ҒТАМР 29.19.09 https://doi.org/10.55956/HBIR9398

Б. Қырықбаев

Физика-математика ғылымдарының кандидаты, профессор

Ғ.Даукеев атындағы Алматы энергетика және байланыс университеті

Алматы, Қазақстан

ТЕРМОДИНАМИКАЛЫҚ ЖҮЙЕДЕГІ ФИЗИКАЛЫҚ ҮДЕРІСТЕРДІ ЗЕРТТЕУ ӘДІСІ

Аңдатпа. *Мақалада Гиббстің еркін энергиясына температураның әсерін, оның коэффициентін анықтау және фазаның балқу температурасының қысымға тәуелділігі термодинамикалық әдіспен зерттелген. Нернстің жылулық теоремасы кванттық статистика әдісмен қорытылып, температура $T \rightarrow 0$ ұмтылғанда изотермиялық үдерістер энтропияның өзгеруінсіз өтетіндігі және еркін энергияның (ΔG), энтальпияның (ΔH) өзгерістері абцисса осіне параллель жанамамен сипатталатындығы жан-жақты талқыланып дәлелденген.*

Тірек сөздер: *термодинамикалық сипаттамалық функциялар, дербес туындылар, фазалар, диаграммалар.*

Кіріспе. Қазіргі таңда қысым мен температураның, өрістердің қоспалардың қатты денелер мен сұйық заттарға әсері олардың физикалық, химиялық биологиялық қасиеттерін өзгертіп, жаңа материалдар мен ерітінділер алуға ықпалын тигізуде. Ғалымдар тапсырыс бойынша өндіріс орындарына, техникаға қажетті материалдарды және тұрмыстық жағдай мен медицинада жиі қолданылатын ерітінділерді алу көптеген проблемаларды шешуді жеңілдетіп отыр. Қарастырылып отырған тақырыптық келешегі өте үлкен. Сондықтан заттардың бір күйден екінші күйге өтуін сипаттайтын ішкі энергияның, энтальпияның, энтропияның, Гиббстың еркін энергиясының өзгерістерін анықтау алынатын жасанды заттардың сапаларын арттыруға үлкен ықпалын тигізеді. Мақалада теориялық тұрғыдан бірінші текті фазалық өтулер кезіндегі термодинамикалық функциялардың өзгерістерін, олардың қысым мен температура тұрақты болғандағы температура және қысым бойынша алынған дербестуындылары есептеліп термодинамиканың практикалық маңызы зор заңдылықтарын қорытып шығару әдістері көрсетіліп жан-жақты талдаулар жасалып зерттелген.

Зерттеу шарттары мен әдістері. Термодинамикадан белгілі Гиббс-Гельмгольц теңдеуі термодинамикалық сипаттамалық функциялардың P=const болғанда температура бойынша дербес туындыларын табу арқылы қорытылып шығарылды. Теориялық есептеулерден алынған P=P(T), H=H(T) тәуелділіктері анықталып, олардың графиктерін тұрғызу әдісі көрсетілген.

Фазалардың балқу температурасына қысымның әсері анықталып, оның өзгерісін есептейтін формула алынып,әртүрлі заттар үшін жан-жақты талқыланған.

Зерттеу нәтижелерін талқылау. Гибс - Гельмгольц және Клайперон - Клаузиус теңдеулерін термодинамикалық сипаттамалық функциялардың дербес туындыларын пайдаланып қорытып шығару әдісі көрсетілген. Алынған нәтиже оқулықтардағы нәтижелермен сәйкес келеді. Әртүрлі заттардың балқу фазасына қысымның әсерін есептеу формуласы келтіріліп жан-жақты талқыланған. Термодинамиканың заңдылықтары мен формулаларын қолданып алынған нәтижелерден ешқандай аномальды құбылысты байқамадық. Демек есептеулердің нәтижелері физиканың заңдылықтарына қайшы келмейді.

