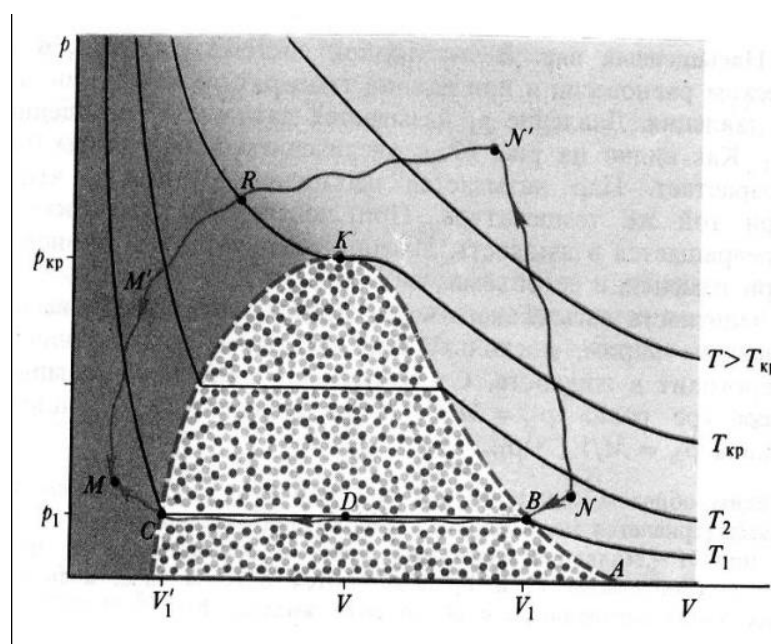


Лекция №8. Аргонның күй теңдеуі және ішкі энергиясы

Егер қарастырылып отырған жүйе бөлшектерінің потенциалдық және кинетикалық энергия қосындысы оң болса, онда бөлшектер шексіз үлкен арақашықтыққа кетуге тырысады. Ол газдың ұлғаюына ұмтылатынына сәйкес келеді. Газды сығу кезінде, оның тығыздығы үлкейеді және бөлшектер арасындағы арақашықтық кішірейеді. Сонымен қатар, (3)-тен көргендей, потенциалдық энергия азаяды. Егер орташа кинетикалық энергия онша үлкен болмаса, онда жүйенің кинетикалық және потенциалдық энергиясының қосындысы теріс болады. Мұндай жүйенің бөлшектері үлкен көлемде өздігімен шашырай алмайды, яғни мұндай кезде байланысқан күй жағдайы пайда болады. Бөлшектер шексіз үлкен арақашықтыққа кетіп қала алмайды, керісінше шағын көлемде бір-бірін ұстап тұрады. Жүйенің мұндай күйі сұйық не қатты болып келеді. Қысымды төмендеткенде процесс керісінше бағытта жүреді – сұйық күйдегі молекулалар жүйесі газ тәріздес күйге айналады. Қысымды ұлғайтқанда газдың сұйыққа айнала алмайтын жоғарғы температураны критикалық температура деп аталады. 3-суретте эксперименттерде байқалатын нақты газды сығу кезіндегі оның изотермасының жалпы түрі көрсетілген. Диаграммадан газды сығу процесін, мысалы T_1 температура кезінде қарастырайық. Газды V_1 көлемге дейін сыққанда, оның көлемі p_1 -ге дейін көтеріледі. Газ көлемін одан әрі азайтқанда, оның бір бөлігі сұйыққа айналады, бірақ температурасы p_1 болып қалады. Олай болса, изотерманың B -дан C -ға дейінгі бөлігінде ыдыста біртегіс бөлінетін шекара сұйық беті болып табылатын сұйық та, газ да болады. Жүйенің бөлінген физикалық біртекті бөліктері фазалар деп аталады.



