որ այդ վիճակները գոյանում են, սակայն կայուն չեն:

AB և CD տիրույթները բնորոշում են գերսառեցված գոլորշու և գերտաքացված հեղուկի վիճակները:

Գերսառեցված գոլորշին նյութի այնպիսի վիճակ է, երբ իր բնույթով այն պետք է գտնվի հեղուկ վիճակում, սակայն շարունակում է պահպանել գոլորշու հատկությունները, այսինքն՝ չի պահպանում ծավալը, գազի մնան ձգտում է ընդարձակման:

Գերտաքացված հեղուկը նյութի այնպիսի վիճակ է, երբ այն իր բնույթով պետք է գազ լինի, սակայն շարունակում է պահպանել հեղուկի հատկությունները:

Այդ վիճակները անկայուն են. համակարգի վրա աննշան արտաքին գործոններ ազդելու դեպքում նրանք արագորեն անցնում են մոտակա կայուն վիճակին: Նման վիճակները կոչվում են *մետաստաբիլ* վիճակներ:

Վան-դեր-Վաալսի հավասարումը $T > T_{kp}$ դեպքում ունի միայն մեկ իրական արմատ, իսկ $T < T_{kp}$ դեպքում՝ երեք իրական արմատներ: 6.7 նկարից երևում է, որ ջերմաստիճանի աճին զուգընթաց այդ արմատների արժեքները մոտենում են միմյանց և $T = T_{kp}$ պայմանի իրակացման ժամանակ հավասարվում են: Հետևաբար, կրիտիկական

վիճակին համապատասխանող պայմաններում (6.22) հավասարումը կունենա հետևյալ տեսքը՝

$$(V - V_{kp})^3 = 0 = V^3 - 3V_{kp}V^2 + 3V_{kp}^2V - V_{kp}^3 : \quad (6.26)$$

(6.22) և (6.26) հավասարումների համեմատումից հետևում է, որ

$$\begin{aligned} 3V_{kp} &= b + RT_{kp} / P_{kp}, \\ 3V_{kp}^2 &= a / P_{kp}, \\ V_{kp}^3 &= ab / P_{kp} : \end{aligned} \quad (6.27)$$

Վերջիններս հանդիսանում են $V_{kp}P_{kp}T_{kp}$ երեք անհայտներով հավասարումների համակարգ, որոնց համատեղ լուծումը հանգեցնում է հետևյալ արդյունքին՝

$$\begin{aligned} V_{kp} &= 3b, \\ P_{kp} &= a / 27b^2, \\ T_{kp} &= 8a / 27Rb : \end{aligned} \quad (6.28)$$

Սրանով իսկ նյութի կրիտիկական վիճակի բնութագրերն արտահայտված են Վան-դեր-Վաալսի հավասարման a և b հաստատունների միջոցով:

Այսպիսով՝ Վան-դեր-Վաալսի հավասարման երկու հաստատունների համար ունենք երեք հավասարում: Նրանք կրավարարվեն միայն այն դեպքում, երբ R -ը ևս որոշվի (6.28)–ից: Այդ հավասարումները լուծելով a -ի, b -ի և R -ի համար կստանանք՝

$$\begin{aligned} a &= 3P_{kp}V_{kp}^2, \\ b &= V_{kp} / 3, \\ R &= 8P_{kp}V_{kp} / 3T_{kp} : \end{aligned} \quad (6.29)$$

(6.29) առնչությունները ցույց են տալիս, որ յուրաքանչյուր իրական գազի համար անհրաժեշտ է հաշվել նրա սեփական գազային հաստատունը, որը տարբերվում է մոլային գազային հաստատունից: Ընդ որում պարզվում է, որ այն ավելի փոքր է, քան մոլայինը: Բացատրությունը բավականին պարզ է՝ քանի որ գազային հաստատունի արժեքը համեմատական է նյութի մեկ մոլում պարունակվող

մասնիկների թվին, ուստի պետք է ընդունել, որ կրիտիկական վիճակում տեղի է ունենում գազի մոլեկուլների ագրեգատների առաջացում, որի հետևանքով և փոքրանում է մասնիկների թիվը, արդյունքում՝ R-ը: Կրիտիկականից հեռու վիճակներում այդ ագրեգատները քանդվում են և սեփական գազային հաստատունը հավասարվում է մոլայինին: Ուստի կրիտիկականից հեռու վիճակներում որպես R ցանկացած գազի համար կարելի է վերցնել մոլային գազային հաստատունը:

ԽՆԴԻՐՆԵՐԻ ԼՈՒԾՄԱՆ ՕՐԻՆԱԿՆԵՐ

6.4.1. Որոշել ջրածնի ճնշումը Վան-դեր-Վաալսի հավասարման օգնությամբ 300Կ ջերմաստիճանի և 10^{-3} մ³/մոլ մոլային ծավալի, ինչպես նաև 35Կ ջերմաստիճանի և 10^{-4} մ³/մոլ մոլային ծավալի դեպքերում:

Առաջին դեպքում գազի վիճակը հեռու է կրիտիկականից, ուստի կարելի է օգտվել մոլային գազային հաստատունից՝

$$P = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2} = \left[\frac{8,31 \times 300}{10^{-3} - 2,2 \times 10^{-5}} - \frac{1,64 \times 10^{-2}}{(10^{-3})^2} \right] \mathcal{M}\text{ա} = 2,53 \times 10^6 \mathcal{M}\text{ա} :$$

Իդեալական գազի ճնշումն այս պայմաններում հետևյալն է՝

$$P = \frac{RT}{V_m} = \frac{8,31 \times 300}{10^{-3}} \mathcal{M}\text{ա} = 24,93 \times 10^5 \mathcal{M}\text{ա} :$$

Երկրորդ դեպքում գազի վիճակը մոտ է կրիտիկականին, ուստի պետք է օգտվել անհատական գազային հաստատունից, որը ջրածնի համար հետևյալն է՝ $R = 6,763 \mathcal{M}\text{ա} / \text{մոլ}\cdot\text{Կ}$:

$$P = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2} = \left[\frac{6,763 \times 35}{10^{-4} - 2,2 \times 10^{-5}} - \frac{1,64 \times 10^{-2}}{(10^{-4})^2} \right] \mathcal{M}\text{ա} = 1,39 \times 10^6 \mathcal{M}\text{ա} :$$

Այս դեպքում իդեալական գազի ճնշումը կլինի՝

$$P = \frac{8,31 \times 35}{10^{-4}} \mathcal{M}\text{ա} = 2,91 \times 10^6 \mathcal{M}\text{ա} :$$

Ինչպես տեսնում ենք, այն երկու անգամ մեծ է իրական գազի ճնշումից, ուստի կրիտիկական վիճակին մոտ պայմաններում անհատական գազային հաստատունի հաշվառումը խիստ էական է:

6.4.2. Հայտնի են Վան-դեր-Վաալսի հաստատունների և անհատական գազային հաստատունի արժեքները ջրային գոլորշու համար կրիտիկական վիճակի մոտակայքում՝
 $a = 0,199 \text{ Պա} \cdot \text{մ}^6 / \text{մոլ}^2$; $b = 1,83 \times 10^{-5} \text{ մ}^3 / \text{մոլ}$; $R = 5,008 \cdot \mathcal{Q} / \text{մոլ} \cdot \text{Կ}$
Որոշել կրիտիկական վիճակի պարամետրերը:

(6.28) բանաձևերի օգնությամբ կգրենք՝

$$P_{կր} = \frac{0,199}{27(1,83 \times 10^{-5})^2} \text{ Պա} = 22 \text{ Մ Պա};$$

$$V_{mկր} = 3 \times 1,83 \times 10^{-5} \text{ մ}^3 / \text{մոլ} = 5,5 \times 10^{-5} \text{ մ}^3 / \text{մոլ};$$

$$T_{կր} = \frac{8 \times 0,199}{27 \times 5,008 \times 1,83 \times 10^{-5}} \text{ Կ} = 643 \text{ Կ}:$$

6.4.3. Հաշվել Վան-դեր-Վաալսի հաստատունների արժեքները ջրածնի համար, եթե հայտնի է, որ նրա կրիտիկական ջերմաստիճանը
 $T_{կր} = 33,2 \text{ Կ}$ է, **կրիտիկական ճնշումը** $P_{կր} = 1,295 \text{ Մ Պա}$ է, **մոլային ծավալը կրիտիկական վիճակում՝** $V_{mկր} = 6,5 \times 10^{-5} \text{ մ}^3 / \text{մոլ}$ է:

(6.29)-ի հիման վրա կգրենք՝

$$a = 3P_{կր} V_{mկր}; b = V_{mկր} / 3; R = 8P_{կր} V_{mկր} / (3T_{կր}), \text{ որտեղից՝}$$

$$a = 3 \times 1,295 \times (0,065)^2 \times 10^6 \text{ Պա} \times \text{մ}^6 / \text{մոլ}^2 = 1,64 \times 10^{-2} \text{ Պա} \times \text{մ}^6 / \text{մոլ}^2;$$

$$b = (6,5 \times 10^{-5}) / 3 \text{ մ}^3 / \text{մոլ} = 2,2 \times 10^{-5} \text{ մ}^3 / \text{մոլ};$$

$$R = \frac{8 \cdot 1,295 \times 10^6 \times 6,5 \times 10^{-5}}{3 \cdot 33,2} \frac{\mathcal{Q}}{\text{մոլ} \cdot \text{Կ}} = 6,763 \cdot \mathcal{Q} / (\text{մոլ} \cdot \text{Կ}):$$

6.4.4. Որոշել $(C_p - C_v)$ -ն Վան-դեր Վաալսի գազի համար:

Օգտվենք ջերմադինամիկայի առաջին սկզբունքից՝

$$\delta Q = dU + PdV \quad (a)$$

Քանի որ իրական գազի ներքին էներգիան կախված է ջերմաստիճանից և ծավալից, ուստի՝

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV :$$

Տեղադրենք (a)-ում՝

$$\delta Q = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV + PdV :$$

Մյուս կողմից, ջերմունակության սահմանման համաձայն՝
 $\delta Q = CdT \Rightarrow$

$$CdT = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + P \right] dV \Rightarrow$$

$$C = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + P \right] \frac{dV}{dT} \Rightarrow$$

$$C_p - C_v = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + P \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p ,$$

$$\text{քանի որ } C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V ; \Rightarrow C_p = C_v + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + P \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p :$$

Վան-դեր-Վաալսի գազի ներքին էներգիան՝

$$U = \nu C_v T - \frac{\nu^2 a}{V} \Rightarrow \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = \frac{\nu^2 a}{V^2} :$$

$$\text{Հետևաբար՝ } C_p - C_v = \left[\frac{\nu^2 a}{V^2} + P \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad (p):$$

Վան-դեր-Վաալսի հավասարումից՝

$$\left(P + \frac{v^2 a}{V^2}\right)(V - vb) = vRT \Rightarrow T = \frac{1}{vR} \left[\left(P + \frac{v^2 a}{V^2}\right)(V - vb) \right]$$

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P = \frac{1}{R} \left[\left(P + \frac{v^2 a}{V^2}\right) - \frac{2a(V - vb)}{V^3} \right].$$

Տեղադրենք (p)-ում՝

$$C_p - C_v = \frac{R \left(P + \frac{v^2 a}{V^2} \right)}{\left(P + \frac{v^2 a}{V^2} \right) - \frac{2a(V - vb)}{V^3}} = \frac{R}{1 - \frac{2a(V - vb)^2}{vRTV^3}} :$$

Հաշվի է առնված, որ Վան-դեր-Վաալսի հավասարումից՝

$$P = \frac{vRT}{V - vb} - \frac{v^2 a}{V^2} :$$

6.4.5. Որոշել էնտրոպիայի արտահայտությունը Վան-դեր-Վաալսի գազի v մոլի համար:

Ջերմադինամիկայի հիմնական առնչությունից՝

$$TdS = dU + PdV : (a)$$

Վան-դեր-Վաալսի գազի ներքին էներգիան՝

$$dU = vC_v dT + \frac{v^2 a}{V^2} dV :$$

Վան-դեր-Վաալսի հավասարումից՝

$$P = \frac{vRT}{V - vb} - \frac{v^2 a}{V^2} :$$

Տեղադրենք (a)-ում և ձևափոխենք՝

$$dS = vC_v \frac{dT}{T} + \frac{v^2 a}{V^2 T} dV + \frac{vR}{V - vb} dV - \frac{v^2 a}{V^2 T} dV \Rightarrow$$

$$dS = vC_v \frac{dT}{T} + \frac{vR}{V - vb} dV \Rightarrow$$

$$S = v \int C_v \frac{dT}{T} + vR \ln(V - vb) + const :$$

6.4.6. Գտնել պոլիտրոպի հավասարումը Վան-դեր-Վաալսի գազի համար:

$$\text{Ըստ սահմանման՝ } \delta Q = TdS = CdT \Rightarrow dS = C \frac{dT}{T} :$$

$$\text{Մյուս կողմից՝ } dS = C_V \frac{dT}{T} + \frac{R}{V-b} dV :$$

$$\text{Ուստի՝ } C \frac{dT}{T} = C_V \frac{dT}{T} + \frac{R}{V-b} dV \Rightarrow (C - C_V) \frac{dT}{T} = \frac{RdV}{V-b};$$

$$(C - C_V) \ln T = R \ln(V - b) + \text{const} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \ln T^{C-C_V} = \text{const} \times R \ln(V - b)^R \Rightarrow$$

$$T^{C-C_V} (V - b)^R = \text{const} \Rightarrow T(V - b)^{\frac{R}{C-C_V}} = \text{const}$$

$$\Rightarrow T(V - b)^{\frac{R}{C_V-C}} = \text{const};$$

$$\frac{R}{C_V - C} = n - 1 \Rightarrow n = 1 + \frac{R}{C_V - C} \Rightarrow T(V - b)^{n-1} = \text{const} :$$

6.5

ՀԱՍՏՈՒՏԱՍԽԱՆ ՎԻՃԱԿՆԵՐԻ ՕՐԵՆՔԸ

Ներկայացվում է Վան-դեր-Վաալսի հավասարման բերված տեսքը և պարզաբանվում են նրա առավելությունները

Վան-դեր-Վաալսի հավասարումը հարմար է բերել առանց չափողականության տեսքի: Այդ նպատակով որպես ծավալի, ճնշման և ջերմաստիճանի միավորներ ընտրելով նրանց կրիտիկական արժեքները (6.28) և (6.29)–ից, կգրենք՝

$$V_r = V/V_{kp}, P_r = P/P_{kp}, T_r = T/T_{kp} : \quad (6.30)$$

որտեղ V_r -ը, P_r -ը և T_r -ը առանց չափողականության պարամետրեր են, որոնցով չափվում են ուսումնասիրվող նյութի ծավալը, ճնշումը և ջերմաստիճանը: Նրանք կոչվում են **բերված պարամետրեր**: (6.30)–ը

տեղադրելով Վան-դեր-Վաասլի հավասարման մեջ և հաշվի առնելով (6.28)–ը և (6.29)–ը, կստանանք՝

$$\left(P_r + 3/V_r^2\right)(3V_r - 1) = 8T_r : \quad (6.31)$$

Այսպիսով՝ եթե նյութի համար որպես միավորներ ենք ընտրում նրանց կրիտիկական արժեքներով որոշվող պարամետրերը, ապա նրանց վիճակի հավասարումն ընդունում է բոլոր նյութերի համար միևնույն (6.31) տեսքը, այսինքն չի պարունակում նյութի ոչ մի անհատական հաստատուն: Դա մեզ թույլ է տալիս ենթադրել, որ բոլոր նյութերի վարքը պետք է լինի նույնը: Այդ հանգամանքը իր ժամանակին հսկայական դեր է խաղացել գիտության մեջ, քանի որ նյութերի հայտնի վարքից ելնելով, հնարավոր էր լինում կանխագուշակել այլ նյութերի հատկությունները: Օրինակ, ժամանակին համարվում էր, որ ջրածինը հնարավոր չէ բերել հեղուկ փուլի: Վան-դեր-Վաասլի հավասարման բերված տեսքի հայտնաբերումից հետո հիմնավորվեց, որ այդպիսի հնարավորություն կա և նույնիսկ գնահատվեցին այն ջերմաստիճանը և ճնշումը, որոնց պայմաններում ջրածնի հեղուկացումը հնարավոր է իրականացնել:

Հեղուկ-գազ բոլոր համակարգերի վարքի նույնության մասին պնդումը կոչվում է **համապատասխան վիճակների օրենք**: Այդ օրենքի ձևակերպումը հետևյալն է՝

եթե զանազան նյութերի երեք բերված պարամետրերից երկուսի արժեքները համընկնում են, ապա պետք է համընկնեն նաև երրորդի արժեքները, այսինքն այդ նյութերը գտնվում են համապատասխանության վիճակներում:

6.6

ՎԱՆ-ՂԵՐ-ՎԱԱՍԼԻ ՀԱՎԱՍԱՐՄԱՆ ՀԱՍԵՄԱ-ՏՈՒՄԸ ՓՈՐՁՆԱԿԱՆ ՏՎՅԱԼՆԵՐԻ ՀԵՏ

Վան-դեր-Վաասլի հավասարումը համեմատվում է փորձնական տվյալների հետ և նշվում են հավասարման թերությունները

Մեր կողմից քննարկված Վան-դեր-Վաասլի տեսությունը իր պարզությամբ հանդերձ, շատ լավ է նկարագրում նյութի վարքը հեղուկ-

գազ և հակառակ փուլային անցումներում: Նրա միջոցով ժամանակին հեշտությամբ որոշվել են զանազան գազերի հեղուկացման համար անհրաժեշտ ճնշումների և ջերմաստիճանների արժեքները և բացի այդ, որ ավելի կարևոր է, այն թույլ է տալիս համոզված լինել գազերի հեղուկացման հնարավորության հարցում:

Որակական տեսանկյունով Վան-դեր-Վաալսի հավասարումը շատ լավ է նկարագրում հեղուկ-գազ համակարգերը, սակայն քանակական տեսանկյունով նրա միջոցով ստացվող կանխագուշակությունները տարբերվում են փորձնական տվյալներից: Հիմնական շեղումները հետևյալներն են՝

- տվյալ նյութի համար Վան-դեր-Վաալսի a և b հաստատունները չպետք է կախված լինեն ջերմաստիճանից, այն դեպքում, երբ փորձնական տվյալները վկայում են, որ այդպիսի կախում կա;
- (6.28)-ից բխում է, որ $P_{kp} V_{kp} / RT_{kp} = 3/8 = 0,375$ -ը ունիվերսալ հաստատուն պետք է լինի բոլոր նյութերի համար: Իրականում այն հաստատուն չէ: Օրինակ, ջրի համար այն հավասար է 0,23-ի, հելիումի համար՝ 0,31-ի և այլն:
- $V_{kp} = 3b$ առնչությունը չի պահպանվում: Ավելի ճիշտ առնչություն է հանդիսանում $V_{kp} \approx 2b$ -ն;
- երկվուլ համակարգերի տիրություն Վան-դեր-Վաալսի հավասարումը տեսականորեն հիմնավորված չէ և չի համապատասխանում փորձարարական տվյալներին:

6.7

ՎԱՆ-ՂԵՐ-ՎԱԱՆՍԻ ԳԱԶԻ ՆԵՐՔԻՆ ԷՆԵՐԳԻԱՆ

Ներկայացվում է Վան-դեր-Վաալսի գազի ներքին էներգիան

Վան-դեր-Վաալսի գազի ներքին էներգիան բաղկացած է նրա բաղադրիչ մոլեկուլների ներքին էներգիաներից՝ մոլեկուլների զանգվածների կենտրոնների շարժման կինետիկ էներգիայից, որի

գումարային արժեքը հավասար է $C_V T$ -ի և մոլեկուլների փոխազդեցության պոտենցիալ էներգիայից, որն ունի բացասական արժեք:

Ձգողության պոտենցիալ էներգիան հավասար է այն աշխատանքին, որը պետք է կատարել մոլեկուլներն անսահմանորեն միմյանցից հեռացնելու համար, այսինքն այնքան՝ որ վերանա փոխազդեցությունը նրանց միջև: Ձգողությանը պայմանավորված ճնշումը Վան-դեր-Վաալսի հավասարման մեջ հավասար է a/V^2 -ի, ուստի փոխազդեցության պոտենցիալ էներգիան կորոշվի հետևյալ բանաձևով՝

$$U_1 = \int_{\infty}^V PdV = \int_{\infty}^V \frac{a}{V^2} dV = -\frac{a}{V},$$

որտեղ ինտեգրման ներքին սահմանն ընտրված է այնպես, որ պոտենցիալ էներգիան այդ դեպքում գրո լինի: Ուստի Վան-դեր-Վաալսի հավասարման ներքին էներգիան կորոշվի այսպես՝

$$U = C_V T - a/V : \quad (6.32)$$

Նշենք, որ այս առնչությունը ճիշտ է միայն այն դեպքում, երբ C_V -ն կախված չէ ջերմաստիճանից: Բացի այդ, այն ճիշտ է միայն միավուլ համակարգերի համար:

ՉՈՈՒԼԻ-ԹՈՍՍՈՆԻ ԷՖԵԿՏԸ

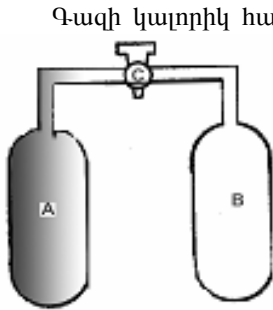
6.8

Ներկայացվում է երևույթի հայտնաբերման պատմությունը: Նկարագրվում է Չոուլի-Թոմսոնի փորձը: Զննարկվում են Չոուլի-Թոմսոնի դիֆերենցիալ և ինտեգրալ էֆեկտները: Մտցվում է ինվերսիայի ջերմաստիճան հասկացությունը և քննարկվում են զանազան գազերի հեղուկացման օրինաչափությունները

Այս էֆեկտը հսկայական դեր ունի ժամանակակից տեխնիկայի և գիտության համար, ուստի ամենայն մանրամասնությամբ կուտումնասիրենք այն: Մասնավորապես էֆեկտը լայնորեն կիրառվում է գազերի հեղուկացման համար:

Էֆեկտը հայտնաբերվել է գազերի ներքին էներգիայի՝ նրանց ծավալից ունեցած կախումը հետազոտելու ժամանակ: Դիտարկենք

ջերմադինամիկայի առաջին սկզբունքի կիրառումը իդեալական գազերի նկատմամբ: Ինչպես գիտենք, իդեալական գազի վիճակի թերմիկ հավասարումը Կլապեյրոնի հավասարումն է՝ $PV = RT$: Նշենք, որ վիճակի **թերմիկ** հավասարում է կոչվում $f(P, V, T) = 0$ տիպի կախումը, իսկ այն հավասարումը, որը կապ է հաստատում գազի ներքին էներգիայի և վիճակի պարամետրերի միջև, կոչվում է վիճակի **կալորիկ** հավասարում՝ $U = U(T, V)$:



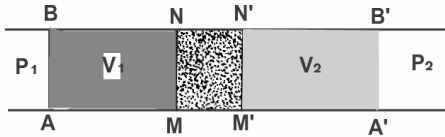
6.8. Գեյ-Լյուսակի փորձի սխեման

Չափումները ցույց են տալիս, որ այդ ընթացքում A անոթում ջերմաստիճանը փոքր ինչ ընկնում է, իսկ B անոթում՝ աճում: Դրա բացատրությունն այն է, որ ընդարձակման ընթացքում անոթի գազը ընդարձակման աշխատանք կատարելիս նվազեցնում է իր ներքին էներգիան: Ջերմային հավասարակշռության հաստատումից հետո պարզվում է, որ անոթներում հաստատվում է նույն ջերմաստիճանը, որը հավասար է անոթի ելակետային ջերմաստիճանին: Փորձն իրականացվում էր ջերմամեկուսացման պայմաններում, արտաքինից գազի նկատմամբ աշխատանք չէր կատարվում: Արդյունքում ստացվում է, որ **գազի ծավալը կրկնակի աճում է, սակայն նրա ներքին էներգիան չի փոխվում**: Այսինքն, անփոփոխ ջերմաստիճանի դեպքում գազի ներքին էներգիան կախված չէ նրա ծավալից:

Այնուհետև նույն փորձը կրկնեց Ջոուլը, համակարգը տեղավորելով կալորիմետրում: Փորձի արդյունքում կալորիմետրի ջրի ջերմաստիճանը չփոխվեց: Սակայն նման փորձը բավականին կոպիտ էր, որովհետև գազի ջերմունակությունը շատ ավելի փոքր է, քան փորձասարքինը և ջրինը: Ուստի Ջոուլը և Թոմսոնը նույն փորձը կրկնեցին

հնարավորինս ճշգրիտ ձևով և այդ ընթացքում ոչ միայն պատասխանեցին այն հարցին, թե ինչպե՞ս է գազի ներքին էներգիան կախված նրա ծավալից, այլ հայտնաբերեցին նաև Չուլի-Թոմսոնի էֆեկտ կոչվող հռչակավոր երևույթը:

Նրանց փորձում վերցվում էր ջերմամեկուսացված գլանաձև



6.9. Չուլի-Թոմսոնի փորձի սխեման

խողովակ (նկար 6.9): Գլանի կենտրոնում MN և M'N' մետաղական ցանցերի միջև տեղադրվում էր խտացված բամբակ: Հետագուստ գազը մեծ P_1 ճնշման տիրույթից դանդաղորեն հոսում էր դեպի փոքր P_2 ճնշման տիրույթը:

Բամբակե խցանի անցքերն ընտրվում են այնպես, որ նրանց չափերը փոքր լինեն գազի մասնիկների ազատ վազքի միջին երկարությունից: Գլանով իսկ ապահովվում է գազի հոսքի դանդաղությունը՝ տուրբուլենտ պրոցեսները բացառվում են: Բացի այդ, պրոցեսն այնքան դանդաղ էր, որ կարելի էր անտեսել հոսման արագության քառակուսուն համեմատական գազի կինետիկ էներգիան: Գազի ճնշումը խցանի երկու կողմերում պահպանվում էր հաստատուն: Իհարկե, գազի և խցանի միջև ջերմափոխանակություն առկա է, սակայն ստացիոնար պրոցեսի հաստատունից հետո ջերմափոխանակությունը դադարում էր և ձախ կողմում հաստատվում էր T_1 , աջ կողմում՝ T_2 ջերմաստիճաններ, որոնք և չափվում էին: Գազի ստացիոնար հոսքը խցանով կոչվում է **Չուլի-Թոմսոնի պրոցես**, իսկ դրա արդյունքում առաջացած ջերմաստիճանի փոփոխությունը՝ **Չուլի-Թոմսոնի էֆեկտ**:

Մտովի ձախ կողմում առանձնացնենք ABNM տարածությունն զբաղեցնող գազի V_1 ծավալ, որը անցնելով խցանով զբաղեցնում է M'N'B'A' տարածքը զբաղող V_2 ծավալը: Այդ գազի նկատմամբ կիրառենք ջերմադինամիկայի առաջին սկզբունքը: Պրոցեսի արդյունքում AB սահմանը գրավում է MN դիրքը: Այդ ընթացքում գազի նկատմամբ կատարվում է $P_1 \times S \times AM = P_1 V_1$ աշխատանք, որտեղ S-ը գլանի լայ-

նական կտրվածքի մակերեսն է: $M'N'$ սահմանն անցնում է $A'B'$ դիրքին և գազը արտաքին ուժերի դեմ կատարում է $P_2 \times S \times M'A' = P_2V_2$ աշխատանք: Գազի կատարած լրիվ աշխատանքն է՝ $A = P_2V_2 - P_1V_1$: Քանի որ պրոցեսն ադիաբատ է և խցանի ֆիզիկական վիճակն ու ներքին էներգիան մնացել են նույնը, ուստի մտովի առանձնացված գազի ներքին էներգիան նշանակելով U -ով, կգրենք՝ $U_2 - U_1 + A = 0$, կամ՝

$$U_1 + P_1V_1 = U_2 + P_2V_2 : \quad (6.33)$$

$H = U + PV$ -ն էնտալպիան է: Ուստի կարող ենք ասել, որ Ջոուլի-Թոմսոնի պրոցեսում գազի էնտալպիան չի փոխվում՝

$$H_1 = H_2 : \quad (6.34)$$

Ջոուլը և Թոմսոնը գտան, որ պրոցեսի արդյունքում իրական գազերից շատերի ջերմաստիճանը փոքր ինչ նվազում է, բացառությամբ ջրածնի և հելիումի, որոնց մոտ փոքր ինչ աճում է: Սակայն իդեալական գազերի դեպքում ջերմաստիճանը մնում էր անփոփոխ՝ $T_1 = T_2$: Քանի որ Բոյլի-Մարիոտի օրենքի համաձայն $P_1V_1 = P_2V_2$, ուստի (6.33) հավասարման համաձայն $U_1 = U_2$, կամ՝

$$U(T, V_1) = U(T, V_2) : \quad (6.35)$$

Այսպիսով՝

իդեալական գազի ներքին էներգիան անփոփոխ ջերմաստիճանի դեպքում կախված չէ ծավալից: Կամ՝ իդեալական գազի ներքին էներգիան կախված է միայն ջերմաստիճանից:

Սա Ջոուլի օրենքն է:

Դարձյալ անդրադառնանք Ջոուլի-Թոմսոնի էֆեկտին: Իրական գազի ջերմաստիճանի փոփոխությունը այս էֆեկտում չնչին է և կոչվում է ***Ջոուլի-Թոմսոնի դիֆերենցիալ էֆեկտ***: Տարբերակում են նաև ***Ջոուլի-Թոմսոնի ինտեգրալ էֆեկտը***: Դա այն դեպքն է, երբ էֆեկտի արդյունքում գազի ճնշման և ջերմաստիճանի փոփոխությունները զգալի են: Այդպիսի էֆեկտ սովորաբար ստացվում է գազի դրոսելավորման

ժամանակ, որի դեպքում շատ բարձր ճնշման տակ գտնվող գազը հոսեցնում են դեպի ցածր ճնշում ունեցող տիրույթ հատուկ նեղ անցքով:

Քննարկենք Ջոուլի-Թոմսոնի դիֆերենցիալ էֆեկտը: Որպես անկախ փոփոխականներ ընտրելով T -ն և P -ն, (6.34)-ից կստանանք՝

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T dP = 0 : \quad (6.36)$$

Հաշվի առնելով (5.96b)-ն կարելի է գրել՝

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P = C_P, \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T = V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = V(1 - \alpha T), \quad (6.37)$$

որտեղ $\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$ -ն գազի իզոթերմ ընդարձակման գործակիցն է:

Հետևաբար, (6.36)-ից՝

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_H = \frac{V}{C_P} [\alpha T - 1] : \quad (6.38)$$

Այս բանաձևը նկարագրում է **Ջոուլի-Թոմսոնի դիֆերենցիալ էֆեկտը**:

Իդեալական գազի համար $(\partial V / \partial T)_P = R/P = V/T$, հետևաբար՝ $(\partial T / \partial P)_H = 0$, այսինքն Ջոուլի-Թոմսոնի էֆեկտը բացակայում է:

Եթե P_1 և P_2 ճնշումները միջնորմի երկու կողմերում տարբերվում են վերջավոր չափով, ապա Ջոուլի-Թոմսոնի պրոցեսը կարելի է ներկայացնել որպես քվազիստատիկ պրոցեսների հաջորդականություն, որոնցից յուրաքանչյուրում ճնշումը փոխվում է անվերջ փոքր չափով: Ինչպես նշել ենք, նման պրոցես սովորաբար իրականացվում է գազի դրոսելավորման ժամանակ, որը հավասարակշիռ չէ, սակայն գազի ելակետային և վերջնական վիճակները հավասարակշիռ են, այսինքն միարժեքորեն որոշվում են գազի էնտալպիայով և ճնշումով: Ուստի **ինտեգրալային էֆեկտի համար** կգրենք՝

$$T_2 - T_1 = \int_{P_1}^{P_2} \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_H dP = \int_{P_1}^{P_2} \frac{1}{C_P} \left[T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P - V \right] dP : \quad (6.39)$$

Անցնենք Վան-դեր-Վաասլի գազին: Քանի որ Վան-դեր-Վաասլի հավասարումը երրորդ կարգի է, ուստի $(\partial V/\partial T)_P$ -ի հաշվարկը ծավալուն է: Այդ պատճառով սահմանափակվենք բավականաչափ նոսր գազի դեպքով, երբ կարելի է սահմանափակվել a -ի և b -ի նկատմամբ զծային անդամներով: Այդ դեպքում (6.18a) հավասարումը կնդունի հետևյալ տեսքը՝

$$V = \frac{RT}{P} + \frac{1}{PV}(RTb - a) = \frac{RT}{P} + \frac{1}{RT}(RTb - a) = \frac{RT}{P} + b - \frac{a}{RT}, \quad (6.40)$$

որտեղ PV -ն փոխարինված է RT -ով իդեալական գազի վիճակի հավասարման համաձայն, քանի որ նման փոխարինման դեպքում հավասարում են մտցվում միայն a -ի և b -ի նկատմամբ ավելի բարձր կարգի ուղղումները, քան այն, որը հաշվի է առնված այս հավասարման մեջ: (6.40)-ից հետևում է, որ

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{R}{P} + \frac{a}{RT^2} : \quad (6.41)$$

Հետևաբար, դիֆերենցիալ էֆեկտի համար (6.38) բանաձևը կնդունի հետևյալ տեսքը՝

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H &= \frac{V}{C_p}[\alpha T - 1] = \frac{1}{C_p} \left[T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P - V \right] = \\ &= \frac{1}{C_p} \left(\frac{TR}{P} + \frac{Ta}{RT^2} - \frac{RT}{P} - b + \frac{a}{RT} \right) = \frac{1}{C_p} \left(\frac{2a}{RT} - b \right) \end{aligned} \quad (6.42)$$

V -ի հաշվարկը ներկայացված է ստորև՝

$$\begin{aligned} V &= \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2} = \frac{RT}{V-\frac{b}{V}} - \frac{a}{V^2} = \frac{RT}{V} \left(1 + \frac{b}{V} \right) - \frac{a}{V^2} \Rightarrow \\ &\Rightarrow PV = RT \left(1 + \frac{b}{V} \right) - \frac{a}{V} \Rightarrow V = \frac{RT}{P} + \frac{RTb-a}{RT} \end{aligned}$$

(Օգտագործվել է հետևյալ շարքը՝ $\frac{1}{1-x} = 1+x+x^2+L$, սահմանափակվելով առաջին երկու անդամով)

6.42 բանաձևից երևում է, որ բավականաչափ ցածր ջերմաստիճանների դեպքում, քանի դեռ $\frac{2a}{RT} > b$ (կամ՝ $T < \frac{2a}{Rb}$), $(\partial T / \partial P)_H > 0$, այսինքն ընդարձակվելիս՝ **զազը սառում է**, իսկ բավականաչափ մեծ ջերմաստիճանների դեպքում՝ (երբ $T > \frac{2a}{Rb}$), $(\partial T / \partial P)_H < 0$, այսինքն ընդարձակվելիս **զազը տաքանում է**:

Այն ջերմաստիճանը, որի դեպքում $(\partial T / \partial P)_H = 0$, այսինքն տեղի է ունենում Ջոուլի-Թոմսոնի էֆեկտի նշանի փոփոխություն, կոչվում է **ինվերսիայի ջերմաստիճան**՝

$$T_{inv} = 2a/Rb : \quad (6.43)$$

Ինչպես տեսնում ենք, այն երկու անգամ մեծ է Բոյլի ջերմաստիճանից:

Ջոուլի-Թոմսոնի ինտեգրալային էֆեկտի հաշվարկի համար հարմար է օգտվել էմթալայիայի հաստատունության (6.34) պայմանից: Ենթադրենք գազի էլակետային խտությունը կամայական է, սակայն պրոցեսի հետևանքով այն նվազել է այնքան, որ գազը կարելի է իդեալական համարել: Այս դեպքում (6.33) հավասարումը կնդունի հետևյալ տեսքը՝

$$C_V T_1 - a/V_1 + P_1 V_1 = C_V T_2 + P_2 V_2 = C_V T_2 + R T_2 : \quad (6.44)$$

Վան-դեր-Վաալսի հավասարումից հետևում է, որ

$$P_1 V_1 = \frac{RT_1 V_1}{V_1 - b} - \frac{a}{V_1} = RT_1 + \frac{RT_1 b}{V_1 - b} - \frac{a}{V_1}, \text{ (համարիչում՝ } \pm RT_1 b \text{)} \quad (6.45)$$

ուստի (6.44)–ից կստանանք՝

$$T_2 - T_1 = \Delta T = \frac{1}{C_P} \left(RT_1 \frac{b}{V_1 - b} - \frac{2a}{V_1} \right), \quad (6.46)$$

որտեղ $C_P = C_V + R$:

Այս բանաձևը Ջոուլի-Թոմսոնի ինտեգրալային էֆեկտն է Վան-դեր-Վաալսի գազի համար: Այն արտահայտում է դրոսելավորումից առաջ և հետո գազի ջերմաստիճանների տարբերության նշանը (Ջոուլի-

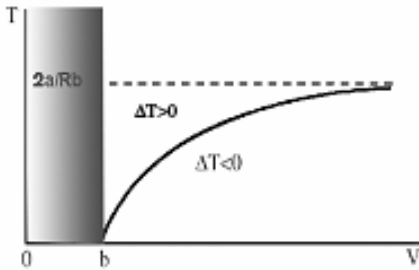
Թոմսոնի էֆեկտի նշանը), կախված դրոսելավորումից առաջ գազի ջերմաստիճանից՝ T_1 -ից: Ինչպես տեսնում ենք՝

- $T_2 - T_1 > 0$ (գազը տաքանում է), եթե T_1 -ը բարձր է;
- $T_2 - T_1 < 0$ (գազը սառում է), եթե T_1 -ը ցածր է:

Էֆեկտի նշանի փոխությունը տեղի է ունենում այն կետերում, որտեղ $\Delta T = 0$, այսինքն՝

$$RT_1 \frac{b}{V_1 - b} - \frac{2a}{V_1} = 0, \Rightarrow T_1 = \frac{2a}{Rb} \left(1 - \frac{b}{V_1} \right): \quad (6.47)$$

Վան-դեր-Վաալսի գազի համար Ջոուլի-Թոմսոնի ինտեգրալային էֆեկտի ինվերսիայի կորը բերված է 6.10 նկարում: Բավականաչափ նոսր գազերի ինվերսիայի ջերմաստիճանը հավասար է $2a/(Rb)$: Ինչպես տեսնում ենք այն հավասար է դիֆերենցիալ էֆեկտի համար ստացված ջերմաստիճանին: Գազի խտության աճին զուգնթաց ինվերսիայի ջերմաստիճանը նվազում է: Ըստ սահմանման, Վան-դեր-Վաալսի գազի նվազագույն ծավալը b -ն է, սակայն պետք է հաշվի առնել, որ մենք հաշվարկներն իրականացրել ենք գազային փուլի համար, այսինքն իմաստ ունի խոսել միայն գազային փուլում գտնվող նյութի ինվերսիայի ջերմաստիճանի մասին:



6.10. Ջոուլի-Թոմսոնի էֆեկտի ինվերսիայի ջերմաստիճանը Վան-դեր-Վաալսի գազի համար

Վան-դեր-Վաալսի գազի համար քննարկված ինվերսիայի ջերմաստիճանի վարքը նույնն է բոլոր իրական գազերի համար: Նրանցից շատերի ինվերսիայի ջերմաստիճանը զգալիորեն բարձր է սենյակային ջերմաստիճանից: Ուստի նման գազերը Ջոուլի-Թոմսոնի էֆեկտում սառում են: Իսկ ջրածնի և հելիումի

համար, օրինակ, այն զգալիորեն ցածր է սենյակային ջերմաստիճանից, ուստի այդ գազերը Ջոուլի-Թոմսոնի պրոցեսի հետևանքով տաքանում

են: Կտրուկ ընդարձակվելու դեպքում ջրածինն, օրինակ, սառում է միայն -80°C -ից ցածր ջերմաստիճանի դեպքում:

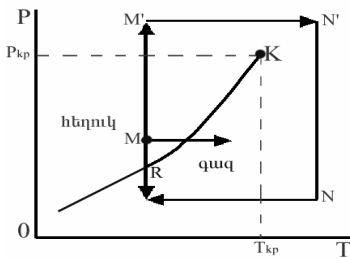
Իսկ դրանից բարձր ջերմաստիճանների դեպքում այն միշտ տաքանում է: Ջրածնի նման վարքը հաճախ աղետների պատճառ է դառնում, որովհետև հեղուկ ջրածինը խողովակներով հոսելիս եթե միկրոճեղքեր են լինում, ապա դրանցից արտահոսած ջրածինը տաքանում է և ինքնահրկիզվում:

ԳԱՋԵՐԻ ՀԵՂՈՒԿԱՑՈՒՄԸ

6.9

Հիմնավորվում է, որ սկզբունքային տարբերություն չկա գազային և հեղուկ փուլերի միջև: Ներկայացվում են գազերի հեղուկացման պայմանները և պրոցեսի սխեմատիկ նկարագրությունը

Կրիտիկական ջերմաստիճանի առկայությունը մեզ հուշում է, որ սկզբունքային տարբերություն չկա նյութի հեղուկ և գազային փուլերի միջև: Առաջին հայացքից թվում է, որ այդ տարբերությունը բացակայում է միայն այն դեպքում, երբ նյութը գտնվում է կրիտիկականից բարձր ջերմաստիճանի պայմաններում: Իրականում դա այդպես չէ: Կրիտիկա-



6.11. Գազեր հեղուկացման սկզբունքի վերաբերյալ

կան վիճակի առկայությունը վկայում է, որ հնարավոր է իրականացնել հեղուկ-գազ փուլային անցում առանց եռման պրոցեսի: Նման եղանակ պատկերված է 6.11 նկարում:

Եթե M կետի պայմաններում գտնվող հեղուկի ճնշումը փոքր ինչ իջեցնենք (վար ուղղված սլաքի ուղղությամբ), ապա այն կեռա և կանցնի գազային փուլի:

Նույն արդյունքին կհանգենք նաև, եթե փոքր ինչ մեծացնենք ջերմաստիճանը դեպի աջ ուղղված սլաքի ուղղությամբ:

Սակայն կարելի է վարվել նաև այլ կերպ: Մեծացնենք ճնշումը մինչև կրիտիկականից բարձր արժեքի (MM' ուղիով): Այնուհետև տա-

քացնենք հեղուկը հաստատուն ճնշման պայմաններում (M'N' ուղիով): Այժմ, երբ արդեն գտնվում ենք կրիտիկական ջերմաստիճանից աջ, ճնշումը նվազեցնենք մինչև ելակետային արժեքը (N'N) ուղիով: Մեզ մնում է միայն հաստատուն ճնշման պայմաններում նվազեցնել ջերմաստիճանը մինչև կրիտիկականից փոքր արժեք և կունենանք նյութն արդեն գազային փուլում:

Այսպիսով՝ հնարավոր է ճնշման և ջերմաստիճանի փոփոխման միջոցով, շրջանցելով կրիտիկական ջերմաստիճանը, ապահովել գազ-հեղուկ կամ հեղուկ-գազ փուլային անցում, որը չի պահանջում ոչ կոնդեսացման, ոչ էլ եռման պրոցես:

Նախկինում գիտնակաների կողմից ազոտի, թթվածնի, ջրածնի և հելիումի հեղուկացման անհաջող փորձերը պայմանավորված էին հենց այն հանգամանքով, որ հայտնի չեր նյութի կրիտիկական վիճակի գոյության փաստը: Այդ գազերի համար կրիտիկական ջերմաստիճանները շատ ցածր են՝ $-147^{\circ}C$ ազոտի, $-119^{\circ}C$ թթվածնի, $-240^{\circ}C$ ջրածնի և $-268^{\circ}C$ հելիումի համար: Այս գազերը հեղուկացնել հնարավոր է նրանց ջերմաստիճանները նշված արժեքներից ցածր արժեքների հասցնելու դեպքում միայն:

Եթե գազի ջերմաստիճանը փոքր է կրիտիկականից, ապա հեղուկացնելու համար պարզապես կարիք է լինում այն սեղմել բարձր ճնշման միջոցով: Սակայն գազերից շատերի կրիտիկական ջերմաստիճանները շատ ցածր են: Նման գազերը հեղուկացնելու համար հարկավոր է նրանց սառեցնել մինչև կրիտիկական ջերմաստիճան: Դեռ ավելին, տեխնիկապես ավելի հարմար է գազերը հեղուկացնել և պահել մթնոլորտային ճնշման տակ, ուստի կարիք է լինում հեղուկացնելու համար նրանց սառեցնել մինչև կրիտիկականից էլ ցածր ջերմաստիճաններ: Օրինակ, այդ ջերմաստիճանները հելիումի, ջրածնի, ազոտի և թթվածնի համար հավասար են համապատասխանաբար 4,4; 20,5; 77,4 և 90 Կ: Նման ջերմաստիճանների ստացումը բավականին բարդ է և դրանք ստանալու համար օգտագործում են հեղուկների գոլորշիացումը, գազի աղիաբատ ընդարձակումը, Ջոուլի-Թոմսոնի էֆեկտը կամ դրանց համատեղումը:

Գազի սառեցման սխեման հետևյալն է: Այն իզոթերմ եղանակով սեղմվում է մինչև բարձր ճնշում մատչելի ջերմաստիճանում, այնուհետև ընդարձակվում է կամ աղիաբատորեն, կամ Ջոուլի-Թոմսոնի պրոցեսով: Երկու դեպքում էլ այն սառում է: Դրանով սառեցնում են գազի հաջորդ

բաժինը և նույն պրոցեսն իրականացնում արդեն սառեցրած գազի հետ: Արդյունքում ստացվում է ավելի ցածր ջերմաստիճան և այսպես շարունակ:

Շատ ցածր ջերմաստիճանների դեպքում գազերն արդեն անցնում են պինդ վիճակի: Ուստի այս եղանակով ստացվող ցածր ջերմաստիճանների նվազագույն արժեքը 0,7~4,21 Կ-ն է, որ ստացվում է հելիումի օգտագործմամբ: Էլ ավելի ցածր ջերմաստիճաններ ստանում են, այսպես կոչված՝ մագնիսական սառեցման միջոցով, որի համար օգտագործվում են պարամագնետիկներ: Դրա վրա մենք կանգ չենք առնի: Նշենք միայն, որ ներկայումս ստացվող ամենացածր ջերմաստիճանը 10^{-3} Կ-ն է:

ՋԵՐՄԱԴԻՆԱՄԻԿԱՅԻ ԵՐՐՈՐԴ ՍԿՋԲՈՒՆՔԸ

6.10

Քննարկվում է նյութի վարքը բացարձակ զրո ջերմաստիճանում և սահմանվում է ջերմադինամիկայի երրորդ սկզբունքը

Մենք գիտենք, որ ջերմունակությունը դրական մեծություն է, ուստի համակարգի ներքին էներգիան ջերմաստիճանի մոնոտոն ֆունկցիա է: Ջերմաստիճանի աճին զուգընթաց C -ն նվազում է, հետևաբար բացարձակ զրոյում ընդունում է իր հնարավորինս նվազագույն արժեքը:

$\delta Q = TdS$ առնչությունից հետևում է, որ մարմնի սառեցման ժամանակ նրա էնտրոպիան նվազում է: Հարց է ծագում, այդ ընթացքում, իր նվազմանը զուգընթաց, ձգտու՞մ է արդյոք էնտրոպիան որոշակի արժեքի: Այդ հարցի դրական պատասխանը տրվում է **Նեոնստի սկզբունքով**, որը չի կարող արտաձվել ջերմադինամիկայի առաջին և երկրորդ սկզբունքների միջոցով, ուստի կոչվում է ջերմադինամիկայի երրորդ սկզբունք: Բացի այն, որ համաձայն Նեոնստի սկզբունքի բացարձակ զրոյին մոտենալիս էնտրոպիան ձգտում է որոշակի սահմանի, այս սկզբունքի համաձայն բացարձակ զրոյում բոլոր պրոցեսները, որոնք համակարգը բերում են մի հավասարակշիռ վիճակից մյուսին, ընթանում են առանց էնտրոպիայի փոփոխության: Այսինքն՝ բացարձակ զրոյում էնտրոպիան կախված չէ համակարգի վիճակը նկարագրող պարամետրերից: Նեոնստի սկզբունքը ձևակերպվում է այսպես՝

բացարձակ զրո ջերմաստիճանում էնտրոպիայի թվային արժեքը ամրագրված չէ: Այն հարմար է հավասար համարել զրոյի և անվանել բացարձակ: Նրա արժեքը կամայական այլ վիճակում հավասար է՝

$$S = \int_{T=0}^t \delta Q/T : \quad (6.48)$$

Ինտեգրալում ներքին սահմանը վերաբերվում է համակարգի վիճակին բացարձակ զրոյում, իսկ վերինը՝ կամայական ջերմաստիճանում:

Նեոնատի սկզբունքից հետևում է, որ բացարձակ զրո ջերմաստիճանն անհասանելի է, քանի որ դժվար չէ ցույց տալ, որ եթե գոյություն ունենար մի մարմին, որի ջերմաստիճանը հավասար լիներ զրոյի, ապա կարելի կլիներ կառուցել երկրորդ կարգի հավերժական շարժիչ, որը հակասում է ջերմադինամիկայի երկրորդ սկզբունքին:

Նեոնատի սկզբունքից հետևում է, որ բացարձակ զրոյում C_p -ն և C_V -ն հավասար են զրոյի: Դրանում համոզվելու համար բավական է գրել ջերմունակության սահմանումը, հաշվի առնելով $\delta Q = TdS$ բանաձևը՝

$$C = \frac{\delta Q}{\delta T} = T \frac{\partial S}{\partial T} = \frac{\partial S}{\partial \ln T}, \quad (6.49)$$

որտեղ C -ի տակ հասկացվում է C_p -ն կամ C_V -ն: Քանի որ $T \rightarrow 0$ K դեպքում $\ln T \rightarrow -\infty$, իսկ S -ը ձգտում է որոշակի սահմանի, ուստի (6.49) բանաձևից հետևում է, որ երբ $T \rightarrow 0$, ապա $C_p = 0$, $C_V = 0$:

Այժմ դիտարկենք ճնշման և ծավալի կախումը ջերմաստիճանից բացարձակ զրոյում: Վերհիշենք Մաքսվելի առնչությունները՝

$$(\partial S / \partial V)_T = (\partial P / \partial T)_V : \quad -(\partial P / \partial T)_V = (\partial V / \partial T)_P :$$

Նեոնատի սկզբունքից հետևում է, որ երբ $T = 0$ K, այս առնչությունների ձախ մասերը հավասար են զրոյի: Հետևաբար՝ $(\partial P / \partial T)_V = 0$, $(\partial V / \partial T)_P = 0$: Այսինքն՝ բացարձակ զրոյում ճնշումը և ծավալը այլևս կախված չեն ջերմաստիճանից: Բացարձակ զրոյին մոտենալիս ծավալային ընդարձակման և սեղմման գործակիցները ձգտում են զրոյի:

ՀԵՂՈՒԿՆԵՐ

Մենք տեսանք, որ հեղուկների հատկությունները չպետք է էապես տարբերվեն իրական գազերի հատկություններից: Դա բխում է կրիտիկական ջերմաստիճանի գոյության փաստից, որի ժամանակ վերանում է տարբերությունը հեղուկի ու իր գոլորշու միջև և դրա շնորհիվ գազային վիճակից անընդհատ կերպով հեղուկ վիճակին անցնելու հնարավորությունից:

Իրական գազերի վիճակի հավասարումն իր իմաստով նկարագրում է ինչպես գազային, այնպես էլ հեղուկ վիճակները և անցումը մեկից մյուսին: Այսինքն հեղուկի և գազի միջև գոյություն ունի միայն խտության քանակական տարբերություն: Սակայն այդ տարբերությունն այնքան մեծ է կրիտիկական ջերմաստիճաններից հեռու տիրույթներում (նրանց խտությունները տարբերվում են գրեթե հազար անգամ), որ գազերի և հեղուկների հատկությունները սկսում են տարբերվել որակապես:

Հեղուկի գլխավոր տարբերությունը գազից հետևյալն է՝

- ծավալը պահպանելու հատկությունը. ի տարբերություն գազերի, հեղուկի ծավալը չի որոշվում անոթի ծավալով;
- հեղուկի ազատ մակերևույթի գոյությունը:

Առաջիկայում մենք հիմնականում ուշադրություն կրենք հեղուկի ազատ մակերևույթի առկայությանը պայմանավորված երևույթներին:

ՍԱԿԵՐԵՎՈՒԹԱՅԻՆ ԼԱՐՎԱԾՈՒԹՅՈՒՆ

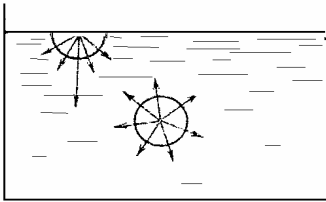
7.1

Պարզաբանվում է մակերևութային լարվածության առաջացման մեխանիզմը և տրվում են նրա քանակական բնութագրերը

Հեղուկ վիճակ առաջանում է այն դեպքում, երբ մոլեկուլների փոխազդեցության պոտենցիալ էներգիան գերազանցում է նրանց

կինետիկ էներգիային: Չգողական ուժերի շնորհիվ հեղուկի մոլեկուլները պահվում են հեղուկի ծավալում, որի հետևանքով հեղուկի վրա առաջանում է մակերևույթ, որը սահմանափակում է նրա ծավալը:

Հեղուկի մակերևույթի բարակ շերտում գտնվող մոլեկուլների վրա հեղուկի մյուս մոլեկուլների կողմից ազդում են ուժեր, որոնց համագործ ուղղված է դեպի հեղուկի ներսը, մակերևույթի նորմալի ուղղությամբ (նկար 7.1): Ուստի, երբ տվյալ ծավալով հեղուկի մակերևույթը մեծանում է, ապա այդ ընթացքում հեղուկի ներսից որոշ մոլեկուլներ տեղափոխվում են մակերևույթ: Այդ պրոցեսն ուղեկցվում է որոշակի աշխատանքի կատարումով: Եթե մակերևույթը փոքրանում է, ապա կատարված աշխատանքը դրական է, որովհետև մոլեկուլների տեղաշարժի ուղղությունը համընկնում է արտաքին շերտի մոլեկուլների վրա ազդող ուժի ուղղության հետ, հակառակ դեպքում՝ մակերևույթի մեծացման դեպքում, կատարված աշխատանքը բացասական է, որովհետև մոլեկուլների տեղաշարժի ուղղությունը հակառակ է նրանց վրա ազդող համագործ ուժի և ծանրության ուժի ուղղությանը:



7.1. Հեղուկի մակերևույթի և խորքի մոլեկուլների վրա ազդող ուժերի համագործ

Դիցուք հեղուկի մակերևույթը մեծանում է: Դա նշանակում է, որ մոլեկուլների որոշ քանակ հեղուկի խորքից տեղափոխվում է դեպի մակերևույթ, որի համար արտաքինից կատարվում է բացասական աշխատանք: Եթե մակերևույթի աճն իրականանում է իզոթերմ ձևով, ապա մակերեփության պոտենցիալ էներգիան հակառակ նշանով հավասար կլինի

նրա առաջացման համար ծախսված էներգիային: Մենք գիտենք, որ իզոթերմ պրոցեսներում պոտենցիալ էներգիայի դեր է խաղում ազատ էներգիան, որի համար ճիշտ է հետևյալ առնչությունը՝

$$dF = -dA, \quad (7.1)$$

որտեղ dA -ն dF ազատ էներգիայի ստեղծման հետ կապված աշխատանքն է:

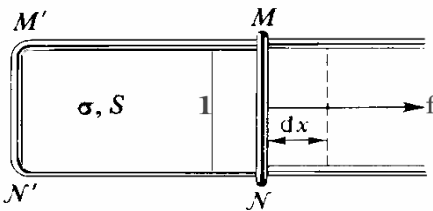
Քանի որ մակերևույթը համասեռ է, ուստի մակերևութային ազատ էներգիան համեմատական է մակերևույթի մակերեսին: Հետևաբար (7.1)–ի հաշվառմամբ կարող ենք գրել՝

$$F = \sigma S, \quad (7.2)$$

որտեղ σ –ն համեմատականության գործակից է, որն, ըստ էության, մակերևույթի ազատ էներգիայի տեսակարար խտությունն է:

Մեխանիկայում մենք տեսանք, որ համակարգը ձգտում է նվազագույն պոտենցիալ էներգիայով վիճակի, որպեսզի ստեղծվի կայուն հավասարակշռության վիճակ: Ջերմադինամիկայում նույն նպատակով, իզոթերմ պայմաններում, համակարգը ձգտում է նվազագույն ազատ էներգիայով վիճակի: Ուստի հեղուկի մակերևույթը ձգտում է կրճատման: Այդ պատճառով հեղուկի մակերևույթի երկայնքով ուժեր են ազդում, որոնք կոչվում են **մակերևութային լարվածության ուժեր**: Պատկերավոր լինելու համար ասենք, որ այդ իմաստով հեղուկը նմանվում է իզոտրոպ ձևով ձգված բարակ ռետինե թաղանթի: Փաստորեն՝ մակերևութային լարվածության ուժը հեղուկի մակերևույթը եզրագծող կոնտուրի վրա ազդող ձգողական ուժերի գումարն է: Այդ ուժերն ուղղված են հեղուկի մակերևույթի շոշափողի ուղղությամբ՝ ուղղահայաց այն կոնտուրին, որով եզրագծված է մակերևույթը և որի նկատմամբ կիրառված են ուժերը:

l երկարությամբ կոնտուրի նկատմամբ կիրառված մակերևութային լարվածության ուժի արժեքը հավասար է $F = \sigma l$, որտեղ σ –ն մակերևութային լարվածության գործակիցն է:



7.2. *Մակերևութային լարվածության հաշվարկի վերաբերյալ*

մենք կտեսնենք, որ մակերևութային

Մակերևութային լարվածության առկայությունը շատ ակնառու է օճառաթաղանթի օրինակի վրա: 7.2 նկարում պատկերված է օճառափրփուրի լուծույթից հանված մետաղալարե չորսուկի վրա ստացված օճառաթաղանթի պատկերը: Եթե MN կողը շարժական լինի, ապա լարվածության առկայության

հետևանքով այն տեղաշարժվում է դեպի ձախ և թաղանթի մակերևույթը կրճատվում է: Եթե ուզենանք մեծացնել մակերևույթը, ապա MN կողի վրա պետք է կիրառենք f ուժ: Կողը dX չափով տեղաշարժելիս կկատարվի $dA = fdX$ աշխատանք և օճառաթաղանթի մակերեսը կաճի $dS = ldX$ չափով: Ուստի (7.1)–ի հաշվառմամբ (7.2)–ը կգրենք այսպես՝

$$dF = 2\sigma dS = -fdX = -fdS/l, \quad (7.3)$$

որտեղ 2 բազմապատկիչը հաշվի է առնում թաղանթի երկու՝ ստորին և վերին մակերևույթների առկայությունը: Յուրաքանչյուր մակերևույթի վրա ազդող ուժը կլինի՝ $f/(2l)$: Թվապես այն հավասար է մակերևութային ազատ էներգիայի խտությանը, քանի որ $1\Omega/\text{մ}^2 = 1\text{Ն}/\text{մ}$: Ուստի և σ -ին անվանում են մակերևութային լարվածություն:

Նշենք նաև, որ մակերևութային լարվածության արժեքը կախված է նաև հեղուկի մակերևույթին սահմանակից միջավայրի հատկություններից: Աշխատանքը, որն անհրաժեշտ է մակերևույթը մեծացնելու նպատակով ծախսել հեղուկի ստորին շերտերի մոլեկուլները վերին շերտ տեղափոխելու համար, կախված է ոչ միայն հեղուկի հատկություններից, այլ նաև սահմանակից մակերևույթի հատկություններից: Հետևաբար դրանցից է կախված նաև մակերևութային լարվածությունը:

Մակերևութային լարվածության առկայության վառ օրինակ է ազատ հեղուկի գնդաձությունը: Քանի որ տվյալ ծավալի դեպքում նվազագույն մակերևույթ ունի գունդը, ուստի անկշռության պայմաններում, օրինակ՝ տիեզերանավերում, հեղուկն ընդունում է գնդի ձև: Երկրի ձգողության առկայության պայմաններում միայն ջրի շատ փոքր կաթիլներն են ընդունում գնդի ձև: Իսկ սնդիկն, օրինակ, որի մակերևութային լարվածության գործակիցն ամենամեծն է, բավականին զգալի քանակների դեպքում անգամ ընդունում է գնդի ձև:

Մակերևութային լարվածության առկայության հետևանքով ազատ հեղուկի գնդաձությունը լավ է արտացոլվում ջրի և սպիրտի որոշակի հարաբերակցությամբ խառնուրդին այդ խառնուրդի խտությունն ունեցող յուղ խառնելիս (Պլատոի փորձը): Քանի որ յուղի

կաթիլների վրա ազդող ծանրության ուժը համակշռվում է Արքիմեդյան ուժով, ուստի յուղի կախույթի կաթիլներն անթերի գնդաձև են լինում:

Ստորև բերված են մի շարք նյութերի մակերևութային լարվածության գործակիցների արժեքները՝

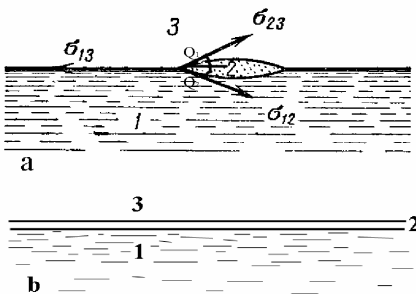
- ջուր $-\sigma = 0,073 \text{ Ն/մ;}$
- ջուր-օճառ խառնուրդ $-\sigma = 0,045 \text{ Ն/մ;}$
- սնդիկ $-\sigma = 0,54 \text{ Ն/մ;}$
- նավթ $-\sigma = 0,026 \text{ Ն/մ:}$

7.1

ՀԱՎԱՍԱՐԱԿՇՈՒԹՅԱՆ ՊԱՅՄԱՆՆԵՐԸ ՀԵՂՈՒԿ-ՀԵՂՈՒԿ ԵՎ ՀԵՂՈՒԿ-ՊԻՆԴ ՍԱՐՄԵՆ ԲԱԺԱՆՄԱՆ ՍԱՀՄԱՆՈՒՄ: ԹՐՋՈՂ ԵՎ ՉԹՐՋՈՂ ՀԵՂՈՒԿՆԵՐ

Քննարկվում են հավասարակշռության պայմանները հեղուկ-հեղուկ և հեղուկ-սինդ մարմին բաժանման սահմաններին: Տարբերակվում են թրջող և չթրջող հեղուկները

Եթե մի հեղուկի մակերևութային դնենք ավելի փոքր խտություն ունեցող երկրորդ հեղուկի կաթիլ, ապա կախված նրանց մակերևութային լարվածության արժեքների հարաբերակցությունից, հնարավոր են երկու իրավիճակներ (նկար 7.3): Եթե dl -ով նշանակենք



7.3. Հավասարակշռության պայմանը երկու հեղուկների բաժանման սահմանում

1, 2, 3 միջավայրերի հպման մակերևութներով ուղղված երկարության տարրը, ապա այդ տարրի վրա ազդող մակերևութային լարվածության ուժերը կլինեն՝ $\sigma_{12}dl$, $\sigma_{23}dl$, $\sigma_{13}dl$:

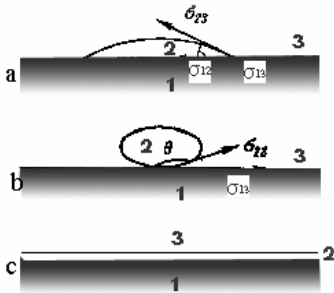
Նշենք, որ dl տարրն ուղղված է գծագրի հարթությանն ուղղահայաց: Եթե $\sigma_{13} < \sigma_{23} + \sigma_{12}$, ապա ստացվում է a իրավիճակը:

Հավասարակշռության պայմանը dl տարրի վրա ազդող բոլոր ուժերի համագործի հավասարությունն է գրոյի՝

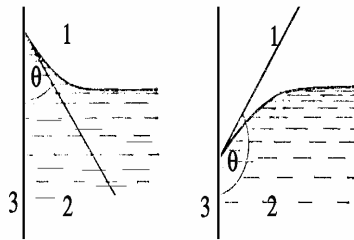
$$\sigma_{13} = \sigma_{23} \cos \theta_1 + \sigma_{12} \cos \theta_2, \quad \sigma_{23} \sin \theta_1 = \sigma_{12} \sin \theta_2 : \quad (7.4)$$

Այս հավասարումների համակարգի լուծումը թույլ է տալիս որոշել θ_1 և θ_2 անկյունները, որոնք կոչվում են **եզրային անկյուններ**: Եթե $\sigma_{13} > \sigma_{23} + \sigma_{12}$, ապա կստացվի b իրավիճակը, առաջին հեղուկի մակերևույթին կառաջանա երկրորդ հեղուկի մոնոմոլեկուլային շերտ:

Պինդ մարմնի հետ հեղուկի բաժանման սահմանին հնարավոր են երեք հավասարակշիռ իրավիճակներ, որոնք պատկերված են 7.4 նկարում:



7.4. Հավասարակշռության պայմանները պինդ մարմնի-հեղուկ բաժանման սահմանին



7.5. Թրջող (ձախ) և չթրջող (աջ) հեղուկների մակերևույթի ձևը

Հավասարակշռության պայմաններն այս դեպքերում ունեն համապատասխանաբար հետևյալ տեսքերը՝

$$\sigma_{13} = \sigma_{23} \cos \theta + \sigma_{12}, \quad \sigma_{23} \cos \theta + \sigma_{13} = \sigma_{23} : \quad (7.5)$$

Եթե $\sigma_{13} > \sigma_{23} + \sigma_{12}$, ապա հեղուկը տարածվում է պինդ մարմնի մակերևույթին մոնոմոլեկուլային շերտով (c դեպք): Նման դեպքերում ասում են, որ այն **թրջող** հեղուկ է: 7.4 նկարում a և c դեպքերը վերաբերվում են համապատասխանաբար մասնակի և լրիվ թրջման, իսկ b իրավիճակը՝ **չթրջման** դեպքին: Անոթի մեջ լցրած հեղուկի ուղղաձիգ

պատի հետ նրա բաժանման մակերևույթը թրջող հեղուկի դեպքում տալիս է ձախ պատկերը, չթրջողի դեպքում՝ աջ պատկերը (նկար 7.5):

Երբ մարմինը լողում է հեղուկի մակերևույթին, ապա թրջման և չթրջման էֆեկտների առկայությունը հանգեցնում է լրացուցիչ ուժերի առաջացման, որոնք կամ մեծացնում, կամ փոքրացնում են հեղուկի վերամբարձ ուժը: Եթե հեղուկը թրջող է, ապա մակերևութային լարվածությունն ուղղված է վերամբարձ ուժին հակառակ և ձգտում է մեծացնել մարմնի ընկղմման չափը հեղուկի մեջ: Չթրջող հեղուկի դեպքում մակերևութային լարվածությունն ուղղված է վերամբարձ ուժի ուղղությամբ և ձգտում է էլ ավելի դուրս մղել մարմնին հեղուկից: Մակերևութային լարվածության առկայությամբ պայմանավորված այդ լրացուցիչ ուժերը սովորաբար փոքր են Արքիմեդի ուժի համեմատ, սակայն երբեմն նրանք էական դեր են խաղում, երբ լողացող մարմնի խտությունը քիչ է տարբերվում հեղուկի խտությունից: Այս հանգամանքն են օգտագործում որոշ միջատներ, որոնք ազատորեն քայլում են ջրի մակերևույթին:

7.3

ՃՆՇՈՒՄԸ ՀԵՂՈՒԿԻ ԿՈՐ ՄԱԿԵՐԵՎՈՒՅԹԻ ՏԱԿ: ԼԱՊԼԱՍԻ ԲԱՆԱՉԵՎԸ: ՄԱՋԱՆՈՒՑ- ՅԻՆ ԵՐԵՎՈՒՅԹՆԵՐ

Քննարկվում է հեղուկի կոր մակերևույթի ազդեցությունը հազեցած գոլորշիների ճնշման արժեքի վրա ուռուցիկ, հարթ և գոգավոր մակերևույթների դեպքում: Պարզաբանվում է մակերևութային ակտիվ նյութերի ազդեցության մեխանիզմը

Եթե հեղուկի մակերևույթը հարթ չէ, ապա մակերևութային լարվածության առկայությունը հանգեցնում է մակերևութային շերտերի կողմից խորը տեղադրված շերտերի վրա լրացուցիչ ճնշման առաջացման: Այն հաշվելու համար դիտարկենք գնդաձև օճառաբշտիկ: Մթնոլորտային ճնշման համեմատ օճառաբշտիկի ներսի գազի P' հավելորդային ճնշումը համակշռվում է այն լրացուցիչ ճնշմամբ, որը պայմանավորված է օճառաբշտիկի կոր մակերևույթի առկայությամբ: Բշտիկի

ներսում գազի ճնշման ավելացումը հանգեցնում է բշտիկի շառավղի dr աճին և այդ ընթացքում կատարվում է $4\pi r^2 P' dr$ աշխատանք, որը վեր է ածվում բշտիկի մակերևույթի σdS ազատ էներգիայի: Ընդ որում, dS - ը բշտիկի արտաքին և ներքին մակերևույթների գումարային փոփոխությունն է, այսինքն՝

$$dS = 2d(4\pi r^2) = 2 \times 8\pi r dr :$$

Էներգիայի պահպանման օրենքի համաձայն՝

$$4\pi r^2 P' dr = 2\sigma 8\pi r dr , \quad (7.6)$$

որտեղից՝

$$P' = 2 \times 2\sigma / r : \quad (7.7)$$

Ընդ որում, այս ճնշումն ստեղծվում է բշտիկի երկու՝ արտաքին և ներքին կոր մակերևույթների կողմից, ուստի մի մակերևույթը կստեղծի երկու անգամ պակաս ճնշում՝

$$P = P' / 2 = 2\sigma / r : \quad (7.8)$$

Ընդհանուր դեպքում կորությունը որոշվում է երկու հատ շառավղիներով կոր մակերևույթներով, ուստի ճնշման արտահայտությունն այս դեպքում կլինի՝

$$P = \sigma(1/r_1 + 1/r_2) : \quad (7.9)$$

Սա **Լապլասի** բանաձևն է, որը տալիս ենք առանց արտաձման: Ակնհայտորեն $r_1 = r_2$ դեպքում այն հանգում է (7.8) բանաձևին:

Անոթի պատի հետ փոխազդելիս մակերևութային լարվածության ուժերը կամ ձգտում են բարձրացնել հեղուկի մակարդակը, կամ այն իջեցնել: Եթե հեղուկը թրջում է անոթի պատը, ապա հեղուկի սյունը նրանում բարձրանում է, հակառակ դեպքում՝ իջնում: Խողովակում h չափով բարձրացած հեղուկի ստեղծած հիդրոստատիկ ճնշումը համակշռում է հեղուկի կոր մակերևույթի առկայությամբ պայմանավորված դեպի վեր ուղղված ճնշմանը: (7.8) բանաձևի հաշվառմամբ, կունենանք՝

$$\rho gh = 2\sigma / R = 2\sigma \cos \theta / r , \quad (7.10)$$

որտեղ ρ -ն հեղուկի խտությունն է, R -ը հեղուկի մակերևույթի կորության շառավիղն է, r -ը խողովակի շառավիղն է ($r = R \cos \theta$) (նկար 7.7):

Նման ձևով հաշվարկվում է նաև մազանոթում հեղուկի սյան իջեցման չափը չթրջող հեղուկների դեպքում: Բավականաչափ փոքր շառավիղներով խողովակներում՝ մազանոթներում, հեղուկի սյան փոփոխությունը զգալի է: Այդ փոփոխությունը աճում է մազանոթի շառավղի նվազմանը գուզընթաց:

Արդեն դասական դարձած մի հարց: Ի՞նչ տեղի կունենա, եթե մազանոթը կտրենք նրանում հեղուկի սյան մակերևույթից վար տեղադրված որևէ մակարդակում: Առաջին հայացքից թվում է, թե հեղուկը կսկսի անընդհատ հոսել մազանոթից: Իրականում պարզապես հեղուկը կգբաղեցնի մազանոթի լրիվ ծավալը, սակայն կփոխվի նրա մակերևույթի կորության շառավիղն այնպես, որ այդ կորությամբ պայմանավորված մակերևութային լարվածության ուժը համակշռի հեղուկի սյան նոր բարձրության ստեղծած հիդրոստատիկ ճնշման ուժը:

Եվ այսպես՝ մենք գիտենք, որ հեղուկի մակերևութային էներգիան ձգտում է նվազագույն արժեքի: Դրան կարելի է հասնել կամ հեղուկի մակերևույթը փոքրացնելու միջոցով, կամ մակերևութային լարվածության նվազեցման միջոցով: Ուստի տվյալ հեղուկին փոքր մակերևութային լարվածությամբ նյութ ավելացնելիս այն առավելապես ասորբցվում է հեղուկի մակերևութային շերտերում և դրանով իսկ նվազեցնում նրա մակերևութային լարվածությունը: Նման նյութերը կոչվում են **մակերևութային ակտիվ նյութեր**: Այս սկզբունքով են աշխատում կենցաղում և տեխնիկայում օգտագործվող օճառները:

7.4

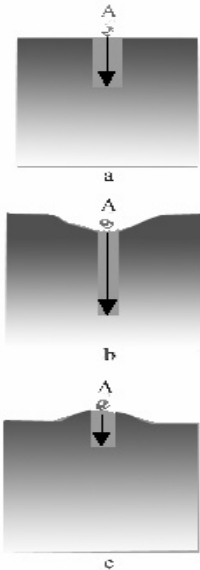
Ըննարկվում է հեղուկի կոր մակերևույթի ազդեցությունը նրա գոլորշիացման և եռման պրոցեսների վրա ուռուցիկ, հարթ և գոգավոր մակերևույթների դեպքում: Արտածվում է Թոմսոնի բանաձևը: Ըննարկվում են հազեցած գոլորշիների կիրառական հատկությունները պղպջակա-յին խցիկի և Վիլսոնի կամերայի օրինակների վրա

Ջերմային շարժման շնորհիվ հեղուկի մակերևութային շերտի մոլեկուլների մի մասը ձեռք են բերում այնքան էներգիա, որ կարողանում են հաղթահարել հարևան մոլեկուլների հարակցական ուժը և դուրս թռչել հեղուկից: Այդ երևույթը կոչվում է **գոլորշիացում**: Այն դիտվում է ցանկացած ջերմաստիճանում, սակայն նրա ինտենսիվությունն աճում է ջերմաստիճանի աճին զուգընթաց:

Եթե դուրս թռած մոլեկուլները հեռանում են հեղուկի մակերևույթից, ապա հեղուկը գոլորշիանում է ամբողջությամբ: Սակայն եթե անոթը փակ է, ապա դուրս թռած մոլեկուլները մնում են հեղուկի մակերևույթի մոտ, նրանց մի մասը կորցնելով կինետիկ էներգիան, հեղուկի մասնիկների կողմից ազդող հարակցական ուժերի շնորհիվ հետ է վերադառնում հեղուկ: Որոշ ժամանակ անց դիմամիկ հավասարակշռություն է հաստատվում դուրս թռած և ներս եկող մոլեկուլների միջև և առաջանում է **հազեցած գոլորշի**:

Ջերմաստիճանի աճին զուգընթաց հազեցած գոլորշու խտությունը, հետևաբար նաև ճնշումն, աճում է: Դրան զուգընթաց նվազում է հեղուկի մակերևութային լարվածությունը, քանի որ հազեցած գոլորշու կողմից հակառակ ուղղված ուժ է ազդում: Այստեղից հետևում է, որ գոլորշիացման թաքնված ջերմությունը ջերմաստիճանի աճին զուգընթաց նվազում է: Կրիտիկական ջերմաստիճանում հազեցած գոլորշու խտությունը հավասարվում է հեղուկի խտությանը և վերանում է տարբերությունը նրանց միջև: Դա նշանակում է, որ վերանում է նաև նրանց բաժանման մակերևույթը, հետևաբար մակերևութային լարվածությունը և գոլորշիացման թաքնված ջերմությունը կրիտիկական ջերմաստիճանում կհավասարվեն զրոյի:

Հեղուկի կոր մակերևույթի մոտակայքում հագեցած գոլորշու ճնշումը տարբերվում է հորիզոնական մակերևույթի վրա եղած ճնշումից: Կոր մակերևույթի առկայության դեպքում այլ են նաև դինամիկ հավասարակշռության հաստատման պայմանները: 7.6 նկարում պատկերված են կոր մակերևույթների տարբեր դեպքեր: A -ով նշանակված է հեղուկի մոլեկուլը մակերևույթի մոտ, որին ձգում են հեղուկի



7.6. Հագեցած գոլորշու ճնշման կախումը հեղուկի մակերեւույթի ձևից

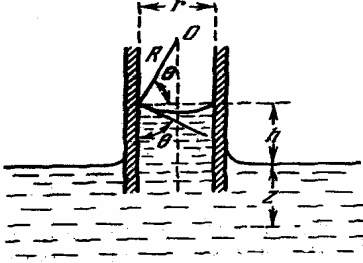
մոլեկուլները: Ակնհայտորեն՝ b դեպքում այդ ուժերն ավելի մեծ են, քան a դեպքում, իսկ c դեպքում՝ ավելի փոքր են, քան a դեպքում: Ուստի b դեպքում մի կողմից մոլեկուլների համար դժվար է լքել հեղուկը, մյուս կողմից՝ գոլորշու մոլեկուլներն ավելի ինտենսիվորեն են կլանվում հեղուկի կողմից քան a դեպքում: Հետևաբար՝ հագեցած գոլորշու ճնշումը գոգավոր մակերևույթի դեպքում ավելի փոքր է, քան հորիզոնական մակերևույթի դեպքում: Ուռուցիկ մակերևույթի դեպքում հակառակը՝ ավելի մեծ է, քան հորիզոնական մակերևույթի դեպքում:

Կա մի պատճառ ևս, որի հետևանքով աճում է հագեցված գոլորշիների ճնշման փոփոխությունը մակերևույթի կորության պատճառով: b դեպքում մակերևութային լարվածությամբ պայմանավորված ճնշումն ուղղված է դեպի վեր, որի պատճառով ճնշումը հեղուկի ներսի մակերևութամոտ կետերում նվազում է, մասնիկների միջև

բախումներն ավելի հազվադեպ են դառնում և համապատասխանաբար՝ նվազում է դուրս թռչող մոլեկուլների թիվը, այսինքն՝ դրանով իսկ նվազում է հագեցած գոլորշու ճնշումը: c դեպքում համանման պատճառներն ազդում են հակառակ ուղղությամբ և ավելացնում են հագեցած գոլորշիների ճնշումը ուռուցիկ մակերևույթի վրա:

Հաշվենք հագեցած գոլորշիների ճնշման փոփոխությունը, որը պայմանավորված է հեղուկի կորացված մակերևույթի առկայությամբ

(նկար 7.7): Եթե հեղուկը և մագանոթը տեղավորված են փակ տարածությունում, ապա հեղուկի վրա առկա է լինում հազեցած գոլորշի: Մագանոթում հեղուկի սյան բարձրությունը կախված է հեղուկի մակերևութային լարվածությունից, ինչպես նաև հեղուկի և նրա հազեցած գոլորշու խտությունից: Մակերևույթի տվյալ մակարդակի վրա հազեցած գոլորշիների ճնշումը նույնն է ինչպես մագանոթում, այնպես էլ նրանից դուրս:



7.7. Կոր մակերևույթի առկայությամբ պայմանավորված ճնշման փոփոխությունը

P_h -ով նշանակելով հազեցած գոլորշիների ճնշումը h բարձրության վրա, կունենանք՝

$$P_0 = P_h + \rho_r g h ; \quad (7.11)$$

$$P_0 = P_h - 2\sigma/R + \rho_l g h ; \quad (7.12)$$

որտեղ ρ_l և ρ_r հեղուկի և գոլորշու խտություններն են:

(7.11) հավասարումը վերաբերվում է գոլորշուն, իսկ (7.12)–ը՝ հեղուկին: $-2\sigma/R$ անդամը հաշվի է առնում ճնշումների տարբերությունը հեղուկի կոր մակերևույթի տարբեր կողմերում: Միմյանց հավասարեցնելով P_0 -ի արժեքներն այս արտահայտություններից, կստանանք՝

$$g h = -2\sigma/[R(\rho_r - \rho_l)] : \quad (7.13)$$

(7.11) հավասարումից ունենք՝

$$\Delta P = P_0 - P_h = \rho_r g h = -2\sigma\rho_r/[R(\rho_r - \rho_l)], \quad (7.14)$$

որտեղ ρ_l -ը արտահայտված է (7.13) -ի միջոցով:

Սա **Թոմսոնի բանաձևն** է: Գործնական նշանակություն ունեցող դեպքերում հազեցած գոլորշու ճնշումը բարձրությունից կախված չի

փոխվում: Նման փոփոխության առկայության դեպքում կարելի է օգտվել բարոմետրական քանաձևից:

Երբ հեղուկի տաքացման ժամանակ հաստատվում է այնպիսի ջերմաստիճան, որի դեպքում հազեցած գոլորշու ճնշումը հավասարվում է արտաքին ճնշմանը, հավասարակշռություն է հաստատվում հեղուկի և իր գոլորշու միջև: Հեղուկին լրացուցիչ ջերմաքանակ հաղորդելիս նրա համապատասխան քանակ փոխակերպվում է գոլորշու: Ընդ որում, այդ պրոցեսն իրականանում է հեղուկի ամբողջ ծավալով: Այդ պրոցեսը կոչվում է **եռում**:

Եռման ջերմաստիճանն այն ջերմաստիճանն է, որի դեպքում հազեցած գոլորշու ճնշումը հավասարվում է արտաքին ճնշմանը:

Ճնշման մեծացմանը զուգընթաց եռման ջերմաստիճանն աճում է և հակառակը: Հազեցած գոլորշին հեղուկի մակերևույթի վրա ունի որոշակի ջերմաստիճան: Այն կախված է միայն արտաքին ճնշումից: Սովորաբար, հենց եռացող հեղուկի վրա հազեցած գոլորշիների ջերմաստիճանն են համարում տվյալ հեղուկի եռման ջերմաստիճան:

Եթե հեղուկը խառնուրդներ չի պարունակում և գոլորշու պղպջակներ չունի, ապա եռման ջերմաստիճանին հասնելիս նրանում ձգտում են առաջանալ գոլորշու պղպջակներ: Սակայն դրանց ներսում պարունակվող գոլորշին՝ հազեցած լինելով հեղուկի արտաքին մակերևույթի գոլորշու համեմատ, գերհազեցած է պղպջակը պարփակող հեղուկի կոր մակերևույթի նկատմամբ, ուստի գոլորշին կոնդենսանում է և դրանով իսկ պղպջակը վերանում է:

Սակայն եթե հեղուկի մեջ գցենք որևէ մարմին, որը նպաստի պղպջակի առաջացմանը, ապա կսկսվի բուռն եռում: Դա կարող է լինել փոշեհատիկ, կավճափոշի կամ որևէ այլ մասնիկ: Նման ազդեցություն են ունենում նաև գերտաքացած հեղուկի մեջ ընկած իոնները: Այդ հանգամանքն օգտագործվում է իոնացված մասնիկների քանակը և էներգիան որոշելու համար այսպես կոչված, ***պղպջակային խցիկների*** միջոցով: Իոնացված մասնիկը հեղուկի մեջ ընկնելիս իր ճանապարհին իոնացնում է նաև վերջինիս ատոմներին: Դրանց մոտ առաջանում են հազեցած գոլորշու պղպջակներ: Այսինքն, գերտաքացած հեղուկն սկսում է եռալ իոնի հետագծի տիրույթներում և հայտածում է այն: Այն

լուսանկարում են, հետագծի հաստությունից, պղպջակների թվից և նրանց չափերից ելնելով, որոշում են իոնների թիվը, էներգիան, արագությունը և այլն: Նշված մեթոդը լայնորեն կիրառվում է տարրական մասնիկների հետազոտման համար:

Որոշ ջերմաստիճանում հագեցած գոլորշին գերհագեցած է դառնում ավելի ցածր ջերմաստիճանների դեպքում: Ջերմաստիճանի իջեցմանը զուգընթաց սկսվում է կոնդենսացման պրոցես: Սակայն մաքուր հեղուկներում երբեմն կոնդենսացում տեղի չի ունենում վերը նկարագրված պատճառներով և առաջանում է գերսառեցված գոլորշի: Կողմնակի մասնիկներ ներթափանցելու դեպքում արագորեն կոնդենսացում է տեղի ունենում, առաջանում է մառախուղ, որը հայտնաձուլվում է մասնիկի հետագիծը: Այս երևույթի վրա է հիմնված **Վիլսոնի կամերայի** աշխատանքի սկզբունքը, որը օգտագործվում է տարրական մասնիկների հետազոտման համար:

ՀԵՂՈՒԿ ԼՈՒԾՈՒՅԹՆԵՐ

7.5

Քննարկվում են տարբեր նյութերի փոխադարձ լուծման պրոցեսները և լուծույթների հիմնական քանակական բնութագրերը: Ներկայացվում են Ռաուլի և Հենրիի օրենքները: Քննարկվում է լուծելիության կախումը ճնշումից և ջերմաստիճանից: Բերվում են լուծույթների վիճակի դիագրամները նորմալ և անոմալ վարքով նյութերի համար

Հեղուկ լուծույթ կոչվում է երկու կամ մի քանի նյութերի մոլեկուլային խառնուրդը, որը գտնվում է հեղուկ վիճակում: Մեծ քանակությամբ բաղադրիչը կոչվում է լուծիչ, մյուսը՝ լուծված նյութ: Երկու կոմպոնենտից բաղկացած լուծույթը կոչվում է **բինար**:

Նյութերի հարաբերական քանակները լուծույթում որոշվում են կոնցենտրացիայով: Կոնցենտրացիայի արտահայտման ամենից հարմար ձևը մոլային կոնցենտրացիան է: Այն սահմանվում է որպես տվյալ նյութի մոլերի հարաբերություն լուծույթում առկա մոլերի ընդհանուր թվին՝

$$c_1 = \frac{U_1}{U_1 + U_2}, \quad c_2 = \frac{U_2}{U_1 + U_2}, \quad c_1 + c_2 = 1: \quad (7.15)$$

Սահմանման այս ձևը հարմար է նրանով, որ տալիս է ատոմներից կամ մոլեկուլներից յուրաքանչյուրի բաժինը լուծույթի մոլեկուլների ընդհանուր թվում: Իրոք՝ ըստ սահմանման, ատոմների թվի համար ունենք՝ $N_1 = N_A U_1$, $N_2 = N_A U_2$: Ուստի (7.15)–ը կարող ենք գրել այսպես՝

$$c_1 = \frac{N_1}{N_1 + N_2}, \quad c_2 = \frac{N_2}{N_1 + N_2}, \quad c_1 + c_2 = 1: \quad (7.16)$$

Հաճախ կոնցենտրացիան արտահայտում են մաս զանգվածով՝

$$c_1 = \frac{m_1}{m_1 + m_2}, \quad c_2 = \frac{m_2}{m_1 + m_2}, \quad c_1 + c_2 = 1, \quad (7.17)$$

որտեղ m_1 –ը և m_2 –ը լուծույթի կոմպոնենտների զանգվածներն են:

Լուծույթ կարող է առաջանալ և՛ հեղուկում պինդ նյութի դիսպերսման արդյունքում, և՛ մի հեղուկը մյուսին խառնվելու արդյունքում: Եթե լուծման պրոցեսում լուծվող նյութը դիսպերսվում է մինչև մոլեկուլների (ատոմների՝ ատոմար կառուցվածքով նյութերի դեպքում), ապա ստացվում է **իսկալիան լուծույթ**: Սովորաբար երկու կոմպոնենտ միմյանց են խառնվում սահմանափակ կամ անսահմանափակ քանակներով: Օրինակ, հնարավոր չէ ջրում լուծել շաքարի անսահմանափակ քանակ: Պինդ մարմիններն ունեն լուծելիության սահման: Այս դեպքում **առավելազույն հավասարակշռված կոնցենտրացիան կոչվում է լուծելիություն**: Հեղուկները սովորաբար միմյանց են խառնվում անսահմանափակ քանակությամբ:

Լուծման էությունը այն է, որ խզվում են լուծվող նյութի մոլեկուլների միջև առկա ֆիզիկական կապերը և նոր փոխազդեցություններ են գոյանում լուծիչի մոլեկուլների հետ: Հաճախ լուծվող նյութը դիսպերսվում է իոնների, օրինակ՝ աղերի և ալկալիների դեպքում:

Սովորաբար լուծվող նյութի մոլեկուլների միջև առկա ֆիզիկական կապերի քանդման համար էներգիա է ծախսվում, ուստի լուծման պրոցեսն ուղեկցվում է համակարգի ջերմաստիճանի իջեցումով:

Լուծման վրա ծախսված էներգիան կոչվում է լուծման ջերմությամբ:

Երբեմն լուծվող նյութի և լուծիչի մոլեկուլների միջև առաջացող ֆիզիկական կապերն այնքան ուժեղ են լինում, որ առաջանում են կոմպլեքս մոլեկուլներ: Ընդ որում, ձգողական ուժերի շնորհիվ համակարգի ներքին էներգիան մեծանում է և տեղի է ունենում տաքացում: Եթե տաքացումն ավելի զգալի է, քան սառեցումը, ապա արդյունքում լուծույթը տաքանում է: Այս դեպքում անջատված ջերմաքանակը ևս կոչվում է լուծման ջերմություն:

Գազի մոլեկուլների միջև փոխազդեցությունը շատ փոքր է, ուստի սովորաբար գազերի լուծումն ուղեկցվում է տաքացմամբ:

Իդեալական կոչվում են այն լուծույթները, որոնց լուծման ջերմությունը հավասար է զրոյի:

Սրանց մոտ լուծված նյութերի մոլեկուլների միջև առկա փոխազդեցության էներգիան հավասար է լուծիչի և լուծվող նյութի մոլեկուլների միջև առկա փոխազդեցության էներգիային:

Մենք տեսանք, որ հեղուկի և նրա հազեցած գոլորշու միջև հաստատվում է դինամիկ հավասարակշռություն: Նույնը պետք է տեղի ունենա նաև լուծույթների դեպքում: Այստեղից հետևում է, որ լուծիչի հազեցած գոլորշիների ճնշումը լուծույթի վրա պետք է փոքր լինի մաքուր լուծիչի վրա եղած հազեցած գոլորշիների ճնշումից այնքան, որքան լուծիչի խտությունը փոքր է լուծույթի խտությունից: Այլ խոսքով՝

հազեցած գոլորշիների ճնշումը լուծույթի վրա փոքրանում է այնքան անգամ, որքան անգամ փոքրանում է լուծիչի կոնցենտրացիան լուծույթում՝

$$P_1 = \nu_1 P_1^0 / \nu_1 + \nu_2, \quad (7.18)$$

որտեղ P_1 –ը հազեցած գոլորշիների ճնշումն է լուծույթի վրա, իսկ P_1^0 –ն հազեցած գոլորշիների ճնշումն է մաքուր լուծիչի վրա:

Նման ձևով լուծված նյութի հազեցած գոլորշիների ճնշման համար կգրենք՝

$$P_2 = v_2 P_2^0 / (v_1 + v_2) : \quad (7.19)$$

Այս երկու բանաձևերը **Ռատլի** օրենքներն են իդեալական լուծույթների համար:

Սակայն այս հավասարումները բավականաչափ ճշտությամբ կիրառելի են նաև ոչ իդեալական նոսր լուծույթների համար, եթե խոսքը գնում է լուծիչի հագեցած գոլորշիների մասին: Դա պայմանավորված է լուծված նյութի կոնցենտրացիայի աննշան արժեքով, որը չի կարող էական ազդեցություն ունենալ լուծիչի մոլեկուլների միջև առկա փոխազդեցությունների վրա:

Ոչ իդեալական, խիտ լուծույթների համար Ռատլի օրենքը չի գործում, որովհետև հագեցած գոլորշու ճնշումը այս դեպքում փոխվում է ոչ միայն մակերևույթին մոտ մոլեկուլների խտության փոփոխման հաշվին, այլ նաև լուծույթում լուծված նյութի և լուծիչի մոլեկուլների միջև առկա փոխազդեցության փոփոխումով:

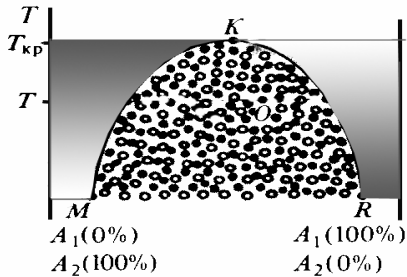
Ռատլի օրենքը աջից ձախ կարդալու դեպքում ստացվում է **Հենրիի օրենքը՝**

լուծույթում լուծված նյութի կոնցենտրացիան որոշվում է լուծույթի և մաքուր լուծիչի վրա եղած հագեցած գոլորշիների ճնշումների հարաբերությամբ՝

$$c_2 = P_2 / P_2^0 : \quad (7.20)$$

Լուծելիության կախումը ջերմաստիճանից կարելի է կանխագուշակել **Լե-Շատելյեի-Բրաունի** սնգրունքի հիման վրա: Այն որոշվում է լուծման ջերմության նշանով: Եթե նյութի լուծումն ուղեկցվում է տաքացումով, ապա հագեցման հասնելուց հետո, երբ փորձում են նյութ ավելացնելու միջոցով էլ ավելի բարձրացնել լուծույթի ջերմաստիճանը, այն անջատվում է նստվածքի ձևով: Լե-Շատելյեի-Բրաունի սնգրունքից հետևում է, որ ջերմաստիճանի աճին զուգընթաց դրական լուծման ջերմություն ունեցող նյութի լուծելիությունը նվազում է: Եթե նյութի լուծումն ուղեկցվում է հովացումով, ապա հագեցման հասնելուց հետո, երբ փորձում են նյութի նոր քանակ ավելացնելու միջոցով էլ ավելի իջեցնել լուծույթի ջերմաստիճանը, այն անջատվում է նստվածքի ձևով: Լե-Շատելյեի-Բրաունի սնգրունքից հետևում է, որ ջերմաստիճանի

նվազմանը զուգընթաց բացասական լուծման ջերմություն ունեցող նյութի լուծելիությունը նվազում է, իսկ բարձրացմանը զուգընթաց՝ աճում: Մասնավորապես, գազերի լուծման ջերմությունը դրական է, ուստի ջերմաստիճանի աճին զուգընթաց նվազում է գազի լուծելիությունը հեղուկում: Սովորաբար մեզ հետաքրքրում է լուծույթի վարքը մթնոլորտային ճնշման տակ: Այս դեպքում փոփոխականներ են հանդիսանում լուծույթի կոմպոնենտների կոնցենտրացիաները և ջերմաստի-



7.8. Խառնման վերին կրիտիկական ջերմաստիճան ունեցող բինար խառնուրդի վիճակի դիագրամը

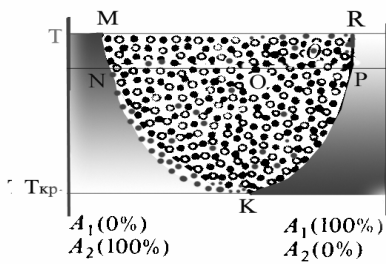
միայն բավականաչափ բարձր ջերմաստիճաններում: Ցածր ջերմաստիճաններում նրանք միմյանց խառնվում են սահմանափակ քանակներով: MNK գիծը բնորոշում է A_1 հեղուկի հազեցած լուծույթը A_2 հեղուկում, իսկ նրանից ձախ տեղադրված կետերը բնորոշում են A_1 հեղուկի չհազեցած լուծույթները A_2 հեղուկում: RPK գիծը համապատասխանում է A_2 հեղուկի հազեցած լուծույթին A_1 հեղուկում, իսկ նրանից աջ տեղադրված կետերը՝ A_2 -ի չհազեցած լուծույթին A_1 -ում:

MNKPR կորից վար տեղադրված տիրույթը համապատասխանում է երկփուլ համակարգին, որն իրենից ներկայացնում է A_1 հեղուկի հազեցած լուծույթ A_2 հեղուկում և A_2 -ի հազեցած լուծույթ A_1 -ում: Այդ հազեցած լուծույթներն ունեն տարբեր խտություններ, որի հետևանքով անոթի ներքևի մասում տեղակայվում է ծանր կոմպոնենտը:

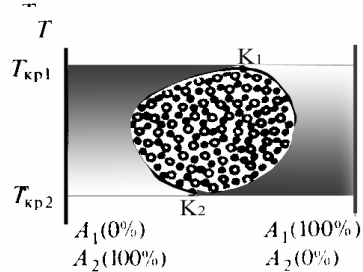
Ուստի այն կոորդինատական համակարգում, որի աբսցիսների առանցքի վրա դրված է կոմպոնենտների կոնցենտրացիան, իսկ օրդինատների վրա՝ ջերմաստիճանը, բինար լուծույթի վիճակը կնկարագրվի կետով: 7.8 նկարում պատկերված է A_1 և A_2 հեղուկների բինար դիագրամը: Հեղուկները անսահմանափակ քանակներով միմյանց են խառնվում

Կոմպոնենտների միջև առկա է լինում բաժանման սահման, ուստի խոսում ենք երկփուլ համակարգի մասին: T_{kp} ջերմաստիճանից վեր կոմպոնենտները միմյանց հետ խառնվում են կամայական քանակներով:

7.9 նկարում պատկերված է A_1 և A_2 հեղուկների վիճակի դիագրամը, որոնք կամայական քանակներով միքիմար խառնուրդի վիճաձյանց



7.9.Խառնման ստորին կրիտիկական ջերմաստիճան ունեցող բինար խառնուրդի վիճակի դիագրամը



7.10.Խառնման վերին և ստորին կրիտիկական ջերմաստիճան ունեցող բինար խառնուրդի վիճակի դիագրամը

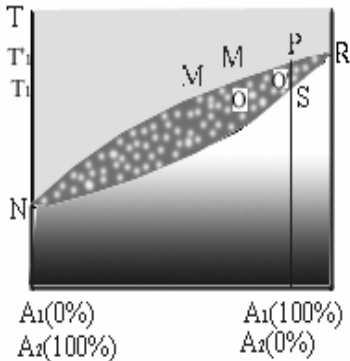
խառնվում են բավականաչափ ցածր ջերմաստիճաններում միայն: Ավելի բարձր ջերմաստիճաններում այդ հեղուկները խառնվում են սահմանափակ քանակներով: Իրավիճակը վերը նկարագրվածի անալոգն է, այն տարբերությամբ միայն, որ կամայական քանակներով խառնվելու տիրույթն ընկած է կրիտիկական ջերմաստիճանից վար, որը կոչվում է խառնման **ներքին կրիտիկական ջերմաստիճան**:

Վերջապես հնարավոր է դեպք, երբ առկա են երկու կրիտիկական ջերմաստիճաններ՝ **վերին և ներքին**: Նման իրավիճակ պատկերված է 7.10 նկարում: Փակ կորի ներսի տիրույթը համապատասխանում է երկփուլ տիրույթին: Իրականում սովորաբար ներքին և վերին կրիտիկական ջերմաստիճանները հեղուկներից շատերի համար հասանելի չեն, որվհետև մինչև այդ ջերմաստիճաններին հասնելը նրանք համապատասխանաբար կամ սառում են, կամ եռում:

7.6

*Քննարկվում են հեղուկ լուծույթների եռման յուրա-
հասկոությունները: Բերվում են բինար խառնուրդների
վիճակի դիագրամները: Առանձնացվում է ազետոտրոպ
խառնուրդներ սովոր լուծույթների դեպքը*

Եթե ունենք երկու հեղուկների բինար լուծույթ, ապա ջերմաստիճանը բարձրացնելու ընթացքում կոմպոնենտներից մեկի հագեցած գոլորշու ճնշումը կարող է հավասարվել արտաքին ճնշմանը: Այդ դեպքում տվյալ կոմպոնենտը սկսում է եռալ և արագորեն գոլորշիանալ: Բնականաբար, գոլորշու կազմը չի համապատասխանում լուծույթի կազմին, որովհետև երկրորդ կոմպոնենտը պարզապես գոլորշիանում է, առանց եռալու: Փոփոխական է լինում նաև լուծույթի եռման ջերմաստիճանը, որովհետև նրա կազմը եռալու ընթացքում անընդհատ փոփոխվում է: Հեղուկ լուծույթ-գոլորշի համակարգի վարքի ամենասկզբնապատկերը արտահայտվում է նրա վիճակի դիագրամի միջոցով: Քանի որ արտաքին ճնշումը պրոցեսի ընթացքում մնում է հաստատուն, ուստի համակարգի վիճակը ջերմաստիճան-լուծույթի կոնցենտրացիա դիագրամի վրա պատկերվում է կետով: 7.11 նկարում ներկայացված է այնպիսի բինար լուծույթի վիճակի դիագրամ, որի կոմպոնենտները միմյանց հետ խառնվում են կամայական քանակներով: NMPSN փակ կորով սահմանափակված տիրույթը համապատասխանում է երկփուլ



7.11. Անսահմանափակ խառնվող երկու հեղուկների եռման դիագրամը

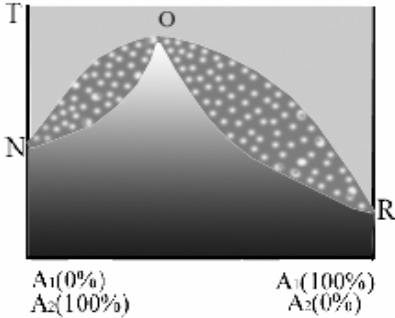
համակարգին, երբ հետազոտվող ծավալում միաժամանակ առկա են լուծույթը և նրա հագեցած գոլորշին: NSR կորից վար միափուլ համակարգ է, երբ առկա է միայն լուծույթ: NMPSN կորից վեր ևս միափուլ

համակարգ է՝ գոլորշի: S կետին համապատասխանող վիճակում ունենք միայն մաքուր լուծույթ T_1 ջերմաստիճանում: M_1 կետում ունենք միայն մաքուր գոլորշի T_1 ջերմաստիճանում, իսկ O կետում՝ երկփուլ համակարգ դարձյալ T_1 ջերմաստիճանում: Սակայն, իհարկե, արսցիսների արժեքը, այսինքն՝ համակարգի կոնցենտրացիան, բոլոր երեք դեպքերում էլ տարբեր է: O կետում արսցիսի արժեքը տալիս է լուծույթի և նրա հագեցած գոլորշու կոնցենտրացիան, իսկ այդ փուլերի զանգվածները, լծակի կանոնի համաձայն, հարաբերում են միմյանց այնպես, ինչպես $|OS|$ և $|OM|$ հատվածների երկարությունները:

Դիտարկենք S կետին համապատասխանող կոնցենտրացիայով լուծույթ T_1 -ից ցածր ջերմաստիճանում, որտեղ ունենք միայն մի փուլ՝ լուծույթ: Եթե ջերմաստիճանը բարձրացնենք մինչև T_1 , ապա կսկսվի եռման պրոցես: O կետում ունենք երկփուլ համակարգ, որի ջերմաստիճանը T_1 է: Այդ ջերմաստիճանում առաջացած գոլորշին ունի M կետին համապատասխանող արսցիսի կազմը: Հետևաբար, եռման հետևանքով լուծույթի ջերմաստիճանը փոփոխվում է, ընդ որում, ինչպես երևում է նկարից, A_1 կոմպոնենտի կոնցենտրացիան լուծույթում աճում է: Դրան համապատասխան աճում է նաև լուծույթի եռման ջերմաստիճանը: Հետևաբար համակարգի վիճակի փոփոխությունը նկարագրվում է կետի տեղաշարժով SP ուղղի երկայնքով: P կետում ունենք մեկ փուլ՝ գոլորշի, որի կազմը համապատասխանում է S կետում լուծույթի ունեցած կազմին:

Եթե լուծույթը փակ անոթում չէ, ապա առաջացած գոլորշիներն անընդհատ հեռանում են լուծույթի մակերևույթից: Այս դեպքում ևս, նախորդի նման, լուծույթի կոնցենտրացիան անընդհատ կփոփոխվի և դրան համապատասխան կփոփոխվի նաև համակարգի եռման ջերմաստիճանը: Սակայն այս դեպքում եռման ջերմաստիճանում համակարգը գտնվում է միշտ նույն փուլում՝ հեղուկ փուլում: Ուստի համակարգի վիճակը բնութագրող կետը կտեղաշարժվի $SS'R$ կորի երկայնքով, S կետում A_2 կոմպոնենտը ամբողջությամբ կգոլորշիանա և կունենանք միայն A_1 կոմպոնենտը: Դրա վրա է հիմնված **թորումը**: Առաջացած գոլորշին, իհարկե, որոշ քանակությամբ A_2 կոմպոնենտ ևս պարունակում է: Ուստի մաքուր նյութ ստանալու համար գոլորշին կոնդենսացնում են և դարձյալ կրկնում թորման պրոցեսը:

Բացի դիտարկված դիագրամից կան այլ տիպի դիագրամներ ևս: Գրանցից մեկը պատկերված է 7.12 նկարում: Օ կետի յուրահատկությունը կայանում է նրանում, որ դրան համապատասխանող վիճակում



7.12. Բինար խառնուրդի մաքսիմումով վիճակի դիագրամ

և՛ հեղուկը, և՛ գոլորշին ունեն նույն կազմը: Բացի այդ, եթե եռման պրոցեսն ընթանում է բաց անոթում, ապա Օ կետով պատկերվում է այն վիճակը, որին անխուսափելիորեն կհանգի համակարգը, անկախ այն բանից, թե լուծույթի վիճակը մինչև եռալը Օ կետին համապատասխանող արցքիսից աջ էր, գտնվում, թե ձախ: Օ կետին համապատասխանող կոնցենտրացիային հասնելով, լուծույթն սկսում է եռալ որպես մաքուր հեղուկ, այսինքն լուծույթի

կազմը միշտ համապատասխանում է գոլորշու կազմին: Նման խառնուրդը կոչվում է **ազեոտրոպ**: Ազեոտրոպ խառնուրդ են առաջացնում, օրինակ, ջուրը և սպիրտը վերջինիս 96% պարունակության դեպքում: Նման կազմով ջուր-սպիրտ լուծույթը այլևս հնարավոր չէ հետագա թորման միջոցով մաքրել: Նրա հետագա մաքրումն իրականացնում են քիմիական եղանակով:

Նշենք նաև, որ չգոլորշիացող նյութի հագեցած լուծույթի եռման ջերմաստիճանն ավելի բարձր է, քան մաքուր լուծիչինը: Գ-ա այն բանի հետևանք է, որ լուծույթի վրա հագեցած գոլորշիների ճնշումն ավելի ցածր է, քան մաքուր լուծիչի վրա:

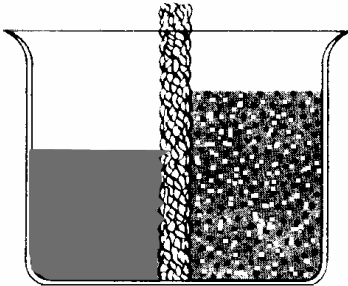
7.7

ՕՍՄՈՏԻԿ ԴՆՇՈՒՄ

Քննարկվում են օսմոտիկ ճնշման առաջացման նախադրյալները: Ներկայացվում է Վանտ-Հոֆֆի օրենքը նուր լուծույթներում օսմոտիկ ճնշման որոշման համար: Քննարկվում են օսմոտիկ ճնշմամբ պայմանավորված երևույթները

Դիցուք ունենք լուծույթ, որն իր լուծիչից բաժանված է կիսաթափանցիկ թաղանթով (նկար 7.13): Դրանք այնպիսի թաղանթներ են, որոնք թափանցելի են լուծույթում առկա որոշ մոլեկուլների համար, իսկ մյուսների համար՝ ոչ:

Դիցուք մեր դեպքում կիսաթափանցիկ թաղանթը թափանցելի է լուծիչի մոլեկուլների համար, իսկ լուծված նյութի մոլեկուլների համար՝ ոչ: Հավասարակշռության վիճակում թաղանթի երկու կողմերում ճնշումը,



7.13. Օսմոտիկ ճնշման պարզաբանման վերաբերյալ

որն առաջանում է նրա վրա մոլեկուլների հարվածի հետևանքով, պետք է լինի նույնը: Լուծված նյութի մոլեկուլները թաղանթի մի կողմից չեն հարվածում նրան, ուստի այդ մոլեկուլները ճնշում առաջացնում են թաղանթի միայն մեկ կողմի վրա: Ուստի թաղանթի մի կողմում ճնշումը, որը հավասար է լուծիչի և լուծված նյութի մոլեկուլների ստեղծած գումարային ճնշմանը, ավելի մեծ է թաղանթի մյուս կողմի ճնշումից, որն առաջացրել են լուծիչի մոլեկուլները միայն: Դրա պատճառով լուծույթի

տիրույթում հեղուկի մակարդակը կբարձրանա: Լուծված նյութի մասնիկները կարծես թե ձգտում են միջնորմը շարժել լուծիչի միջով, սակայն իրականում տեղաշարժվում է ոչ թե անշարժ ամրացված միջնորմը, այլ հեղուկի մակարդակը: Եթե սկզբում հեղուկների մակարդակները նույն են թաղանթի երկու կողմերում, ապա ճնշումների հավասարեցման նպատակով լուծիչի մոլեկուլները կսկսեն կիսաթափանցիկ

քաղանթով ներթափանցել դեպի լուծույթ, որի հետևանքով վերջինիս մակարդակը կբաժրանա: Այդ երևույթը կոչվում է **օսմոս**: Հեղուկի մակարդակների տարբերությամբ պայմանավորված հիդրոստատիկ ճնշումը կոչվում է **օսմոտիկ ճնշում**: Թվապես այն հավասար է հեղուկի մակարդակների տարբերությամբ որոշվող այն հիդրոստատիկ ճնշմանը, որի դեպքում օսմոսի երևույթը դադարում է:

Բավականաչափ նոսր լուծույթների դեպքում, երբ լուծված նյութի մոլեկուլները միմյանցից բաժանված են լուծիչի բավականաչափ մեծաթիվ մոլեկուլներով, փոխազդեցությունը լուծված նյութի մոլեկուլների միջև գործնականում բացակայում է և նրանք իրենց պահում են որպես իդեալական գազի մոլեկուլներ: Ուստի օսմոտիկ ճնշումը կարելի է որոշել իդեալական գազի վիճակի հավասարման միջոցով՝

$$\pi = nkT/V, \quad \pi = \nu RT/V, \quad n = \nu N_A, \quad kN_A = R; \quad (7.21)$$

որտեղ n –ը լուծույթում առկա լուծված նյութի մոլեկուլների լրիվ թիվն է V ծավալում: ν –ն լուծված նյութի մոլերի թիվն է:

Սա Վանտ-Հոֆիի օրենքն է՝

Ուսր լուծույթների օսմոտիկ ճնշումը կախված չէ լուծիչի և լուծված նյութի մոլեկուլների բնույթից, այլ կախված է լուծված նյութի մոլային կոնցենտրացիայից:

Օսմոսի երևույթը շատ տարածված է բուսական և կենդանական աշխարհում: Մասնավորապես օսմոսի երևույթով է պայմանավորված նյութափոխանակությունը կենդանի բջիջում: Օսմոտիկ ճնշումը բուսական բջիջներում հասնում է մի քանի մթնոլորտի, որի շնորհիվ հեղուկը հողից բարձրանում է ծառաբներով մինչև բույսի կատարը: Օսմոտիկ ճնշման առկայության շնորհիվ է, որ կենդանի օրգանիզմներում ջուրը մի միջավայրից անցնում է այլ միջավայր համապատասխան կիսաթափանցիկ թաղանթների միջով:

7.8

ՀԵՂՈՒԿՆԵՐԻ ԿԱՌՈՒՑՎԱԾՔԸ:

ՀԵՂՈՒԿ ԲՅՈՒՐԵՂՆԵՐ

Քննարկվում է հեղուկի հատկությունների կախումը նրա մոլեկուլների կառուցվածքից: Նկարագրվում են և դասակարգվում հեղուկ բյուրեղները: Պարզաբանվում են դրանց կիրառական հատկությունները:

Գազերում մոլեկուլների տարածական բաշխումը միանգամայն քառասային է: Մոլեկուլների տարածական դասավորության հակառակ պատկերն են ցուցաբերում բյուրեղային կառուցվածքով պինդ նյութերը, որոնց մոլեկուլները կամ ատոմները տարածության մեջ դասավորվում են միանգամայն որոշակի օրինաչափությամբ՝ այսպես կոչված՝ բյուրեղացանցի հանգույցներում: Հեղուկների վերաբերյալ սկզբում գերիշխում էին այն պատկերացումները, թե նրանց կառուցվածքը նման է գազերի կառուցվածքին, այսինքն՝ մոլեկուլների միանգամայն քառասային դասավորություն է նրանցում: Սակայն հետագայում փորձերը ցույց տվեցին, որ դա այդպես չէ:

Այդ փորձերի էությունը հետևյալն է: Նյութը ռենտգենյան ճառագայթներով ճառագայթելու դեպքում, դիտարկելով ճառագայթների ցրման օրինաչափությունները, կարելի է եզրակացության հանգել նյութի մոլեկուլների տարածական կառուցվածքի վերաբերյալ: Այսինքն՝ ռենտգենյան ճառագայթման ցրման պատկերը հստակորեն արտացոլում է նյութի մասնիկների տարածական դասավորության պատկերը:

Ռենտգենյան ճառագայթներով գազը ճառագայթելիս ճառագայթների ցրման պատկերում ոչ մի օրինաչափություն չի հայտնաբերվում: Իսկ հեղուկներում ռենտգենյան ճառագայթման ցրման պատկերն այնքան կարգավորված չէ, որքան բյուրեղային կառուցվածքով նյութերի դեպքում, սակայն ոչ կարգավորված չէ այնքան, որքան գազերի դեպքում: Ուստի եզրակացվում է, որ հեղուկի կառուցվածքը միջանկյալ դիրք է գրավում բյուրեղների բացարձակ կարգավորված և գազերի ոչ կարգավորված կառուցվածքների միջև: Հեղուկի մոլեկուլների համար բնորոշ են, այսպես կոչված, մոտ կարգի փոխազդեցությունները, որի տակ հասկացվում է, որ մոլեկուլները փոխազդում են միայն իրենց անմիջական հարևանների հետ:

Քանի որ հեղուկի խտությունն անհամեմատ մեծ է գազի խտությունից, այսինքն՝ հեղուկում մոլեկուլները միմյանց բավականին մոտ են դասավորված, ուստի նրանց կառուցվածքային հատկությունները մեծ չափով ազդում են հեղուկի կառուցվածքի վրա: Օրինակ, հեղուկի մոլեկուլների մոտ դիպոլային մոմենտների առկայությունը հանգեցնում է նրան, որ մոլեկուլների տարբեր տարածական դասավորությունները համարժեք չեն լինում:

Մոլեկուլների փոխադարձ շարժումների վրա մեծապես ազդում է նաև նրանց ձևը: Գնդաձև մոլեկուլների շարժումը և տարածական դասավորությունն, օրինակ, էապես տարբերվում է երկարուկ կառուցվածքով մոլեկուլների տարածական դասավորությունից և փոխադարձ շարժումից:

Այսպիսով՝ հեղուկն ունի որոշակի կառուցվածք, չնայած այն այնպիսի ակնառու ձևով հանդես չի գալիս, ինչպես բյուրեղային կառուցվածքով պինդ նյութերի մոտ:

Հայտնի են դեպքեր, երբ հեղուկի կառուցվածքը շատ ավելի կարգավորված է լինում, քան պետք է լիներ միայն մոտ կարգի փոխազդեցությունների առկայության պայմաններում: Հաճախ որոշ հեղուկների կառուցվածքային հատկությունները միջանկյալ դիրք են գրավում բյուրեղային կառուցվածքով պինդ մարմինների և հեղուկների հատկությունների միջև: Նման հեղուկներն անվանում են **հեղուկ բյուրեղներ**:

Սովորական հեղուկներն իզոտրոպ են, այսինքն տարածության բոլոր ուղղություններով նրանց հատկությունները նույնն են: Բյուրեղներն անիզոտրոպ են: Հեղուկ բյուրեղները հանդես են բերում կարգավորվածություն, որը միջանկյալ դիրք է գրավում բյուրեղի և հեղուկի կարգավորվածությունների միջև:

Տարբերակում են հեղուկ բյուրեղների երկու դասեր՝ **սնկտիկներ** և **նենատիկներ**:

Սնկտիկները բնորոշվում են միաչափ տարածական կարգավորվածությամբ: Նրանք պատկերվում են որպես զուգահեռ շերտերից բաղկացած կարգավորված համակարգեր, որոնցում մոլեկուլների շերտերը պարբերաբար հաջորդում են միմյանց:

Նենատիկները տարածական կարգավորվածություն չունեն՝ նրանք բնորոշվում են մոլեկուլների կողմնորոշային կարգավորվածությամբ: Նենատիկների մոլեկուլները խիստ երկարուկ են, և դրանց

կողմնորոշային կարգավորվածությունն արտահայտվում է այդ երկարուկ մոլեկուլների որոշակի դասավորությամբ:

Սմեկտիկների մոլեկուլները ևս երկարուկ են, ուստի կարելի է ասել, որ հեղուկ բյուրեղների հիմնական առանձնահատկությունները պայմանավորված են նրանց մոլեկուլների յուրահատուկ կառուցվածքով:

Սմեկտիկները բաժանվում են երեք խմբի: Անվանենք դրանք A, B, C:

A և C տիպի սմեկտիկների մոտ հեղուկի շերտերն իրենց պահում են որպես երկչափանի հեղուկներ:

B տիպի սմեկտիկների մոտ հեղուկի շերտերն իրենց հատկություններով մոտ են երկչափ պինդ մարմնի հատկություններին: Ի տարբերություն A և C սմեկտիկների, որոնց մոտ, որպես կանոն, շերտերը կորացած են, B տիպի սմեկտիկների շերտերը հարթ են:

A տիպի սմեկտիկների շերտերի հաստությունը հավասար է նրանց մոլեկուլների երկարությանը, ուստի ենթադրվում է, որ նման սմեկտիկներում մոլեկուլները դասավորվում են շերտերի բաժանման սահմանին ուղղահայաց (նկար 7.14): Նման սմեկտիկներն ունեն միառանցք բյուրեղների համար բնորոշ օպտիկական հատկություններ:

C տիպի սմեկտիկների մոտ շերտի հաստությունը փոքր է մոլեկուլի երկարությունից, ուստի ենթադրվում է, որ նրանց մոտ մոլեկուլները դասավորվում են շերտերի բաժանման սահմանի նկատմամբ անկյան տակ (նկար 7.15): Այս սմեկտիկների համար բնորոշ են երկառանցք բյուրեղների օպտիկական հատկությունները:

Բացի սմեկտիկների քննարկված տեսակներից, այլ տեսակներ ևս կան, որոնց հատկությունները մենք չենք քննարկում:



7.14. A տիպի սմեկտիկների կառուցվածքը

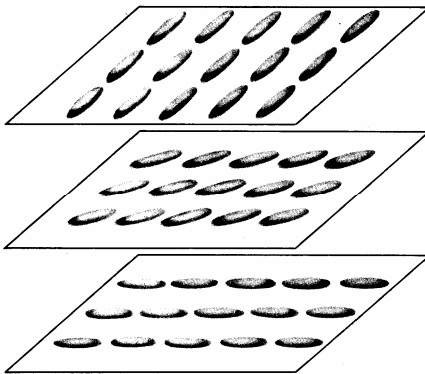
7.15. C տիպի սմեկտիկները կառուցվածքը

7.16. Կողմնորոշային կարգավորվածությունը նեմատիկներում

Նեմատիկները տարածական կարգավորվածություն չունեն: Նրանց հատկությունների անիզոտրոպիան պայմանավորված է նրանց երկարուկ մոլեկուլների կողմնորոշային կարգավորվածությամբ, իսկ նրանց ծանրության կենտրոնների միջև հեռակա կարգի փոխազդեցությունները բացակայում են (նկար 7.16): Ուստի այս հեղուկ բյուրեղները ևս հանդես են բերում միառանգք բյուրեղների բնորոշ հատկությունները:

Տարբերակում են նաև **խոլեստերիկներ** կոչվող հեղուկ բյուրեղներ, որոնց մոլեկուլներն ունեն նեմատիկների մոլեկուլներին բնորոշ կառուցվածք, իսկ նրանց տարածական դասավորության յուրահատկությունները ցույց են տրված 7.17 նկարում:

Բյուրեղային փուլին բնորոշ հատկություններ կարող են ունենալ



7.17. *Խոլեստերիկների կառուցվածքը*

նաև որոշ նյութերի լուծույթները: Դրանց կառուցվածքային օրինաչափությունները դիտարկենք մակերևութային ակտիվ նյութերի ջրային լուծույթների օրինակի վրա:

Արդեն հիշատակել ենք, որ ջրի հատկությունների յուրօրինակությունները հիմնականում պայմանավորված են նրա մոլեկուլների միջև ջրածնական կապերի առկայությամբ: Մասնավորապես, դրանով է բացատրվում ջրի մեծ

ջերմունակությունը՝ նրա ջերմաստիճանը մեծացնելու համար բավականին մեծ էներգիա պետք է ծախսել ջրածնական կապերի քանդման համար: Ջրածնական կապերի առաջացումն իր հերթին պայամանավորված է ջրի մոլեկուլների բևեռային կառուցվածքով՝ նրանց բավականին մեծ դիպոլային մոմենտներով:

Բևեռային կառուցվածք ունեցող նյութերը լավ են լուծվում ջրում: Այս փաստի բացատրությունը հետևյալն է՝ բևեռային կառուցվածքով մոլեկուլը ջրային միջավայրում ուժեղ ձգողության է ենթարկվում ջրի մոլեկուլների կողմից, որ պայամանավորված է ջրի և լուծվող նյութի դիպոլային կառուցվածքով մոլեկուլների փոխազդարձ կողմնորոշմամբ:

Իսկ եթե ջրային միջավայրում հայտնվում է ոչ բևեռային կառուցվածքով մոլեկուլ, ապա դրա և ջրի մոլեկուլների միջև ոչ միայն ձգողություն չի առաջանում, այլ նույնիսկ ընդհակառակը՝ ջրային միջավայրը ձգտում է նման մոլեկուլներին դուրս մղել միջավայրից, քանի որ դրանց առկայությունը խոչընդոտում է ջրի մոլեկուլների միջև ջրածնական կապերի առաջացմանը, որ էներգիապես ձեռնառու էր համակարգի ազատ էներգիան նվազագույնը դարձնելու համար: Արդյունքում ոչ բևեռային կառուցվածի մոլեկուլներ ունեցող նյութը ոչ միայն չի լուծվում ջրում, այլ նույնիսկ խառնուրդի շերտավորում է առաջանում՝ ծանր բաղադրիչը տեղադրվում է հեղուկի ստորին շերտում, թեթևը՝ վերին: Վերոհիշյալ օրինաչափություններն ամրագրելու համար բևեռային կառուցվածքով մոլեկուլներ ունեցող նյութերին անվանում են նաև **հիդրոֆիլ** (ջուր սիրող), իսկ ոչ բևեռային կառուցվածք ունեցող մոլեկուլներով նյութերին՝ **հիդրոֆոբ** (ջրից վախեցող) նյութեր (լատիներեն **հիդրոս**՝ ջուր, **ֆիլոս**՝ սեր և **ֆոբոս**՝ վախ բառերից):

Եվ այսպես՝ բևեռային կառուցվածքով նյութը լավ է լուծվում ջրում, ոչ բևեռային կառուցվածքով նյութը չի լուծվում ջրում՝ շերտավորվում է:

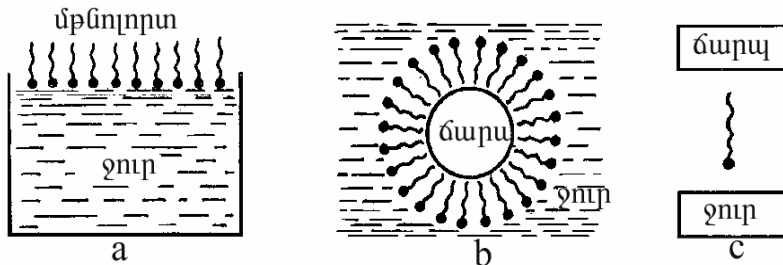
Այժմ տեսնենք, թե ի՞նչ տեղի կունենա, եթե ջրային միջավայրում հայտնվեն, այսպես կոչված, **ամֆիֆիլ** մոլեկուլներ, որոնց կազմում քիմիական կապերով իրար են միացված հիդրոֆիլ և հիդրոֆոբ մասեր: Նման մոլեկուլներ ունեցող նյութերի դասական օրինակ են օճառները, ինչպես նաև կենսաօբյեկտներում հանդիպող շատ մոլեկուլներ: Դրանք բևեռային հիդրոֆիլ գլխիկ և քիմական կապով նրան միացված հիդրոֆոբ՝ բավականին երկար ածխաջրածնային պոչով մոլեկուլներ են: Պատկերավոր ձևով՝ գրականության մեջ դրանց անվանում են **«շերտփուկներ»**. միայն պետք է հաշվի առնել, որ շերտփուկի $(-CH_2-)_n$ ածխաջրածնային պոչը բավականին երկար է՝ $n = 5 \sim 20$:

Բնականաբար, նման մոլեկուլները ջրում հայտնվելիս առավելապես կտեղադրվեն մակերևութային շերտում՝ ջրից դուրս տնկելով իրենց հիդրոֆոբ պոչերը (նկար 7.18a): Դրա հետևանքով նրանք նվազեցնում են հեղուկի մակերևութային լարվածությունը, ուստի, ինչպես արդեն հիշատակել ենք, նման նյութերը կոչվում են **մակերևութային ակտիվ նյութեր**:

Մակերևութային ակտիվ նյութեր են մասնաձևերը, մավթը, եթերները և այլն: Հեղուկի մակերևութային լարվածության նվազումը տեղի է ունենում նրան խառնուրդների ձևով մակերևութային ակտիվ նյութեր ավելացնելու միջոցով: Ընդհանուր դեպքում դրանց ազդեցության մեխանիզմը հետևյալն է. դրանց մոլեկուլները դուրս են մղվում հեղուկի մակերևութի շնորհիվ այն բանի, որ նրանց և հեղուկի մոլեկուլների միջև միջմոլեկուլային փոխազդեցության ուժերը ավելի փոքր են հեղուկի մասնիկների միջև առկա փոխազդեցության ուժերից, ուստի հեղուկի մոլեկուլները ավելի ուժեղ են ձգվում մակերևութային շերտից դեպի հեղուկի խորքը, քան խառնուրդների մոլեկուլները: Տեղակայելով հեղուկի մակերևութային շերտի մոլեկուլներին, դրանով իսկ մակերևութային ակտիվ նյութի շերտը նվազեցնում է մակերևութային լարվածությունը, հասցնելով այն իրենց բնորոշ արժեքին:

Որոշ նյութեր, օրինակ շաքարը և աղը, մեծացնում են հեղուկների մակերևութային լարվածությունը: Դրանց ազդեցության մեխանիզմը հակառակն է՝ նրանց մոլեկուլները հեղուկի մոլեկուլների կողմից ավելի ուժեղ են ձգվում, քան հեղուկի մոլեկուլները միմյանց հետ: Արդյունքում խառնուրդի մոլեկուլներն ընկղմվում են հեղուկի մեջ, վերջինիս մոլեկուլներին թողնելով մակերևութային շերտում:

Այժմ արդեն պարզ է, թե ինչ սկզբունքով են գործում օճառները: Ոչ բևեռային կառուցվածքով մոլեկուլներ ունեցող կեղտաթծերը, որոնք չեն լուծվում ջրում, պարուրվում են օճառի մոլեկուլների հիդրոֆոր

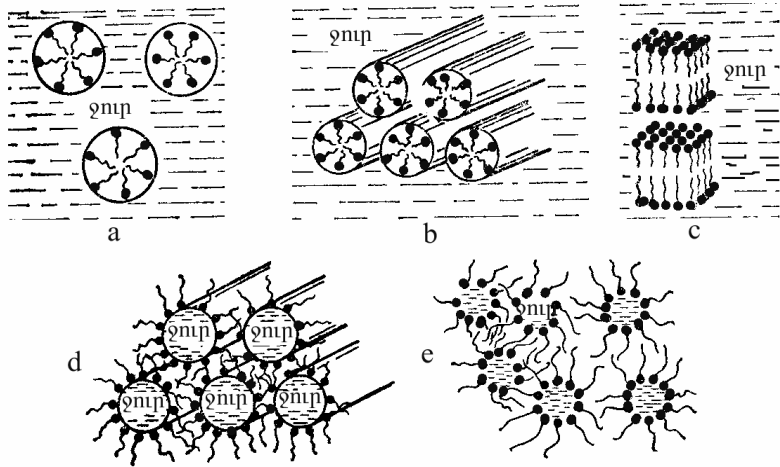


7.18. Ջրային միջավայրում ամֆիֆիլ մոլեկուլների վարքի վերաբերյալ

պոչերով (նկար 7.18. b): Այժմ արդեն մնան գոյակցությունը, իր հիդրոֆիլ գլխիկների շնորհիվ, հեշտությամբ լուծվում է ջրում և ապահովում

լվացման պրոցեսը: Այսինքն ամֆիֆիլի մոլեկուլը կապող օղակի դեր է խաղում ջրային և օրգանական միջավայրերի միջև (նկար 7.18. c) :

Ջրի մեջ ամֆիֆիլի մոլեկուլների քանակի ավելացմանը զուգընթաց, եթե դրանք այլևս չեն տեղավորվում մակերևութային շերտում, ջրային միջավայրում կառաջացնեն 7.19 նկարում պատկերված գոյացությունները: Այսինքն՝ սկզբում կգոյացնեն գնդաձև մասնիկներ



7.19. Կառուցվածքային փոփոխությունները ամֆիֆիլ միացությունների լուծույթներում ամֆիֆիլի կոնցենտրացիայի աճին զուգընթաց

(նկար 5.19a), որոնցում ամֆիֆիլների հիդրոֆոր պոչերը թաքնված են ներսում, իսկ հիդրոֆիլ մասերը ուղղված են դեպի ջրային միջավայր: Ի դեպ, դրանց անվանումն են **միցելներ** և նրանց առաջացումը ակնառու ձևով հայտնաձևվում է օճառները ջրում լուծելու ժամանակ՝ տեղի է ունենում ջրի մակերևութի մեծացում՝ փրփրում: Ամֆիֆիլի մոլեկուլների քանակն ավելանալուն զուգընթաց դրանք վերադասավորվում են զուգահեռ տեղադրված գլանային միցելների տեսքով (նկար 7.19 b): Երբ ամֆիֆիլի քանակն էլ ավելի է մեծանում համակարգում (կամ, նվազում է ջրի քանակը), ապա ջուրն այլևս չի բավարարում գլանաձև միցելների միջև առկա դատարկությունները լցնելու համար, ուստի դրանք նորից վերադասավորվում են՝ այս անգամ արդեն, այսպես կոչված, **լամելների**՝ զուգահեռ շերտերի տեսքով (նկար 7.19c): Ջրի քանակի հետագա

նվազմանը զուգընթաց հաջորդաբար գոյանում են գլանաձև (նկար 7.19d) և գնդաձև (նկար 7.19e) շրջված միջեկներ:

Նման համակարգերը օժտված են շատ հետաքրքիր հատկություններով: Օրինակ, նրանք հոսում են, սակայն b և d դեպքերում գլանալին մակերևույթների երկայնական և լայնական ուղղություններով՝ միմյանցից տարբերվող վարքով, իսկ c դեպքին համապատասխանող լամելային կառուցվածքը հոսել կարող է միայն մեկ ուղղությամբ՝ հեղուկի շերտերը միմյանց նկատմամբ սահելու մեխանիզմով:

Էլ ավելի զարմանալի են հեղուկ բյուրեղային համակարգերի օպտիկական հատկությունները՝ լույսը տարբեր կերպ է տարածվում լամելներին զուգահեռ և ուղղահայաց ուղղություններով: Մասնավորապես, շատ գնահատելի են լուսային հոսքերը կարգավորելու նրանց հատկությունները, որոնց շնորհիվ ներկայումս հեղուկ բյուրեղները լայնորեն կիրառվում են գիտության մեջ, տեխնիկայում և կենցաղում:

Հեղուկ բյուրեղային կառուցվածք ունեն մաս կենդանի օրգանիզմների բջիջների միջնապատերը, որոնց միջոցով իրականացվում է նյութափոխանակությունը բջիջի առանձին մասերի միջև: Նրանք ձևավորվում են **ֆոսֆոլիպիդների** միջոցով, որոնք ևս ամֆիֆիլներ են, միայն թե ի տարբերություն սովորական ամֆիֆիլների, բաղկացած են երկու, երբեմն նույնիսկ՝ երեք պոչերից: Նման ամֆիֆիլների կրկնակի պոչերը խոչընդոտում են միջեկների գոյացմանը, ուստի դրանք առաջացնում են շերտավոր պատեր, որոնցով էլ բջիջը մեկուսացվում է շրջակա միջավայրից և բաժանվում առանձին տիրույթների: Ի դեպ, բջիջների միջնապատերը, սովորաբար, կիսաթափանցիկ թաղանթներ են, այսինքն՝ մի միջավայրից մյուսը նյութափոխանակություն թույլատրում են միայն մի ուղղությամբ: Պատկերավոր դարձնելու համար նշենք, որ կիսաթափանցիկ է մաս հավկթի կճեպի տակի թաղանթը՝ հավկթից դեպի դուրս թույլատրում է նյութափոխանակություն, իսկ արտաքին միջավայրից դեպի հավկթի ներսը՝ ոչ: Դրա շնորհիվ է, որ հավկթը բավականին երկար պահպանում է թարմությունը:

ՊԻՆԴ ՄԱՐՄԻՆՆԵՐ

Ի տարբերություն հեղուկների, որոնք պահպանում են ծավալը, սակայն օժտված են հոսունությամբ, այսինքն չեն պահպանում ձևը, պինդ մարմնի համար բնորոշ է նաև ձևի պահպանման հատկությունը: Միայն եզակի բացառությամբ (հելիում), բոլոր նյութերը բավականաչափ ցածր ջերմաստիճաններում անցնում են պինդ վիճակի: Դա նշանակում է, որ երբ նյութի բաղադրիչ մասնիկների ջերմային շարժման արագությունները փոքրանում են, նրանց միջև առկա միջմոլեկուլային ուժերն այնքան են սահմանափակում մասնիկների տեղաշարժերը, որ մարմինը ձեռք է բերում իր ձևը պահպանելու հատկություն:

Մենք արդեն հիշատակել ենք, որ ֆիզիկայում ընդունված է պինդ մարմին անվանել միայն բյուրեղային կառուցվածք ունեցող մարմինների: Առաջիկայում *պինդ մարմին* կամ *պինդ փուլ* ասելով մենք նկատի ենք ունենելու բյուրեղային կառուցվածք ունեցող պինդ ագրեգատային վիճակում գտնվող նյութերը:

ԲՅՈՒՐԵՂՆԵՐԻ ԿԱՌՈՒՑՎԱԾՔԸ

8.1

Ներկայացվում են նյութի բյուրեղային կառուցվածքին բնորոշ յուրահատկությունները: Մեկնաբանվում է բյուրեղի մակերևութային պոտենցիալ էներգիայի նվազագույն արժեք ունենալու պայմանը

Ամորֆ նյութերի հատկությունները նույնն են բոլոր ուղղություններով՝ նրանք *իզոտրոպ են*, իսկ բյուրեղների հատկությունները կախված են ուղղությունից՝ նրանք *անիզոտրոպ են*: Պատճառը նյութերի բաղադրիչ ատոմների (մասնիկների) տարածական դասավորությունն է: Պինդ մարմիններում դրանք դասավորված են ոչ թե քառասյանորեն, ինչպես հեղուկների և գազերի մոտ, այլ յուրաքանչյուր նյութի համար բնորոշ խիստ որոշակի օրինաչափությամբ, որը տարածվում է պինդ

մարմնի ողջ ծավալով (*հեռավոր կարգ*): Իսկ ամորֆ մարմիններում (հեղուկ փուլում) մասնիկների կարգավորված դասավորությունը տարածվում է միայն հարևան ատոմների (մոլեկուլների) վրա (*մոտակա կարգ*):

Պարզ է, որ պինդ մարմնի առաջացման ժամանակ մասնիկների կարգավորված դասավորության անցնելու պատճառը նրանց միջև եղած փոխազդեցության ուժերն են: Մասնիկները բյուրեղում դասավորվում են այնպես, որ փոխազդեցության ուժերի դաշտում նրանց պոտենցիալ էներգիան լինի նվազագույնը: Համապատասխան օրինաչափությունները մենք արդեն քննարկել ենք սույն ձեռնարկի առաջին գլխում միջմոլեկուլային փոխազդեցությունները քննարկելիս:

Այժմ տեսնենք, թե ինչպես են գոյանում բյուրեղները: Գրանք կարելի է ստանալ զանազան մեթոդներով, օրինակ՝ հեղուկների սառեցումով: Եթե այդ ընթացքում չձեռնարկվեն հատուկ միջոցներ, ապա հեղուկ փուլում կառաջանան բազմաթիվ բյուրեղացման կենտրոններ, որոնց շուրջ կսկսվի պինդ փուլի գոյացում: Արդյունքում կգոյանան բազմաթիվ բյուրեղիկներ, որոնք միանում են միմյանց և առաջացնում, այսպես կոչված, *բազմաբյուրեղ*: Ճիշտ է, բյուրեղիկներից յուրաքանչյուրը անիզոտրոպ է, սակայն նրանց քառասային դասավորության պատճառով բազմաբյուրեղն ամբողջությամբ վերցված իզոտրոպ է: Այն անիզոտրոպ պարձնելու համար կարիք է լինում հատուկ մեթոդներ կիրառել:

Եթե սառեցվող հեղուկի մեջ մտցվի բյուրեղացման կենտրոն, ասենք՝ փոքր բյուրեղիկ, ապա բյուրեղացումը կսկսվի նրա վրա և հնարավոր կլինի ստանալ կանոնավոր տեսքի մեծ *միաբյուրեղ*: Գրա համար անհրաժեշտ է լինում ստեղծել այնպիսի իրավիճակ, որ բյուրեղի աճի պայմանները նույնը լինեն նրա ողջ մակերևույթի վրա: Դա արվում է լուծույթում հարուցիչ հանդիսացող բյուրեղիկի պատումով:

Յուրաքանչյուր բյուրեղ ունի յուրօրինակ հատկություններ, որոնք բնորոշ են միայն տվյալ նյութի բյուրեղների համար: Գրանցից ամենակարևորը բյուրեղի ձևն է, որը տվյալ նյութի գոյացումն ապահովող քիմիական կապերի տարածական դասավորության հետևանք է: Ջարմանալի է, որ եթե ասենք հեքսագոնալ կառուցվածքով բյուրեղը տաշելու միջոցով դարձնենք գնդաձև և այն դարձյալ տեղավորենք տվյալ բյուրեղը գոյացնող նյութի խիտ լուծույթում, ապա բյուրեղի ձևը

կձգտի վերականգնվել: Բյուրեղի ձևի վերականգնման պատճառը ջերմա-
դինամիկական համակարգի հավասարակշռության կայունության հան-
րահայտ պայմանն է՝ ***պոտենցիալ էներգիայի նվազագույն արժեք ապա-
հովելու անհրաժեշտությունը***: Այդ պայմանը բյուրեղների համար
ձևակերպվել է Գիբսի, Կյուրիի և Վուլֆի կողմից, այն է՝ ***բյուրեղի
մակերևութային էներգիան պետք է լինի նվազագույնը***:

Երբ բյուրեղը տեղավորվում է լուծույթում, դինամիկական հավա-
սարակշռություն է հաստատվում հեղուկ և պինդ փուլերի միջև՝ ատոմ-
ները պինդ փուլից անցնում են հեղուկ փուլ և հակառակը, սակայն
հեղուկ փուլից պինդ փուլի անցումն իրականանում է այնպես, որ ապա-
հովվի բյուրեղային մակերևութային էներգիայի մինիմումի պայմանը,
այսինքն վերականգնվում է տվյալ բյուրեղի համար բնորոշ ձևը:

Դեռ ավելին՝ բյուրեղի ձևի վերականգնում ընթանում է նաև
լուծույթի բացակայության դեպքում: Եթե վնասենք բյուրեղը և ապա
տաքացնենք այն մինչև այնպիսի ջերմաստիճան, որը փոքր ինչ ցածր է
տվյալ բյուրեղի հալման ջերմաստիճանից, ապա կտեսնենք, որ բյուրեղի
ձևը որոշ չափով վերականգնվում է: Պատճառն այն է, որ տեղի է
ունենում ատոմների տեղաշարժ բյուրեղի մակերևութով, որոնք դասա-
վորվում են այնպես, որ ապահովեն պոտենցիալ էներգիայի նվազագույն
արժեք ապահովող մակերևութի գոյացում, այսինքն վերականգնվում է
տվյալ բյուրեղի համար բնորոշ կանոնավոր ձևը:

8.2

Սահմանվում են պինդ մարմինների համաչափության տարրերը և ցուցադրվում է, որ նրանք կարող են իրականացվել հարթության նկատմամբ անդրադարձի արդյունքում: Սահմանվում են պինդ մարմինների համաչափության կետային խմբերը: Դրանց հիման վրա քննարկվում են բյուրեղացանցերի դասակարգման գլխավոր օրինաչափությունները: Ներկայացվում են բյուրեղային համակարգերի հիմնական դասերը:

Պինդ մարմինների ամենակարևոր հատկությունը նրանց համաչափությունն է: Փորձենք տալ համաչափության մաթեմատիկական ձևակերպումը:

Համաչափություն ասելով հասկանում ենք մարմնի՝ ինքն իր հետ համընկնելու հատկությունը, երբ այն կատարում է որոշակի շարժումներ, կամ նրա կետերի վրա կատարվում են որոշակի գործողություններ: Ինչքան մեծաքանակ են այդ հատկությունները, այնքան ավելի համաչափ է մարմինը:

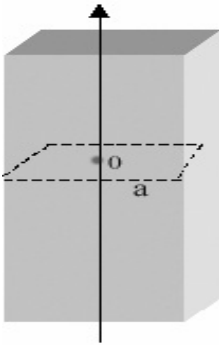
Օրինակ՝ գունդն ինքն իր հետ համընկնում է, երբ այն պտտվում է սեփական առանցքի շուրջ կամայական անկյան տակ: Այն համընկնում է ինքն իր հետ նաև այն դեպքում, երբ պտտվում է իր առանցքին ուղղահայաց առանցքի շուրջ 180° անկյունով: Գունդը համընկնում է ինքն իր հետ նաև այն դեպքում, երբ պտտվում է իր կենտրոնով անցնող ցանկացած առանցքի շուրջ ցանկացած անկյունով: Այստեղից եզրակացնում ենք, որ այն ավելի համաչափ է, քան, ասենք՝ գլանը:

Սակայն համաչափության գաղափարը չի հանգում միայն այն բանին, որ որոշակի տարածական շարժումների շնորհիվ այն համընկնի ինքն իր հետ: Օրինակ՝ մարդու մարմնի աջ կեսը ոչ մի տեղափոխությամբ չի համընկնի ձախ կեսի հետ, չնայած մարդու մարմինը համաչափ է: Այն կհամընկնի ինքն իր հետ միայն այն դեպքում, երբ անդրադարձվի հարթ հայելու մեջ (իզուր չէ, որ ասում են, որ ոչ ոք ի վիճակի չէ կողմնակի հայացքով գնահատել իրեն): Այսինքն մարմինների համաչափության հնարավորություններն ավելի մեծ են:

Այնուամենայնիվ, վերջավոր մարմինների համաչափության հնարավորությունները հանգում են համաչափության ընդամենը չորս տարրերի: Դրանց տարբեր գույքորոշություններն են հենց ապահովում մարմինների բազմատեսակ համաչափությունները: Համաչափության տարրերն են՝

- ***n -րդ կարգի համաչափության առանցք;***
- ***համաչափության հարթություն;***
- ***համաչափության կենտրոն;***
- ***n -րդ կարգի հայելային պտտման առանցք:***

Եթե մարմինը համընկնում է ինքն իր հետ որևէ առանցքի շուրջ $2\pi/n$ անկյան տակ պտտվելու արդյունքում, ապա այդ առանցքը կոչվում է n -րդ կարգի համաչափության առանցք: Օրինակ, կանոնավոր քառանկյուն պրիզման ինքն իր հետ համընկնում է իր կենտրոնով անցնող առանցքի շուրջ $2\pi/4 = \pi/2$ անկյան տակ պտտվելու հետևանքով (նկար 8.1): Ուստի այդ առանցքը կոչվում է 4-րդ կարգի



8.1. Միմետրիայի կենտրոն, հարթություն և 4-րդ կարգի առանցք

համաչափության առանցք: Բնականաբար, ցանկացած մարմնի առանցք հանդիսանում է առաջին կարգի համաչափության առանցք:

Եթե մարմինը համընկնում է ինքն իր հետ որևէ հարթության մեջ նրա կետերի հայելային անդրադարձման շնորհիվ, ապա այն կոչվում է համաչափության հարթություն (8.1 նկարում a հարթությունը): Եթե մարմինը համընկնում է ինքն իր հետ որևէ կետի նկատմամբ ինվերսիայի ենթարկվելու դեպքում, ապա այդ կետը կոչվում է համաչափության կենտրոն (O կետը 8.1 նկարում):

Երկու մարմիններ կարող են նման լինել միմյանց և համընկնել իրար որևէ հարթության նկատմամբ անդրադարձի հետևանքով: Սակայն նրանք չեն համընկնի միմյանց ոչ մի տարածական տեղավորությամբ:

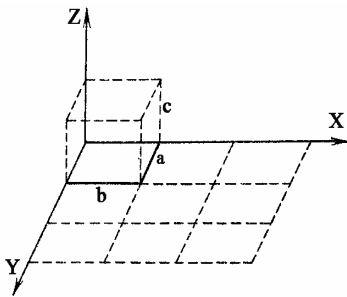
Այդպիսի մարմինները կոչվում են **հայելային իզոմերներ**: Մասնավորապես հայտնի են բազմաթիվ իզոմերային մոլեկուլներ:

Եթե մարմինը համընկնում է ինքն իր հետ $2\pi/n$ անկյան տակ պտտվելու և այդ առանցքին ուղղահայաց հարթության նկատմամբ անդրադառնալու շնորհիվ, ապա այդ առանցքը կոչվում է n -րդ կարգի հայելային պտտման առանցք:

Մարմնի համաչափության էլեմենտների համախումբը կոչվում է **համաչափության կետային խմբեր**:

Պինդ փուլի դեպքում միջմոլեկուլային փոխազդեցություններն այնքան ինտենսիվ են, որ մարմնի բաղադրիչ մասնիկները սեռվում են որոշակի դիրքերում: Այս դեպքում մասնիկների ջերմային շարժումով պայմանավորված էներգիան (կինետիկ էներգիան) էական դեր չի խաղում մարմնի ներքին էներգիայում և այդ մասնիկները տատանողական շարժումներ են կատարում իրենց հավասարակշռության դիրքերի շուրջ՝ բյուրեղացանցի հանգույցներում:

Բյուրեղի կառուցվածքի պարբերականության շնորհիվ պետք է գոյություն ունենա որոշակի տարրական բջիջ, որի կրկնումով առաջանում է ամբողջ բյուրեղավանդակը:



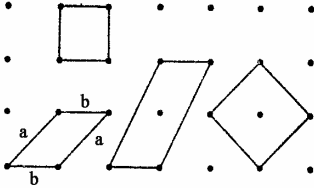
8.2. Տարրական բջիջ

Վերցնելով a, b, c կողերով մի տարրական զուգահեռանիստ և կրկնելով այն ամբողջ մարմնի համար, կատանանք բյուրեղը (նկար 8.2): Նման տեղաշարժով գոյանում է անվեջ տարածական պարբերական կառուցվածք, որը կոչվում է **տարածական ցանց**: Մասնիկների դասավորման դիրքերը, տվյալ դեպքում՝ զուգահեռանիստի գագաթները, կոչվում են

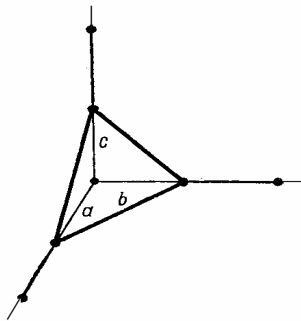
տարածական ցանցի հանգույցներ: Այն զուգահեռանիստը, որի տարածական տեղաշարժով գոյանում է բյուրեղը, կոչվում է **տարրական բջիջ**:

Տվյալ կառուցվածքի համար տարրական բջիջ կարելի է ընտրել տարբեր եղանակներով (նկար 8.3): Եթե բջիջը պարունակում է 8 մասնիկներ զուգահեռանիստի գագաթներում, բայց ոչ մի մասնիկ չի պարունակում նրա ծավալում, ապա կոչվում է **սյարգունակ**: Կարող են

լինել բարդ բջիջներ ևս, որոնք մասնիկներ են պարունակում նաև զուգահեռանիստի ծավալում կամ նրա նիստերին:



8.3. Տարրական բջջի ընտրությունը



8.4. Բյուրեղային համակարգի որոշման վերաբերյալ

Տարածական ցանցը նկարագրելու համար համարենք, որ կոորդինատական առանցքները համընկնում են զուգահեռանիստի կողերի՝ $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$ վեկտորների հետ (նկար 8.4), որոնք կոչվում են նույնականության պարբերություններ: Այդ վեկտորները միշտ չէ, որ փոխադրահայաց են: Նրանցով կազմեցնում են նշանակենք α, β, γ : $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$, α, β, γ մեծությունները կոչվում են ցանցի պարամետրեր:

Տարրական ցանցի յուրաքանչյուր հանգույցի դիրքը որոշվում է $\vec{r} = m\vec{a} + n\vec{b} + p\vec{c}$ վեկտորով, որտեղ m -ը, n -ը և p -ն ամբողջ թվեր են՝ հանգույցների համարները համապատասխան առանցքների երկայնքով: Վեկտորները կոչվում են **բազիսներ**, իսկ նրանց համախումբը՝ **ցանցի բազիս**:

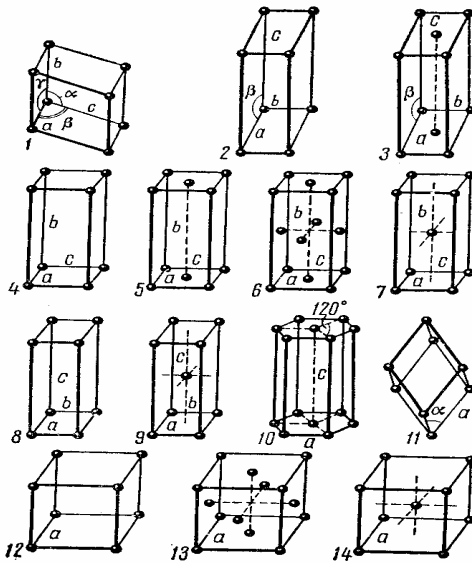
Տարածական ցանցը, բացի համաչափությանց, օժտված է նաև **տրանսլյացիոն սիմետրիայով**: Օրինակ, եթե տարրական ցանցը տեղափոխենք նրա կողերից մեկի ուղղությամբ ամբողջ թիվ անգամ, ապա նա կհամընկնի ինքն իր հետ: Եթե ցանցը տեղաշարժենք \vec{r} վեկտորի չափով, ապա այն դարձյալ կհամընկնի ինքն իր հետ: Ուստի \vec{r} -ը կոչվում է **տրանսլյացիայի վեկտոր**:

Վերջավոր պինդ մարմնի համաչափության տարրերը կազմում են նրա **համաչափության կետային խմբերը**: Դրանք թվով 32-ն են: Եթե

դրանց ավելացնենք տրանսլյացիոն համաչափության տարրերը ևս, ապա կստացվեն համաչափության 230 **տարածական խմբերը**:

Մասնիկների դիրքերը ցանցում որոշելու համար վերցվում է այնպիսի կոորդինատական համակարգ, որի առանցքները համընկնում են տարրական բջջի կողերի հետ, իսկ սկիզբը գտնվում է բյուրեղային ցանցի հանգույցներից մեկում (նկար 8.2): Որպես երկարության միավոր է ընտրվում տարրական ցանցի համապատասխան կողի երկարությունը: Ուստի մասնիկների կոորդինատները բնորոշվում են ամբողջ թվերով:

Պարզագույն տարրական բջիջը պարունակում է 8 մասնիկ գուգահեռանիստի 8 գագաթներում: Հետևաբար՝ քանի որ յուրաքանչյուր



8.5. Բյուրեղների դասերը և ցանցերի տեսակները

համակարգեր կամ դասեր: Նրանց անվանումները և հիմնական տարբերանիշները բերված են աղյուսակում, իսկ համապատասխան տարրական բջիջները՝ 8.5 նկարում:

Վերջում նշենք, որ բյուրեղագիտության վերաբերյալ մեր քննարկումները շատ թուուցիկ էին, քանի որ այն հանդիսանում է ֆիզիկայի

հանգույցի հետ կից են 8 հատ տարրական բջիջներ, ուստի յուրաքանչյուր տարրական բջջի բաժին է ընկնում մեկ մասնիկ: Տարածական ցանցերը հարմար է տարբերակել ըստ նրանց ձևի՝ խորանարդ, շեղանկյուն և այլն: Որպեսզի սահմանափակենք հնարավոր ցանցերի տեսակները, ելնենք այսպիսի չափանիշներից՝ կողերի միջև անկյուններն ուղիղ են թե ոչ; կողերը հավասար են միմյանց, թե ոչ: Նման դասակարգման դեպքում հնարավոր են բյուրեղացանցերի յոթ

հետագա բաժիններից մեկի՝ Պինդ մարմնի ֆիզիկայի ուսումնասիրման հիմնական հարցերից մեկը:

Բյուրեղային համակարգը	Հարաբերակցությունը կողերի և անկյունների միջև	Ցանցի համարը 8.5 նկարում
Տրիկլինային	$a \neq b \neq c; \alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	1
Մոнокլինային	$a \neq b \neq c; \alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$	2, 3
Ռոմբիկ	$a \neq b \neq c; \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	4, 5, 6, 7
Ռոմբոնդրիկ	$a = b = c; \alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	11
Հեքսագոնալ	$a = b \neq c; \alpha = \beta = 90^\circ; \gamma = 120^\circ$	10
Տետրագոնալ	$a = b \neq c; \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	8, 9
Խորանարդային	$a = b = c; \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	12, 13, 14

8.3

ՊԻՆԴ ՄԱՐՄՆԻՆԵՐԻ ՄԵԽԱՆԻԿԱԿԱՆ ՀԱՏՎՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Քննարկվում են պինդ մարմինների մեխանիկական հատկությունները: Ներկայացվում են դեֆորմացիաների տեսակները: Քննարկվում է առաձգական հիսթերեզիսի երևույթը

Արտաքին ուժի ազդեցության տակ ցանկացած մարմին դեֆորմացվում է: Մարմնի ծավալի փոփոխությունը կոչվում է **առաջին գլխավոր դեֆորմացիա**, մարմնի ձևի փոփոխումը կոչվում է **երկրորդ գլխավոր դեֆորմացիա**:

Դեֆորմացիայի բացարձակ մեծությունը չի բնութագրում պրոցեսը: Իրոք՝ եթե տարբեր երկարություններ ունեցող երկու լար ձգենք նույն չափով, ապա ավելի կարճ լարը ավելի զգալի լարման կենթարկվի, քան երկարը, չնայած նրանց երկարացումները նույնն են: Ուստի դեֆորմացիան բնորոշում են նրա հարաբերական մեծությամբ՝ ծավալի

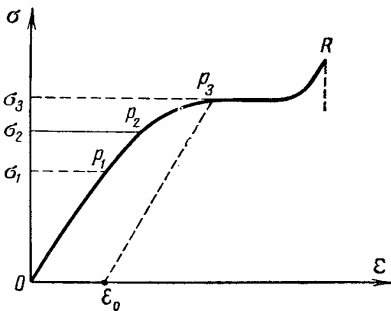
կամ երկարության փոփոխության և այդ մեծությունների ելակետային արժեքների հարաբերությամբ: Այսինքն՝

$$\varepsilon = \Delta l / l_0 : \quad (8.1)$$

Արտաքին ուժի ազդեցության տակ մարմնի ներսում գոյանում են **լարումներ**: Եթե ուժը հավասարաչափ է ազդում մարմնի՝ ազդող ուժին ուղղահայաց կամայական կտրվածքի վրա, ապա լարումը կոչվում է համասեռ՝

$$\sigma = F / S : \quad (8.2)$$

Օրդինատների առանցքի վրա տեղադրենք լարումը, իսկ արագիսների առանցքի վրա՝ նմուշի հարաբերական երկարացումը: Փորձը ցույց է տալիս, որ սկզբում երկարացումը գծայնորեն համեմատական է արտաքին ուժի ստեղծած լարմանը: Դա **առաձգական դեֆորմացիայի**



8.6. Կապը լարման և դեֆորմացիայի միջև

տիրույթն է, որը 8.6 նկարում պատկերված է OP_1 ուղղով: σ_1 լարումը, որը համապատասխանում է P_1 կետին, կոչվում է **համեմատականության սահման**: Լարման հետագա մեծացման դեպքում համեմատականությունը ε -ի և σ -ի միջև որոշ չափով խախտվում է, սակայն դեֆորմացիան առաձգական է մնում, այսինքն ուժի

ազդեցությունը վերացնելուց հետո մարմինը դարձյալ ընդունում է իր սկզբնական չափերը: Այդ տիրույթը նկարում պատկերված է P_1P_2 հատվածով, որը ևս գրեթե ուղիղ է: P_2 կետին համապատասխանող σ_2 լարումը կոչվում է **առաձգականության սահման**: Լարման հետագա աճի ժամանակ մարմնի դեֆորմացիան դառնում է **ոչ առաձգական** կամ **պլաստիկ**: Այս տիրույթում լարումը հանելուց հետո մարմինն այլևս չի վերականգնում իր սկզբնական չափերը: P_2P_3 կորի տիրույթը պլաստիկ դեֆորմացիաների տիրույթն է: P_3 կետը կոչվում է **պլաստիկության**

սահման: Այս տիրույթից հետո սկսվում է *հոսելիության տիրույթը*, այստեղ արդեն կորը կարող է և գուգահեռ ընթանալ արսցիսների առանցքին: Այս տիրույթի վերջում, մինչև R կետը մարմինը փոքր ինչ պնդանում է և R կետը կոչվում է *ամրության սահման*: Սրանից հետո մարմինը խզվում է:

Առաձգական դեֆորմացիաների տիրույթում գործում է Հուկի օրենքը՝

$$\varepsilon = \alpha \sigma, \quad (8.3)$$

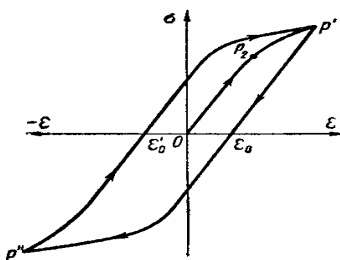
որտեղ α –ն դեֆորմացիայի գործակիցն է, որը թվապես հավասար է միավոր ուժի առաջացրած դեֆորմացիային:

Դեֆորմացիայի գործակցի հակադարձ մեծությունը՝ $1/\alpha = E$ -ն կոչվում է *դեֆորմացիայի մոդուլ*: Հուկի օրենքն այս մեծությամբ կգրվի այսպես՝

$$\sigma = E \varepsilon: \quad (8.4)$$

Դեֆորմացիայի մոդուլը (այլ կերպ՝ *Յունգի մոդուլը*) թվապես հավասար է միավոր դեֆորմացիա առաջացնող լարմանը:

Եթե պլաստիկորեն դեֆորմացված մարմնի վրայից հանվի



8.7. Առաձգական հիսթերեզիսի երևույթը

լարումը, օրինակ P կետում (նկար 8.7), ապա կգանք E_0 կետին և մարմինը ինչ որ չափով դեֆորմացված կմնա: Մարմինը դարձյալ դեֆորմացնելու դեպքում կտեսնենք, որ այն նկարագրվում է E_0P' ուղիղով: Մենք տեսնում ենք, որ E_0P' ուղղագիծ հասվածը մեծ է OP_2 տիրույթից, այսինքն սկզբնական դեֆորմացիայի ժամանակ մարմնի առաձգականության սահմանն աճել է: Այս սկզբունքի վրա է հիմնված մետաղների մեխանիկական վերամշակումը, որի արդյունքում բարելավվում են նրանց առաձգական հատկությունները: Նման վերամշակում է, օրինակ, մետաղների կռումը:

Պլաստիկ դեֆորմացիաների ժամանակ դիտվում է *առաձգական հիսթերեզիսի* երևույթը: Եթե պլաստիկ դեֆորմացիա առաջացնող

լարումը հանելուց հետո փոխվի լարման նշանը, օրինակ, ձողը մի ուղղությամբ ճկելուց հետո ճկվի հակառակ ուղղությամբ, ապա դեֆորմացիայի և լարման կապը կարտահայտվի $P' \varepsilon_0 P'' \varepsilon_0' P'$ կորով, որը կոչվում է *առաձգական հիֆերեզիսի օղակ*: Այդ օղակի մակերեսը համեմատական է պլաստիկ դեֆորմացիայի ընթացքում մեխանիկական էներգիայի կորուստներին: Այդ էներգիայով է պայմանավորված այն ջերմությունը, որն անջատվում է դեֆորմացվող մարմնում:

Չողի դեֆորմացման դեպքում տեղի է ունենում ոչ միայն երկարացում, այլ նաև լայնական սեղմում: Եթե ձողի լայնական կտրվածքի հարաբերական կծկումը նշանակենք ε_n -ով, ապա ինչպես ցույց է տալիս փորձը, այն համեմատական է լինում հարաբերական երկարացմանը՝

$$\varepsilon_n = \mu \varepsilon : \quad (8.5)$$

μ -ն կոչվում է Պուասսոնի գործակից: Նրա թվային արժեքն ընկած է 0,25-ից 0,5-ի սահմաններում:

Բացի դիտարկված դեֆորմացիաներից գոյություն ունեն նաև սողքի, ճկման, ոլորման և այլն դեֆորմացիաներ, որոնք մենք չենք դիտարկում:

ՊԻՆԴ ՄԱՐՄՆԻ ՋԵՐՄՈՒՆԱԿՈՒԹՅՈՒՆԸ

8.4

Ներկայացվում է պինդ մարմնի ջերմունակության քվանտային տեսության պարզեցված տարբերակը: Զննարկվում է Էյնշտեյնի տեսությունը հարցի վերաբերյալ և Դեբայի կողմից դրա կատարելագործման արդյունքը

Մենք գիտենք, որ պինդ մարմինների համար բնորոշ է այն, որ նրա բաղադրիչ ատամները տատանողական շարժումներ են կատարում բյուրեղացանցի հանգույցներում հավասարակշռության դիրքերի շուրջ: Մարմնին ջերմաքանակ հաղորդելիս այն ծախսվում է ատոմների տատանման էներգիան մեծացնելու վրա, որը բաղկացած է կինետիկ և պոտենցիալ բաղադրիչներից: Ատոմների տատանումները

բյուրեղացանցում տեղի են ունենում Հուլի օրենքին ենթարկվող քվազիառածգական ուժերի ազդեցության տակ: Ինչպես հայտնի է տատանումների տեսությունից, նման տատանումների դեպքում ատոմների կինետիկ և պոտենցիալ էներգիաների միջին արժեքները նույնն են: Ուստի, քանի որ մեկ ազատության աստիճանին բաժին ընկնող կինետիկ էներգիայի արժեքը $kT/2$ է, յուրաքանչյուր ազատության աստիճանին բաժին է ընկնում նույնքան պոտենցիալ էներգիա և: Ուստի տատանողական շարժման ժամանակ ատոմների յուրաքանչյուր ազատության աստիճանին բաժին է ընկնում $2 \times kT/2 = kT$ էներգիա: Կարելի է նաև ասել, որ տատանողական շարժումը ունի երկու ազատության աստիճան՝ կինետիկ և պոտենցիալ էներգիաների համար առանձին, որոնցից յուրաքանչյուրին բաժին է ընկնում $kT/2$ էներգիա, ուստի նման շարժման լրիվ էներգիան կլինի kT :

Որոշենք մի գրամ ատոմ պինդ մարմնի ատոմային ջերմունակությունը հաստատուն ծավալի պայմաններում, երբ հաղորդված ջերմաքանակն ամբողջությամբ ծախսվում է նյութի ներքին էներգիան մեծացնելու վրա: Յուրաքանչյուր ատոմ ունի երեք ազատության աստիճան: Հետևաբար մեկ գրամ ատոմ պինդ նյութի համար՝

$$C_V = \left(\frac{dU}{dT} \right)_V = 3R \approx 6 \text{ կալ/աստ. մոլ:} \quad (8.6)$$

Սա երկու անգամ մեծ է միատոմ իդեալական գազի մոլյար ջերմունակությունից: Այսինքն նյութը գազային վիճակից պինդ վիճակի անցնելիս նրա ջերմունակությունը կրկնապատկվում է: Բնականաբար, դա նշանակում է, որ պինդ մարմնի տաքացման ժամանակ հաղորդված ջերմաքանակը ծախսվում է ոչ միայն նրա մասնիկների կինետիկ էներգիայի, այլ նաև պոտենցիալ էներգիայի աճի վրա:

(8.6) բանաձևից հետևում է, որ՝

պինդ մարմնի ատոմային ջերմունակությունը կախված չէ ջերմաստիճանից և նույնն է բոլոր նյութերի համար:

Այս պնդումը կոչվում է **Դյուլոնգ-Պետիի** օրենք, ստացվել է փորձնականորեն դեռևս 19-րդ դարում:

Փորձը ցույց է տալիս, որ պինդ նյութերց մեծ մասի ջերմունակությունը սենյակային ջերմաստիճաններում այս կարգի է, բացառությամբ ավմաստի, բերիլիումի, սիլիցիումի և բորի: Մակայն փորձը վկայում է, որ բարձր և ցածր ջերմաստիճանների դեպքում այս օրենքը չի գործում՝ պինդ մարմինների մեծամասնության ջերմունակությունը կախված է ջերմաստիճանից: Ընդ որում, ջերմաստիճանի նվազման հետ այն փոքրանում է ջերմաստիճանի խորանարդին համեմատական կերպով և ձգտում է զրոյի բացարձակ զրոյում: Քանի որ Դյուլոնգ-Պտիի օրենքը ըստ ազատության աստիճանների էներգիայի հավասարաչափ բաշխման օրենքի հետևանք է, ուստի ենթադրվում է, որ այդ օրենքը թերի է:

Ջերմունակության կախումը ջերմաստիճանից մեկնաբանվել է Էյնշտեյնի կողմից քվանտային պատկերացումների կիրառմամբ:

Մեզ հայտնի է, որ պինդ մարմնի մասնիկները տատանողական շարժումներ են կատարում հավասարակշռության դիրքերի շուրջ, ուստի քվանտային պատկերացումների համաձայն նրանք հանդիսանում են օսցիլյատորներ, այսինքն տատանման ընթացքում նրանց էներգիան ընդունում է միայն դիսկրետ արժեքներ, որոնք համեմատական են օսցիլյատորի տատանման ν հաճախությանը: Հետևաբար օսցիլյատորի լրիվ էներգիան հավասար է $h\nu$ -ի բազմապատիկներին՝ $W = nh\nu$, որտեղ n -ը ամբողջ թիվ է:

Պինդ մարմնի մասնիկները կարող են տատանվել տարբեր հաճախություններով, սակայն պարզության համար, հետևելով Էյնշտեյնին ենթադրենք, որ բոլոր մասնիկները տատանվում են նույն հաճախությամբ: Մարմնին հաղորդված էներգիան քվանտներով է բաշխվում օսցիլյատորների միջև, սակայն նրանցից ոմանք ստանում են մի քվանտ, մյուսները՝ երկու և այլն: Այդ բաշխումն իրականացվում է Բոլցմանի օրենքի համաձայն՝

$$N = N_0 e^{-nh\nu/kT},$$

որը ցույց է տալիս, թե մասնիկների n -ր մասն է օժտված $W = nh\nu$ էներգիայով:

Մասնիկների միջին էներգիան, որը հավասար է գումարային էներգիայի հարաբերությանը մասնիկների թվին, կորոշվի հետևյալ առնչությամբ՝

$$\bar{W} = \frac{\sum_n W N_0 e^{-nh\nu/kT}}{\sum_n N_0 e^{-nh\nu/kT}} = \frac{h\nu \sum_n n e^{-nh\nu/kT}}{\sum_n e^{-nh\nu/kT}} :$$

Սակայն մեծ n -երի դեպքում՝

$$\begin{aligned} \frac{\sum_n n e^{-nh\nu/kT}}{\sum_n e^{-nh\nu/kT}} &= -\frac{d}{d(h\nu/kT)} \ln \sum_n e^{-nh\nu/kT} = \\ &= -\frac{d}{d(h\nu/kT)} \ln \frac{1}{1 - e^{-h\nu/kT}} = \frac{1}{e^{-h\nu/kT} - 1} \end{aligned}$$

ուստի՝

$$W = \frac{h\nu}{e^{h\nu/kT} - 1} : \quad (8.7)$$

Այսպիսով, ի տարբերություն դասական տեսության, ըստ որի մեկ մասնիկի միջին էներգիան հավասար է kT -ի, քվանտային տեսության համաձայն այն հավասար է (8.7)-ին:

Համոզվենք, որ բարձր ջերմաստիճանների դեպքում, երբ $kT \sim h\nu$, այդ արտահայտությունները համընկնում են: Մեծ ջերմաստիճանների համար $e^{h\nu/kT}$ -ն վերածենք շարքի՝

$$e^{h\nu/kT} = 1 + h\nu/kT + \frac{1}{2!} (h\nu/kT)^2 + \dots,$$

սահմանափակվենք շարքի առաջին երկու անդամներով և այն տեղադրենք (8.7)-ում, կունենանք՝

$$W = \frac{h\nu}{1 + e^{h\nu/kT} - 1} = kT : \quad (8.8)$$

Մեկ մոլի էներգիայի համար դասական տեսության տված $3N_A kT$ արժեքի փոխարեն ստանում ենք՝

$$U = 3N_0 \frac{h\nu}{e^{h\nu/kT} - 1}, \quad (8.9)$$

իսկ ջերմունակության համար՝

$$C_V = \frac{dU}{dT} = 3N_0 k \frac{(h\nu/kT)^2 e^{h\nu/kT}}{(e^{h\nu/kT} - 1)^2} : \quad (8.10)$$

Ջերմաստիճանի մեծ արժեքների դեպքում (8.10)–ը C_V –ի համար տալիս է $3R$ արժեքը, որը հենց Դյուլոնգ-Պտիի օրենքն է, իսկ $T = 0$ դեպքում հավասար է զրոյի, որը լրիվ համաձայնության մեջ է փորձնական տվյալների հետ:

Էյնշտեյնի տեսությունը լավ համաձայնության մեջ է փորձնական տվյալների հետ, սակայն ցածր ջերմաստիճաններում փորձի և տեսության միջև շեղումներ են դիտվում: Ըստ երևույթին դա այն կամայական ենթադրության հետևանքն է, որ պինդ մարմնի բոլոր մասնիկները տատանվում են նույն հաճախությամբ:

Դեբայը կատարելագործեց տեսությունը, ենթադրելով, որ պինդ մարմնում գոյություն ունի հաճախությունների մի ամբողջ հավաքածու (*համակարգի հաճախությունների հավաքածուն սպեկտր է կոչվում*): Այստեղ խոսվում է այն առաձգական տատանումների մասին, որոնց շնորհիվ ձայնը տարածվում է միջավայրում: Բվանտային մեխանիկայում ձայնային տատանումների էներգիան դիտում են որպես հատուկ մասնիկների, այսպես կոչված՝ *ֆոնոնների* էներգիա: Տատանումների հնարավոր հաճախությունների թիվն անվերջ մեծ է, իսկ մասնիկների թիվը պինդ մարմնում ճիշտ է, շատ մեծ է, սակայն վերջավոր: Ուստի Դեբայը ընդունեց, որ պինդ մարմնի տատանումների սպեկտրը սահմանափակված է որևէ առավելագույն հաճախությամբ: Ըստ Դեբայի տեսության, սկսած որևէ ջերմաստիճանից, ջերմունակությունը ջերմաստիճանի նվազմանը զուգընթաց արագորեն նվազում է: Դա այն ջերմաստիճանն է, որի դեպքում ջերմային տատանումների էներգիան հավասարվում է օսցիլյատորի առավելագույն էներգիային՝ $k\theta = h\nu_m$:

Այստեղից՝

$$\theta = \frac{h\nu_m}{k} : \quad (8.11)$$

Գերալի տեսությունից հետևում է, որ θ -ից փոքր ջերմաստիճաններում ջերմունակությունը նվազում է ջերմաստիճանի խորանարդին համեմատական՝ $C_V = \alpha T^3$, որը համընկնում է փորձնական տվյալների հետ:

ԲՅՈՒՐԵՂԱՑՈՒՄ ԵՎ ՀԱՆՈՒՄ

8.5

Գիտարկվում են բյուրեղացման, հալման և սուբլիմացման երևույթները: Արդյունքները համեմատվում են համանման արդյունքների հետ ամորֆ նյութերի համար: Սահմանվում է երկրորդ կարգի փուլային անցումը և այն համեմատվում է առաջին կարգի փուլային անցման հետ

Ինչպես գիտենք, որպեսզի նյութը կարողանա գտնվել պինդ վիճակում, անհրաժեշտ է, որ ջերմաստիճանը բավականաչափ ցածր լինի, քանի որ մասնիկների ջերմային շարժումները խանգարում են նրանց դասավորության մեջ իդեալական կարգի ստեղծմանը. մասնիկների ջերմային շարժման էներգիան պետք է փոքր լինի նրանց փոխազդեցության պոտենցիալ էներգիայից: Միանգամայն իդեալական բյուրեղ գոյանում է միայն բացարձակ զրո ջերմաստիճանում: Սակայն բոլոր մարմինները, բացառությամբ հելիումի, պնդանում են բավականին բարձր ջերմաստիճաններում: Նյութը պինդ վիճակի կարող է անցնել և՛ հեղուկ, և՛ գազային վիճակներից:

Ամորֆ կառուցվածքով պինդ նյութերը որոշակի հալման կամ պնդացման ջերմաստիճան չունեն: Նրանց ագրեգատային վիճակի փոփոխությունը չի ընթանում անցման թաքնված ջերմության կլանումով կամ անջատումով: Ուստի, ինչպես արդեն ասել ենք, դրանք պարզապես անոմալ մեծ մածուցիկությամբ հեղուկներ են:

Գիտարկենք հեղուկ-պինդ մարմին անցումը: Պինդ մարմնի գոյացումը բյուրեղային կառուցվածքի գոյացումն է հեղուկի սառեցման ժամանակ և իրականանում է միանգամայն որոշակի ջերմաստիճանում, որը կոչվում է **բյուրեղացման ջերմաստիճան**: Նման պրոցեսում համակարգի էներգիան նվազում է, ուստի այն ընթանում է էներգիայի անջատումով, որին անվանում են **բյուրեղացման թաքնված ջերմություն**:

Հակառակ պրոցեսը՝ պինդ մարմնի հալումը, ևս տեղի է ունենում միանգամայն որոշակի ջերմաստիճանում՝ **հալման ջերմաստիճանում**: Այս դեպքում արդեն համակարգը կլանում է ջերմություն՝ նույնքան, որքան անջատել էր բյուրեղացման պրոցեսում: Այդ ջերմաքանակը ծախսվում է բյուրեղացանցում առկա մասնիկների հարակցական ուժերը հաղթահարելու վրա:

Չանգվածի միավորի հալման թաքնված ջերմությունը կոչվում է **հալման թաքնված տեսակարար ջերմություն**: Այն հավասար է ջերմության այն քանակին, որն անհրաժեշտ է մեկ կիլոգրամ նյութը հալման ջերմաստիճանում պինդ վիճակից հեղուկ վիճակի բերելու համար: Թվապես այն հավասար է այն ջերմաքանակին, որն անջատվում է մեկ կիլոգրամ նյութից, երբ այն հալման (պնդացման) ջերմաստիճանում հեղուկ վիճակից անցնում է պինդ վիճակի:

Բավականաչափ ցածր ճնշումների դեպքում պինդ վիճակի անցումն իրականանում է միանգամից գազային փուլից, առանց հեղուկ փուլի գոյացման և հակառակը՝ պինդ մարմնի տաքացման դեպքում երբեմն այն անցնում է գազային փուլի առանց միջանկյալ հեղուկ փուլի գոյացման: Այդ պրոցեսը կոչվում է **սուբլիմացիա**: Այս դեպքում ևս անջատվում է անցման թաքնված ջերմություն, որն ավելի մեծ է հալման թաքնված ջերմությունից: Չէ՞ որ որոշակի ջերմաստիճանի և ճնշման պայմաններում պինդ մարմին կարող է առաջանալ և անմիջապես գազային փուլից, և նախապես հեղուկացված փուլից: Երկու դեպքում էլ ելավիճակը և վերջնավիճակը նույնն է, ուստի նույնն է նաև այդ վիճակների էներգիաների տարբերությունը: Այստեղից հետևում է, որ պինդ մարմնի գոյացման ջերմությունը անմիջապես գազային փուլից պետք է հավասար լինի կոնդենսացման և հեղուկի բյուրեղացման ջերմությունների գումարին: Ասածը վերաբերվում է հալման ջերմաստիճանում չափված ջերմություններին:

Մենք արդեն սահմանել ենք, որ անցման թաքնված ջերմության կլանումով կամ անջատումով ընթացող պրոցեսները կոչվում են **առաջին կարգի փուլային անցումներ**: Ուստի՝

բյուրեղացման, հալման, ինչպես և սուբլիմացման պրոցեսները առաջի կարգի փուլային անցումներ են:

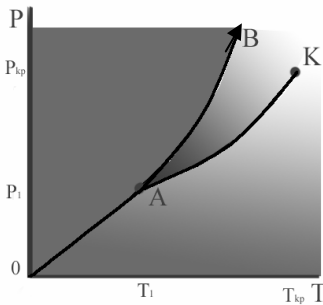
Առաջին կարգի փուլային անցումների ժամանակ կախումը ճնշման և ջերմաստիճանի միջև որոշվում է Կլապեյրոն-Կլաուզիուսի (6.9) առնչությամբ՝

$$\frac{dP}{dT} = \frac{L}{T(V_1 - V_2)} :$$

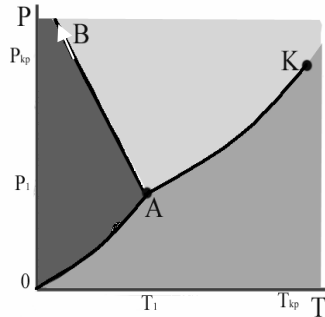
Հեղուկ-պինդ մարմին և գազ-պինդ մարմին անցումների ժամանակ L -ը հանդիսանում է բյուրեղացման թաքնված ջերմությունը, V_2 -ը նյութի տեսակարար ծավալն է պինդ վիճակում, V_1 -ը՝ հեղուկ կամ գազային վիճակում:

Նյութերից մեծամասնության մոտ պինդ վիճակի անցման ընթացքում տեսակարար ծավալը փոքրանում է, ուստի խտությունն աճում է: Այսինքն՝ $V_1 > V_2$, հետևաբար $dP/dT > 0$ ՝ ճնշումը, որի դեպքում իրականանում է փուլային անցումը, ջերմաստիճանի աճին զուգընթաց աճում է:

Այժմ կարող ենք լրացնել գազ-հեղուկ վիճակի դիագրամը հեղուկ-պինդ մարմին և գազ-պինդ մարմին դիագրամներով: Արդյունքում ստացվում է գազ-հեղուկ-պինդ մարմին դիագրամը (նկար 8.8):



8.8. Նորմալ նյութի գազ-հեղուկ-պինդ մարմին վիճակի դիագրամը



8.9. Անոմալ նյութի գազ-հեղուկ-պինդ մարմին վիճակի դիագրամը

A կետը եռակի կետ է. այս պայմաններում հավասարակշռության վիճակում են պինդ, հեղուկ և գազային փուլերը: Նրա ճնշումը և

ջերմաստիճանը նշանակված են P_T -ով և T_T -ով: ՕԱ-ն սուբլիմացիայի կորն է՝ համապատասխան ճնշման և ջերմաստիճանի պայմաններում տեղի է ունենում գազ-պինդ մարմին անցում, շրջանցելով հեղուկ վիճակը: Եռակի կետի ճնշումից բարձր, սակայն P_k կրիտիկական ճնշումից ցածր ճնշումների դեպքում գազ-պինդ մարմին անցումն իրականանում է հեղուկ փուլի վրայով միայն:

ԱԿ-ն հեղուկ-գազ անցման կորն է: Այն սկսվում է եռակի կետում և վերջանում կրիտիկական վիճակ բնորոշող K կետում: K -ից վեր վիճակում վերանում է տարբերությունը հեղուկի և գազի միջև:

ԱԲ-ն հեղուկ-պինդ մարմին անցման կորն է: Այն վերջ չունի՝ նշված է սլաքով, որովհետև հեղուկ վիճակը բյուրեղայինից տարբերվում է կառուցվածքով և ոչ մի իրավիճակում բյուրեղային (կարգավորված) կառուցվածքը չի կարող վերածվել անկարգ վիճակի: Այսինքն հնարավոր չէ ստեղծել պայմաններ, որոնց դեպքում հեղուկ և պինդ փուլերը չտարբերվեն միմյանցից:

Հայտնի են նաև նյութեր, որոնց մոտ $V_2 > V_1$, ուստի $dP/dT < 0$:

Դ-ա է պատճառը, որ նրանց բնորոշող դիագրամն ունի 8.9 նկարում բերված տեսքը: Հեղուկ-պինդ մարմին անցման կորն այս դեպքում ունի նկարում բերված ուղղությունը: Դ-ա նշանակում է, որ նման նյութերի հալման ջերմաստիճանը ճնշման աճին զուգընթաց նվազում է, ուստի նրանք կարող են բավականին բարձր ճնշումների և ցածր ջերմաստիճանների պայմաններում մնալ հեղուկ վիճակում: Նման նյութերի դասական օրինակ է ջուրը, որն առավելագույն խտություն ունի $\sim 4^\circ C$ - ում:

Պինդ նյութը կարող է գտնվել տարբեր բյուրեղային վիճակներում: Օրինակ, ածխածինը՝ գրաֆիտ և ալմաստ, ծծումբը՝ երկու մոդիֆիկացիայով և այլն: Այս երևույթը կոչվում է **պոլիմորֆիզմ**: Պինդ մարմնի անցումը մի բյուրեղային վիճակից մյուսին կոչվում է **պոլիմորֆային անցում**: Այն ուղեկցվում է անցման թաքնված ջերմության կլանումով կամ անջատումով, ուստի առաջին կարգի փուլային անցում է:

Նշենք նաև, որ բացի առաջին կարգի փուլային անցումներից գոյություն ունեն նաև **երկրորդ կարգի փուլային անցումներ**: Առաջին կարգի փուլային անցումների յուրահատկությունն այն է, որ դրանք

անպայման ընթանում են անցման թաքնված ջերմության անջատումով կամ կլանումով: Նրանց համար բնորոշ են նյութի հատկությունների թռիչքաձև, այսինքն՝ ջերմաստիճանային շատ նեղ միջակայքում տեղի ունեցող փոփոխություններ:

Երկրորդ կարգի փուլային անցումների ժամանակ էներգիայի կլանում կամ անջատում չի լինում: Դրանք ընթանում են միանգամից նյութի ամբողջ ծավալով: Այս անցումների դեպքում թռիչքաձև փոխվում է ոչ թե համակարգի էներգիան կամ նրա հետ կապված մեծությունները, այլ դրանց ածանցյալներն ըստ ջերմաստիճանի: Երկրորդ կարգի փուլային անցումներն ընթանում են ջերմունակության և ծավալային ընդարձակման գործակիցների թռիչքաձև փոփոխությամբ և կապված են նյութի մասնիկների դասավորության համաչափության փոփոխության հետ: Նման անցումների օրինակ է ֆերոմագնիսական վիճակից ոչ ֆերոմագնիսական վիճակի անցումը, հաղորդականության վիճակից գերհաղորդականության վիճակի անցումը և այլն:

ՊՈԼԻՄԵՐՆԵՐ

8.6

Ընդհանուր տեղեկություններ են ներկայացվում պոլիմերների վերաբերյալ: Նկարագրվում է պոլիմերների ստացման պրոցեսը և դրանով պայմանավորված՝ նրանց մոլեկուլային բնութագրերի և հատկությունների առանձնահատկությունները: Հատուկ ուշադրություն է հատկացվում միայն պոլիմերային նյութերի համար բնորոշ բարձր էլաստիկության վիճակին: Համառոտակի ներկայացվում է պոլիմերների վերամոլեկուլային կառուցվածքը: Համառոտակի քննարկվում են կենսապոլիմերների կառուցվածքները և ֆունկցիաները:

Ժամանակակից քաղաքակրթությունն անհնարին է պատկերացնել առանց պոլիմերների: Դրանց հիմնական տարբերությունը այլ նյութերից մեծ մոլեկուլային զանգվածն է: Ներկայումս ընդունված է **պոլիմերներ** կամ **բարձրամոլեկուլային միացություններ** անվանել այն նյութերը, որոնց մոլեկուլային զանգվածը մեծ է 5000-ից և հասնում է

ընդհուպ մինչև տասնյակ միլիոնների: Նման մոլեկուլային բնութագրերը պոլիմերներին օժտում են որոշակի ֆիզիկամեխանիկական հատկություններով, որոնց շնորհիվ դրանք ձեռք են բերում չափազանց արժեքավոր կիրառական հատկություններ:

Պոլիմերները լայնորեն տարածված են բնության մեջ՝ բուսական և կենդանական աշխարհի հիմքը, ինչպես նաև երկրակեղևի հիմնական մասը, այսպես կոչված, **բնական պոլիմերներն** են: Օրգանական պոլիմերները կազմում են կենդանի բնության հիմքը: Բույսերի հիմնական մասը կազմող թաղանթանյութը (ցելյուլոզը), կրախմբը, լիզինը, բնական կաուչուկը և այլն՝ պոլիմերներ են: Պոլիմերներ են նաև կենդանական աշխարհի հիմքը կազմող սպիտակուցները, ինչպես նաև կենդանական աշխարհի կենսագործունեությունն ապահովող պոլիմուլկտաթթուները, այդ թվում նաև ժառանգականության ֆունկցիաներն ապահովող **դեզօքսիռիբոնուկլեինյան թթուն (ԴՆԹ)** և **ռիբոնուկլեինյան թթուն (ՌՆԹ)**: Դրանք կոչվում են **կենսապոլիմերներ**:

Մի խոսքով, կենդանական և բուսական աշխարհի գոյությունն իրենից ներկայացնում է պոլիմերների գոյացման, ձևափոխման և քայքայման անընդհատ պրոցես: Եվ այսպես՝

պոլիմերներ են կոչվում այն միացությունները, որոնցում որոշակի հաջորդականությամբ, քիմիական կապերով, իրար են կապված նույն կամ տարաբնույթ ատոմային խմբավորումներ:

Եթե պոլիմերի մոլեկուլները բաղկացած են միևնույն կրկնվող միավորներից, ապա համապատասխան պոլիմերը կոչվում է **հոմոպոլիմեր**:

Եթե պոլիմերի մոլեկուլը բաղկացած է մեկից ավելի կրկնվող միավորներից, ապա համապատասխան պոլիմերը կոչվում է **հետերոպոլիմեր, համապոլիմեր** կամ **սոպոլիմեր**: Դրանցում կրկնվող միավորները կարող են հաջորդել միմյանց պատահականորեն կամ որոշակի օրինաչափությամբ: Առաջին դեպքում համապատասխան սոպոլիմերը կոչվում է **միճակագրական** կամ **ոչ ռեգուլյար**, երկրորդ դեպքում՝ **ռեգուլյար**: Պատկերավոր լինելու համար համեմատենք՝ միայն նույն չափի օնիքսի գնդիկներից շարված մանյակը հոմոպոլիմերի մոդելն է, օնիքսի և օպալի գնդիկներից շարված մանյակը՝ սոպոլիմերի մոդելը:

Օնիքսի և օպալի գնդիկները կարող են հաջորդել միմյանց որոշակի կարգով (ռեգուլյար ստալիմներ), կամ՝ պատահականորեն (վիճակագրական ստալիմներ): Դիտարկվածը **երկակի (քիմար)** ստալիմների մոդելն էր: Մանյակը կարող է բաղկացած լինել նաև օնիքսի, օպալի և մալախիտի գնդիկներից. սա արդեն ավելի բարձր կարգի ստալիմների մոդել է:

Ստալիմներն են, օրինակ, սպիտակուցները, որոնց մակրոմոլեկուլներն ամինոթթվային մնացորդների որոշակի հաջորդականություներ են:

Սինթետիկ պոլիմերներ: Ժամանակակից քաղաքակրթությունը, զանազան կիրառական պահանջների բավարարման նպատակով, յուրացրել է պոլիմերների ստացումը (սինթեզը):

Պոլիմերներն ստացվում են ցածրամոլեկուլային միացություններից՝ **մոնոմերներից**, հիմնականում **շղթայական պոլիմերման** կամ **պոլիկոնդենսացման** միջոցով: Այս պրոցեսների հիմնական տարբերությունն այն է, որ առաջին դեպքում ռեակցիոն համակարգում առաջանում են միայն մակրոմոլեկուլներ, իսկ երկրորդ դեպքում՝ պոլիմերման պրոցեսն ուղեկցվում է ցածրամոլեկուլային նյութերի առաջացմամբ:

$A \rightarrow A^{\bullet}$ Շղթայի հարուցում

$A + A \rightarrow A_1$
 $A_1 + A \rightarrow A_2$ Շղթայի աճ

 $A_{n-1} + A \rightarrow A_n$

$A_n \rightarrow A_n^{\bullet}$ Շղթայի խզում

(ինիցիատոր) ավելացնելու միջոցով: Շղթայի աճի փուլում ազատ ռադի-

Պոլիմերման պրոցեսը բաղկացած է առնվազն երեք փուլից՝ **շղթայի հարուցումից**, **աճից** և **խզումից** (տես սխեման):

Հարուցման փուլում մոնոմերը որևէ եղանակով ակտիվացվում է, առաջանում է **ազատ ռադիկալ** (չհագեցած վալենտականություն պարունակող միացություն): Դա արվում է կամ մոնոմերին արտաքինից էներգիա հաղորդելու միջոցով (ճառագայթահարումով, տաքացումով և այլն), կամ մոնոմերին հեշտությամբ ճեղքվող նյութ՝ **հարուցիչ**

կալը փոխազդում է մոնոմերի հետ և նրան փոխանցում իր ակտիվությունը՝ առաջանում է ***աճող ռադիկալ***: Այն իր հերթին փոխազդում է հաջորդ մոնոմերի հետ, ակտիվացնում նրան, և այսպես շարունակ: Շղթայի խզման փուլում երկու աճող ռադիկալները միմյանց հետ փոխազդելիս կորցնում են ակտիվությունը (հագեցնում են վալենտականությունը) և փոխակերպվում չեզոք պոլիմերային մոլեկուլի՝ ***մակրոմոլեկուլի***:

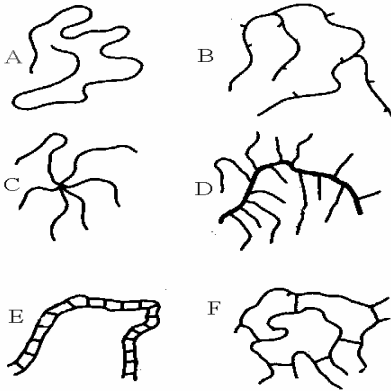
Քանի որ շղթայի խզման փուլը վիճակագրական բնույթ ունի (աճող ռադիկալը կարող է խզվել աճի ցանկացած փուլում, նույնիսկ ելակետային ռադիկալի հետ բախվելիս), ուստի ստացված պոլիմերը տարբեր երկարության մակրոմոլեկուլների խառնուրդ է: Նյութի այս հատկությունը կոչվում է ***պոլիդիսպերսություն*** և հատուկ է միայն պոլիմերներին՝ ի տարբերություն բնության մեջ հայտնի այլ նյութերի, որոնց մոլեկուլները բացարձակապես նույնական են: Թերևս սա էր պատճառը, որ պոլիմերներն այդքան ուշ տարբերակվեցին որպես ուրույն նյութեր (20-րդ դարի 30-ական թվականներին), որովհետև մինչ այդ գիտնականները առվոր էին աշխատել միայն նույնական մոլեկուլներով նյութերի հետ:

Պոլիդիսպերսության պատճառով պոլիմերների բոլոր մոլեկուլային բնութագրերի որոշման ժամանակ ստացվում են ***միջինացված մեծություններ***:

Ընդհանրապես, պոլիմերման պրոցեսում նյութի ֆիզիկական հատկությունները արմատական փոփոխություններ են կրում: Էթիլենը և պոլիէթիլենը, օրինակ, որոնք քիմիայի տեսանկյունով գրեթե չեն տարբերվում միմյանցից, ֆիզիկայի տեսանկյունով միանգամայն տարբեր նյութեր են՝ սովորական ջերմաստիճանում էթիլենը (մոնոմերը) գազ է, իսկ նրա պոլիմերը՝ պոլիէթիլենը, մեզ քաջ ծանոթ ամուր, էլաստիկ նյութն է: Եվ այս բոլորը նրանց մոլեկուլների չափերի տարբերության հետևանքն է:

Մակրոմոլեկուլների տրոհումն ավելի փոքր մոլեկուլների բոլորովին չի ազդում նրանց քիմիական հատկությունների վրա, մինչդեռ էականորեն ազդում է նրանց մոլեկուլային զանգվածի միջին արժեքների, հետևաբար նաև՝ ֆիզիկամեխանիկական հատկությունների վրա:

Մակրոմոլեկուլները կամ գծային կառուցվածք ունեն, կամ ճյուղավորված են: 8.10 նկարում պատկերված են մակրոմոլեկուլների բնորոշ կառուցվածքները:



8.10. Մակրոմոլեկուլների կառուցվածքը. A-գծային; B-ճյուղավորված; C -աստղաձև; D -պատվաստված; E -սանդղաձև; F - տարածական

Տարածական կառուցվածքով մակրոմոլեկուլները կարելի է դիտել որպես ճյուղավորված մակրոմոլեկուլների սահմանային դեպք: Այս պոլիմերների համար մոլեկուլ հասկացությունը նույնիսկ կորցնում է իմաստը, քանի որ նրանց բոլոր մոլեկուլները (ատոմները) միմյանց են միացված քիմիական կապերով (կարված են), ուստի պոլիմերային նմուշը հանդես է գալիս որպես մի ամբողջական գերհրակա մակրոմոլեկուլ (ալմաստ, կարված (վուլկանացված) կաուչուկ, էպօքսիդային խեժեր և այլն):

Հենց այս պրոցեսն են իրականացնում մեքենաների անվադողերի հետ «Вулканизация» կոչվող արհեստանոցներում:

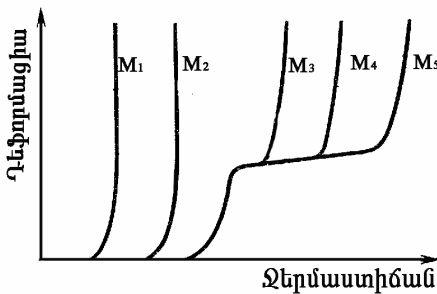
Կարված պոլիմերների յուրահատկությունն այն է, որ դրանք չեն հալվում և չեն լուծվում ցածրամոլեկուլային հեղուկներում: Մակրոմոլեկուլների կարումը մի կողմից էականորեն լավացնում է պոլիմերների մեխանիկական հատկությունները, մյուս կողմից բնապաշտպանական չարիք է հանդիսանում շրջակա միջավայրի համար, քանի որ դրանք այլևս հնարավոր չէ երկրորդական օգտագործման նպատակով՝ հալելու կամ լուծելու միջոցով բերել հեղուկ վիճակի և ձևավորել այլ կիրառական առարկաներ: Ուստի կիրառական հատկությունները կորցրած կարված պոլիմերից ազատվելու միակ հնարավորությունը դրա այրումն է, որի հետևանքներն ակնհայտ են բնապաշտպանության առումով:

Ի դեպ, ներկայումս աշխատանքներ են տարվում օգտագործված պոլիմերներից որոշակի մանրէների միջոցով ազատվելու ուղղությամբ: Դրանք այնպիսի միկրոօրգանիզմներ են որոնք սնվում են պոլիմերներով և դրանով իսկ լուծում ժամանակակից բնապաշտպանության

ամենացավոտ խնդիրներից մեկը՝ պոլիմերների ուտիլացումը: Ճիշտ է, այնուհետև ծագում է այդ միկրոօրգանիզմներից ազատվելու խնդիրը, որը վերաբերում է կենսաբանության բնագավառին :

Պոլիմերների և ցածրամոլեկուլային նյութերի ջերմային հատկությունները էականորեն տարբերվում են միմյանցից: Ի տարբերություն ցածրամոլեկուլային նյութերի, որոնց ապակեցման և հոսունության ջերմաստիճանները համընկնում են, պոլիմերների մոտ այդ ջերմաստիճանների արժեքները զգալիորեն տարբերվում են միմյանցից: Հենց այդ հանգամանքով է պայմանավորված պոլիմերների ամենագնահատելի կիրառական հատկությունը՝ **բարձր էլաստիկությունը**, որի էությունը այն է, որ բավականին լայն ջերմաստճանային տիրույթում նրանց դեֆորմացվելիությունը կախված չէ ջերմաստիճանից: Բարձր էլաստիկության վիճակը նույնիսկ տարբերակում են որպես նյութի չորրորդ ագրեգատային վիճակ, որը հատուկ է միայն պոլիմերներին: Ջերմաստիճանի աճին զուգընթաց պոլիմերային նյութը նախ անցնում է ապակեման վիճակից բարձր էլաստիկության վիճակի, դրանից հետո միայն՝ հոսունության:

8.11 նկարում բերված է պոլիմերի **ջերմամեխանիկական կորը**՝ դեֆորմացիայի կախումը ջերմաստիճանից, մուշների տարբեր մոլե-



կուլային զանգվածների դեպքում: Ինչպես տեսնում ենք, բարձր էլաստիկությունը հանդես է գալիս պոլիմերի միջին մոլեկուլային զանգվածի որոշ արժեքից հետո միայն: Ուստի մոլեկուլային ֆիզիկայի ենթաբաժիններից մեկի՝ **պոլիմերների ֆիզիկայի** հիմնական խնդիրներից մեկը պոլիմերների մոլեկուլային բնութագրերի կարգավորման միջոցով նրանց ֆիզիկամեխանի-

կական հատկությունների կարգավորումն է:

Եվ այսպես՝ նյութի համար բնորոշ երեք ագրեգատային վիճակներից (չհաշված պլազման) պոլիմերների դեպքում իրականանում

են միայն երկուսը՝ հեղուկ և պինդ ազդեգատային վիճակները, ավելացրած բարձր էլաստիկության վիճակը, որը բնորոշ է միայն պոլիմերների համար: Պոլիմերը հնարավոր չէ բերել գազային փուլի, որովհետև այդ նպատակով համապատասխան էներգետիկ ազդեցության ենթարկելիս այն պարզապես քայքայվում է, քանի որ այդ էներգիան մեծ է լինում քիմիական կապի էներգիայից:

Այժմ քննարկենք պոլիմերների **էլաստիկության** մեխանիզմը:

Պոլիմերի մակրոմոլեկուլների **ճկունությունը** նրանց կարևորագույն բնութագրերից մեկն է: Պողպատե լարն անգամ, որի երկայնական չափերը բազմաթիվ անգամներ գերազանցում են նրա լայնական չափերին, օժտված է հսկայական ճկունությամբ: Առավել ևս մակրոմոլեկուլները, որոնց երկայնական չափերը հազարավոր անգամներ գերազանցում են նրանց լայնական չափերին, իսկ նրանց մոնոմերային օղակները կապված են միմյանց պարզապես քիմիական կապերով: Մակրոմոլեկուլի ճկունությունը դա իր ձևը փոխելու ունակությունն է ջերմային շարժման կամ արտաքին ուժային դաշտի ազդեցության հետևանքով:

Մակրոմոլեկուլը բնութագրվում է բաղադրիչ ատոմների որոշակի տարածական դասավորությամբ: Այն ամրագրված չէ, ջերմային շարժման ընթացքում անընդհատ փոփոխվում է, քանի որ գոյություն ունի, այսպես կոչված, **պտտական իզոմերիայի** հնարավորություն՝ մոնոմերային օղակներն ի վիճակի են գրեթե ազատորեն պտտվել նրանց միմյանց միացնող պարզ կապերի շուրջը: Արդյունքում մակրոմոլեկուլի ձևը, որն, ի դեպ, ֆիզիկայում անվանվում է **կոնֆորմացիա**, անընդհատ փոփոխվում է: Եկուն, գծային մակրոմոլեկուլը կարող է ընդունել զանազան կոնֆորմացիաներ: Դրանք արտացոլվում են գործնականում չափվող այնպիսի մեծությունների մեջ, ինչպիսին են **միջին քառակուսային հեռավորությունը մակրոմոլեկուլների ծայրերի միջև** կամ **իներցիայի շառավիղի միջին քառակուսային արժեքները**: Դրանցից առաջինն օգտագործվում է գծային կառուցվածքով, իսկ երկրորդը՝ ճյուղավորված մակրոմոլեկուլների չափերը գնահատելու համար: **Իներցիայի շառավիղը** մակրոմոլեկուլի ծանրության կենտրոնից՝ նրա բաղադրիչ ատոմների ունեցած հեռավորությունների միջին քառակուսային արժեքն է:

Ճկունության երկրորդ մեխանիզմը, այսպես կոչված, **պերսիստենտային ճկունությունն է**: Նման ճկունության դասական օրինակ է ԴՆԹ-ի մակրոմոլեկուլների ճկունությունը: Ինչպես կտեսնենք ստորև, ԴՆԹ-ի

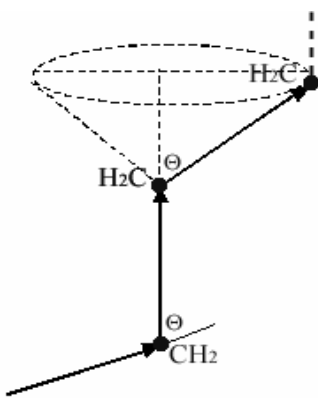
մակրոմոլեկուլներն ունեն երկգալարանոց պարույրի տեսք (այն միմյանց փաթաթված երկու պարուրաձև մակրոմոլեկուլներից բաղկացած գոյացություն է, որի կայունությունն ապահովվում է ջրածնային կապերի միջոցով): Գալարներից յուրաքանչյուրի պտտական իզոմերիայի իրականացմանը խանգարում է մյուս գալարը, ուստի մակրոմոլեկուլի կոնֆորմացիայի փոփոխությանը նպաստում են միայն վալենտային անկյունների դեֆորմացիաները: Երկգալարանոց պարույրի երկայնքով գոյություն չունեն տիրույթներ, որտեղ այն կարող է փոխել ընթացքի ուղղությունը: Այսինքն՝ կարելի է ասել, որ ճկունությունը հավասարաչափ է բաշխված շղթայի երկայնքով, և ԴՆԹ-ի մակրոմոլեկուլի կոնֆորմացիան նմանվում է առածգական, համասեռ, որդանման գալարումներով թելի:

Մակրոշղթայի ճկունության առավել պարզ մեխանիզմը դիտարկենք *ազատ համակցված շղթայի* մոդելի քննարկմամբ՝ պոլիէթիլենի օրինակով ($\sim CH_2 - CH_2 \sim$):

Պոլիէթիլենի մոնոմերային օղակները միմյանց միացված են պարզ կապերով, որոնք իրար հետ կազմում են որոշակի վալենտային անկյուններ: Հարևան մոնոմերային օղակների միջև գործող կովալենտ ուժերը շատ ավելի մեծ են, քան վանդերվաալյան փոխազդեցության ուժերը: Այսինքն՝ շղթայի երկայնքով օղակների հաջորդականությունը խստորեն ամրագրված է վալենտային ուժերի հաշվին՝ մակրոմոլեկուլն օժտված է ամրագրված գծային հիշողությամբ:

Եթե մի կապն ուղղված է Z առանցքով, ապա հաջորդն ուղղված կլինի $2(\pi - \theta)$ անկյունը կազմող բուրգի կողերով, որտեղ θ -ն վալենտային անկյունն է (նկար 8.12): Երրորդն էլ ավելի է շեղվում Z առանցքի ուղղությունից և այլն: Այսինքն՝ փոխազդեցությունը մոնոմերային օղակների միջև զնալով նվազում է մինչև լրիվ վերանալը: Ուստի կրկնվող միավորների ջերմային շարժման շնորհիվ մակրոմոլեկուլն ընդունում է անկանոն կծիկի տեսք:

Դա միակ հնարավոր կոնֆորմացիան չէ: Երբեմն շղթայի հարևան օղակների միջև ազդող ուժերն այնքան մեծ են, որ ջերմային շարժումը չի կարողանում շղթայի կծկում առաջացնել: Նման դեպքերում մակրոմոլեկուլների գծային կառուցվածք է առաջանում: Նման կոնֆորմացիաների կայունացման համար մեծ դեր ունեն ջրածնային կապերը, որոնք



գործում են շղթայի ոչ հարևան օրակների միջև, և մակրոմոլեկուլն ընդունում է ձողաձև տեսք: Այլ դեպքերում օրակների միջև ազդող ուժերի բնույթն այնպիսին է, որ մակրոմոլեկուլն ընդունում է առավելագույնս կծկված կծիկի՝ **գլորուլի** տեսք: Այսպիսի կառուցվածքը բնորոշ է **գլորուլային սպիտակուցներին**:

Լինում են նաև միջանկյալ կառուցվածքով մակրոմոլեկուլներ, օրինակ՝ ԴՆԹ-ն, որը խիստ ձողաձև կառուցվածք չունի, սակայն չի կծկված այնքան, որքան սովորական մակրոկծիկները:

Մակրոմոլեկուլների կոնֆորմացիաների բնույթը պարզելու համար վիճակագրական մեթոդներ կիրառելու նպատակով մակրոշղթան մտովի բաժանում են **սեգմենտների**: Սեգմենտների օրակների միջև փոխազդեցություն կա, իսկ սեգմենտների միջև՝ ոչ: Դա **ազատ համակցված շղթայի** մոդելն է:

Եվ այսպես՝ մակրոմոլեկուլներին բնորոշ կոնֆորմացիան քիչ կամ շատ կծկված **գաուսյան կծիկն է**: Այդ հանգամանքը որոշիչ դեր է խաղում նրանց հատկությունների համար: Օրինակ, ԴՆԹ-ի մակրոմոլեկուլի գծային երկարությունը մետրի կարգի է: Եթե այն օժտված չլիներ ճկունությամբ, ապա այն չէր կարող տեղավորվել բջջի 10^{-6} մ կարգի չափեր ունեցող միջուկում:

Ինչպես և ցածրամոլեկուլային նյութերը՝ պոլիմերները ևս ձգտում են կայուն հավասարակշռության վիճակի, որի դեպքում համակարգի ազատ էներգիան նվազագույնն է: Համակարգի ազատ էներգիան նվազագույն արժեք է ընդունում նրա ատոմների որոշակի դասավորության դեպքում, և արդյունքում գոյանում է նյութի բյուրեղային կառուցվածքը: Նույնը պետք է տեղի ունենա նաև մակրոմոլեկուլների դեպքում, այսինքն՝ նվազագույն ազատ էներգիա ձեռք բերելու համար պոլիմերները ևս ձգտում են անցնել բյուրեղային փուլի: Սակայն, դրան խանգար-

րում է մակրոմոլեկուլների ձևը: Բնականաբար, նախ պետք է ապահովվի մակրոմոլեկուլի նվազագույն էներգիայով կայուն կոնֆորմացիան, և նոր միայն էական է դառնում այդ մակրոմոլեկուլների փոխադարձ դասավորությունը: Բյուրեղային փուլի գոյացման նպատակով պոլիմերային նյութի մակրոմոլեկուլների առավելագույն խիտ դասավորությանը զգալիորեն խոչընդոտում է նրանց կոնֆորմացիաների բազմազանությունը: Այդ տեսանկյունից առավելագույնս նպաստավոր են մակրոմոլեկուլների ձողանման կամ ձգված պարույրի ձևերը: Նման կոնֆորմացիաները նման են կլոր կտրվածքով ուղիղ զլաններին: Այդ զլանների առավելագույն խտությամբ դասավորությունը հանգեցնում է տարածական կառուցվածքի, որի լայնական կտրվածքը համընկնում է միանման շառավիղներով զնդերի առավելագույն խիտ դասավորությամբ գոյացության լայնական կտրվածքի հետ: Նշենք միայն, որ նման բյուրեղային կառուցվածքի տարրական բջիջը չի գոյանում մի մակրոմոլեկուլի հաշվին, այսինքն՝ տարրական բջջի չափերը չեն համընկնում մակրոմոլեկուլի չափերի հետ, մի մակրոմոլեկուլն անցնում է բավականին մեծաքանակ տարրական բջիջներով: Այդ ընթացքում այն հաճախ ծալծվում է, ընդ որում՝ մակրոշթայի ծալծվման բնույթը կախված է և՛ ջերմաստիճանից, և՛ ճնշումից, և՛ բազմաթիվ այլ գործոններից:

Այսպիսով՝ բյուրեղային փուլ գոյացնել կարող են միայն երկարուկ կոնֆորմացիայով մակրոմոլեկուլները: Սակայն, նույնիսկ գծային կառուցվածքով մակրոմոլեկուլները չեն գոյացնում կատարյալ բյուրեղներ, քանի որ դրան խանգարում են նրանց ձևի անկատարությունը և այլ բազմաթիվ գործոններ: Նշենք նաև, որ յուրահատուկ կառուցվածքով պոլիմերների լուծույթներն անգամ որոշակի պայմաններում ձեռք են բերում հեղուկ բյուրեղներին բնորոշ գնահատելի հատկություններ:

Ճյուղավորված մակրոմոլեկուլներով պոլիմերները սովորաբար գուրկ են բյուրեղային կառուցվածքից և ունենում են ամորֆ նյութերին բնորոշ ջերմային հատկություններ:

Սինթետիկ պոլիմերների հատկությունների կարգավորման նպատակով ներկայիս պոլիմերային գիտությունը մշակել է զարմանահրաշ հնարավորություններ: Սակայն մարդն անգոր է առայժմ ապահովել նրանց մակրոմոլեկուլների տարածական դասավորության օպտիմալ կարգ: Օրինակ, եթե հնարավոր լիներ սինթետիկ մանրաթելերի մակրոմոլեկուլները կողմնորոշել առավելագույն կարգավորվածությամբ՝

կողմնորոշել նրանց մակրոմոլեկուլները մանրաթելի երկայնքով, ապա նման նյութի ամրությունը բազմաթիվ անգամներ կգերազանցեր նույնիսկ ամենապինդ մետաղներից պատրաստված համանման լարերի ամրությանը:

Կենսապոլիմերներ: Այլ է իրավիճակը կենդանի բնության մեջ:

Ամենագոր բնությունը կենսապոլիմերների մակրոմոլեկուլներին օժտել է կառուցվածքի խիստ կարգավորվածությամբ, որի շնորհիվ կենսապոլիմերները նմանվում են մեքենաների՝ որոշակի ֆունկցիաներ են իրականացնում կենդանի օրգանիզմներում:

Սպիտակուցներն, օրինակ, նյութափոխանակության ռեակցիաների **ֆերմենտներ** են: Յուրաքանչյուր բջիջում իրականանում են $\sim 2 \times 10^3$ քիմիական ռեակցիաներ, որոնց համար կատալիզատորներ են հանդիսանում ֆերմենտները, այսինքն՝ սպիտակուցները:

Սպիտակուցների երկրորդ կարևոր ֆունկցիան, այսպես կոչված, **ակտիվ տրանսպորտի ֆունկցիան է:** Բջիջը բաժանված է բազմաթիվ տիրույթների, և այդ բաժանումն իրականացվում է սպիտակուցային թաղանթների միջոցով, որոնք կարգավորում են նյութափոխանակության պրոցեսը ենթաբջիջների միջև: Այդ իմաստով է հենց օգտագործվում **«ակտիվ տրանսպորտ»** տերմինը:

Սպիտակուցների երրորդ կարևոր ֆունկցիան **կրճատման ֆունկցիան է,** այսինքն՝ **քիմիական էներգիան մեխանիկականի ձևափոխման ֆունկցիան,** որ իրականացվում է սպիտակուցներից բաղկացած մկանների կրճատման միջոցով:

Սպիտակուցներն ունեն այլ ֆունկցիաներ ևս, որոնք մենք չենք քննարկի:

Անդրադառնանք պոլիմուլեխիմաթթուներին:

Նշյալանը բջիջը համեմատում է այնպիսի կիբեռնետիկական սարքի հետ, որն ընդունակ է ինքն իրեն վերարտադրելու: Բնականաբար, նման սարքում առկա է բլոկ, որում կենտրոնացված է հիշողությունը: Բարձրակարգ օրգանիզմներում հիշողության ինֆորմացիան բջիջում գրանցված է **ԴՆԹ**-ի վրա, որը կենտրոնացված է բջիջի միջուկում: Այդ հիշողությունն ընթացքի մեջ է դրվում մյուս պոլիմուլեխիմաթթվի՝ **ՌՆԹ**-ի

միջոցով: Քանի որ բջիջում առկա են բջիջը վերարտադրելու համար անհրաժեշտ բոլոր նյութերը, ուստի պարզ է դառնում բջիջի՝ ինքն իրեն վերարտադրելու պրոցեսը:

Մենք արդեն հիշատակել ենք, որ կենսապոլիմերները հանդիսանում են սպոլիմերների դասական ներկայացուցիչներ: **Սպիտակուցները** մակրոմոլեկուլները բաղկացած են, այսպես կոչված, **պոլիպեպտիդային շղթաներից**, որոնցում յուրաքանչյուր սպիտակուցի համար, խիստ որոշակի հաջորդականությամբ, իրար են միացված 20 տիպի **ամինաթթվային մնացորդներ**: Դրանց ընդհանուր կառուցվածքը հետևյալն է՝ $-CO-CHR-NH-$, որտեղ R -ով նշանակված են այդ 20 ամինոթթուներից յուրաքանչյուրին բնորոշ ռադիկալները: Օրինակ՝ $R = H$ դեպքում համապատասխան ամինաթթվային մնացորդը **գլիցին** է, $R = CH_3$ դեպքում՝ **ալանինը** և այլն:

Ամինաթթվային մնացորդների հաջորդականությունը պոլիպեպտիդային շղթայում կոչվում է համապատասխան կենսապոլիմերի **առաջնային կառուցվածք**:

Յուրաքանչյուր սպիտակուցի առաջնային կառուցվածքը միանգամայն որոշակի է: Պատկերավոր լինելու համար այն համեմատում են 20 տառանոց այբուբեն ունեցող լեզվով հավաքած տեքստի հետ: Ընդ որում, բնության կողմից հավաքված տեքստը՝ ամինաթթվային մնացորդների հաջորդականությունը պոլիպեպտիդային շղթայում, համեմատվում է գրագետ մարդու հավաքած տեքստի, իսկ սինթետիկ սպոլիմերներում տարաբնույթ մոնոմերային օղակների հաջորդականությունը համապատասխան սպոլիմերի կազմում՝ գրամեքենայի վրա կապիկի կողմից հավաքած տեքստի հետ, քանի որ դեռևս հնարավոր չէ արհեստական եղանակով ստանալ միանգամայն որոշակի առաջնային կառուցվածքով, կամ միանգամայն նույնական մոլեկուլներից բաղկացած սինթետիկ սպոլիմերներ:

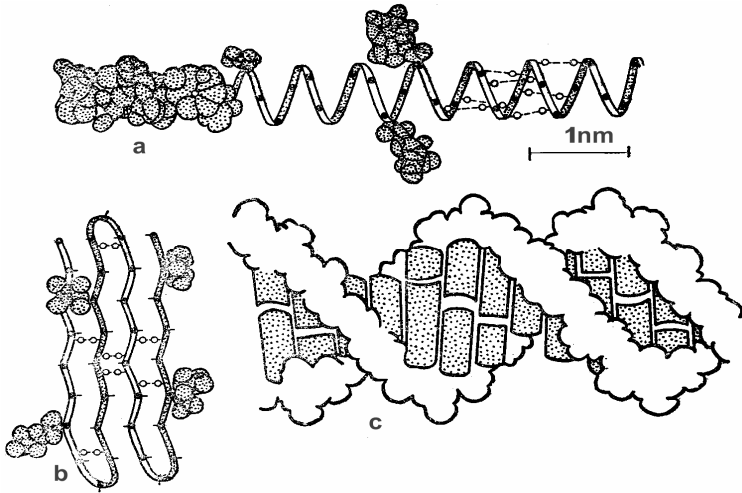
Պոլիմոլեկլինաթթուների **առաջնային կառուցվածքը** 4 կրկնվող միավորների որոշակի հաջորդականություն է (4 տառից բաղկացած այբուբեն ունեցող լեզվով հավաքած տեքստ):

Կենսապոլիմերների *երկրորդային* և *երրորդային* կառուցվածքները նրանց մակրոմոլեկուլներում համապատասխանաբար մոտ և հեռու կարգի միջմոլեկուլային փոխազդեցությունների արգասիք են: Դրանց հայտնաբերումը դասվում է 20-րդ դարի մեծագույն գիտական հայտնագործությունների թվին. *սպիտակուցների երկրորդային կառուցվածքը՝* α կամ β *տիպի կրկնակի պարույրը*, հայտնաբերվել է 1940-1950-ական թվականներին՝ Պոլինգի և Կորիի, իսկ *ԴՆԹ-ի երկրորդային կառուցվածքը* հայտնաբերվել է 1953 թվականին՝ Ուոտսոնի և Կրիկի կողմից:

8.13 նկարում պատկերված են այդ կառուցվածքները: Դրանց առաջացումը ապահովվում է շղթայի օղակների միջև առավելագույն թվով ջրածնական կապերի գոյացմամբ, որի շնորհիվ մոլեկուլներն օժտվում են նվազագույն էներգիայով: ԴՆԹ-ի երկգալարանոց պարույրի կառուցվածքով է հենց բացատրվում բնության մեծագույն հրաշքը՝ կենդանի օրգանիզմի *ինքնավերարտադրման հատկությունը*: Հենց որ ԴՆԹ-ի պարույրի երկու գալարները բաժանվում են միմյանցից, առաջանում են երկու պատրաստի «տպագրական մատրիցներ», որոնք ի վիճակի են գոյացնել երկու լրիվ նույնական պատճեններ: Հենց դա էլ կենսաբանական ժառանգականության սկզբունքն է:

Կենսապոլիմերների երրորդային կառուցվածքը նրանց երկրորդային կառուցվածքի տարածական բաշխման ձևն է: Որոշակի պատճառներով սպիտակուցների պարուրային կոնֆորմացիան մակրոմոլեկուլի որոշ հատվածներում խախտվում է, և հեռու կարգի փոխազդեցությունների շնորհիվ նրանք ընդունում են առավելագույնս կծկված, պարուրային տիրույթներ պարունակող կծիկի՝ *գլոբուլի* տեսք: Այդ պատճառներից ամենատեսականը հիդրոֆոբ փոխազդեցությունների առկայությունն է:

20 ամինաթթվային մնացորդների գրեթե կեսը հիդրոֆոբ են, ուստի ձգտում են թաքնվել գլոբուլի ներսում, դեպի մակերևույթ կողմնորոշելով հիդրոֆիլ տիրույթները: Դա սպիտակուցների երրորդային կառուցվածքն է: Հենց այդ կառուցվածքի առկայությամբ է պայմանավորված սպիտակուցների կողմից այլ կենսապոլիմերներ սինթեզելու հատկությունը:



8.13. Կենսապոլիմերների երկրորդային կառուցվածքը. a-սպիտակուցի α - պարույրը; b-սպիտակուցի β - պարույրը; c-Գ.ՆԹ-ի երկգլաբարանոց պարույրը: Պատկերավոր լինելու համար a և b դեպքերում պոլիպեպտիդային շղթայի վրա մխտնատիկորեն պատկերված են որոշ կողմնային խմբերի տարածական դասավորություններ և:

Պոլիմուկլեինյան թթուների **երրորդային կառուցվածքը**, ինչպես նաև կենսապոլիմերների **չորրորդային կառուցվածքները** մենք չենք քննարկի, շահագրգիռ ընթերցողին մատնանշելով [11,15-17] հղումները:

Պոլիմերները և կյանքի գոյացումը - Փոքր ինչ շեղվելով նյութից, շոշափենք կյանքի գոյացման պրոբլեմը, կամ ավելի հստակ՝ **էվոլյուցիայի պրոբլեմը մոլեկուլային տեսանկյունով**: Հաճախ ենթադրում են, որ կյանքը երկրի վրա ներմուծվել է այլ մոլորակներից: Եթե դա նույնիսկ այդպես է, ապա միևնույնն է հարց է ծագում, իսկ ինչպե՞ս է այն գոյացել այլ մոլորակներում:

Ժամանակակից վարկածներից մեկի համաձայն Տիեզերքի պատմությունն սկսվել է «**Մեծ պայթյունից**»: Սկզբում այն եղել է շատ փոքր, աննկարագրելիորեն խիտ ու տաք և նրանում եղել է միայն լույս՝ **ֆոտոններ**: Լույսի ճնշման ազդեցության տակ տիեզերքը սկսել է

ընդարձակվել, աստիճանաբար նոսրանալով և պաղելով: Պաղելում գուզրնթաց տիեզերքում սկսել են գոյանալ այլ մասնիկներ՝ **էլեկտրոններ** և **պոզիտրոններ**, այնուհետև **պրոտոններ** և **նեյտրոններ** և համապատասխան **անտիմասնիկներ**, այնուհետև **ատոմային միջուկներ** և այլն:

Նյութի գոյացման վարկածը բավականաչափ պարզունակ է՝ յուրաքանչյուր մասնիկ գոյանում է իր համար միայն բնորոշ, ուրույն ջերմաստիճանում (պատկերավոր լինելու համար՝ 273Կ ջերմաստիճանում քանդվում են (հալվում են) սառույցի բյուրեղիկները, 373Կ-ում քանդվում է ջրի կառուցվածքը՝ տեղի է ունենում գոլորշիացում, $\sim 10^4$ Կ-ում քանդվում են ջրի մոլեկուլները՝ վեր են ածվում ատոմների, $\sim 10^5$ Կ-ում ատոմներից դուրս են թռչում էլեկտրոններ՝ գոյանում է պլազմա և այլն, այսինքն՝ ինչքան ավելի բարձր է ջերմաստիճանը, այնքան ավելի է մասնատվում մատերիան):

Այժմ հիշատակենք Ջելմանովի սկզբունքը, որն ընդունված է կոսմոլոգիայում՝

մենք վկաներն ենք միայն որոշակի բնույթի պրոցեսների, քանի որ այլ բնույթի պրոցեսներն ընթանում են առանց վկաների:

Այլ խոսքով՝ կյանքը կարող էր գոյանալ և զարգանալ միայն այնտեղ, որտեղ առկա էին դրա համար անհրաժեշտ պայմաններ:

Եվ այսպես՝ տիեզերքի մեր հատվածում գոյացել են **աստղեր**, որոնց ընդերքում գոյացել են զանազան **ատոմներ**: Այնուհետև աստղերի շրջակայքը պաղել է այնքան, որ գոյացել են զանազան **մոլորակներ**, հայտնվել են զանազան **մոլեկուլներ**, սկսվել են քիմիական ռեակցիաներ և մեկնարկել է **քիմիական էվոլյուցիան**:

4,5 միլիարդ տարի առաջ այն մեկնարկել է նաև մեր մոլորակում:

Հավանաբար, սկզբում եղել են մայրցամաքները, մթնոլորտը, ջրային տարածքները և, իհարկե, լույսը: Մթնոլորտի հիմնական բաղադրիչները պարզագույն գազերն էին՝ ազոտ, թթվածին, ջրածին, ածխաթթու գազ և այլն: Երկնքում փայլատակում էին կայծակները, փչում էին քամիները, ժայթքում էին հրաբուխները: Ահա և պարարտ հող քիմիական էվոլյուցիայի համար, եթե չնոռանանք նաև դրա համար կատալիզատոր հանդիսացող ամենագոր լույսի առկայությունը:

Եվ այսպես, **Ելակետային արգանակում**՝ քիմիական էվոլյուցիայի հիմքը հանդիսացող Վաղ Երկրագնդի մատերիայի տարատեսակների խառնուրդում, ամենայն հավանականությամբ, առկա էին նաև մոնոմերներ և դրանց պոլիմերման պրոցեսների ապահովման հրաշալի պայմաններ: Շարադրված վարկածն այնքան էլ մտացածին չէ, քանի որ ներկայումս փորձնականորեն ասպացուցված է քիմիական էվոլյուցիայի նման հնարավորությունը: Դեռ ավելին՝ ասպացուցված է, որ նման պայմաններում ստացված որոշ մակրոմոլեկուլներ օժտված են կատալիզատորների հատկություններով, այսինքն՝ ժամանակակից կենսապոլիմերների կարևորագույն հատկություններով: Այժմ մնում է ենթադրել միայն, որ առաջացած մակրոմոլեկուլներից մի քանիսը պատահականորեն ձեռք են բերել սեփական նմանակներին բազմացնելու հատկություն: Եթե դա այդպես է, ապա շղթայական ռեակցիայի մեխանիզմով՝ երկրաչափական պրոգրեսիայով, բազմացման պրոցեսը կշարունակվի ընդհուպ մինչև պլիտանի մոնոմերների վերացումը ելակետային արգանակում:

Իսկ ի՞նչ տեղի կունենար, եթե ավտոկատալիզի հատկությամբ օժտված լինեին ոչ թե մի կամ մի քանի տեսակի մակրոմոլեկուլներ, այլ բավականին շատ, այն դեպքում, երբ մոնոմերների պաշարը սահմանափակ էր ելակետային արգանակում: Բնականաբար, նրանք կսկսեին խժոռել, այսինքն՝ որպես շինանյութ օգտագործել միմյանց: Դարվիինի կողմից ձևակերպված գոյության պայքարի սկզբունքը թույլ է տալիս ենթադրել, որ գոյատևել են միայն դրանցից ամենամոժեղները: Արդյունքում գոյացել են ժամանակակից կենսապոլիմերներն իրենց արտակարգ խելամիտ կառուցվածքով և զարմանալի ֆունկցիաներով: Իսկ այս պրոցեսների արդյունքում առաջացած օրգանիզմների դուրս լողալն արգանակից, նրանց կողմից ճիպտների օգտագործումը ծառերից պտուղներ իջեցնելու համար, ընդհուպ մինչև ժամանակակից տիեզերանավերի կառուցումը, թողնում ենք ընթերցողի երևակայությանը:

Այժմ այն հարցի վերաբերյալ, թե հնարավո՞ր է, արդյոք, կյանքի գոյություն այլ մոլորակներում: Եթե ճիշտ է մեր քննարկած վարկածը, այսինքն՝ եթե կենդանի բնությունը գոյացել է անկենդան բնությունից, ապա միամիտ կլինի կարծել, որ անձայրածիր տիեզերքի էվոլյուցիայի

ընթացքում միայն մեր մոլորակի վրա են ստեղծվել կյանքի գոյացման համար անհրաժեշտ պայմաններ:

Շարադրվածի աթեիստական տոնը մեղմելու նպատակով, հետևելով Դարվինին, նշենք, որ Արարիչը հավանաբար կարիք չի ունեցել զբաղվելու այնպիսի մանր հարցերով, ինչպիսին մարդու ստեղծումն է: Նա ստեղծել է բնության օրենքները միայն՝ էվոլյուցիայի պրոցեսը թողնելով հենց իրեն՝ բնությանը:

Իհարկե, վարկածի շարադրման թեթև ոճը հուշում է ընթերցողին դրա գիտամասսայական բնույթի մասին, սակայն ընդգծենք, որ վերջին տարիներին այն լուրջ քննարկման առարկա է հանդիսանում գիտական շրջանակներում: Ի դեպ, այն շարադրված է [15] հղման հիման վրա:

Մեր ցանկությունն էր միայն համոզել ընթերցողին, որ իզուր չէ ԴՆԹ-ն ռուս հանճարեղ գիտնական Ֆրանկ-Կամենեցկու կողմից անվանվել “Самая главная молекула” [17]:

Եթե մեր ավելի քան հսկանցիկ դիտարկումները շահագրգռեցին ընթերցողին, ապա խորհուրդ ենք տալիս պրոբլեմի մանրամասնություններին ծանոթանալու համար դիմել գրականության ցուցակի [14-18] հղումներին, որոնք գիտամասսայական բնույթի են և միանգամայն մատչելի առաջին կուրսի ուսանողների համար:

ՓՈՒԱՆՑՄԱՆ ԵՐԵՎՈՒՅԹՆԵՐ

Մոլեկուլային համակարգերի մասնիկների անընդհատ քառսային շարժումների պատճառով նյութերում ընթանում են *դիֆուզիայի, ջերմահաղորդականության* և *ներքին շփման պրոցեսներ*: Այդ պրոցեսները շատ ընդհանրություններ ունեն, ուստի միավորվում են *փոխանցման երևույթներ* ընդհանուր անվան տակ: Ստորև կդիտարկենք փոխանցման երևույթները գազերում, հեղուկներում և պինդ մարմիններում:

9.1

ՓՈՒԱՆՑՄԱՆ ՊՐՈՑԵՍՆԵՐԻ ՏԵՍԱԿՆԵՐԸ

Տրվում է փոխանցման երևույթների ընդհանուր բնութագիրը և տարբերակումները: Մտցվում է ռելաքսացիայի ժամանակ հասկացությունը

Մենք գիտենք, որ եթե մոլեկուլային համակարգը գտնվում է ոչ հավասարակշռված վիճակում, ապա ազատ թողնելու դեպքում այն ինքնաբերաբար անցնում է հավասարակշռված վիճակի: Գրա համար որոշակի ժամանակ է պահանջվում, որին մենք անվանել ենք *ռելաքսացիայի ժամանակամիջոց*: Հավասարակշռության վիճակից շեղվելու դեպքում համակարգը նախկին վիճակին վերադառնում է տարբեր պարամետրերի համար տարբեր ժամանակահատվածների ընթացքում: Օրինակ, եթե գազի խտությունը անհամասեռ է դառնում, ապա այն ձգտում է համասեռ դառնալ: Գազի խտության համասեռ դառնալու պրոցեսն ունի իր ռելաքսացիայի ժամանակը, բայց այն հավասար չէ գազի բաշխումը մաքսվելյան դառնալու ռելաքսացիայի ժամանակին:

Հավասարակշռության վիճակում համակարգի բոլոր կետերում ջերմաստիճանը նույնը պետք է լինի: Համակարգի որևէ մասում ջերմաստիճանի շեղումը իր հավասարակշիռ արժեքից հանգեցնում է այն բանին, որ ջերմային շարժ է առաջանում համակարգի բոլոր մասերում

ջերմաստիճանի հավասարությունն ապահովելու համար: Դրանով պայմանավորված ջերմության տեղաշարժը կոչվում է **ջերմահաղորդականություն:**

Հավասարակշռության վիճակում համակարգի բաղադրիչների խտությունը նրա բոլոր կետերում նույնն է: Խտության շեղումը հավասարակշիռ արժեքից հանգեցնում է համակարգի բաղադրիչների այնպիսի տեղաշարժի, որ նրանց խտությունները բոլոր կետերում հավասարվեն: Դրա հետ կապված նյութի տեղաշարժը կոչվում է **դիֆուզիա:**

Հավասարակշռության վիճակում տվյալ փուլի տարբեր մասեր դադարի վիճակում են գտնվում միմյանց նկատմամբ: Նրանց փոխադարձ շարժման ժամանակ առաջանում են արգելակման ուժեր կամ **մածուցիկություն:** Այդ ուժերը պայմանավորված են նյութի տարբեր շերտերի փոխադարձ շարժման ժամանակ նրանց միջև իմպուլսի փոխանակման պրոցեսներով: Ուստի գազերում և հեղուկներում շփման ուժի առաջացումը պայմանավորված է տեղաշարժի պրոցեսով՝ մոլեկուլների կարգավորված շարժման իմպուլսի փոխանցման պրոցեսով:

Փոխանցման երևույթների քանակական ուսումնասիրման համար նախ ծանոթանանք մոլեկուլային շարժման քանակական բնութագրերին:

9.2

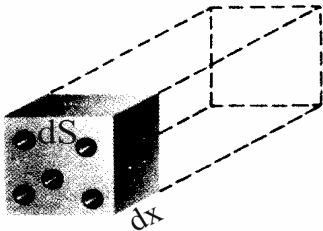
ՄՈԼԵԿՈՒԼԱՅԻՆ ՇԱՐՇՄԱՆ ԿԻՆԵՄԱՏԻԿԱ-ԿԱՆ ԲՆՈՒԹԱԳՐԵՐԸ

Նկարագրվում են մոլեկուլային շարժման կինեմատիկական բնութագրերը՝ լայնական կտրվածք, բախումների հաճախականություն, ազատ վազքի երկարություն: Քննարկվում է բախումների լայնական կտրվածքի փորձարարական որոշումը

Գազում շարժվելու ընթացքում մոլեկուլը բախվում է այլ մասնիկների հետ, որի հետևանքով փոխում է իր շարժման ուղղությունը: Մոլեկուլների բախման պրոցեսը գնահատվում է որոշակի հավանականությամբ: Այն գնահատվում է **լայնական կտրվածք** հասկացությամբ:

Հարվածող մասնիկը համարվում է կետային, իսկ թիրախ մասնիկները, որոնց նա բախվում է, ունեն այնպիսի տարածական չափեր, որ հարվածող մասնիկի շարժման ուղղությանը ուղղահայաց հարթության հետ նրանց լայնական հատույթի մակերեսը հավասար է σ -ի: Դա երևակայական հարթություն է, այլ ոչ երկրաչափական: Այն ընտրվում է այնպես, որ հարվածող մասնիկը առանց փոխազդեցության շարժվելու ժամանակ ընկնի այդ հարթության մեջ:

Դիցուք հարվածող մասնիկը ընկնում է n_0 կոնցենտրացիայով թիրախ մասնիկներ պարունակող ծավալի S մակերեսի վրա (նկար 9.1): Այդ ծավալի dx հաստությամբ շերտում պարունակվում են $n_0 S dx$ հաստ



9.1. Լայնական կտրվածքի որոշման վերաբերյալ

մասնիկներ, իսկ նրանց լայնական կտրվածքների գումարը, որով դբաղեցվում է մակերեսի որոշ մասը, կլինի՝ $dS = \sigma n_0 S dx$: Այստեղից հետևում է, որ հավանականությունն այն բանի, որ հարվածող մասնիկը կբախվի dx շերտի մասնիկներից որևէ մեկի հետ, կլինի՝

$$dP = \frac{dS}{S} = \sigma n_0 dx : \quad (9.1)$$

Սա փաստորեն դիտարկվող պրոցեսի σ **լայնական կտրվածքի** սահմանումն է: dP հավանականությունը սովորաբար որոշվում է փորձնականորեն, կամ հաշվարկվում է, իսկ σ -ի արժեքը որոշվում է վերոհիշյալ բանաձևով: σ -ն և n_0 -ն կախված չեն x -ից: Ուստի հարվածելու պատահույթի հավանականությունը կաճի մասնիկի տեղափոխության աճին գուցընթաց: Տեղափոխության այն $\langle l \rangle$ երկարությունը, որի դեպքում այդ հավանականությունը հավասար է մեկի, կոչվում է **ազատ վազքի միջին երկարություն**: (9.1)-ից $dx = \langle l \rangle$ դեպքի համար կստանանք $\sigma n_0 \langle l \rangle = 1$, որտեղից՝

$$\langle l \rangle = 1/\sigma n_0 : \quad (9.2)$$

Դա փաստորեն այն ճանապարհն է, որ անցնում է հարվածող մասնիկը թիրախի նյութում մինչև հարվածի պատահույթի իրականացումը:

Տեսնենք, թե ի՞նչ սկզբունքով կարելի է փորձնականորեն որոշել լայնական կտրվածքի արժեքը: Դիցուք հարվածող մասնիկների փունջը շարժվում է x առանցքի ուղղությամբ: Փնջի մասնիկները, բախվելով այլ մասնիկների հետ, դուրս են թռչում փնջից: Ուստի փնջի մասնիկների խտությունը x -ի աճին զուգընթաց նվազում է: Պարզ է, որ մասնիկների հոսքի խտության dI նվազումը dx շերտով անցնելու ընթացքում հավասար է թիրախ մասնիկների հետ փնջի մասնիկների բախումների թվին: Քանի որ յուրաքանչյուր մասնիկի բախման հավանականությունը որոշվում է (9.1)-ով, ուստի հոսքի խտության նվազումը հավասար կլինի IdP -ի: Հետևաբար, ընկնող փնջի խտության համար կունենանք հետևյալ հավասարումը՝

$$dI(x) = -I(x)\sigma n_0 dx : \quad (9.3)$$

(-) նշանը հաշվի է առնում, որ x -ի աճին զուգընթաց մասնիկների հոսքի խտությունը նվազում է: Լուծելով (9.3)-ը, կստանանք՝

$$I(x) = I(0)e^{-\sigma n_0 x} : \quad (9.4)$$

Որևէ ձևով չափելով հարվածող մասնիկների հոսքի խտությունը $x = 0$ և որևէ այլ հեռավորության վրա, կորոշենք լայնական կտրվածքը՝

$$\sigma = \frac{1}{n_0 x} \ln \frac{I(0)}{I(x)} : \quad (9.5)$$

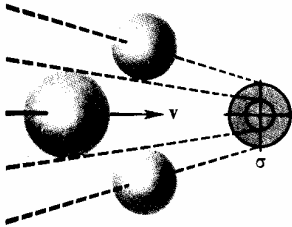
Նշենք, որ լայնական կտրվածքի որոշման մեթոդի պարզությունը թվացյալ է: Իրականում այն կապված է էական փորձարարական դժվարությունների հետ:

Հարվածող մասնիկը շարժվում է $\langle v \rangle$ միջին արագությամբ, ուստի ազատ վազքի միջին երկարությունն անցնում է $\tau = \langle l \rangle / \langle v \rangle$ ժամանակահատվածում: Հետևաբար բախումների միջին հաճախությունը (բախումների միջին թիվը մեկ վայրկյանում) կլինի՝

$$v' = \frac{1}{\tau} = \frac{\langle v \rangle}{\langle l \rangle} = \sigma n_0 \langle v \rangle : \quad (9.6)$$

Միատեսակ մոլեկուլների բախումները քննարկելիս դրանց դիտարկում են որպես r_0 շառավղով պինդ գնդեր: Այս դեպքում լայնական կտրվածքի հաշվարկն իրականացվում է հետևյալ դատողություններով:

Ենթադրոնք թիրախ մոլեկուլներն անշարժ են, իսկ նրանց հարվածող մոլեկուլների արագությունը՝ $\langle v \rangle$ է (նկար 9.2): Բնականաբար,



9.2. Պինդ գնդերի բախման լայնական կտրվածքի որոշման վերաբերյալ

շարժվող մոլեկուլն, անցնելով X ճանապարհի, կբախվի բոլոր այն թիրախ մոլեկուլների հետ, որոնց կենտրոնները գտնվում են $2r_0$ հիմքի շառավղով x բարձրությամբ գլանի մեջ: Ազատ վազքի միջին երկարությունը հավասար է այն գլանի բարձրությանը, որում միջին հաշվով գտնվում է մեկ թիրախ մոլեկուլ: Ուստի ազատ վազքի միջին երկարության համար կստանանք՝

$$\pi(2r_0)^2 \langle l \rangle n_0 = 1,$$

որտեղից՝

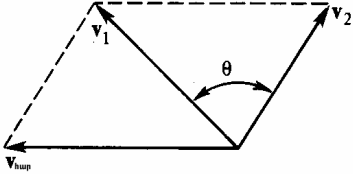
$$\langle l \rangle = 1/4\pi r_0^2 n_0 : \quad (9.7)$$

(9.6)-ի հիման վրա մոլեկուլների միջև բախումների հաճախությունը կլինի՝

$$v' = 4\pi r_0^2 n_0 \langle v \rangle : \quad (9.8)$$

Փաստորեն գազում u' թիրախ, u' հարվածող մոլեկուլները գտնվում են տարբեր արագություններով շարժման վիճակում, ընդ որում նրանց արագությունները որոշվում են Մաքսվելի բաշխումով: Ուստի (9.7)-ում $\langle v \rangle$ -ի տակ պետք է հասկանալ հարվածող մոլեկուլների միջին հարաբերական արագությունները: $\overline{v_1}$ և $\overline{v_2}$ արագություններով շարժվող երկու մոլեկուլների հարաբերական արագությունը հետևյալն է՝ $\overline{v_r} = \overline{v_2} - \overline{v_1}$: Ուստի հարաբերական արագության բացարձակ արժեքի համար կստանանք՝

$$\bar{v}_r = \sqrt{(\bar{v}_2 - \bar{v}_1)^2} = \sqrt{v_2^2 + v_1^2 + 2v_2v_1\cos\theta}, \quad (9.9)$$



9.3. Հարաբերական արագության որոշման վերաբերյալ

որտեղ θ -ն \bar{v}_1 և \bar{v}_2 արագությունների վեկտորների միջև եղած անկյունն է (նկար 9.3): Մաքսվելի բաշխման հաշվառմամբ հարաբերական արագության միջին արժեքի համար կստանանք ստորև բերված առնչությունը, եթե սֆերիկ կոորդինատական համակարգի Z առանցքն ուղղենք \bar{v}_2 վեկտորի ուղղությամբ՝

$$\begin{aligned} \langle v_r \rangle &= \frac{1}{4\pi} \int_0^{2\pi} dj \int_0^{2\pi} d\theta \int_0^{\infty} \int d\bar{v}_1 d\bar{v}_2 v_r f(\bar{v}_1) f(\bar{v}_2) = \\ &= \sqrt{2} \langle v \rangle = \sqrt{16RT/\pi M} \end{aligned}, \quad (9.10)$$

որտեղ $1/4\pi$ բաղադրիչը հաշվի է առնում հարաբերական արագության միջինացումն ըստ փոխադարձաբար ուղղահայաց բոլոր հնարավոր ուղղությունների, այսինքն 4π լրիվ մարմնային անկյունով, իսկ $\langle v \rangle$ ն Մաքսվելի բաշխումով որոշվող միջին արագության արժեքն է: Ուստի Մաքսվելի բաշխման հաշվառմամբ, բախվող մոլեկուլների բախումների հաճախության և ազատ վազքի միջին երկարության համար կստանանք՝

$$v' = 4\sqrt{2}\pi r_0^2 n_0 \langle v \rangle = 16r_0^2 n_0 \sqrt{\pi RT/M}; \quad (9.11)$$

$$l = 1/(4\sqrt{2}\pi r_0^2 n_0): \quad (9.12)$$

Նորմալ պայմաններում $n_0 \sim 10^{25} \text{ մ}^3$, $r_0 \sim 10^{-10} \text{ մ}$, $\langle v \rangle = 500 \text{ մ/վ}$, $\langle l \rangle \sim 10^{-8} \text{ մ}$, $v' \sim 10^{-9} \text{ վ}^{-1}$;

Ըստ (9.11)-ի հաստատուն ջերմաստիճանում $\langle l \rangle \sim 1/P$, քանի որ $P = n_0 kT$: Այսինքն ճնշման աճին զուգընթաց $\langle l \rangle$ -ը նվազում է:

Մասնիկների միջև բախումների հաճախականությունը 1 մ^3 -ում կլինի՝

$$v = n_0 v' / 2 = 8r_0^2 n_0^2 (\pi RT / M)^{1/2} :$$

Եթե ունենք M_1 և M_2 մոլյար զանգվածներով երկու տիպի մասնիկներ, ապա $\langle v_{12} \rangle$ հարաբերական արագության համար նույն ձևով կստանանք՝

$$\langle v_{12} \rangle = \left[\frac{8RT}{\pi} \left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right) \right]^{1/2} :$$

Ակնհայտորեն, տարբեր շառավիղներ ունեցող մասնիկների բախումների լայնական կտրվածքի էֆեկտիվ շառավիղը հավասար է տարաբնույթ մասնիկների համապատասխան պարամետրերի կիսագումարին՝ $(r_{01} + r_{02})/2$: v'_{12} -վ նշանակելով առաջին և երկրորդ տիպի մասնիկների բախումների հաճախականությունը, կստանանք՝

$$\begin{aligned} v'_{12} &= \pi (r_{01} + r_{02})^2 n_{02} \langle v_{12} \rangle = \\ &= 4 \left[\frac{\pi RT}{2} \left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right) \right]^{1/2} (r_{01} + r_{02})^2 n_{02} : \end{aligned} \quad (9.12a)$$