Қазіргі уақытта ғалымдар шалаөткізгішті материалдарды алудың практикалық маңыздылығына ерекше көңіл бөлуде. Өйткені шалаөткізгіштер электроникасында электронды-кемтіктік өту маңызды рөл атқарады. Осы құбылыстың негізінде тоқ түзеткіштер, транзисторлар жасалынады. Микроэлектрониканың дамуы ғарыштық техниканың, зымырандардың құрылысының, дыбыс жылдамдығынан үлкен жылдамдықтармен қозғалатын ұшақтардың сапаларын арттыруға үлкен ықпалын тигізуде. Физикалық химия мен кристалдық химияның заңдылықтарын электроника және микроэлектроника инженерлері жақсы меңгерулері қажет. Сондықтан зерттеліп отырған тақырып заманауи физиканың өзекті мәселелерінің бірі болып табылады. Еркін энергияның, олардың тұрақты қысымдағы температура немесе тұрақты температурадағы қысым бойынша дербес туындыларын зерттеу заттардың фазалық диаграммасына термодинамикалық талдаулар жасап, онда өтетін үдерістердің механизмдерін ұғынып теңдеулерін жазуға мүмкіндік туғызады. Сипаттамалық термодинамикалық функциялардың өзгерістерін зерттеу мақсатында термодинамикалық заңдарын [1,2] қолданамыз:

$$\Delta G_T = \Delta H_T - T\Delta S_T$$

Кирхгоф заңы [3] бойынша:

$$\Delta H_T = \Delta H_{300} + \int_{300}^{T} \Delta \sum C_p dT$$

Немесе

$$\Delta S_T = \Delta S_{300} + \int_{300}^{T} \frac{\Delta \sum C_p}{T} dT$$

$$\Delta G_T = \Delta H_{300} + \int_{300}^{T} \Delta \sum C_p dT - T\Delta S_{300} - T\int_{300}^{T} \frac{\Delta \sum C_p}{T} dT$$

Бұдан

$$\Delta G_T = \Delta H_T - T\Delta S_{300} + \int_{300}^{T} \Delta \sum C_p dT - T\int_{300}^{T} \frac{\Delta \sum C_p}{T} dT \qquad (1)$$

Егер $\Delta \sum C_p dT = 0$ теңдігі орындалса, бірінші екі мүшені $\Delta G_T(T_1 - T_2)$ температура аралығында дәл анықтаймыз. G=H-TS теңдеуін P=const деп алып [4-5] дифференциялдайық:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p - T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p - S$$

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p, \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = \frac{C_p}{T}$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p - T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = 0, \ \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S \qquad (2)$$

Демек энтропия температура ұлғайғанда еркін энергияның кемуінің өлшемін көрсетеді.

Яғни,

$$G = H + T\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p \qquad (3)$$

$$\Delta G = \Delta H + T\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_p \qquad (4)$$

Біз бұрыннан белгілі Гельмгольцтың теңдеуін алдық. Термодинамиканың негізгі теңдеулерін басқа жалпылама әдіспен алуға болады. Ол үшін G=H-TS және H=E+PV [6]теңдеулерін дифференциалдайық:

dG=dH-TdS-SdT (5)

dH=dE+PdV+VdP (6)

немесе (5,6) теңдеулерден мына формула шығады:

dG=dE+PdV+VdP-TdS-SdT (7)

Ішкі энергияның dE өзгерісі жүйеге берілген δQ жылу мөлшерінен механикалық жұмысты PdV алып тастағанға тең екендігіне және қайтымды үдерістер үшін термодинамикалық екінші заңын пайдаланайық:

dE=δQ-PdV, $dS = \frac{\delta Q}{T}$, δQ=TdS

Төмендегі теңдікті аламыз:
dE=TdS-PdV

(5, 2) өрнектерді (7) формулаға қойсақ, мына теңдіктер шығады:

dH=VdP+TdS, dG=VdP-SdT (8)

P=const үдерісінде (8) теңдігін dT, T=const үдерісінде (2) теңдікті dP бөлсек, мына қатынастарды [7] аламыз:

$$V = \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T; \quad \Delta V = \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial P}\right)_T \quad (9)$$

Бойынша дербес туындылайық:
G=H-TS, $\frac{G}{T} = \frac{H}{T} - S$

$$\left[\frac{\partial\left(\frac{G}{T}\right)}{\partial T}\right]_P = \left[\frac{\partial\left(\frac{H}{T}\right)}{\partial T}\right]_P - \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P \quad (10)$$

