

§7.3. Газ заңдары. Идеал газ күйінің теңдеуі. Универсал газ тұрақтысы

Газдардың кинетикалық теориясының негізгі теңдеуінен барлық газ заңдарын шығарып алу жолдарын талқылайық.

$$\text{Бойль-Мариот заңы. Негізгі теңдеуде } pV = \frac{1}{3} N' m \langle v_{\text{ke}}^2 \rangle$$

тұрақты температурада газдың берілген массасы үшін $N' \langle v_{\text{ke}}^2 \rangle$ және m тұрақты шамалар болғандықтан, Бойль-Мариот заңы $pV = \text{const}$ шығады. Газдың берілген массасы үшін тұрақты температурада оның көлемі мен қысымының көбейтіндісі тұрақты шама.

Дальтон заңы. Негізгі теңдеу бойынша, газдың қысымы мына теңдікпен өрнектеледі:

$$P = \frac{2}{3} \frac{N'}{V} \bar{E}' = \frac{2}{3} n \bar{E}' = \frac{2}{3} E \quad (7.3.2)$$

Мұндағы, $n = \frac{N'}{V}$ - бірлік көлемдегі молекулалар саны. Бірнеше газдардың қоспалары үшін молекулалардың жалпы мөлшері жеке газдардың молекулаларының мөлшерлерінің қосындысына тең:

$$n = n_1 + n_2 + \dots + n_n \quad (7.3.3)$$

Қоспалардағы барлық газдардың температуралары бірдей болғандықтан, олардың молекулаларының орташа кинетикалық энергиялары бірдей:

$$\bar{E}_1' = \bar{E}_2' = \dots = \bar{E}_n' = \bar{E}' \quad (7.3.4)$$

(7.3.3) өрнегін (7.2.3) теңдігіне қойып, төмендегі теңдеуді аламыз:

$$p = \frac{2}{3} n_1 \bar{E}' + \frac{2}{3} n_2 \bar{E}' + \dots + \frac{2}{3} n_n \bar{E}' = p_1 + p_2 + \dots + p_n \quad (7.3.5)$$

Қоспалардан тұратын газдың қысымы парциалды қысымдардың қосындысына тең.

Гей-Люссак заңы. Негізгі теңдеуді әртүрлі температурадағы, бірдей қысымдағы массалары бірдей екі күй үшін жазамыз:

$$PV_1 = \frac{2}{3} N' \frac{m < v_{\text{кв}}^2 >_1}{2} = \frac{2}{3} N' \frac{ma^2 T_1}{2} \quad (7.3.6)$$

$$PV_2 = \frac{2}{3} N' \frac{m < v_{\text{кв}}^2 >_2}{2} = \frac{2}{3} N' \frac{ma^2 T_2}{2} \quad (7.3.7)$$

$< v_{\text{кв}}^2 > = a^2 T$. Мұндағы, a пропорционалдық коэффициенті. (7.3.6) тендігін (7.3.7) өрнегіне бөлсек, мына қатынас шығады:

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{T_1}{T_2} \quad (7.3.8)$$

Газдың көлемдерінің қатынасы абсолют температураларының қатынастарына тең.

Шарль заңы. Егер газды тұрақты көлемде T_1 температурадан T_2 температураға дейін қыздырсақ, екі күй үшін негізгі тендеу төмендегідей өрнектеледі:

$$P_1 V = \frac{2}{3} N' \frac{ma^2 T_1}{2} \quad (7.3.9)$$

$$P_2 V = \frac{2}{3} N' \frac{ma^2 T_2}{2} \quad (7.3.10)$$

Бұдан мына қатынас алынады:

$$\frac{P_1}{P_2} = \frac{T_1}{T_2} \quad (7.3.11)$$

Тұрақты көлемде газдардың қысымдарының қатынасы абсолют температураларының қатынасына тең.

Газ күйінің біріккен тендеуі. Қысым, температура, көлем өзгергенде газдың екі күйі үшін негізгі тендеуді жазайық:

$$P_1 V_1 = \frac{1}{3} N' ma^2 T_1 \quad (7.3.12)$$

$$P_2 V_2 = \frac{1}{3} N' m a^2 T_2 \quad (7.3.13)$$

Бұдан $\frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{T_2}$ немесе $\frac{PV}{T} = const$ (7.3.14) қатынасы шығады. Газ қысымының оның көлеміне көбейтіндісінің температуралардаға қатынасы тұрақты шама.