3 – сурет. Фазалық диаграмма

Сондықтан CB бөлігінде жүйе сұйық және газтәріздес фазалардан тұрады. C нүктесіндегі V_1 көлем сұйық фазамен толтырылған – газдың сұйыққа толық ауысуы болады. Көлемді одан әрі азайтқанда, сұйықтың сығылуы жүреді. Сұйық сығылуға өте үлкен кедергі тудырады, сондықтан көлемді аз ғана кішірейткенде, қысым біршама жоғарылайды. Газтәріздес N күйден сұйық M күйге ауысу $NBCM$ жолымен, не $NN'RM'M$ жолымен іске асуы мүмкін. Температураны жоғарылатқанда екі фазалық жүйеге сәйкес изотерма бөлігі кішірейеді. Соңында, $T_{кр}$ критикалық температурада изотерманың бұл бөлігі нүктеге айналады. Бұл нүктеде сұйық пен газ арасындағы айырмашылық немесе басқаша айтқанда сұйық пен газ бірдей физикалық қасиетке ие болады. Мұндай күй критикалық деп аталады, ал $T_{кр}$, $p_{кр}$ және $V_{кр}$ шамалары критикалық температура, қысым, көлем деп аталады. Критикалық температурадан жоғары мәнде газ сұйыққа қысымның ешбір мәнінде айналмайды. Критикалық қысымнан $p_{кр}$ жоғары мәнінде изотерма заттың газтәріздес және сұйық күйін бөліп тұрады. Олай болса, изотерманың бұл нүктесінде фаза қасиеттері бірдей болады. Сондықтан критикалық изотермада газ күйіндегі фазадан сұйыққа үздіксіз ауысу жүреді.

Аргонның күй теңдеуі [2] –де екі әдіспен есептелінеді. Бірінші әдіс марков тізбегінің бойымен орташалау жүйенің қысымы арқылы табуға негізделген

$$pV = k_B T - \frac{1}{6N} \overline{\sum_{1 \leq i < j \leq N} \sum_{k=1}^{\infty} r_{ij}^k \Phi_k(r_{ij})} \quad (5)$$

Екінші әдісте қысым радиалды таралу функциясын орташалау арқылы есептелінеді:

$$\frac{p\vartheta}{k_B T} = 1 - \frac{2\pi}{\vartheta} \int_0^{\infty} \frac{d\Phi(r)}{dr} g(r) r^3 dr, \quad (6)$$

Тепе-теңдік күйдің статистикалық теориясынан белгілі, ішкі энергия келесі қатынас көмегімен анықталады

$$\frac{E}{Nk_B T} = \frac{3}{2} + \frac{2\pi}{\nu} \int_0^{\infty} \Phi(r) g(r) r^2 dr \quad (7)$$

Аргонның термодинамикалық қасиеттерін сандық есептеу нәтижелері температура мен тығыздық мәндерінің кең диапозондарында берілген. Кесте 1-де келтірілген көлем мәндері кристаллдану фазасы облысын жартылай қамтиды, одан кейін қатты дене-сұйық, сұйық, сұйық-газ және газ фазасының жартылай бөлігін қамтиды,

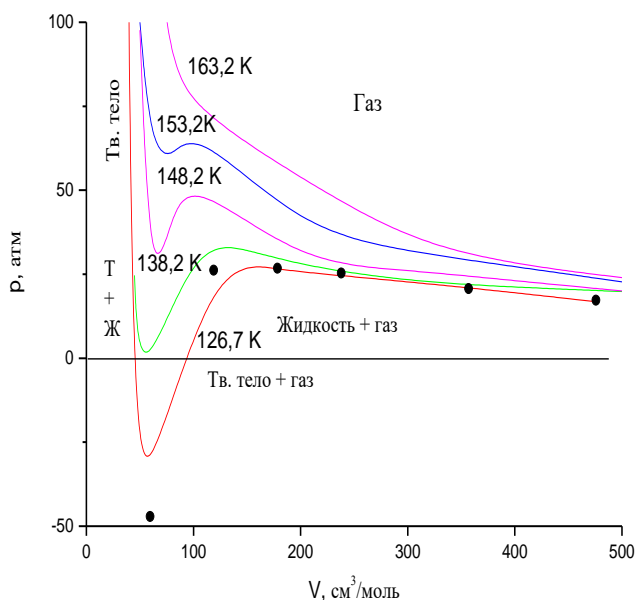
Критикалық параметрлер (4) мәндерін пайдаланып, күй теңдеуі үшін алынған нәтижелер физикалық айнымалының абсолютті мәндері арқылы сипатталады. 4-суретте Монте –Карло әдісімен есептелінген күй теңдеуінің мәндері, сонымен қатар аргон үшін сұйық-газ фазалық ауысу нүктелері айналасындағы эксперименттік мәндер көрсетілген. Эксперименттік изотермалар Мишель [3] жұмысынан алынған. Ван-дер-Ваальс тұзағы қарапайым симметриялы емес түрге және теріс мәнге ие. Сұйық күйде

PV/RT дәл есептеудің қиындықтары бар. Ол статистикалық флуктуация әсерінен туындады.