Бірақ;

$$\left[\frac{\partial\left(\frac{H}{T}\right)}{\partial T}\right]_P = \left[\frac{\partial\left(\frac{H}{T}\right)}{\partial T}\right]_P = \frac{1}{T}\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P + \left[\frac{\partial\left(\frac{1}{T}\right)}{\partial T}\right]_P = \frac{C_P}{T} + H\left[\frac{\partial\left(\frac{1}{T}\right)}{\partial T}\right]_P = \frac{C_P}{T} - \frac{H}{T^2}$$
а)

ә) $-\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = \frac{C_P}{T}$ немесе $\left[\frac{\partial\left(\frac{G}{T}\right)}{\partial T}\right]_P = -\frac{H}{T^2}$

Яғни;

$$\left[\frac{\partial\left(\frac{G}{T}\right)}{\partial T}\right]_P T^2 = \left[\frac{\partial\left(\frac{G}{T}\right)}{\partial T}\right] T^2 = \left[\frac{\partial\left(\frac{G}{T}\right)}{\partial\left(\frac{1}{T}\right)}\right)_P = -H$$

$$\left[\frac{\partial\left(\frac{G}{T}\right)}{\partial\left(\frac{1}{T}\right)}\right]_P = H; \quad \Delta H = \left[\frac{\partial\left(\frac{\Delta G}{T}\right)}{\partial\left(\frac{1}{T}\right)}\right]_P$$

Демек;

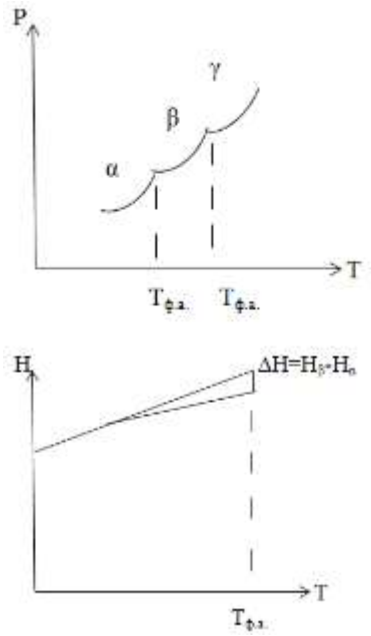
$$-S = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P, \quad -\Delta S = \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_P$$

$$V = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P, \Delta V = \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_T$$

$$H = \left[\frac{\partial\left(\frac{G}{T}\right)}{\partial\left(\frac{1}{T}\right)}\right]; \Delta H = \left[\frac{\partial\left(\frac{\Delta G}{T}\right)}{\partial\left(\frac{1}{T}\right)}\right] = \Delta H$$

Соңғы теңдеуден абцисса осінің бойымен температураға кері $\left(\frac{1}{T}\right)$ шаманы, ал ординатаның бойымен $\left(\frac{G}{T}\right)$ мәндерін қойсақ, еңкіштігі Н-қа сәйкес келетін сызықты аламыз. №1 суретте

P=P(T), H=H(T) графиктерін [8] тұрғыздық.



а)

ә)

№1 сурет. а) Бірінші текті фазалық өту $A_α=A_β$. ә) Өтудегі жылулық эффектісі.

Тепе-теңдік күйдегі бiркомпонентті екі фазаны қарастырайық:

(5,6) теңдiктерін түрлендірейік:

$$dG' = V'dP - S'dT\,;\, dG'' = 0$$

Демек:

$$V'dP - S'dT = V''dP - S''dT;$$
$$V'dP - V''dP = S'dT - S''dT$$

Бұдан:

$$\Delta SdT = \Delta VdP, \qquad \frac{\Delta H}{T} = \Delta S$$

Немесе:

$$\frac{\Delta HdT}{T} = \Delta VdT \tag{11}$$

Қатты дене мен бу тепе-теңдік күйде болса, $\left(V_{бу} = \frac{RT}{P}\right)$ төмендегі қатынас орындалады:

$$\frac{\Delta H}{T}dT = RT\frac{dP}{P} = V_{бу}dP$$
$$\frac{1}{P}\frac{dP}{dT} = \frac{dlnP}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} = \frac{\lambda}{RT^2} \tag{12}$$