Авагадро заны. Бірдей қысымдар мен температураларда тең көлемдерді алатын газдың екі күйіне арнап, негізгі тендеуді жазамыз:

$$PV = \frac{2}{3} N_1 \frac{m_1 \langle v_{\text{ки}}^2 \rangle_1}{2} \quad (7.3.15)$$

$$PV = \frac{2}{3} N_2 \frac{m_2 \langle v_{\text{ки}}^2 \rangle_1}{2} \quad (7.3.16)$$

Тендеулердің он жақтарын тәнестіріп, бірдей температураларда молекулалардың кинетикалық энергияларының тенденциясын ескерсек, мына тенденция шығады:

$$N_1 = N_2 \quad (7.3.17)$$

Бірдей температуралар мен қысымдарда, тең көлемдердегі молекулалардың мөлшерлері бірдей болады. Бір грамм молекулалар көлеміндегі молекулалар саны, Авогадра саны ($N_A = 6,023 \cdot 10^{23}$ молекулалар) деп аталады. Газдардың кинетикалық теориясының негізгі тендеуінен барлық газ зандарын алдық. Бұл газдардың кинетикалық теориясының және оның қағидаларының дұрыстығын дәлелдейді.

Газдың күйін сипаттайтын параметрлердің (көлем, қысым, температура) араларындағы байланысты көрсететін өрнек газ күйінің тендеуі деп аталады. Идеал газ күйінің немесе Клапейрон-Менделеев тендеуі газ күйінің біріккен тендеуінен шығады. (7.3.14) тендеуінің он бөлігіндегі физикалық шамалардағы 2 индексінің орнына о индексін қойып, сол бөлігіндегі индекстерді алып тастасақ, кез келген күй үшін орындалатын қатынасты аладыз:

$$\frac{PV}{T} = \frac{P_0 V_0}{T_0} \quad (7.3.18)$$

Теңдеуді белгілі газдың бірлік массасына арнап жазсақ, оның оң бөлігі газдың меншікті тұрақтысы (B) деп аталатын өзгермейтін шамаға тең болады. Онда (7.3.18) теңдеуі төмендегідей түрленеді:

$$pV = BT \quad (7.3.19)$$

Бұл теңдеуді алғашқы рет Б. Клапейрон жазды. Массасы m берілген газ үшін теңдеу мынадай болып жазылады:

$$pV = mBT \quad (7.3.20)$$

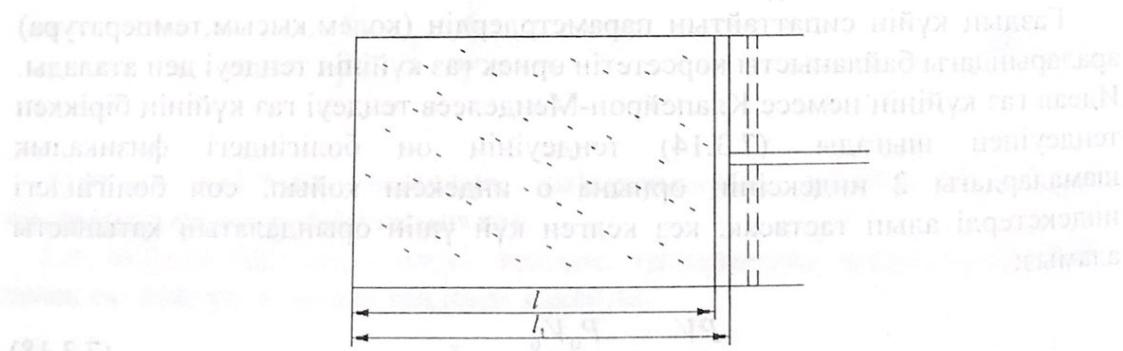
Идеал газ күйінің теңдеуін Д.И. Менделеев универсалды және қолдануға өте қолайлы етіп түрлендіру мақсатында бір моль газға арнап түрлендірейік. Қалыпты қысымда, 0°C температурада кез келген газдың көлемі 22,4 л тең болғандықтан, (7.3.14) теңдеуінің оң бөлігі барлық газдар үшін универсал тұрақты (R) шамаға тең. Сондықтан ($B=R$) (7.3.19) теңдеуі төмендегідей түрленеді:

$$pV = RT \quad (7.3.21)$$

Егер молярлық массасы M , массасы m газ қарастырылса, мольдер саны $\frac{m}{M}$ идеал газ үшін Клапейрон-Менделеев заңы мына формуламен ернектеледі:

$$pV = \frac{m}{M} RT \quad (7.3.22)$$

Универсал газ тұрақтысының (R) физикалық мағынасына тоқталайық. Р қысымда, Т температурада қозғалмалы поршені бар цилиндрдің ішінде бір моль газ бар делік. (7.3.1-сызба) цилиндрдің ұзындығын l , поршеннің ауданын S арқылы белгілейік.