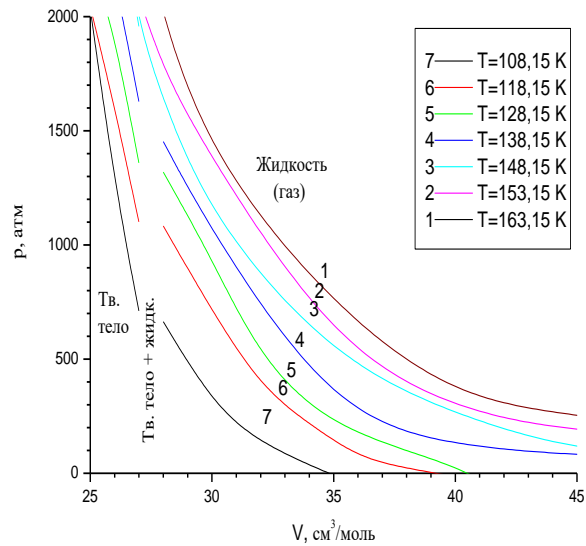
Кесте 1. Леннарда-Джонс молекулалар жүйесін Монте-Карло әдісімен есептеу нәтижелері ($\theta = \kappa_B T / \varepsilon = 1.0579$)

τ	$V, \text{см}^3 / \text{моль}$	E/RT	PV/RT	$P, \text{атм}$
1.0	23.79	-4.91	7.27	3387.18
1.1	26.17	-4.84	4.46	1772.18
1.2	28.55	-4.29	4.08	1035.98
1.3	30.93	-4.218	3.029	1018.2
1.4	33.31	-4.058	1.83	571.25
1.528	36.35	-3.7036	1.65	472.06
2.5	59.48	-2.336	-0.275	-41.49
5	118.95	-1.097	0.297	25.91
7.5	178.43	-0.841	0.422	24.6
10	237.9	-0.638	0.53	23.15
15	356.85	-0.366	0.723	21.05
20	475.8	-0.307	0.771	16.97

5-суретте сұйық күй және сұйық-қатты дене фазалық ауысу облысында Монте-Карло әдісімен есептелінген аргонның күй теңдеуі бойынша мәндер көрсетілген.

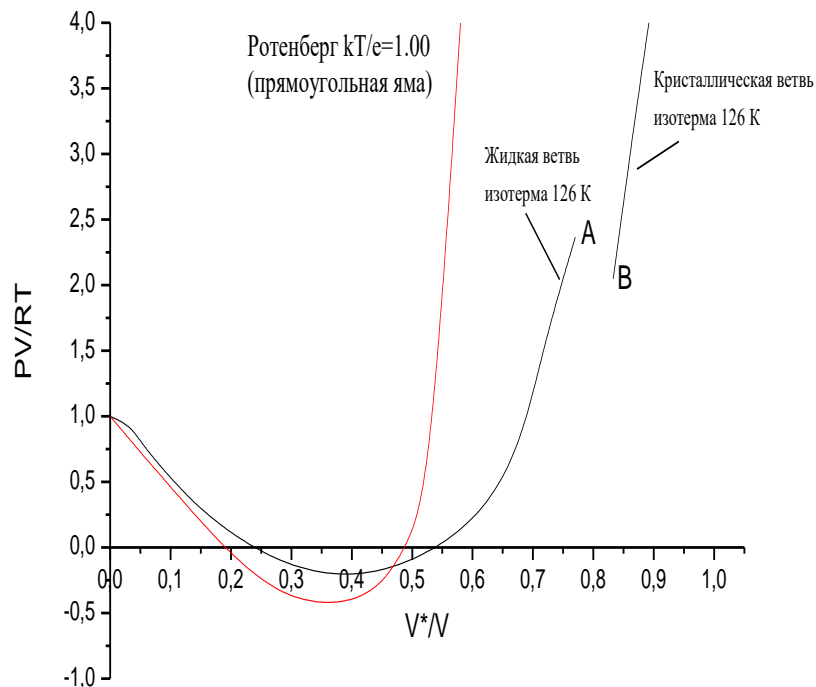


4 – сурет. Монте-Карло әдісімен сұйық-газ фазалық ауысу нүктелері үшін (126.7 K) есептелінген изотерманы эксперименттік мәндермен салыстыру. • – $T = 126.7 \text{ K}$ ($T^* = 1.0579$) үшін Мишель нәтижелері [3].