Біз, Клайперон-Клаузиус теңдеуін қорытып шығардық. $\Delta H_т>0$, булану эндотермиялық. Көптеген жағдайларды есептердің қойылымына байланысты $\Delta H_т$ орнына буланудың жасырын жылуы (Q_pнемесе $+\lambda$) қолданылады. (11) қатынасының анықталмаған интегралы мынадай түрде жазылады:

$$\frac{dlnP}{dT} = -\frac{\lambda}{RT^2}$$

Бұдан:

$$lnP = -\frac{\lambda}{RT} + C$$

Немесе:

$$lgP_{бу} = -\frac{\lambda}{4{,}575T} + B = -\frac{\lambda}{19{,}14T} + C$$

Мұндағы, В мен С интегралдау тұрақтысы. Бұл теңдеу оқулықтар мен анықтамаларда төмендегідей түрге келтірілген.

$$lgP_{бу} = -\frac{A}{T} + C$$

Мұндағы, $A = -\frac{\lambda}{19{,}14T}$Дж

$lgP_{бу} = -\frac{A}{T} + C$ lgP және $\frac{1}{T}$ координатасында λ=const болса, түзу сызықты сипаттайды. $\Delta\sum C_P=0$ tgα=1 түзуінің еңкіштігі λ немесе ΔH мәндерімен анықталады. Олай болса, мына қатынас орындалады:

$$lg\frac{P_2}{P_1} = \frac{\lambda}{4{,}57}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$$

«Жұмыс істелмеген айналмалы үдерістерде жылулық баланс нөлге тең» деген тұжырымдаманы береді. Клайперон-Клаузиус теңдеуін пайдаланып қатты дене – сұйықтық тепе-теңдік күйін зерттеу өте қызық нәтижелер береді. $\frac{dT}{dP}$ қатынасын $\frac{\Delta T}{\Delta P}$ алмастырып, (11) теңдеуді ΔT мен салыстырып шешсек, мына теңдеу шығады:

$$\frac{T_{балқ}}{q_{балқ}}\Delta P\Delta V = \frac{T_{балқ}\Delta P(V_c - V_к)}{\Delta H_{балқ}} = \Delta T$$

Қысым өзгергендегі қалайының балқу нүктесін анықтайық. P=1 атм., $T_{балқ}$=505 К, жасырын балқу жылуы $q_{балқ} = 59{,}54\frac{Дж}{г}$,

$\Delta V = V_c - V_{кд} = 3{,}89\cdot 10^{-8}\frac{м^3}{моль}$.

Қысымның артуы температураның ұлғаюна әкеледі:

$$\Delta T = \frac{\Delta V\Delta PT_{балқ}}{q_{балқ}} = \frac{50\cdot 3{,}89\cdot 250}{59{,}5\cdot 10^{-6}} = \frac{19{,}91}{59{,}5} = 0{,}334К$$

Мұзды зерттейік: $q_{балқ} = 333{,}34\frac{Дж}{г}$, T=273К, $V_c - V_{кд} = -0{,}091\cdot\frac{см^3}{моль}$, қысымды арттыру температураның мынадай шамаға кемуіне әкеледі:

$$\Delta T = \frac{-273\cdot 0{,}091\cdot 101325}{333{,}34\cdot 10^{-6}} = -0{,}075К$$

Қорытынды.

1.Термодинамикалық сипаттамалық функциялардан P=const болғанда температура бойынша, T=const болғанда қысым бойынша алынған туындыларды пайдаланып, термодинамиканың негізгі заңын қорытылып шығарылды.

2.Энтропия, энтальпия, Гиббстың еркін энергиясының, ішкі энергияның өзгерістерін есептеу әдістері көрсетіліп талданған.

3.Алынған нәтижелердің теориялық және практикалық маңыздылықтарына назар аударылған.