7.3.1-сызба. Ишінде 1 моль идеал газ орналасқан қозғалмалы поршені бар цилиндр

Газды 1^0 қыздырып, $(T+1)^0$ температураны алайық. Поршень еркін козгалатындықтан, газдың қысымы өзгермейді. Поршень жаңа орынға козғалып келгендегі цилиндрдің түбінен поршеньге дейінгі қашықтықты ℓ_1 , ал бастапқысын ℓ арқылы белгілесек, газдың ұлғаю жұмысы мына формуламен өрнектеледі:

$$A = F(\ell_1 - \ell) = pS(\ell_1 - \ell) = pV_1 - pV = R(T + 1) - RT = R$$
(7.3.23)

Тұрақты қысымда 1 моль газдың температурасын бір градусқа көтергенде істелінетін ұлғаю жұмысын универсал газ тұрақтысы деп атайды. Универсал газ тұрақтысының сан мәні:

$$R = 8.31 \cdot 10^3 \frac{\text{Дж}}{\text{кмоль} \cdot \text{К}} = 8,31 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$$

§7.4. Молекулалардың орташа квадраттық жылдамдығы. Бір молекуланың кинетикалық энергиясы және Больцман тұрақтысы.

Молекулалардың орташа квадраттық жылдамдығын табу үшін бір мольге арнап жазылған газдың кинетикалық теориясының негізгі теңдеуін пайдаланамыз. (7.2.9) теңдеуіндегі $N^1=N_A$ Авагадро санымен алмастырып, (7.3.21) теңдеуінің негізінде оны RT теңестірсек, мына теңдікті аламыз:

$$pV = \frac{1}{3} N_A \cdot m \langle v_{\text{кв}}^2 \rangle RT, \quad \langle v_{\text{кв}} \rangle = \sqrt{\frac{3RT}{mN_A}} = \sqrt{\frac{3kT}{m}}$$
(7.4.1)

Мұндағы, $k = \frac{R}{N_A} = \frac{8.31}{6.023 \cdot 10^{23}} = 1.38 \cdot 10^{-23} \frac{\text{Дж}}{\text{град.}}$ өте маңызды физикалық тұрақты шама. (Больцман тұрақтысы деп аталады). Егер газдың молярлық массасы және оттегі атомының массасының он алтыдан бір болігіне тең массаның атомдық бірлігі белгілі болса, (7.4.1) өрнегіндегі молекуланың массасы оңай есептеледі. Атомдық бірліктің сан мәні $1.66 \cdot 10^{-24}$ г. тең. Онда $m=1.66 \cdot 10^{-24} M$.

Больцман тұрақтысы k , тұрақты қысымда бір моль газды бір градусқа қыздырганда істелінетін ұлғаю жұмысының бір мольдағы молекулалар санына қатынасымен анықталады. Бұл шама физиканың көптеген заңдылықтарына және бір молекуланың кинетикалық энергиясының өрнегіне енеді. Бір моль үшін газ күйінің теңдеуін жазайық:

$$pV = \frac{2}{3} \bar{E}' N_A = RT \quad (7.4.2)$$

Мұндағы, $\bar{E}' = \frac{m <v_{\text{кв}}^2>}{2}$ бір молекуланың орташа кинетикалық

энергиясы. Бұдан

$$\bar{E}' = \frac{3}{2} \frac{RT}{N_A} = \frac{3}{2} kT \quad (7.4.3)$$

(7.4.3) формуласы молекула кинетикалық теориясындағы сұ маңызды тенденциялардың бірі болып табылады. Біратомды газ қарастырылғандықтан, жоғарыда көтірілген формулалар молекулалардың ілгерілемелі қозгалысының энергияларын сипаттайтынын дәлділіктерін анықтайды. Көпатомды газдардың энергиясы ілгерілемелі, айналмалы, тербелмелі қозгалыстардан тұрады. Больцман тұрақтысы арқылы құй тендеудің ернектейік:

$$PV = RT = NkT \quad (7.4.4)$$

Тендеуді көлемге V бөлсек, мына өрнек шығады:

$$P = \frac{N}{V} kT = nkT \quad (7.4.5)$$

Мұндағы, $n = \frac{N}{V}$ - бірлік көлемдегі молекулалар саны. Көтірілген тендеуді көптеген есептерді шешкенде қолданған оте ыңғайлы. Мысалы, температура мен қысым бойынша молекулалардың санын немесе молекулалардың санымен температурасын пайдаланып, қысымды табуға, сонымен қатар абсолют температуралы молекула-кинетикалық теория тұрғысынан үғындыруға мүмкіндік береді. (7.4.3) өрнегінде абсолют температура $\frac{2}{3} k$ көбейткішіне дейінгі дәлділікпен идеал газ

молекулаларының ілгерілемелі қозгалысының орташа кинетикалық энергиясына тең болатындығын көрсетеді. Төменгі температурада (7.3.4) тендеуді орында алмайды. Өйткені абсолют нөл температурага жақын температураларда молекулалардың кинетикалық энергиясы температурага сзызықты тәуелді болмайды. Яғни, температуралы молекула-кинетикалық анықтамасы төменгі температуралар үшін дұрыс емес. Абсолют

температураның анықтамасы термодинамиканың екінші заңының негізінде беріледі.