5–сурет. Монте-Карло әдісімен сұйық күй және сұйық-қатты дене фазалық ауысу облысында есептелінген аргонның күй теңдеуі.

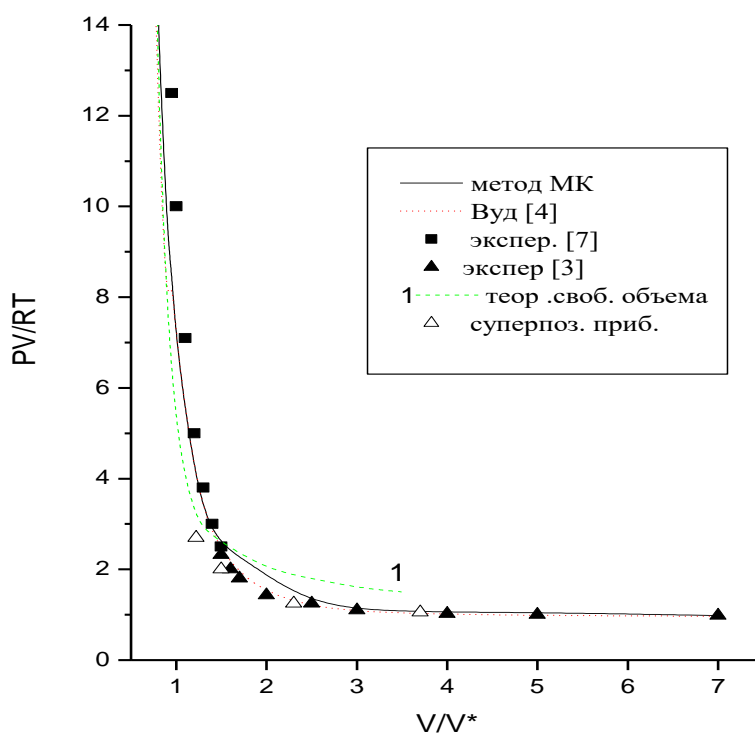
6- суретте сұйық аргон үшін Монте-Карло әдісімен есептеу нәтижелері көрсетілген. Аргонның күй теңдеуі үшін алынған мәндер тікбұрышты потенциалды шұңқырлы жүйе үшін Ротенбергпен [5] есептелінген мәндермен салыстырылған.



6–сурет. Аргонның 126.7 К ($kT/\varepsilon=1.0579$) кезіндегі тікбұрышты потенциалды шұңқырлы жүйе үшін күй теңдеуін Ротенбергпен [5] Монте-Карло әдісімен есептелінген изотермамен салыстыру.

Изотермада 126 K кезінде сұйық пен қатты күйлерге сәйкес тармақтар алынған. Вуд пен Паркер [1] 126 K кезінде күйдің аргонның изотермасынан A және B нүктелерінде «кристаллографиясын» зерттеді. Эксперименттік қисықпен салыстыруда сұйық пен қатты фазаның болуы $\tau=1.1$ кезіндегі күйдің қатты фазадағы изотерманың метатұрақты жалғасы болатынын көрсетеді.

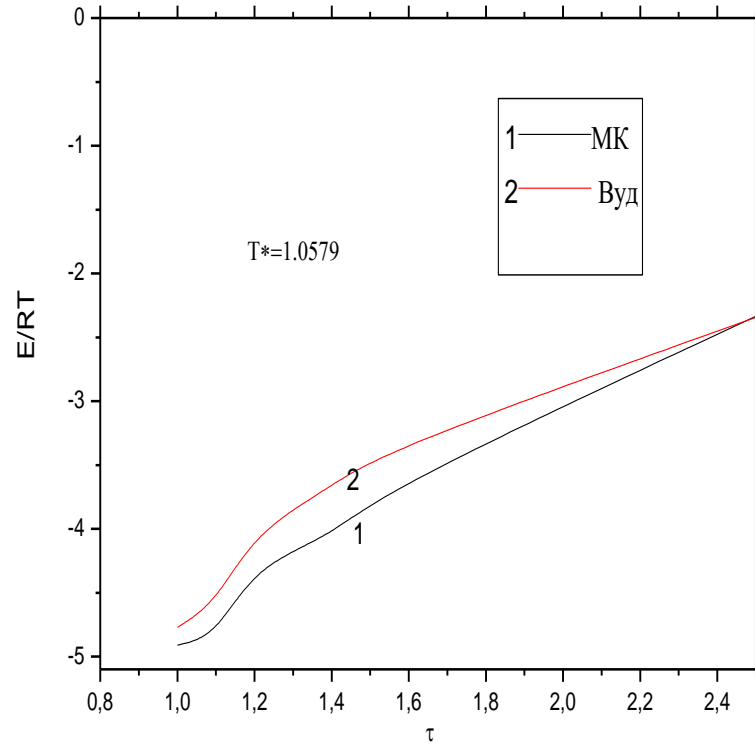
7-суретте аталған теория, еркін көлем теориясы және суперпозициялық жуықтауға негізделген теория бойынша $T=328^0\text{ K}$ кезіндегі есептелінген күй теңдеуінің нәтижелері көрсетілген. Мұнда аргон үшін [3] және [7] бойынша эксперименттік мәндер көрсетілген. Суреттен көргендей, $1.5.9^*$ үлкен көлем аймағында Монте-Карло әдісімен алынған нәтижелер [3] –тегі эксперименттік мәндермен жақсы үйлесім тапқан. Үш теориялық нәтижелерді өзара салыстыру жүйенің орта және үлкен меншікті көлемдерде еркін көлемдер теориясының, ал аз көлемде суперпозициялық жуықтау теориясының толымсыздығын (кемшіліктерін) көрсетеді.