Մասնիկների միջև բախումների հաճախականությունը 1 մ³-ում կլիմի՝

$$\langle v'_{12} \rangle = \left[8\pi RT \left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right) \right]^{1/2} (r_{01} + r_{02})^2 n_{01} n_{02} : \quad (9.12b)$$

Երկրորդ տիպի մասնիկների բախման հաճախականությունը առաջին տիպի մասնիկների հետ կլիմի՝

$$v'_{21} = 4 \left[\frac{\pi RT}{2} \left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right) \right] (r_{01} + r_{02})^2 n_{01} = (n_{01}/n_{02}) v'_{12} :$$

Դիցուք dS մակերեսով անցնում են մոլեկուլներ, որոնք եկել են կամայական ուղղություններով և dS մակերեսը հատում են Z առանցքի բացասական ուղղությամբ: Ուզում ենք պարզել, թե առանցքի ուղղությամբ ի՞նչ միջին հեռավորության վրա են մոլեկուլները

ենթարկվել վերջին բախմանը կորոդինատների սկզբնակետում գտնվող dS մակերեսն անցնելուց հետո:

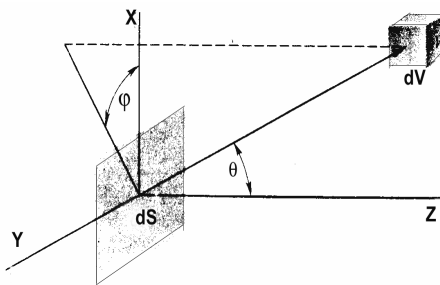
dV ծավալում մոլեկուլների թիվը $n_0 dV$ է: dt ժամանակամիջոցի ընթացքում $v' dt n_0 dV$ հատ մոլեկուլներ, բախման հետևանքով, տվյալ ծավալից համասեռ ձևով թռչում են տարբեր ուղղություններով, այդ թվում և dS մակերեսի ուղղությամբ, որը dV ծավալից երևում է θ անկյան տակ: dS մակերեսով անցած և dV ծավալից մինչև dS մակերեսը եղած տարածքում ոչ մի հարվածի չենթարկված մոլեկուլների թիվը կլինի՝

$$dN = \frac{dS \cos \theta}{4\pi r^2} v' n_0 dV dt e^{-(r/\langle l \rangle)}, \quad (9.13)$$

որտեղ $e^{-(r/\langle l \rangle)}$ -ը, (9.2) և (9.4) բանաձևերի համաձայն, հաշվի է առնում բախումների հետևանքով փնջից դուրս թռած մոլեկուլների թիվը: Փնջի dS մակերեսը հատող մոլեկուլների թիվը կլինի՝

$$v = \frac{dN}{dS dt} = \frac{v' n_0}{4\pi} \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi/2} d\theta \int_0^{\infty} e^{-(r/\langle l \rangle)} dr =$$

$$= \frac{1}{4} v' \langle l \rangle n_0 = \frac{1}{4} n_0 \langle v \rangle \quad (9.14)$$



9.4. Վերջին բախումից հետո մոլեկուլների ազատ վազքի երկարության հաշվարկի վերաբերյալ

որտեղ (9.6) -ի համաձայն $v' \langle l \rangle = \langle v \rangle$:

Այժմ հաշվենք Z առանցքի ուղղությամբ այն միջին հեռավորությունը, որ անցնում է dS մակերեսը հատող մոլեկուլը վերջին բախումից հետո (նկար 9.4): Պարզ է, որ այդ հեռավորությունը հետևյալն է՝

$$\langle z \rangle = \int z dN / \int dN \quad (9.15)$$

որտեղ dN –ը որոշվում է (9.13) բանաձևով: Հաշվենք (9.15)–ը՝

$$z = \frac{\frac{1}{6} v' n_0 (\langle l \rangle)^2 dS dt}{\frac{1}{4} v' n_0 (\langle l \rangle) dS dt} = \frac{2}{3} \langle l \rangle : \quad (9.16)$$

Այսինքն՝ Z առանցքի ուղղությամբ մոլեկուլի անցած միջին հեռավորությունը վերջին բախումից հետո, dS մակերեսը հասելուց առաջ, հավասար չէ ազատ վազքի միջին երկարությանը, այլ կազմում է նրա $2/3$ -ը:

ԽՆԴԻՐՆԵՐԻ ԼՈՒՃՄԱՆ ՕՐԻՆԱԿՆԵՐ

9.2.1. Ջրածնի և ազոտի մոլեկուլների էֆեկտիվ գազակինետիկական շառավիղները և մոլային զանգվածներն են համապատասխանաբար $r_{01} = 1,37 \times 10^{-10}$ մ, $M_1 = 0,00202$ կգ/մոլ և $r_{02} = 1,87 \times 10^{-10}$ մ, $M_2 = 0,02802$ կգ/մոլ: Այդ գազերի խառնուրդը զբաղեցնում է 10% ծավալ, որում ջրածնի և ազոտի պարզիակ ճնշումներն են $P_{H_2} = 0,75 P_0$ և $P_{N_2} = 0,25 P_0$ ($P_0 = 0,98 \times 10^5$ Պա): Որոշել բախումների թիվը մոլեկուլների միջև միավոր ժամանակում և տարաբնույթ մասնիկների ազատ վազքի միջին երկարությունները:

Դալտոնի օրենքի համաձայն կգրենք՝

$P = (n_{01} + n_{02})kT = n_0 kT$, որտեղ $n_0 = 2,7 \times 10^{25}$ մ⁻³-ը Ln_2 միդտի հաստատունն է: Քանի որ նորմալ պայմաններ են, ուստի՝ $n_{01} = 0,25 n_0 = 0,675 \times 10^{25}$ մ⁻³, $n_{02} = 0,75 n_0 = 2,025 \times 10^{25}$ մ⁻³:

Մոլեկուլների միջև բախումների թիվը 1 մ³-ում կորոշենք (9.12a) բանաձևով: Այդ դեպքում բախումների հաճախականությունը ամբողջ ծավալում կլինի՝

$$v'' = V \langle v' \rangle = 7,75 \times 10^{32} \text{վ}^{-1} :$$

Ջրածնի մոլեկուլի ազատ վազքի միջին երկարությունը ազատի մոլեկուլների հետ բախումների միջև կորոշենք (9.12a) բանաձևի օգնությամբ՝

$$l_{12} = \frac{\langle v_1 \rangle}{v_{12}} = \pi^{-1} \left(1 + \frac{M_1}{M_2} \right)^{-1/2} (r_{01} + r_{02})^{-2} n_{02}^{-1} = 1,1 \times 10^{-4} \text{ մ} ,$$

որտեղ $\langle v_1 \rangle = [8RT/(\pi M_1)]^{1/2}$:

Նույն կերպ՝ ազատի մոլեկուլների ազատ վազքի միջին երկարությունը մինչ ջրածնի մոլեկուլի հետ հաջորդ բախումը կլինի՝

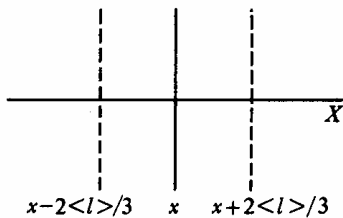
$$l_{21} = \langle v_2 \rangle / v_{21} = \pi^{-1} (1 + M_2/M_1)^{-1/2} (r_{01} + r_{02})^{-2} n_{01}^{-1} = 8 < 1 \times 10^{-6} \text{ մ} :$$

ՓՈՒՍԱՆՑԱՆ ԵՐԵՎՈՒՅԹՆԵՐԸ ԳԱԶԵՐՈՒՄ

9.3

Արտածվում է փոխանցման ընդհանուր հավասարումը և նրա հիման վրա քննարկվում են ջերմահաղորդականությունը, մածուցիկությունը և դիֆուզիան գազերում: Ներկայացվում են Ֆորիեյի օրենքը և Ֆիկի հավասարումը

Նախ ստանանք փոխանցման ընդհանուր հավասարումը: Դիցուք G –ով բնութագրվում է որևէ մոլեկուլային բնութագրիչ՝ էներգիա, իմպուլս, կոնցենտրացիա և այլն: Հավասարակշռության վիճակում G –ն



հաստատուն է համակարգի ողջ ծավալում, սակայն եթե առկա է G –ի գրադիենտ, ապա տեղի է ունենում G –ի տեղաշարժ գրադիենտի նվազման ուղղությամբ:

Դիցուք X առանցքն ուղղված է G –ի գրադիենտի ուղղությամբ (նկար 9.5): dS մակերեսը հատող մոլեկուլների անցած միջին հեռավորությունը վերջին բախումից հետո

9.5. Փոխանցման ընդհանուր հավասարման արտածման վերաբերյալ

(9.16)–ի համաձայն հավասար է $2 < l > / 3$: Սովորաբար այս մեծությունը շատ փոքր է, ուստի G –ն dS –ից $2 < l > / 3$ հեռավորություն վրա կարելի է ներկայացնել այսպես՝

$$G(x \pm 2 < l > / 3) = G(x) \pm 2 < l > / 3 \frac{\partial G(x)}{\partial x}, \quad (9.17)$$

եթե սահմանափակվենք x կետում Թեյլորի շարքի վերածման առաջին անդամով:

X առանցքի ուղղությամբ մոլեկուլների հոսքը հավասար է $n_0 < v > / 4$ –ի: Հետևաբար dS մակերեսով G հոսքը x առանցքի բացասական արժեքների ուղղությամբ կլինի՝

$$I_G^{(-)} = -\frac{1}{4} n_0 < v > \left\{ G(x) + \frac{2}{3} < l > \frac{\partial G(x)}{\partial x} \right\}, \quad (9.18)$$

իսկ x առանցքի դրական արժեքների ուղղությամբ՝

$$I_G^{(+)} = \frac{1}{4} n_0 < v > \left\{ G(x) - \frac{2}{3} < l > \frac{\partial G(x)}{\partial x} \right\}: \quad (9.19)$$

Հետևաբար X կետում x առանցքի դրական ուղղությամբ լրիվ հոսքը կլինի՝

$$I_G = I_G^+ + I_G^- = -\frac{1}{3} n_0 < v > < l > \frac{\partial G}{\partial x}: \quad (9.20)$$

Այս հավասարումը G քանակի փոխանցման պրոցեսի հիմնական հավասարումն է:

Ջերմահաղորդականության դեպքում G –ի տակ հասկացվում է մեկ մոլեկուլին բաժին ընկնող ջերմային շարժման միջին էներգիան: Եթե կետից կետ ջերմաստիճանը փոփոխվում է, ապա այն փոփոխական մեծություն է: I_G –ն ջերմային հոսքն է, որը կնշանակենք I_q –ով: Ըստ ազատության աստիճանների էներգիայի հավասարաչափ բաշխման թեորեմի համաձայն՝

$$G = \frac{i}{2} kT = \frac{i}{2} \frac{kN_A}{N_A} T = \frac{i}{2} \frac{R}{N_A} T = \frac{C_V}{N_A} T: \quad (9.22)$$

Այս դեպքում փոխանցման (9.4) հավասարումը կնդունի հետևյալ տեսքը՝

$$I_q = -\frac{1}{3} n_0 \langle v \rangle \langle l \rangle \frac{C_V}{N_A} \frac{\partial T}{\partial x} = -\lambda \frac{\partial T}{\partial x}, \quad (9.23)$$

որտեղ

$$\lambda = -\frac{1}{3} n_0 \langle v \rangle \langle l \rangle \frac{C_V}{N_A} = \frac{1}{3} \rho \langle v \rangle \langle l \rangle c_V: \quad (9.24)$$

λ -ն ջերմահաղորդականությունն է, $\rho = n_0 m$ -ը և $c_V = \frac{C_V}{N_A M}$ -ն

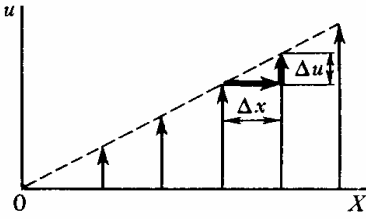
համապատասխանաբար գազի խտությունը և տեսակարար ջերմունակությունն են հաստատուն ծավալի դեպքում:

(9.23) Հավասարումը կոչվում է **Ֆորիեյի օրենք**:

Ջերմահաղորդականությունը կարելի չափել տարբեր մեթոդներով: Մոլեկուլի համար ընդունելով պինդ գնդի մոդելը (9.24)–ում $\langle l \rangle$ -ը կարելի է արտահայտել մոլեկուլի շառավղով: Բանաձևի մյուս մեծությունները չափվում են փորձով, իսկ $\langle v \rangle$ –ն տվյալ ջերմաստիճանում հաշվում են Մաքսվելի բաշխման միջոցով: Ուստի (9.24) բանաձևից կարելի է որոշել մոլեկուլի r_0 շառավիղը (10^{-10} մ):

Քանի որ բոլոր մոլեկուլների շառավիղները նույն կարգի են, ուստի նույն կարգի են նաև c_V -ի արժեքները բոլոր գազերի համար: Գազերի ջերմահաղորդականության տարբերությունը մասնիկների n_0 թվի ամրագրված արժեքի դեպքում պայմանավորված է նրանց արագությունների տարբեր արժեքներով: Դրա պատճառով թեթև գազերի λ –ն ավելի մեծ է, քան ծանրերինը:

Քանի որ $n_0 \langle l \rangle = 1/\sigma$ –ն կախված չէ ճնշումից, իսկ $\langle v \rangle \sim \sqrt{T}$ և դարձյալ կախված չէ ճնշումից, ուստի կարելի է եզրակացնել, որ ջերմահաղորդականությունը կախված չէ ճնշումից, որը լավ համաձայնության մեջ է փորձի հետ և աճում է \sqrt{T} -ին ուղիղ համեմատական ձևով:



9.6. Մածուցիկության առաջացման մեխանիզմը

Գազերում մածուցիկությունը, կամ ներքին շփումը պայմանավորված է տարբեր արագություններ ունեցող շերտերի շարժմանը ուղղահայաց ուղղությամբ իմպուլսի տեղաշարժով: 9.6 նկարում ցույց է տրված գազի շերտի u արագությունների ուղղությունը, որոնք ուղղահայաց են արսցիսների առանցքին: Δx -ը այն շերտերի միջև եղած

հեռավորությունն է, որոնց արագությունները տարբերվում են Δu -ով: Ջերմային շարժման շնորհիվ մոլեկուլները թռչում են գազի մի շերտից մյուսը, այդ ընթացքում շերտից շերտ տեղափոխելով իրենց կարգավորված շարժման mu իմպուլսը: Էներգիայի փոխանցման շնորհիվ արագ շարժվող շերտի իմպուլսը նվազում է, իսկ դանդաղ շարժվողին՝ աճում:

Դա նշանակում է, որ՝

արագ շարժվող շերտն արգելակվում է, իսկ դանդաղ շարժվողն՝ արագանում: Հենց դրանով է պայմանավորված ներքին շփման առաջացումը գազի տարբեր արագություններով շարժվող շերտերի միջև:

Շփվող մակերևույթների միավոր մակերեսին բաժին ընկնող τ շփման ուժն ակնհայտորեն հավասար է արագությանն ուղղահայաց ուղղությամբ կարգավորված շարժման իմպուլսին:

Տվյալ դեպքում՝

$$G = mu, \quad (9.25)$$

հետևաբար (9.20) հավասարումը կնդունի հետևյալ տեսքը՝

$$I_{mu} = -\frac{1}{3}n_0 \langle v \rangle \langle l \rangle m \frac{\partial U}{\partial x} = -\eta \frac{\partial U}{\partial x} = \tau, \quad (9.26)$$

որտեղ

$$\eta = n_0 \langle v \rangle \langle l \rangle m / 3 = \rho \langle v \rangle \langle l \rangle / 3: \quad (9.27)$$

η -ն դինամիկ մածուցիկությունն է, $\rho = n_0 m$ -ը՝ խտությունը: τ -ի նշանը ցույց է տալիս, որ ավելի արագ շարժվող շերտի վրա ազող ուժն ուղղված է արագությանը հակառակ:

Քանի որ $n_0 < l > = 1/\sigma$, իսկ $\langle v \rangle \sim \sqrt{T}$, ապա կարելի է եզրակացնել, որ մածուցիկությունը կախված չէ ճնշումից և հիմնականում ուղիղ համեմատական է \sqrt{T} -ին:

Առաջին հայացքից տարօրինակ է թվում, որ մածուցիկությունը կախված չէ ճնշումից: Բանը նրանում է, որ ազատ վազքի երկարությունը համեմատական է $\sim 1/P$ -ին, իսկ մոլեկուլների կոնցենտրացիան համեմատական է ճնշմանը: Յուրաքանչյուր մոլեկուլի իմպուլսն ուղիղ համեմատական է ազատ վազքի երկարությանը, հետևաբար $\sim 1/P$: Քանի որ $\rho \sim P$, ուստի ստացվում է, որ մոլեկուլի կրած գումարային իմպուլսը կախված չէ ճնշումից: Այս եզրակացությունը հաստատվում է փորձով:

Դինամիկ մածուցիկության միավորը Պասկալ \times վայրկյան է՝
 $1 \text{ Պ} \times \text{վ} = 1 \text{ Ն} \times \text{վ} / \text{մ}^2 = 1 \text{ կգ} / (\text{մ} \times \text{վ})$:

Օգտվում են նաև *կինեմատիկական մածուցիկություն* հասկացությունից: Այն հավասար է խտության միավորին բաժին ընկնող դինամիկ մածուցիկությանը՝ $\nu = \eta / \rho$:

Դիցուք մոլեկուլները հավասարաչափ բաշխումով զբաղեցնում են ինչ որ ծավալ: Մոլեկուլները լրիվ նույնական են և կառուցվածքով, և հատկություններով: Ենթադրենք, որ նրանք տարբերվում են միայն գույնով՝ սև և սպիտակ, որը ոչ մի ձևով չի ազդում նրանց հատկությունների վրա: Ենթադրենք, որ սկզբում մոլեկուլների բաշխումն ըստ գույնի անհավասարաչափ է: Բնականաբար հավասարակշռության հաստատումից հետո բաշխումն ըստ գույնի պետք է համասեռ դառնա: Դրա համար անհամասեռ բաշխված վիճակում պետք է տեղի ունենա ըստ մոլեկուլների գույնի համասեռ վիճակի հաստատում: Այս դեպքում փոխանցվող քանակ է հանդիսանում դիտարկվող գույնի մոլեկուլների կոնցենտրացիան: Դիցուք առաջին տեսակի մոլեկուլների կոնցենտրացիան $n_1(x)$ է: Հաշվի առնելով, որ (9.20) հավասարման մեջ

G –ն մեկ մոլեկուլին բաժին ընկնող փոխանցման քանակն է, կունենանք՝

$$G = n_1/n_0, \quad (9.28)$$

որտեղ n_0 –ն հավասարակշիռ կոնցենտրացիան է: (9.20) Հավասարումը կնդրունի հետևյալ տեսքը՝

$$I_{n_1} = -\frac{1}{3}n_0 \langle v \rangle \langle l \rangle \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{n_1}{n_0} \right) = -D \frac{\partial n_1}{\partial x}, \quad (9.29)$$

որտեղ

$$D = \langle v \rangle \langle l \rangle / 3: \quad (9.30)$$

D –ն դիֆուզիայի գործակիցն է:

(9.29) հավասարումը **Ֆիքհ** հավասարումն է:

Հաստատուն ջերմաստիճանի դեպքում $\langle v \rangle$ –ն հաստատուն է, իսկ $l \sim 1/P$: Հետևաբար $T = const$ դեպքում $D \sim 1/P$: Մյուս կողմից

$P = const$ դեպքում $l \sim T$, իսկ $\langle v \rangle \sim \sqrt{T}$: Հետևաբար՝ $D \sim T^{3/2}$:

(9.27) և (9.30) հավասարումներից հետևում է, որ

$$\lambda = \eta C_V / (m N_A) = \eta C_V; \quad (9.31)$$

$$D = \eta / \rho = \lambda / (C_V \rho); \quad (9.32)$$

որտեղ C_V –ն տեսակարար ջերմունակությունն է $V = const$ դեպքում, ρ –ն նյութի խտությունն է:

9.4

ԴԻՖՈՒԶԻԱՆ ՏԱՐՔԵՐ ՄՈԼԵԿՈՒՆՆԵՐԻՑ ԲԱՂԿԱՑԱԾ ԳԱԶԵՐՈՒՄ

Զննարկվում են փոխանցման երևույթները տարբեր մոլեկուլներից բաղկացած գազերում

Եթե ունենք երկու տարբեր տիպի մոլեկուլներ, որոնց հատկությունները և փոխազդեցությունները տարբեր են, ապա դիֆուզիայի պատկերը բարդանում է: Դիցուք ունենք ծանր և թեթև մոլեկուլներ

n_1 և n_2 կոնցենտրացիաներով: Գալտոնի օրենքի համաձայն P -ի և T -ի հաստատունության պայմանն ունի հետևյալ տեսքը՝

$$n_1 + n_2 = const, T = const : \quad (9.33)$$

Եթե ելակետային վիճակում n_1 -ը և n_2 -ը հաստատուն չեն, ապա դիֆուզիայի հետևանքով նրանք պետք է հաստատուն դառնան ամբողջ ծավալով մեկ: Յուրաքանչյուր տեսակի մոլեկուլների համար (9.29)-ի անալոգիայով կարող ենք գրել՝

$$I_{n_1} = -D_1 \frac{\partial n_1}{\partial x}, I_{n_2} = -D_2 \frac{\partial n_2}{\partial x} : \quad (9.34)$$

$$D_1 = \langle v_1 \rangle \langle l_1 \rangle / 3, D_2 = \langle v_2 \rangle \langle l_2 \rangle / 3 : \quad (9.35)$$

$\langle l_1 \rangle$ և $\langle l_2 \rangle$ մեծությունները որոշվում են երկու տեսակի բախումներով:

Ակնհայտորեն, ընդհանուր դեպքում $D_1 \neq D_2$, ուստի I_{n_1}, I_{n_2} դիֆուզիոն հոսքերը չեն կոմպենսացնում միմյանց, որի հետևանքով գազի ծավալում խախտվում է ճնշման հաստատունությունը: Ուստի դիֆուզիոն հոսքին զուգընթաց պետք է առաջանա նաև հիդրոդինամիկական հոսք, այսինքն գազի այնպիսի շարժում, որն ապահովի ճնշման հաստատունությունը: v -ով նշանակենք գազի հոսքի հիդրոդինամիկական արագությունը: Այս դեպքում ճնշման հաստատունության պայմանը կգրվի այսպես՝

$$I_{n_1} + I_{n_2} + (n_1 + n_2)v = 0, \quad (9.36)$$

որտեղից՝

$$\begin{aligned} v &= -\frac{1}{n_1 + n_2} (I_{n_1} + I_{n_2}) = -\frac{1}{n_1 + n_2} \left(-D_1 \frac{\partial n_1}{\partial x} - D_2 \frac{\partial n_2}{\partial x} \right) = \\ &= \frac{1}{n_1 + n_2} (D_1 - D_2) \frac{\partial n_1}{\partial x} \end{aligned} : \quad (9.37)$$

Այստեղ հաշվի է առնված, որ (9.33)-ի դիֆերենցման հետևանքով ստացվում է $\frac{\partial n_1}{\partial x} = -\frac{\partial n_2}{\partial x}$:

Ուստի առաջին կոմպոնենտի դիֆուզիոն և հիդրոդինամիկական հոսքերի գումար հանդիսացող I_1 լրիվ հոսքը կլինի՝

$$I_1 = I_{n_1} + n_1 v = -\frac{D_1 n_2 + D_2 n_1}{n_1 + n_2} \frac{\partial n_1}{\partial x} = -D_{12} \frac{\partial n_1}{\partial x}, \quad (9.38)$$

որտեղ

$$D_{12} = -(D_1 n_2 + D_2 n_1) / (n_1 + n_2) : \quad (9.39)$$

Երկրորդ կոմպոնենտի համար նույն ձևով կորոշենք

$$I_2 = I_{n_2} + n_2 v = -D_{21} \frac{\partial n_2}{\partial x}, \quad (3.40)$$

որտեղ

$$D_{21} = -(D_2 n_1 + D_1 n_2) / (n_1 + n_2) : \quad (3.41)$$

$D_{12} = D_{21}$ -ը փոխադարձ դիֆուզիայի գործակիցն է:

Այսպիսով՝ խնդիրը հանգում է ազատ վազքի միջին երկարության մեծածավալ հաշվարկին: Մաքսվելի կողմից այդ մեծությունների հաշվարկման համար կոշտ, բացարձակ առաձգական գնդերի համար առաջարկվել են հետևյալ բանաձևերը՝

$$\langle l_1 \rangle = \frac{1}{\sqrt{1 + m_1/m_2} 4\pi n_2 R^2}, \quad \langle l_2 \rangle = \frac{1}{\sqrt{1 + m_2/m_1} 4\pi n_1 R^2}, \quad (3.42)$$

որտեղ m_1 -ը և m_2 -ը մոլեկուլների զանգվածներն են, $R = (r_1 + r_2)/2$, r_1 -ը և r_2 -ը նրանց շառավիղները: Այս բանաձևի օգնությամբ (3.39) բանաձևը կգրենք այսպես՝

$$\begin{aligned} D_{12} &= \frac{\sqrt{m_1 \langle v_1 \rangle} + \sqrt{m_2 \langle v_2 \rangle}}{12\pi(n_1 + n_2)R^2 \sqrt{m_1 + m_2}} = \\ &= \frac{1}{6\pi(n_1 + n_2)R^2} \sqrt{\frac{2k}{\pi} \left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \right)} \end{aligned} \quad (3.43)$$

$\langle v_1 \rangle$ և $\langle v_2 \rangle$ արագությունները արտահայտված են իրենց ջերմաստիճանների $\langle v \rangle = \sqrt{3kT/m}$ արժեքներով:

9.5

ՓՈԽԱՆՑՄԱՆ ԵՐԵՎՈՒՅԹՆԵՐԸ ՊԻՆՂ ՄԱՐՄԻՆՆԵՐՈՒՄ

Քննարկվում են փոխանցման երևույթների յուրահատկությունները պինդ մարմիններում

Հեղուկներում և պինդ մարմիններում ևս տեղի են ունենում փոխանցման երևույթներ, սակայն դրանց մեխանիզմն էականորեն տարբերվում է զագում ընթացող համանման պրոցեսների մեխանիզմից: Դա պայմանավորման է այն հանգամանքով, որ նախ հեղուկներում և պինդ մարմիններում ազատ վազքի հասկացությունն է կորցնում իմաստը, և հետո մոլեկուլների միջև փոխազդեցություններն այս դեպքում շատ մեծ են, ուստի մշտապես ազդում են նրանց շարժման վրա:

Պինդ մարմիններում հնարավոր են **ինքնադիֆուզիա** և **փոխադարձ դիֆուզիա**: Այդ երևույթներն ակնառու ձևով հայտնաբերվում են երկու մարմինների նյութի փոխադարձ ներթափանցմամբ, երբ նրանք երկար ժամանակ գտնվում են սերտ կոնտակտի վիճակում: Պինդ մարմիններում ինքնադիֆուզիան իրականանում է հետևյալ երեք մեխանիզմներով՝

- Եթե բյուրեղացանցի հանգույցներում առկա են դատարկ հանգույցներ, ապա հնարավոր է ատոմների անցում հարևան հանգույցներից դեպի տվյալ հանգույցը: Դրա համար անհրաժեշտ է նախ դատարկ հանգույցի առկայություն, և ապա հարևան հանգույցի ատոմը պետք է ունենա զգալի տատանողական շարժման էներգիա, որպեսզի կարողանա լքել իր հանգույցը:
- Եթե տվյալ հանգույցի ատոմն օժտված է ինտենսիվ տատանողական շարժումով, ապա այն կարող է լքել իր հանգույցը: Եթե մոտակայքում դատարկ հանգույց չկա, ապա նա տեղադրվում է միջհանգույցային տարածքներում:
- Կարող է տեղի ունենալ ատոմների փոխանակում հարևան հանգույցների միջև:

Դիֆուզիայի գործակիցը պիւնդ մարմիններում անհամեմատ փոքր է գազերի դիֆուզիայի գործակցից: Օրինակ, ոսկու համար այն հավասար է 10^{-35} մ²/վ, իսկ թթվածնի համար՝ 10^{-5} մ²/վ:

Պիւնդ մարմինը տատանվող մասնիկների՝ **օսցիլյատորների** համախումբ է: Մարմինն ջերմաքանակ հաղորդելիս այն ծախսվում է օսցիլյատորների տատանողական շարժման էներգիան մեծացնելու վրա, որը բաղկացած է կինետիկ և պոտենցիալ բաղադրիչներից: Պիւնդ մարմնի ջերմահաղորդականությունը պայմանավորված է ոչ թե մոլեկուլների տեղաշարժով պիւնդ մարմնում, այլ մոլեկուլների միջև փոխազդեցության միջոցով, որի հետևանքով նրանց ջերմային շարժումը ընդհանրացված բնույթ է ընդունում: Դրա հետևանքով ջերմային շարժումը պիւնդ մարմիններում նկարագրվում է որպես **ֆոնոններից** բաղկացած իդեալական գազի շարժում: Ջերմահաղորդականության նկարագրման համար կարող ենք օգտվել գազերի ջերմահաղորդականության համար արված դատողություններից, նկատի ունենալով, որ մոլեկուլների շարժման փոխարեն տեղի է ունենում ֆոնոնների շարժում: (9.24)-ի համար կարող ենք գրել՝

$$\lambda = \rho v \langle l_{\phi} \rangle C_V / 3,$$

որտեղ v –ն ձայնի արագությունն է պիւնդ մարմնում, l_{ϕ} -ը ֆոնոնի ազատ վազքի միջին երկարությունն է:

Պիւնդ մարմնի ջերմահաղորդականությունն անհամեմատ մեծ է գազերի ջերմահաղորդականությունից:

9.6

ՓՈՒԱՆՑՄԱՆ ԵՐԵՎՈՒՅԹՆԵՐԸ ՀԵՂՈՒԿՆԵՐՈՒՄ

Քննարկվում են դիֆուզիայի, ջերմահաղորդականության և մածուցիկության յուրահատկությունները հեղուկներում

Հեղուկներում դիֆուզիայի մեխանիզմը նույնն է, ինչ որ պիւնդ մարմիններում: Մոլեկուլը թռիչքներով փոխում է իր դիրքը և անցնում այլ կետեր: Եթե թռիչքների միջև ընկած ժամանակա-

հատվածում մոլեկուլի նստակյաց կյանքի տևողությունը նշանակենք τ -ով, ապա դիֆուզիայի գործակցի համար կստանանք՝

$$D = \frac{\langle \Delta \rangle^2}{6 \langle \tau \rangle},$$

որտեղ Δ -ն այն միջին հեռավորությունն է, որ թռել է մոլեկուլն իր դիրքը փոխելու ընթացքում: Հեղուկներում ջերմահաղորդականությունը պայմանավորված է մի մոլեկուլից մյուսին ջերմային շարժման հաղորդումով:

Հեղուկների մածուցիկությունը, այսինքն իմպուլսի փոխանցումը մի շերտից մյուսին, կատարվում է այն մոլեկուլների միջոցով, որոնք կատարելով թռիչքաձև անցումներ, փոխում են հավասարակշռության դիրքերը, որոնց շուրջ նրանք տատանողական շարժումներ էին կատարում: Կրիտիկականից հեռու՝ ոչ շատ բարձր ջերմաստիճանների դեպքում, այդպիսի ցատկումներ հազվադեպ են տեղի ունենում: Ուստի հեղուկի մածուցիկությունը գազի մածուցիկության համեմատ շատ մեծ է: Ջերմաստիճանի աճին զուգընթաց հեղուկի մածուցիկությունն արագորեն ընկնում է:

Մածուցիկության որոշման համար օգտագործվող սարքերը կոչվում են մածուցիկաչափեր (վիսկոզիմետրեր): Հեղուկի՝ մազանոթից դուրս հոսելու արագությունը տրվում է Պուայզելի օրենքով՝

$$v = \frac{\pi r^4 \Delta P}{8 \eta l},$$

որտեղ v -ն միավոր ժամանակում ճնշումների ΔP տարբերության ազդեցության տակ r շառավիղ և l երկարություն ունեցող մազական խողովակից դուրս հոսած հեղուկի ծավալն է:

ՕԳՏԱԳՈՐԾՎԱԾ ԳՐԱԿԱՆՈՒԹՅԱՆ ՑԱՆԿ

1. Ի.Շ.Կիկոբին, Ա.Շ. Կիկոբին, Մոլեկուլային ֆիզիկա, Երևան, 1968:
2. Գ.Ս. Սեդրակյան, Թերմոդինամիկա և վիճակագրական ֆիզիկա, Երևան, 1979:
3. А.Н. Матвеев. Молекулярная физика, “Высшая школа”, Москва, 1981.
4. Д.В. Сивухин, Общий курс физики, том 2, Термодинамика и молекулярная физика. “Наука”, Москва, 1975.
5. И.В. Радченко, Молекулярная физика, “Наука”, Москва, 1965.
6. Р.В. Телеснин, Молекулярная физика, “Высшая школа”, Москва, 1973.
7. Ф.Рейф, Статистическая физика, “Наука”, Москва, 1986.
8. И. П. Базаров, Термодинамика, “Высшая школа”, Москва, 1991.
9. В.Ф. Яковлев, Курс физики-Теплота и молекулярная физика, “Просвещение”, Москва, 1976.
10. Физический энциклопедический словарь, “Советская энциклопедия”, Москва, 1983.
11. Л.Д. Ландау, А.И. Китайгородский, Молекулы, “Наука”, Москва, 1982.
12. К.С. Краснов, Молекулы и химическая связь, “ВШ”, Москва, 1977.
13. А.А. Тагер, Физикохимия полимеров, “Химия”, Москва, 1978.
14. А.Ю. Гроссберг, А.Р. Хохлов, Физика в мире полимеров, “Наука”, Москва, 1989.
15. М.В. Волькенштейн, Физика и биология, “Наука”, Москва, 1980.
16. К. Фолсом. Происхождение жизни. “Мир”, Москва, 1982.
17. М.Д. Франк-Каменецкий, Самая главная молекула. “Наука“, Москва, 1988.
18. С. Вайнберг, Первые три минуты, Энергоатомиздат, Москва, 1982.

Վիզեն Գրիգորի Բարխուդարյան

Մոլեկուլային ֆիզիկա

Ուսումնական ձեռնարկ

**ԵՊՀ հրատարակչություն
Երևան -2014**

Виген Григорьевич Бархударян

Молекулярная физика

**Учебное пособие
(на армянском языке)**

**Издательство ЕГУ
Ереван-2014**

Չափս՝ 60x84 1/16: Տպ. մամուլ՝ 20,75:
Տպաքանակ՝ 200 օրինակ:

ԵՊՀ հրատարակչություն

ք. Երևան, 0025, Ալ. Մանուկյան 1:

- 332 -