Әдебиеттер тізімі

1. Базаров, И.П. Термодинамика.[Текст]/ И.П. Базаров, М:, «Высшая школа», 1991, с.374
2. Кикойн, И.К. Молекулярная физика. .[Текст]/ И.К. Кикойн, А.К. Кикоин, М:, «Ф-М», 1963, с.494.
3. Матвеев, А.Н. Молекулярная физика. .[Текст]/ А.Н. Матвеев, М:, «Высшая школа», 1987, с.358.
4. Бижігітов, Т.Жалпы физика курсы. .[Текст]/ Т.Бижігітов, Алматы, «Экономика», 2013, 890 бет.
5. Бижігітов, Т. Молекулалық физика. .[Текст]/ Т.Бижігітов, Е. Ақтаев, Алматы, «Экономика», 2017, 438 бет.
6. Бижігітов, Т. Статистикалық физика. Физикалық кинетика негіздері. .[Текст]/ Т.Бижігітов, Алматы, «Альманах», 2022, 250 бет.
7. Бижігітов, Т.Математикалық физика әдістері. [Текст]/ Т.Бижігітов, Алматы, «Лантар Books», 2022, 380 бет.
8. Bizhigitov, T. Study the diagram of the thermodynamic state of ice at high-pressure and low-temperature in the P-T coordinate [Текст]/ T. Bizhigitov, A. Sembiyeva // Jour. of Adv. research in Dynamical Control Systems, Vol. 11, №6, 2019, P.1-6.

Мақала 29.05.24 редакцияға түсті.

Б.Кырыкбаев
Алматинский университет энергетики и связи имени Г.Даукеева, Алматы, Казахстан

МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ ФИЗИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ В ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЙ СИСТЕМЕ

Аннотация. В статье термодинамическим методом исследовано влияние температуры на свободную энергию Гиббса, определение ее коэффициента и зависимость температуры плавления фаз от давления. Термическая теорема Нернса была переработана методом квантовой статистики, и было подробно обсуждено и доказано, что изотермические процессы происходят без изменения энтропии при приближении температуры к $T \to 0$, и что изменения свободной энергии (ΔG), энтальпии (Δ H) характеризуются касательной, параллельной оси абсцисс.

Ключевые слова: термодинамические характеристические функции, независимые производные, фазы, диаграммы.

B. Kyrykbaev - *G. Daukeev Almaty University of Energy and Communications, Almaty, Kazakhstan*

METHOD OF STUDYING PHYSICAL PROCESSES IN A THERMODYNAMIC SYSTEM

Abstract. The article uses the thermodynamic method to study the effect of temperature on the Gibbs free energy, the determination of its coefficient and the dependence of the melting temperature of phases on pressure. Nerns's thermal theorem was revised by the method of quantum statistics, and it was discussed in detail and proved that isothermal processes occur without a change in entropy as the temperature approaches $T \to 0$, and that changes in free energy (ΔG), enthalpy (ΔH) are characterized by a tangent parallel to abscissa axis.

Key words: thermodynamic characteristic functions, independent derivatives, phases, diagrams.

References

1. Bazarov, I.P. Thermodynamics.[Text]/ I.P. Bazarov, Moscow:, "Higher School", 1991, p. 374
2. Kikoin, I.K. Molecular physics [Text]/ I.K. Kikoin, A.K. Kikoin, M.:, "F-M", 1963, p.494.
3. Matveev, A.N. Molecular physics [Text]/ A.N. Matveev, M.:, "Higher School", 1987, p.358.
4. Bizhigitov, T. Course of General Physics. .[Text]/ T. Bizhigitov, Almaty, Economy, 2013, 890 p.
5. Bizhigitov, T. statistical physics.Fundamentals of physical Kinetics. .[Text]/ T. Bizhigitov, Almaty, Almanac, 2022, 250 p.
6. Bizhigitov, T. Statistical physics.Fundamentals of physical Kinetics. .[Text]/ T. Bizhigitov, Almaty, Almanac, 2022, 250 p.
7. Bizhigitov, T. Methods of Mathematical Physics.[Text]/ T. Bizhigitov, Almaty, Lantar Books, 2022, 380 p.

8. Bizhigitov, T. Study the diagram of the thermodynamic state of ice at high-pressure and low-temperature in the P-T coordinate [Текст]/ T. Bizhigitov, A. Sembiyeva // Jour. of Adv. research in Dynamical Control Systems, Vol. 11, №6, 2019, P.1-6.

Мақалаға сілтеме: *Қырықбаев, Б. Термодинамикалық жүйедегі физикалық үдерістерді зерттеу әдісі [Мәтін] / Б. Қырықбаев // Dulaty University Хабаршысы. – 2024. - №3. – Б.170-176* *https://doi.org/10.55956/HBIR9398*