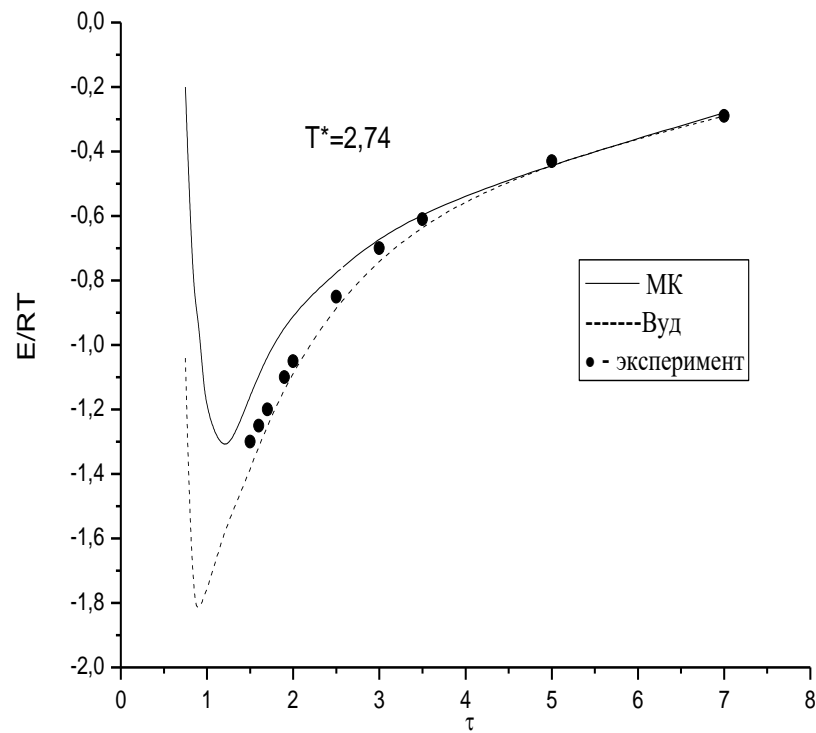
Сурет 7 – Аргонның 328^0 K кезіндегі күй теңдеуі.

■ – эксперимент [7]; ▲- эксперимент [3]; 1 – еркін көлем теориясы; Δ- суперпозициялық жуықтау;

8- суретте $T^*=1.0579$ кезіндегі және 9- суретте $T^*=2.74$ кезіндегі ішкі энергияның тығыздықтан тәуелділігі көрсетілген. Монте-Карло әдісінің нәтижелерінің ең бір ерекшелігі 8-суреттегі $T^*=1.0579$ кезінде энергия изотермасы тәуелділігіндегі $\tau=1.1$ және $\tau=1.2$ арасындағы облыста сынудың пайда болуында. Мұндай ерекшелік $T^*=2.74$ кезінде жүйенің энергия изотермасында байқалады. Мұны тығыз газ күйінен кристалды күйге фазалық ауысуды көрсетеді деп тұжырымдауға болады.



8- сурет. $T=126.7\text{ K}$ кезіндегі аргонның ішкі энергиясы.



9-сурет. $T=328\text{ K}$ кезіндегі аргонның ішкі энергиясы.